



Ricerca di Sistema elettrico

## Pre-trattamento delle batterie litio-ione in scala di laboratorio con particolare riferimento alle modalità di apertura delle celle

Floriana La Marca, Mauro Ferrini, Antonio Scoppettuolo

## PRE-TRATTAMENTO DELLE BATTERIE LITIO-IONE IN SCALA DI LABORATORIO CON PARTICOLARE RIFERIMENTO ALLE MODALITÀ DI APERTURA DELLE CELLE

Floriana La Marca, Mauro Ferrini, Antonio Scoppetuolo (DICMA, Sapienza Università di Roma)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Sviluppo di un processo per il recupero di materiali di elevato valore aggiunto da batterie al litio-ione esauste con litio-ferro fosfato tramite processi idrometallurgici

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Pretrattamento di batterie al Litio-Ferro-Fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ) ai fini del recupero del litio e di altri materiali"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Brunori

Responsabile scientifico DICMA: Floriana La Marca

Gli autori ringraziano il dott. Giuliano Celluprica, Sapienza Università di Roma – DICMA, per la fattiva ed accurata collaborazione nell'esecuzione delle prove sperimentali e la società *International Battery Company* Srl di Torino per aver reso disponibili le batterie esauste.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROCEDURA DI PRE-TRATTAMENTO ALLA SCALA DI LABORATORIO DI BATTERIE $\text{LiFePO}_4$ AL FINE DI SEPARARE IL NASTRO ANODICO E CATODICO CON SUCCESSIVO RECUPERO.....	5
2.1 STATO DELL'ARTE SUI PROCESSI DI PRE-TRATTAMENTO DELLE BATTERIE AL $\text{LiFePO}_4$ .....	5
2.2 DESCRIZIONE DELLE BATTERIE .....	8
2.3 PROCEDURA DI SMANTELLAMENTO .....	9
2.3.1 <i>Misura della carica residua e scarica della batteria</i> .....	9
2.3.2 <i>Apertura e scarica completa della batteria</i> .....	12
2.3.3 <i>Smontaggio ed estrazione della scheda di controllo (circuito di TEST)</i> .....	14
2.3.4 <i>Estrazione del pacco batterie e separazione dei componenti</i> .....	16
2.3.5 <i>Apertura della singola cella</i> .....	20
2.4 BILANCIO DI MASSA DELLA BATTERIA HJTX14H-FP-SI .....	22
2.5 ESTRAZIONE DEL MATERIALE DEPOSITATO SUGLI ELETTRODI MEDIANTE TRATTAMENTO FISICO .....	25
2.5.1 <i>Materiali e metodi</i> .....	26
2.5.2 <i>Determinazione del bilancio di massa dopo trattamento ad ultrasuoni</i> .....	26
2.6 PROVE PRELIMINARI DI ESTRAZIONE DEL LITIO CON $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .....	28
2.6.1 <i>Materiali e metodi</i> .....	28
3 CONCLUSIONI.....	29
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	29
5 APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ.....	32

## Sommario

Oggetto del presente rapporto è lo studio della procedura di pre-trattamento alla scala di laboratorio delle batterie litio-ione, in particolare delle batterie al Litio-Ferro-Fosfato (LiFePO<sub>4</sub>), ai fini del recupero del litio e di altri materiali.

Le attività svolte hanno consentito la separazione del nastro anodico e catodico, del materiale catodico per l'estrazione del litio, dei collettori in Cu e Al, nonché degli altri materiali componenti le batterie in esame, per l'applicazione del successivo processo di recupero.

Mediante ricerca bibliografica a livello nazionale ed internazionale, sia da riviste scientifiche di settore, sia da ulteriori altri studi di ricerca, rapporti e documentazione pubblicati, è stato innanzitutto esaminato lo stato dell'arte sui processi di pre-trattamento delle batterie al LiFePO<sub>4</sub>, ai fini del recupero del litio e degli altri componenti. In particolare sono state analizzate le tecnologie attualmente disponibili alla scala sperimentale, al fine di identificare buone prassi basate sull'innovazione di metodologie e processi di trattamento e valorizzazione.

Successivamente si è proceduto all'identificazione della tipologia di batteria da trattare, mediante ricognizione presso produttori/assemblatori presenti sul territorio nazionale e della disponibilità di campioni in numero sufficiente ad eseguire le attività di pre-trattamento previste. Grazie alla disponibilità della *International Battery Company* Srl [1], sono state reperite un numero sufficiente di batterie LiFePO<sub>4</sub> per poter effettuare le necessarie prove di laboratorio, ovvero:

- verifica dello stato di carica residua delle batterie da trattare ed eventuale operazione di scarica: tale operazione si rende necessaria per operare in sicurezza;
- apertura in sicurezza della batteria, mediante individuazione della più appropriata modalità di apertura ai fini delle successive operazioni di separazione degli involucri ed estrazione del materiale anodico e catodico;
- separazione dell'elettrolita ed estrazione del materiale anodico e catodico mediante procedure manuali in condizioni di sicurezza;
- caratterizzazione dei componenti *mediante analisi fisiche e chimiche ai fini di identificare le componenti di valore e le possibilità di recupero*

Sulla base delle ricognizioni bibliografiche e dei risultati ottenuti, è stata identificata una procedura standard di pre-trattamento delle batterie al LiFePO<sub>4</sub> che possa essere applicabile alla scala industriale, anche mediante processi meccanizzati.

Di particolare interesse è risultato il processo di estrazione del litio, per cui sono stati testati due trattamenti: (i) un trattamento ad ultrasuoni con soluzione TISAB II, utilizzata per mantenere gli ioni F<sup>-</sup> in soluzione ed evitare così l'eventuale formazione di HF durante il processo di estrazione, ed (ii) un trattamento mediante l'utilizzo di K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Dai risultati ottenuti nella fase sperimentale, il primo si è dimostrato non sufficientemente efficace, avendo estratto solo il 16% del litio totale presente. Risultati più interessanti emergono, invece, con il secondo trattamento che, in particolari condizioni sperimentali, ha consentito l'estrazione del 100% del litio in forma ionica (non come LiFePO<sub>4</sub>). Si prospetta quindi l'opportunità di approfondire le migliori condizioni operative per ottimizzare il processo di estrazione.

## 1 Introduzione

Negli ultimi anni, il recupero delle batterie litio-ione esauste ha assunto rilevanza a causa della necessità di gestire il loro fine vita in maniera compatibile con l'ambiente, in considerazione del fatto che il consumo di batterie è piuttosto elevato. Nell'Unione Europea, infatti, si stima che la produzione annuale di batterie esauste nell'Unione Europea sia pari a 160.000 t (2010) [2].

Il processo di recupero potrebbe ridurre il volume degli scarti, separando i componenti delle batterie, valorizzando i materiali ed i metalli di valore ed affrontando il problema della pericolosità come rifiuto. La Direttiva Europea 2006/66/EC [3] sulle batterie ha introdotto gli obiettivi di raccolta e riciclo delle batterie esauste per tutti gli Stati Membri. Attualmente, la Direttiva impone un'efficienza di raccolta pari al 45% di tutti gli accumulatori e batterie a fine vita, indipendentemente dalla loro classificazione, entro il 26 settembre 2016 (articolo 10, comma 2). La stessa Direttiva richiede per i processi di riciclaggio un requisito di efficienza minima pari al 50% in peso di pile e accumulatori esausti (Allegato III).

Per poter soddisfare tali obiettivi, è necessario effettuare una raccolta delle batterie in funzione della diversa classificazione e composizione, per poterle correttamente avviare ai relativi processi di trattamento per la valorizzazione dei materiali costituenti. Tali processi di trattamento comprendono, generalmente, varie fasi di selezione e separazione dei diversi componenti di valore, precedute da una fase di smontaggio, che richiede l'apertura delle celle costituenti le batterie. La Direttiva 2006/66/CE è stata recepita in Italia con il D.Lgs 188/2008 [4] e successive modificazioni [5].

Inoltre, la Direttiva 2008/103/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008 [6] e la Decisione 2009/603/CE della Commissione, del 5 agosto 2009 (successivamente abrogata dalla Direttiva 2013/56/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio [7]) hanno modificato la Direttiva 2006/66/CE, stabilendo gli obblighi di registrazione dei produttori di pile e accumulatori in conformità della Direttiva 2006/66/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, ovvero ai fini della semplificazione dell'attuazione delle operazioni di riciclo, in quanto "soggetti tenuti al finanziamento dei sistemi di gestione dei rifiuti di pile e accumulatori". Pertanto, i produttori sono responsabili del trattamento delle batterie residue. Dal settembre 2009, inoltre, gli Stati membri devono assicurare che le batterie raccolte vengano trattate e riciclate utilizzando le migliori tecniche disponibili.

Il lavoro svolto all'interno dell'Accordo con il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente (DICMA) della Sapienza Università di Roma, pertanto, ha l'obiettivo di analizzare alla scala di laboratorio la fase di pre-trattamento delle batterie litio-ione, in particolare delle batterie  $\text{LiFePO}_4$ , al fine di individuare una procedura standard di apertura e separazione delle varie componenti per poterle indirizzare ai relativi processi di recupero e riciclaggio. Sui componenti individuati è stata, inoltre, effettuata una caratterizzazione per poter identificare il corretto indirizzo di gestione dei diversi componenti (recupero e/o smaltimento).

Nello svolgimento delle attività è stata prestata specifica attenzione agli aspetti di sicurezza nei confronti degli operatori e dell'ambiente della procedura implementata, al fine di individuare le problematiche rilevanti anche alla scala industriale.

## 2 Procedura di pre-trattamento alla scala di laboratorio di batterie $\text{LiFePO}_4$ al fine di separare il nastro anodico e catodico con successivo recupero

### 2.1 Stato dell'arte sui processi di pre-trattamento delle batterie al $\text{LiFePO}_4$

L'utilizzo delle batterie per molteplici applicazioni, ha comportato un significativo incremento sia dei quantitativi prodotti, da una parte, che di quelli dismessi, dall'altra.

Tra le batterie ricaricabili, le batterie litio-ione negli ultimi 20 anni hanno avuto particolare sviluppo sia tecnologico che commerciale, grazie alle loro caratteristiche di basso peso, alta energia specifica, buona prestazione durante il ciclo di vita, e basso tasso di scarica, oltre ad essere ambientalmente compatibili e di facile manutenzione. Pertanto le batterie litio-ione ricaricabili sono utilizzate nel settore delle

comunicazioni, negli apparecchi portatili e nell'alimentazione dei veicoli ibridi ed elettrici, dove si prospettano margini di miglioramento in termini di performance, costi e sicurezza [8], [9].

Nel 2006 gli Stati Uniti (28,4%) e l'Europa (27,2%) hanno registrato le più alte percentuali di consumo di batterie litio-ione a livello mondiale, pari 28,4% e 27,2% rispettivamente, mentre i relativi tassi di produzione erano pari allo 0,4% e 2,0%, essendo più del 90% della produzione di celle litio-ione concentrata in Giappone (40%), Corea del Sud e Cina [10].

Nel 2008 sono state vendute più di 3 bilioni di celle Litio-ione, e le vendite in EU nel 2007 sono state 3,5 volte maggiori rispetto al 2002. Di conseguenza, è aumentata anche la produzione di batterie esauste, che richiedono politiche e procedure tecnologiche *ad hoc* per la gestione del loro fine vita. In questo contesto, il riciclaggio ed il recupero dei principali componenti delle batterie litio-ione risulta essere necessario per una riduzione dell'impatto sull'ambiente, ma anche per un uso efficiente delle risorse. Tuttavia, il tasso di raccolta delle batterie litio-ione esauste è ancora molto basso: in EU nel 2007 esso era pari al 2,7% [11]: questo è dovuto in parte al fatto che tali batterie hanno un ciclo di vita molto lungo, per cui si prospetta nel prossimo futuro un aumento consistente di tale percentuale.

Tra le batterie litio-ione, particolare interesse suscitano le batterie che utilizzano i fosfati ( $\text{LiMPO}_4$ ) come materiale catodico, tra cui più utilizzato è il litio-ferro-fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ), basato su una struttura cristallina, che offre vantaggiose caratteristiche nell'alimentazione dei veicoli elettrici [12], quali basso costo, lungo ciclo di vita, alta disponibilità di Fe, alta stabilità termica e proprietà di sicurezza grazie alla forza del legame covalente Fe-P-O, che riduce il rischio di rilascio di ossigeno, rispetto a quello di altri composti utilizzati in altre tipologie di batterie litio-ione (ad esempio,  $\text{LiCoO}_2$ ) [13]. Per contro, rispetto al  $\text{LiCoO}_2$ , il  $\text{LiFePO}_4$  ha una minore densità di energia, e in generale una bassa conducibilità elettrica, per cui occorre ridurre le dimensioni delle particelle costituenti il materiale catodico, oppure esse sono rivestite/drogate con additivi conduttivi [14].

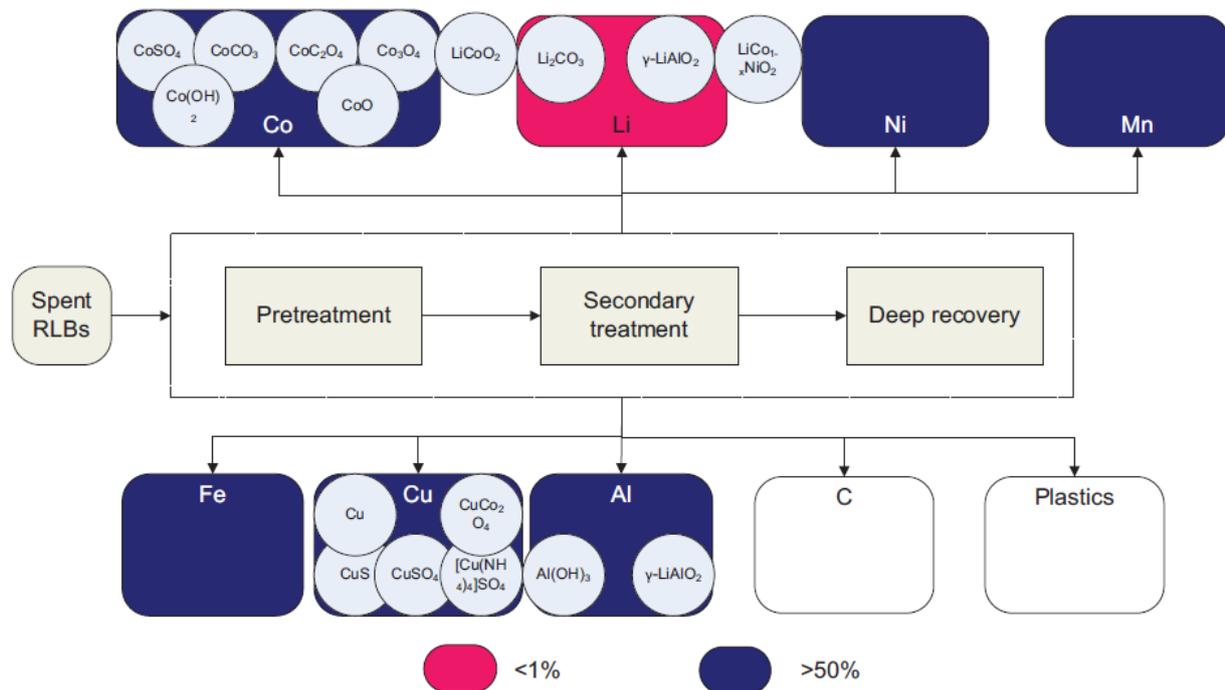
A causa della mancanza di specifici sistemi di raccolta, non esistono impianti dedicati al trattamento per il recupero delle batterie litio-ione, tuttavia per le significative quantità, per le problematiche di carattere ambientale e per l'alto contenuto di risorse di elevato valore, il riciclaggio delle batterie litio-ione è di largo interesse. Mentre i tassi complessivi di riciclaggio di Fe, Cu, Al, Co, Ni e Mn sono superiori al 50%, il tasso di riciclaggio del Li è inferiore al 1% [15]. La ricerca nel campo del recupero delle batterie litio-ione, pertanto, attualmente è finalizzata ad aumentare l'efficienza del recupero, ma, a differenza di altri rifiuti solidi, le tecnologie sviluppate per il recupero delle batterie litio-ione esauste sono ancora alla scala di laboratorio.

In generale, il processo di riciclaggio delle batterie litio-ione è costituito da tre fasi principali (Figura 1): pre-trattamento (*pretreatment*), trattamento secondario (*secondary treatment*) e recupero (*deep recovery*).

Il pre-trattamento è finalizzato a rimuovere le fonti di pericolo ed a separare le diverse componenti della batteria litio-ione. Il trattamento secondario ha l'obiettivo di migliorare la separazione dei componenti, mentre nella terza fase di recupero si valorizzano gli elementi di valore (ad esempio, in funzione della composizione della batteria: Cu, Al, Fe, Co, Li, Ni, Mn, C e materie plastiche). I metalli come Fe, Al e Cu sono spesso recuperati allo stato di elementi, mentre Co, Li, Ni e Mn sono recuperati come composti.

Nella fase di pre-trattamento, si procede prima di tutto alla scarica della carica residua presente, per evitare eventi di corto-circuito e di autocombustione [17]. Uno dei metodi adottati consiste nel porre la batteria esausta in una soluzione salina. Analogamente ad altri rifiuti elettrici ed elettronici, le batterie litio-ione esauste devono essere smantellate e separate nei diversi componenti mediante procedure manuale o meccanica prima della fase di trattamento secondario.

Poiché la frazione metallica nelle batterie è rivestita o incapsulata in materiale plastico o in un involucro in ferro, sono necessarie azioni meccaniche per la sua liberazione. Lo smontaggio manuale è comunemente impiegato per rimuovere facilmente e completamente gli involucri plastici e metallici, come riportato in [18], [19], [20] e [21]. Nel lavoro riportato in [22], *in primo luogo, vengono rimossi i contenitori plastici utilizzando una piccola lama ed un cacciavite. Successivamente viene tagliato l'involucro in metallo, utilizzando un seghetto; sono state tagliate innanzitutto le estremità dell'involucro metallico, quindi mediante taglio longitudinale è stato reso accessibile il materiale interno, che è stato rimosso utilizzando delle pinze.*



**Figura 1. Schema del processo completo di riciclaggio delle batterie litio-ione [16]**

L'anodo ed il catodo sono stati srotolati manualmente, separati ed essiccati per 24h a 60 °C. Per motivi di sicurezza, tutti i passaggi nella procedura sperimentale sono stati eseguiti utilizzando dispositivi individuali di protezione (occhiali, guanti e mascherina per eventuali rilasci gassosi).

Secondo lo studio riportato in [23], a causa della debole forza di legame tra le particelle di grafite e la lamina di rame, la grafite può essere facilmente rimossa quando il materiale anodico viene sottoposto ad urti. I risultati riportati mostrano che dopo triturazione e vagliatura, la maggior parte del rame si concentra nella classe di dimensioni superiori a 0,59 mm, con percentuale di recupero pari al 93,10 wt% e tenore pari 95,40%.

Un altro lavoro sperimentale [24], sulla base delle analisi della struttura e delle proprietà dell'anodo, ha applicato un processo composto da comminuzione, vagliatura dinamica e separazione pneumatica per separare e recuperare rame e polvere di grafite dal materiale anodico delle batterie esauste. I risultati riportano che il rame si concentra nella frazione di dimensioni superiori a 0,250 mm, con tenore pari a 92,4%, mentre la grafite si concentra nella frazione di dimensioni inferiori a 0,125 mm, con tenore pari a 96,6%. Per la classe di dimensioni intermedie (0,250-0,125 mm), è stata applicata una separazione pneumatica per ottenere la separazione del rame e della grafite residua. Con una velocità del flusso di aria pari a 1,00 m/s, il tasso di recupero e il tenore del rame raggiungono il 92,3% e 84,4% rispettivamente.

Un altro studio [17] riferisce su un processo di trattamento meccanico con frantumazione e vagliatura sulle batterie litio-ione esauste utilizzate nei computer portatili, utilizzando un vaglio con apertura di 12 mm per assicurare che il  $\text{LiCoO}_2$  sia presente in quantità minime nel prodotto di maggiori dimensioni, ottenendo negli elettrodi recuperati un tenore del 28% di Co e del 2% di altre impurità. In [25] e [20], è descritto un processo di separazione meccanica, consistente in una comminuzione a due stadi (frantumazione primaria con controllo mediante vaglio con aperture a 20 mm, e frantumazione fine con controllo mediante vaglio con aperture a 10 mm), seguita da una procedura idrometallurgica per il recupero di litio e cobalto. Gli elettrodi sono stati essiccati a 80 °C per 24h, e lavati in acqua distillata a 40 °C per 1h con agitazione per eliminare i solventi organici e per facilitare il distacco del materiale attivo dai rispettivi collettori. Il materiale attivo è stato quindi filtrato e lavato con acqua distillata a 40 °C per rimuovere possibili sali di litio, come  $\text{LiPF}_6$  e  $\text{LiCl}_4$ , ed essiccato in aria per 24h.

Metodi di trattamento termico per la rimozione dei materiali indesiderati vengono riportati in letteratura da vari autori. In [26] il materiale catodico dopo la triturazione viene riscaldato a 150-500 °C per 1h al fine di

rimuovere leganti e additivi organici. Il materiale catodico viene trattato ulteriormente a 700-900 °C per 1h per rimuovere grafite e residui di materiale organico eventualmente ancora presente. Durante tale processo, LiCoO<sub>2</sub> viene separato per essere riciclato. Nel lavoro [27], viene sviluppato un processo che comprende pirolisi sottovuoto e metodi idrometallurgici per il recupero congiunto di cobalto e litio dalle batterie esauste. I risultati della pirolisi sottovuoto del materiale catodico mostrano che la polvere catodica composta di LiCoO<sub>2</sub> e CoO è stata completamente rimossa dalla lamina di alluminio alle seguenti condizioni operative: temperatura di 600 °C, 30 min di tempo di evaporazione sottovuoto e 1,0 kPa di pressione del gas residuo.

Per la rimozione del materiale catodico che rimane adeso alla lamina di Al, alcuni autori propongono un trattamento ad ultrasuoni [17], [18], [28], abbinato ad un lavaggio con agitazione.

## 2.2 Descrizione delle batterie

La batteria litio-ione è costituita da una o più celle, cosiddetto pacco batterie, collegate tra loro elettricamente. Ogni cella è costituita dal materiale catodico su lamina di alluminio e dal materiale anodico su lamina di rame, separate da ulteriori lamine di materiale polimerico. Nella batterie utilizzate nello studio, il materiale catodico è costituito da LiFePO<sub>4</sub>, mentre il materiale anodico è costituito da grafite. L'insieme delle lamine costituenti la cella è a sua volta avvolto da un involucro, anch'esso in genere di materiale polimerico. Il pacco batterie è inserito poi in un contenitore in materiale polimerico. La batteria può essere, inoltre, dotata di ulteriori componenti elettronici di protezione, quali *Power Circuit Breaker* (PCB), *Battery Management Unit* (BMU), *Battery Management System*, (BMS).

Le batterie utilizzate nel lavoro sono state fornite dalla *International Battery Company Srl* [1], azienda di Torino che opera nel settore della progettazione, produzione e commercializzazione di accumulatori elettrici, sia per autoveicoli che per applicazioni industriali. Si tratta nello specifico di 11 batterie al LiFePO<sub>4</sub>, nei modelli HJTX14H-FP-SI, HJTX12-FP-SI, HJT12B-FP-1, HJTZ10S-FP1 e di tre celle al litio esauste. Le batterie sono prodotte da *Hangzhou Skeyrich Power Co., LTD*.

Le proprietà delle celle LiFePO<sub>4</sub> riportate in letteratura [10] sono di seguito elencate:

- elettrodo positivo: LiFePO<sub>4</sub>
- elettrodo negativo: grafite
- voltaggio operativo: 2,0-3,6 V
- voltaggio nominale: 3,3 V
- energia specifica: 60-110 Wh/kg
- densità di energia: 125-250 Wh/L
- tasso di scarica in continuo: 10-125
- cicli di vita: >1000
- temperatura per la carica: 0-45 °C
- temperatura per la scarica: -30-60 °C

La procedura di seguito descritta è stata implementata sulle batterie LiFePO<sub>4</sub> modello HJTX14H-FP-SI ed è applicabile anche alle batterie modello HJTX12-FP-SI, HJT12B-FP-1, HJTZ10S-FP1.

In Tabella 1 sono riportati i dati di voltaggio e capacità dichiarati dal fabbricante [29] relativi alle diverse tipologie di batterie oggetto della procedura.

**Tabella 1. Voltaggio e capacità delle batterie oggetto della procedura**

Modello di batteria	Voltaggio	Capacità
	(V)	(PbEq) (*)
HJTX14H	12	12
HJTX12-FP	12	10
HJT12B-FP	12	10
HJTZ10S	12	8,6

(\*) PbEq: amperaggio equivalente di una batteria al piombo

La batteria HJTX14H-FP-SI è un accumulatore prodotto soprattutto per motoveicoli basata sulla tecnologia a litio-ferro-fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ). Secondo i dati del fabbricante forniscono una capacità di 12 PbEq (equivalente ai 12 A di una batteria al piombo) con una differenza di potenziale di 12 V [29] (differenza di potenziale effettiva 9,6 – 15,2 V) realizzata attraverso il collegamento in serie di 4 celle con voltaggio nominale di 3,2 V (differenza di potenziale effettiva 2,4 – 3,8 V) [30].

Prima di definire la procedura di apertura delle batterie esauste, è necessario valutare eventuali anomalie che possono essere intervenute nel corso del ciclo di vita della batteria stessa. In particolare, le seguenti condizioni potrebbero aumentare il rischio di incendio ed esplosione durante la manipolazione della batteria [31]:

- presenza di impurezze;
- carica al di sopra della tensione massima indicata dal costruttore (*overcharging*);
- scarica al di sotto della tensione minima indicata dal costruttore (*overdischarging*);
- corto circuito (*short circuit*);
- manipolazione meccanica (abuso meccanico);
- utilizzo o stoccaggio in condizioni di temperatura al di fuori degli intervalli indicati dal costruttore (abuso termico).

### 2.3 Procedura di smantellamento

Per la tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori, nello svolgimento delle attività previste sono state prese in considerazione le regolamentazioni nazionali vigenti, sia alla scala industriale che alla scala di laboratorio (D.Lgs. 81/08, [32]). In caso applicazione alla scala industriale, deve essere presa in considerazione la normativa nazionale sulla prevenzione del rischio di incidenti rilevanti (D.Lgs. 334/1999 come modificato dal D.Lgs. 238/2005, [33] e [34]) e le norme di prevenzione di emissioni atmosferiche-suolo-acque dannose per l'uomo e l'ambiente (Testo unico ambientale: D.Lgs. 152/06 come aggiornato dal D.Lgs. 36/2010, [35] e [36]). Tali norme prescrivono la prevenzione attraverso l'identificazione dei pericoli e la valutazione dei rischi del processo produttivo, ovvero di ogni singola fase, per poi contenere il rischio mediante informazione e formazione, procedure di lavoro, l'uso di dispositivi di protezione collettiva e, infine, l'uso di dispositivi di protezione individuale.

Pertanto, nella descrizione della procedura sono state messe in evidenza le azioni potenzialmente pericolose, con le relative azioni di prevenzione.

ATTENZIONE: le operazioni di smantellamento vanno eseguite da personale qualificato, sotto cappa aspirante, munito dei dispositivi DPI necessari (camice, guanti, occhiali di protezione e mascherina per eventuali rilasci di gas, eventuali altri).

ATTENZIONE: prima dell'apertura, per limitare al minimo i rischi per l'operatore, occorre procedere alla scarica della batteria.

ATTENZIONE: nelle batterie ricaricabili, i processi di carica e di scarica della batteria possono essere controllati da un circuito BMS (*Battery Management System*) che impedisce la carica oltre i 15 V e la scarica sotto i 12 V [30].

#### 2.3.1 Misura della carica residua e scarica della batteria

##### Verifica della carica residua

Come detto in precedenza, le batterie al litio necessitano di un sistema di gestione (BMS, *Battery Management Systems*) per essere mantenute in efficienza; il BMS impedisce che la batteria sia caricata al di sopra o scaricata al di sotto di una certa soglia per consente di aumentare i cicli di scarica e carica a cui può essere sottoposta, migliorandone la durata. Pertanto il BMS, se integrato nella batteria, può influire sulle

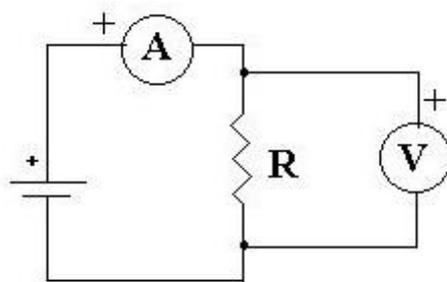
operazioni di scarica della batteria. Ne consegue che prima di procedere allo smantellamento della batteria è necessario verificare carica residua.

La misura della carica residua può essere effettuata con diverse procedure; di seguito si descrivono quelle considerate più praticabili:

- 1) metodo dello Shunt: con questo metodo si misura la caduta di tensione ai capi di una resistenza calibrata (*Shunt*) collegata ai poli della batteria, da questo valore (e da quello della resistenza) si calcola l'ampereaggio della batteria. Questo metodo presenta il vantaggio di essere semplice e pratico, tuttavia non consente di eseguire misure accurate a bassi valori di voltaggio e ampereaggio; il metodo inoltre determina una diminuzione della carica della batteria durante la misura a causa della resistenza applicata;
- 2) mediante impiego di trasduttori ad effetto Hall: consentono di evitare i problemi indicati al punto (1), ma si tratta di dispositivi costosi, la cui misura è facilmente influenzabile da effetti esterni e non possono essere applicati a misure di corrente elevata;
- 3) mediante impiego di sensori magneto-resistivi: sono ancora più costosi dei precedenti, ma consentono misure più accurate, accoppiate a una maggiore stabilità al variare della temperatura.

La misura della carica residua nel caso specifico può essere limitata alla misura dell'ampereaggio e della differenza di potenziale. È sufficiente l'impiego del metodo dello Shunt, dovendosi determinare esclusivamente se la batteria è sufficientemente scarica per essere disassemblata.

Per questo tipo di misura possono essere utilizzati un voltmetro (eventualmente insieme a un amperometro) o un multimetro. Nel caso di misura dell'ampereaggio con un voltmetro, occorre impiegare anche una resistenza da circa 2 Ω. Gli strumenti vanno collegati secondo lo schema riportato in Figura 2, che rappresenta una delle possibili configurazioni del circuito per la misura della carica residua. Non occorrendo una elevata precisione della misura, la differenza di potenziale può essere misurata direttamente ai morsetti della batteria con un voltmetro.



**Figura 2. Schema di collegamento per la verifica dello stato di carica di una batteria, impiegando un amperometro (A), un voltmetro (V), e una resistenza di circa 2 Ω (R)**

Per la misura della carica residua, si consiglia l'impiego di strumentazione con le caratteristiche di seguito riportate:

- Amperometro con fondo scala da 50 A (o comunque con un fondo scala maggiore del 30% dell'ampereaggio dichiarato dal produttore della batteria), con risoluzione non inferiore a 0,1 A;
- Voltmetro con fondo scala maggiore del 30% del voltaggio dichiarato dal produttore della batteria, con risoluzione non inferiore a 0,2 V.

#### Scarica della batteria

**ATTENZIONE:** in questo tipo di batteria, la scarica della batteria è controllata da un circuito di controllo, che potrebbe non consentire di far scendere la differenza di potenziale sotto i 12 V, corrispondente a una capacità residua inferiore al 10% [30]: una differenza di potenziale minore di 12 V corrisponde ad una capacità residua ancora significativa.

Nella parte superiore della batteria è alloggiato un dispositivo di test che indica lo stato di carica della stessa mediante un display (Figura 3).

Per verificare lo stato di carica della batteria, occorre premere il tasto TEST, che accende uno dei tre led come di seguito descritto (Figura 4):

- l'accensione del led FUL indica che la batteria è completamente carica;
- l'accensione del led MED indica che la batteria è mediamente carica;
- l'accensione del led LOW indica che la batteria va ricaricata.



Figura 3. Test di verifica dello stato di carica: display che indica lo stato di carica della stessa



Figura 4. Test di verifica dello stato di carica: led indicatori dello stato di carica della batteria

ATTENZIONE: l'indicazione LOW significa che la batteria non può essere impiegata, ma **non indica che la batteria è completamente scarica!** Potrebbe essere ancora presente una carica residua significativa (12 V, e il 10 % della capacità iniziale).

Per scaricare la batteria, occorre collegare ai morsetti esterni della stessa (Figura 5) un utilizzatore che consenta una velocità di scarica non superiore a 0,5 C (5 Ah per il modello HJTX14H-FP-SI), preferibilmente munito di led luminoso, che indichi la presenza di carica residua; il collegamento va effettuato attraverso pinze isolate.

La scarica può essere effettuata efficacemente (ma più lentamente) anche collegando ai morsetti una lampada da 27,5 V cc, 50 W (1,8 A), con una resistenza di circa 1,8 Ω. Allo spegnimento della lampada

occorre misurare la tensione e l'ampereaggio ai morsetti della batteria. In caso di tempo prolungato di scarica (2 ore dopo lo spegnimento della lampada) può essere ancora presente una carica residua di 2,2 V a 0,1 A.

Allo spegnimento del led, è necessario verificare con un multimetro lo stato di carica della batteria che deve essere minore di 12 V e 1,2 A (PbEq).



Figura 5. Scarica della batteria: morsetti esterni

Nel caso di batterie esauste, il circuito potrebbe anche consentire la scarica della batteria a differenze di potenziale e capacità minori; comunque, durante le operazioni sulla batteria, al fine di ridurre il pericolo a cui è sottoposto l'operatore, è necessario tenere sempre in considerazione che la batteria potrebbe presentare un residuo di carica significativo.

### 2.3.2 Apertura e scarica completa della batteria

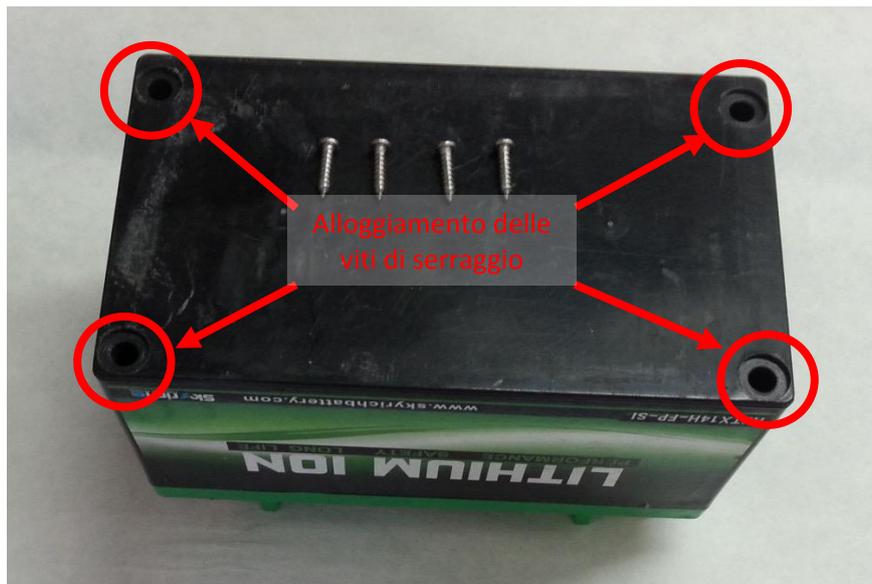
ATTENZIONE: la batteria può presentare ancora una carica residua significativa.

#### Apertura della parte superiore

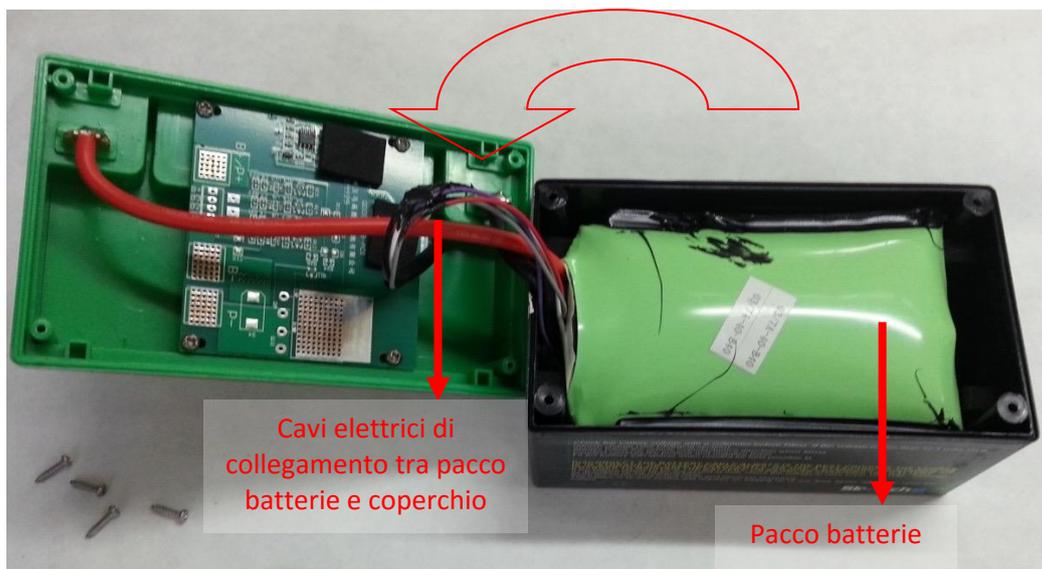
Le viti che serrano la parte superiore della batteria (sulla quale sono posti i morsetti) sono poste sulla parte inferiore dell'involucro. Per aprire la parte superiore della batteria occorre capovolgere la batteria in maniera da posizionare la superficie inferiore in alto, in questo modo verranno esposti gli alloggiamenti delle quattro viti che fissano la parte superiore all'involucro ai quattro angoli della base (Figura 6), quindi inserendo un cacciavite a stella con l'impugnatura isolata si possono svitare le quattro viti.

Una volta rimosse le viti di serraggio, si deve capovolgere nuovamente la batteria in maniera che presenti i poli di collegamento rivolti verso l'alto e la stampigliatura della marca sul lato opposto a quello dell'operatore. Per rimuovere il coperchio della parte superiore, occorre fare leva sul lato destro alzandolo e ruotandolo verso sinistra: in tal modo i fili di collegamento tra morsetti esterni e pacco batterie interno si troveranno sul lato sinistro del contenitore (Figura 7).

ATTENZIONE: il coperchio della parte superiore della batteria è collegato al pacco batterie interno mediante cavi elettrici.



**Figura 6. Apertura della batteria: alloggiamento delle quattro viti di serraggio della parte superiore all'involucro della batteria**



**Figura 7. Apertura della batteria: apertura del coperchio della parte superiore**

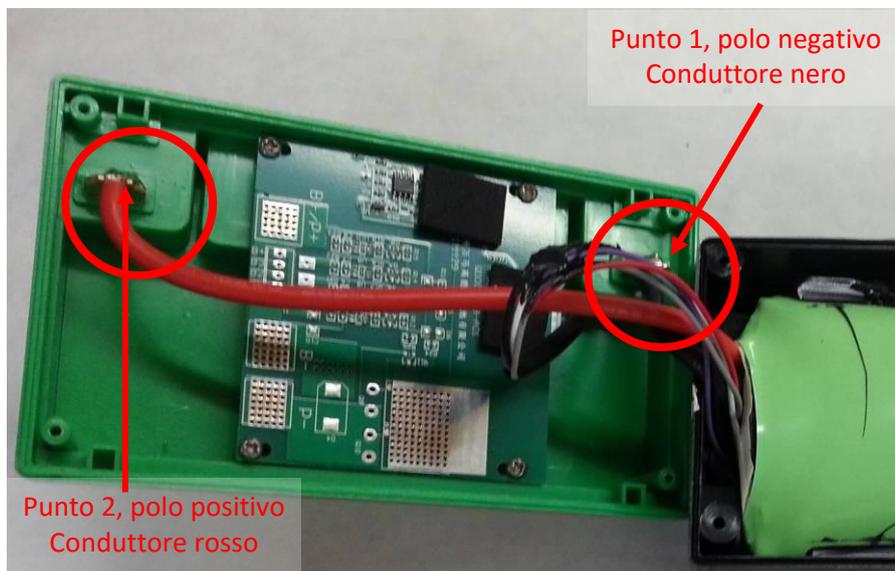
### Scarica completa della batteria

Per scaricare completamente la batteria occorre collegare a monte del sistema di controllo (circuito di TEST) il dispositivo descritto al punto 2.3.1, Figura 2, ovvero collegare i morsetti del dispositivo alle saldature dei collegamenti interni tra pacco batterie e morsetti della batteria (conduttore nero e rosso, rispettivamente punti 1 e 2 della Figura 8)

**ATTENZIONE:** il dispositivo di controllo (circuito di TEST) va bypassato perché potrebbe impedire di scaricare completamente la batteria.

**ATTENZIONE:** anche dopo la scarica completa della batteria possono persistere dei residui di carica tra gli elettrodi, in grado di provocare un arco voltaico e l'innesco di gas infiammabili eventualmente presenti. Pertanto, per ridurre il pericolo a cui è sottoposto l'operatore, è necessario tenere sempre in debita considerazione che la batteria e le singole celle possano presentare un residuo di carica significativo.

Allo spegnimento del led, è necessario verificare (a monte del circuito di TEST) che la batteria sia completamente scarica.



**Figura 8. Scarica completa della batteria: posizione del polo negativo e positivo**

### 2.3.3 Smontaggio ed estrazione della scheda di controllo (circuito di TEST)

Per effettuare lo smontaggio e l'estrazione della scheda di controllo (circuito di TEST), occorre in primo luogo svitare con un cacciavite a stella le quattro viti agli angoli della scheda che ne assicurano l'ancoraggio alla parte interna del coperchio della batteria (Figura 9); in tal modo è possibile estrarre la scheda e scollegare il relativo connettore dalla sede saldata sulla scheda stessa (Figura 10).

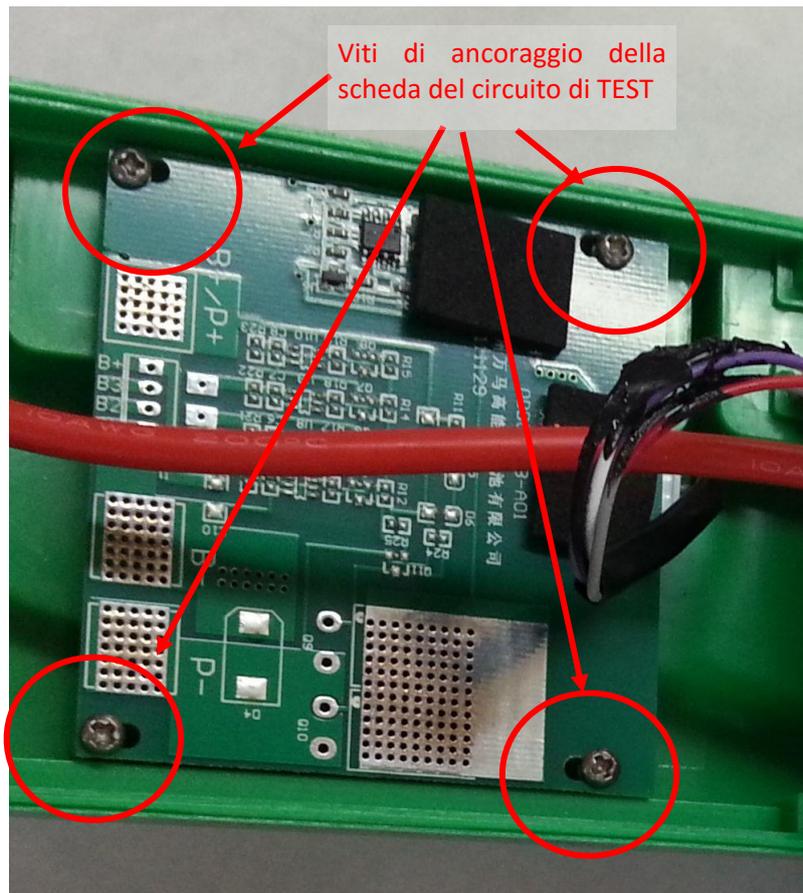


Figura 9. Smontaggio della scheda del circuito di TEST (1/2)

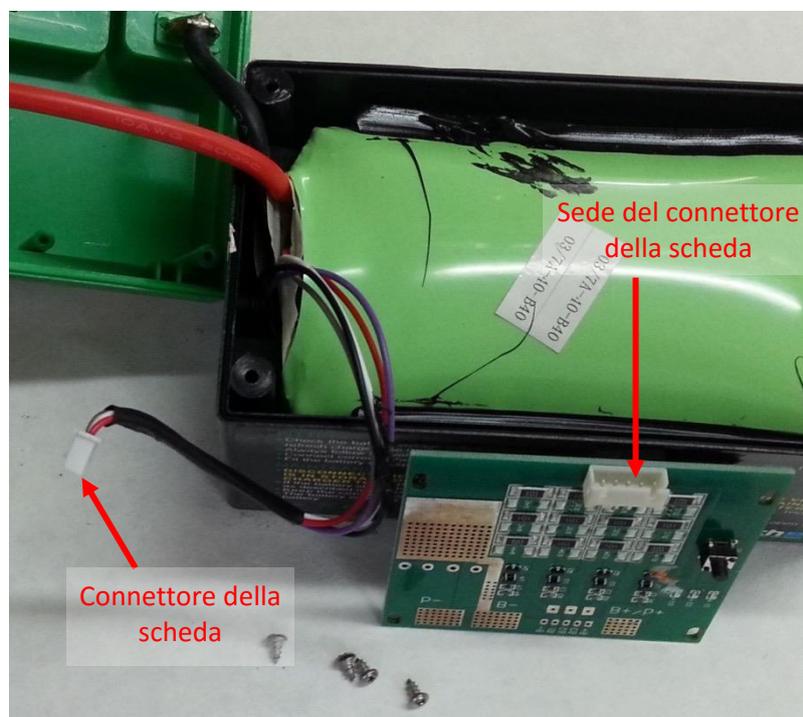


Figura 10. Smontaggio della scheda del circuito di TEST (1/2)

#### 2.3.4 Estrazione del pacco batterie e separazione dei componenti

Per estrarre il pacco batterie, occorre ruotare l'involucro della batteria in maniera da appoggiare il lato minore sul piano di lavoro: in tal modo il pacco batterie può essere estratto, ruotandolo verso il basso come mostrato in Figura 11.

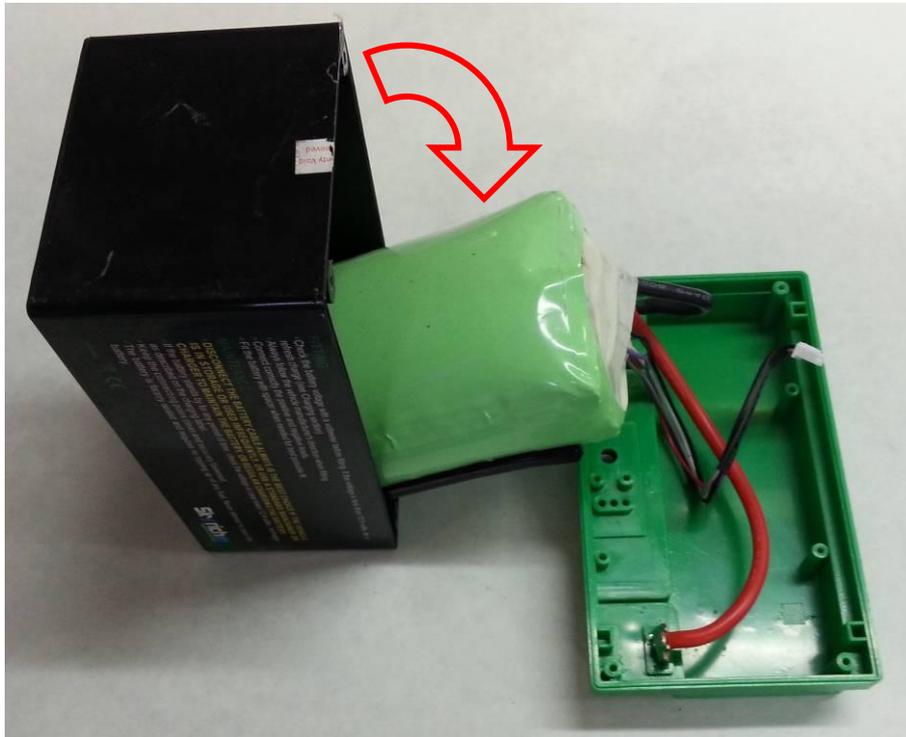
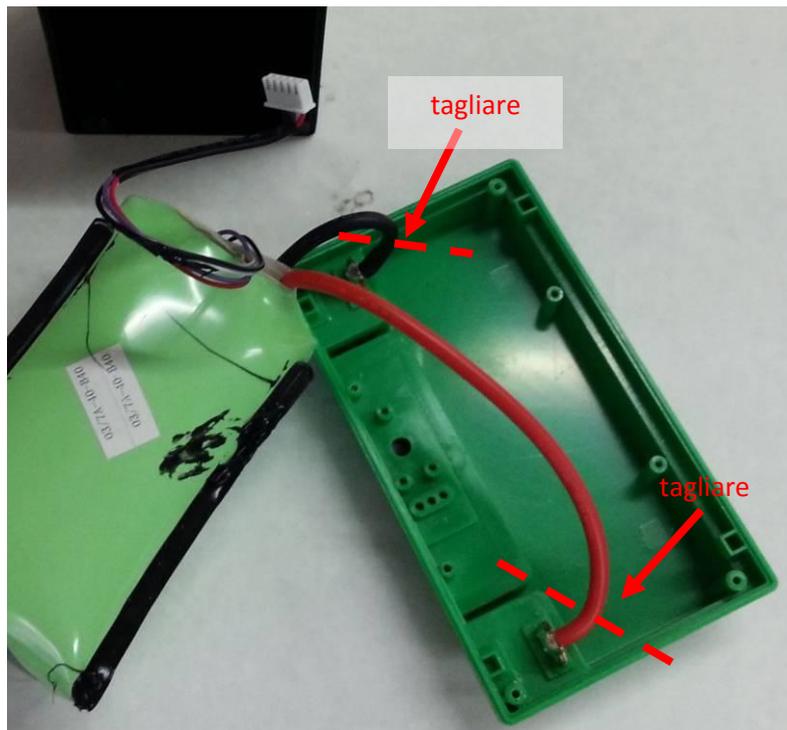


Figura 11. Estrazione del pacco batterie

#### Separazione del pacco batterie dal coperchio superiore

La separazione del pacco batterie dal coperchio superiore deve essere effettuata impiegando un attrezzo isolato (ad esempio, forbici con lama in ceramica o comunque altro attrezzo con l'impugnatura isolata) per tagliare in sequenza i cavi di collegamento (rosso e nero). In Figura 12 le linee tratteggiate indicano i punti in cui eseguire il taglio dei cavi di collegamento.

**ATTENZIONE:** anche se la batteria è scarica non cortocircuitare i conduttori rosso e nero.



**Figura 12. Separazione del pacco batterie dal coperchio superiore**

#### Rimozione dell'involucro esterno di protezione

ATTENZIONE: durante le operazioni di rimozione degli involucri esterni di protezione del pacco batterie, evitare di forare gli involucri argentati che contengono le celle vere e proprie. Infatti, all'interno delle celle possono essere presenti gas infiammabili e in pressione.

Per rimuovere l'involucro esterno (verde) di protezione del pacco batterie occorre innanzitutto tagliare con un attrezzo non appuntito l'involucro stesso e rimuoverlo (Figura 13).

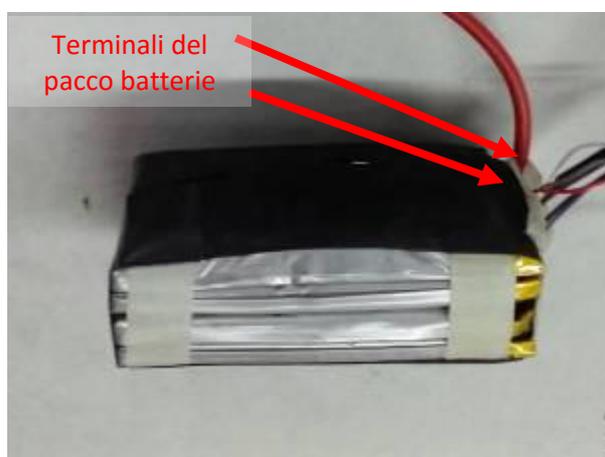


**Figura 13. Taglio e rimozione dell'involucro di protezione verde**

Taglio dei terminali di collegamento tra del pacco batterie e morsetti

Dopo aver separato il pacco batterie dal coperchio superiore dell'involucro, si può procedere al taglio dei terminali di collegamento tra pacco batterie e cavi di collegamento ai morsetti della batterie (Figura 14).

ATTENZIONE: per il taglio usare un attrezzo con lame isolate per evitare di cortocircuitare i conduttori. I terminali sono costituiti da linguette metalliche resistenti al taglio; nel caso l'operazione non possa essere eseguita con un'attrezzatura munita di lame isolate, occorre utilizzare un attrezzo con almeno l'impugnatura isolata, inserire un isolante tra i due terminali per impedire che le lame dell'attrezzatura di taglio provochino un cortocircuito tra i due elementi conduttivi. Una volta schermati i due terminali procedere al taglio dei cavi uno alla volta.

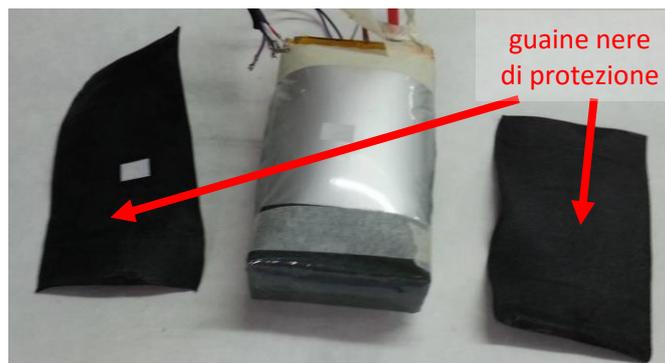


**Figura 14. Taglio dei terminali di collegamento tra pacco batterie e morsetti: a sinistra, pacco batterie con i terminali collegati, a destra, terminali disassemblati**

Dopo il taglio dei terminali di collegamento tra pacco batterie e morsetti, si può scollare, agendo delicatamente su un angolo, il nastro (nero) di protezione che avvolge l'intero pacco batterie e rimuoverlo (Figura 15) e successivamente scollare, sempre agendo con delicatezza su un angolo, le due ulteriori guaine (nere) di protezione poste ai lati del pacco batterie e rimuoverle (Figura 16). Infine, si devono scollare, agendo delicatamente su uno dei capi, i nastri adesivi che avvolgono e tengono insieme il pacco batterie e rimuoverli (Figura 17).



**Figura 15. Rimozione dell'involucro nero di protezione**



**Figura 16. Rimozione delle ulteriori guaine nere di protezione**



**Figura 17. Rimozione dei nastri adesivi**

#### Separazione delle singole celle dal pacco batterie

Dopo aver rimosso le guaine di protezione e i nastri adesivi che tengono insieme le singole celle del pacco batterie, la separazione può essere effettuata sollevando la prima cella, tenendola delicatamente dalla parte opposta ai collegamenti e ruotandola facendo perno sui collegamenti elettrici (Figura 18).



Figura 18. Rotazione della singola cella dal pacco batterie

#### Taglio dei collegamenti della cella

ATTENZIONE: per il taglio usare un attrezzo con lame isolate per evitare di cortocircuitare i conduttori. I terminali sono costituiti da linguette metalliche, che oppongono una certa resistenza al taglio; nel caso l'operazione non possa essere eseguita con un'attrezzatura munita di lame isolate, inserire un isolante tra i due terminali per impedire che le lame dell'attrezzatura di taglio provochino un cortocircuito tra i due elementi presenti nel pacco batterie. Una volta schermati i due terminali procedere al taglio dei collegamenti uno alla volta (Figura 19).

#### 2.3.5 Apertura della singola cella

ATTENZIONE: le celle della batteria possono contenere composti organici volatili, infiammabili e nocivi, anche prodotti in caso di danneggiamento o in particolari condizioni di utilizzo.

ATTENZIONE: le operazioni di smantellamento vanno eseguite da personale qualificato, sotto cappa aspirante, munito dei dispositivi DPI necessari (camice, guanti, occhiali di protezione e mascherina per eventuali rilasci di gas, eventuali altri).

L'operazione di apertura della singola cella deve essere effettuata posizionando la cella su di una bacinella in plastica per la raccolta di eventuali liquidi che possono fuoriuscire dalla cella.

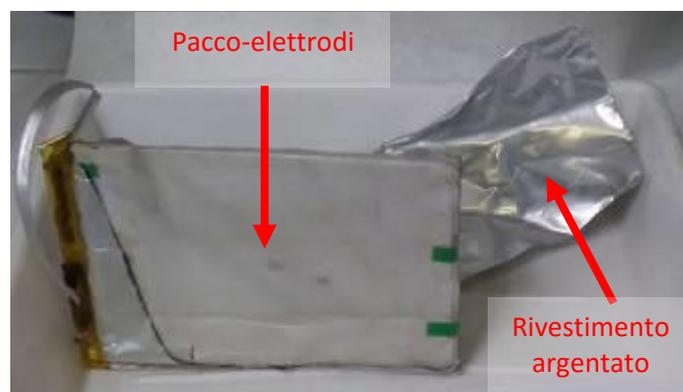
Con appositi attrezzi, occorre tagliare il lato inferiore (opposto agli elettrodi) dell'involucro (argento) esterno della cella, e quindi tagliare i due lati più lunghi dell'involucro esterno della cella (Figura 20). In tal modo è possibile aprire la cella in maniera da esporre il contenuto interno (Figura 21), ovvero il pacco contenente gli elettrodi, ancora avvolto in un ulteriore rivestimento polimerico. Dopo aver estratto il pacco contenente gli elettrodi (Figura 22), occorre liberare il pacco degli elettrodi dai fogli polimerici che lo avvolgono e che separano gli elettrodi in rame e alluminio, sui quali è depositato il materiale elettrolitico, che sono separati da una membrana polimerica (Figura 23).



**Figura 19. Taglio dei collegamenti tra le singole celle del pacco batterie**



**Figura 20. Taglio del lato inferiore (opposto agli elettrodi) dell'involucro argentato esterno della cella**



**Figura 21. Contenuto interno della cella**



Figura 22. Apertura dell'involucro polimerico ed estrazione degli elettrodi



Figura 23. Separazione degli elettrodi, sui quali è depositato il materiale elettrolitico

#### 2.4 Bilancio di massa della batteria HJTX14H-FP-SI

Mediante una bilancia elettronica (con incertezza 0,1 g) sono stati pesati tutti i componenti della batteria HJTX14H-FP-SI. Il bilancio di massa risultante è riportato in Tabella 2.

Per caratterizzare in dettaglio il pacco batterie è stata eseguita l'analisi chimica sulla singola cella. La singola cella di una batteria contiene 27 lamine di Cu e 26 lamine di Al. Per l'analisi di caratterizzazione, è stato preparato un campione mediante macinazione in mulino ad anelli di 9 lamine Cu e 9 lamine Al, previa essiccazione a 60 °C. Quindi il bilancio di dettaglio dell'intero pacco batterie è stato calcolato considerando che esso è costituito da n.4 celle. In Tabella 3 sono riportati i dettagli del bilancio di massa dei componenti della batteria esaminata, da cui si evincono le percentuali di composizione di tutti i costituenti di maggior interesse, quali il  $\text{LiFePO}_4$  (14,50%), Al e Cu (5,42% e 12,64% rispettivamente). Tuttavia si richiama l'attenzione anche su altri costituenti (31,13% di polimeri, 29,79% di altri materiali e 6,47% di materiali composti): su queste frazioni si ritiene opportuno approfondire la composizione specifica (tipologia di

polimero e/o di materiale) per poter individuare la più corretta opzione di gestione (recupero o smaltimento).

**Tabella 2. Bilancio di massa dei componenti della batteria HJT14H-FP-SI**

Componente	Massa	
	(g)	(%)
 Batteria tal quale	821,53	100,00
 Parte inferiore del case	134,20	16,34
 Parte superiore del case	67,35	8,20
 Viti assemblaggio involucro e scheda di controllo elettronica	3,50	0,43
 Scheda di controllo elettronica	19,45	2,37
 Pacco batterie (n. 4 celle)	527,20	64,17
 Morsetti in rame	17,16	2,09
 Involucro protezione pacco batterie	12,43	1,51
 Connessioni elettriche	30,95	3,77
 Guarnizioni di protezione	6,62	0,81
Nastri di assemblaggio	2,67	0,33

**Tabella 3. Dettaglio del bilancio di massa dei componenti principali del batteria HJTX14H-FP-SI**

Componenti	massa		Li	LiFePO <sub>4</sub>	Al	Cu	altri materiali	polimeri	composti
	(g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Involucro esterno superiore	67,35	8,20						8,21	
Involucro esterno inferiore	134,20	16,34						16,36	
Viti di assemblaggio	3,50	0,43					0,43		
Morsetti in rame	17,16	2,09				2,09			
Scheda elettronica	19,45	2,37							2,37
Involucro protezione pacco batterie	12,43	1,51						1,52	
Connessioni elettriche	30,95	3,77							3,77
Guaine di protezione	6,62	0,81						0,81	
Nastri di assemblaggio	2,67	0,33							0,33
Collettori rame (del pacco batterie)	86,55	10,55				10,55			
Collettori alluminio (del pacco batterie)	44,45	5,42			5,42				
Li associato al carbonio del collettore in Cu	0,48	0,06	0,06						
LiFePO <sub>4</sub> associato al carbonio del collettore in Al (**)	118,98	14,50		14,50					
Carbonio (del pacco batterie) (*)	139,10	16,96					16,96		
Involucro esterno alluminio/polimero (del pacco batterie)	19,52	2,38					2,38		
Polimero separatore (del pacco batterie)	34,76	4,24						4,24	
Perdita a 60°C (composti volatili del pacco batterie) (*)	82,24	10,02					10,02		
<b>Totale</b>	<b>821,53</b>	<b>100,00</b>	<b>0,06</b>	<b>14,50</b>	<b>5,42</b>	<b>12,64</b>	<b>29,79</b>	<b>31,13</b>	<b>6,47</b>

(\*) ricostruito per differenza dal peso iniziale

(\*\*) calcolato dal contenuto in litio del collettore di Al+C

Per la completare la caratterizzazione dei componenti della singola cella della batteria, è stata effettuata un'analisi XRF sui collettori metallici della cella, i cui risultati sono riportati nelle Tabelle 4 e 5, relativamente al collettore in rame ed al collettore in alluminio, rispettivamente.

**Tabella 4. Risultati dell'analisi XRF sul collettore in rame della cella HJTX14H-FP-SI**

Elemento	(%)
Cu	97,49
Sb	0,95
Sn	0,77
Ag	0,47
As	0,09
Zr	0,09
Bi	0,07
Fe	0,05
Zn	< 0,01

**Tabella 5. Risultati dell'analisi XRF sul collettore in alluminio della cella HJTX14H-FP-SI**

Elemento	(%)
Al	> 99,5
Fe	0,24
Ti	0,03
Cu	0,02
Mn	< 0,01
Zn	< 0,01
Sr	< 0,01
V	< 0,01

## 2.5 Estrazione del materiale depositato sugli elettrodi mediante trattamento fisico

Per estrarre il materiale catodico ed anodico depositato sulle lamine metalliche (Al e Cu) costituenti gli elettrodi, è stato applicato un trattamento fisico mediante lavaggio in vasca ad ultrasuoni (sonicazione) con soluzione TISAB II. In una batteria esausta la composizione dell'elettrolita all'interno delle celle può risultare alterata nel caso di impiego non conforme alle specifiche del fabbricante; in particolare può essere presente una piccola quantità di HF allo stato gassoso, prodotta da processi di scarica veloce o corto circuito. Il TISAB II è una soluzione che consente di mantenere l'HF eventualmente presente in soluzione come ione F<sup>-</sup> impedendone il rilascio.

La composizione della soluzione TISAB II è di seguito riportata:

acqua	83,7%
cloruro di sodio	5,8%
acido acetico	5,7%
sodio idrossido	4,4%
CDTA (*)	0,4%

(\*) CDTA = *CyclohexaneDiamineTetraacetic Acid*

Per l'estrazione del materiale catodico ed anodico in bagno ad ultrasuoni sono stati utilizzati 800 ml di soluzione di TISAB II, diluita 1:1 in acqua deionizzata. Alla fine del processo il volume della soluzione è risultato essere pari a 500 ml a causa dell'evaporazione.

### 2.5.1 Materiali e metodi

#### Materiali e attrezzatura utilizzata

TISAB II, HI 4010-00, Hanna Instruments

Acqua deionizzata di grado analitico

Vasca ad ultrasuoni Fritsch Laborette 17

Mulino ad anelli Fritsch Pulverisette

ICP Plasma 400, Perkin Elmer

#### Trattamento ad ultrasuoni

In un *beaker* da 1000 ml sono stati versati 800 ml di soluzione TISAB II diluita 1:1 (v:v) con acqua deionizzata e introdotti 133 g di materiale elettrodico costituente tutto il materiale proveniente da una singola cella elettrolitica, costituito dalle lamine di Cu e Al, dal polimero impiegato per la separazione degli elettrodi e dall'involucro esterno della cella.

Il *beaker* è stato posto in bagno ad ultrasuoni per 6 h.

Al termine del trattamento, dal *beaker* sono stati estratti sia le lamine in Cu e Al che il polimero.

Lamine e polimero sono stati lavati con acqua deionizzata, posti in forno ventilato a 50 °C ed essiccati fino a peso costante. Le lamine in Cu e Al, che mostravano ancora del materiale catodico e anodico aderente alle superfici, oltre a una certa alterazione superficiale, sono state separate manualmente.

La soluzione di TISAB II, concentrata per evaporazione durante il processo e contenente un residuo di particolato nero, è stata filtrata su carta da filtro Whatman n.41 e portata a volume di 500 ml in matraccio tarato di classe A.

Il residuo trattenuto dal filtro, costituito da particolato nero, è stato lavato con acqua deionizzata e essiccato a 50 °C in forno ventilato. Le soluzioni di lavaggio degli elettrodi, del polimero e del residuo nero, sono state riunite e misurate. Il volume finale è risultato essere di 700 ml.

### 2.5.2 Determinazione del bilancio di massa dopo trattamento ad ultrasuoni

Sulle lamine in Al e Cu e sul residuo nero derivante dalla filtrazione e sulle soluzioni derivanti dal processo (soluzione TISAB II diluita e soluzione di lavaggio) sono state eseguite le analisi chimiche per determinare il contenuto in litio.

Non si è ritenuto opportuno determinare il contenuto in litio sulla superficie del polimero separatore e dell'involucro esterno della cella dopo il trattamento a ultrasuoni e il lavaggio con acqua deionizzata.

#### Analisi delle lamine in alluminio, in rame e del residuo della filtrazione.

Per ottenere un campione rappresentativo, le lamine in alluminio e rame e il residuo nero derivante dalla filtrazione sono stati macinati in mulino ad anelli e disgregati mediante fusione alcalina per assicurare che tutto il litio (incluso quello associato al  $\text{LiFePO}_4$ ) fosse portato in soluzione.

0,25 g di campione essiccato sono stati pesati con bilancia analitica, sensibilità 0,0001 g, in crogiolo di platino, al crogiolo sono stati aggiunti 2 g di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 2 g di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dopo omogeneizzazione dei solidi la massa è stata fusa impiegando un becco Bunsen. La fusione è stata completata a 1000 °C in forno a muffola per 30 minuti.

La massa fusa è stata ripresa a caldo con acqua deionizzata, filtrata e portata a volume di 100 ml. I residui della filtrazione sono stati ripresi a caldo con 40 ml di HCl diluito 1:1 (v:v) con acqua deionizzata.

La concentrazione in litio nelle soluzioni derivanti dal processo di estrazione e dall'attacco chimico sono state analizzate in ICP-OES alla lunghezza d'onda di 670,781 nm.

Nella Tabella 6 sono riportate le masse dei costituenti la cella, batteria HJTX14H-FP-SI.

**Tabella 6. Bilancio di massa di una cella, batteria HJTX14H-FP-SI**

Bilancio di massa di una cella	Massa	
	(g)	(%)
Elettrodi di Cu	25,95	19,44
Elettrodi di Al	73,34	54,95
Polimero di separazione degli elettrodi	6,28	4,71
Involucro esterno	4,44	3,33
Materiale depositato sul filtro	23,45	17,57
<i>Totale materiale solido</i>	<i>133,46</i>	<i>100,00</i>
<i>Massa iniziale (cella pulita e integra)</i>	<i>132,89</i>	

La massa ricostituita del materiale solido totale risulta superiore alla massa iniziale della cella pulita e integra: questo potrebbe essere spiegato con l'ossidazione degli elettrodi in Al.

Il polimero separatore non è stato analizzato perché, dopo il lavaggio e la sonicazione, si suppone sia pulito.

#### Analisi delle soluzioni

Le soluzioni sono state analizzate in ICP-OES. Nella Tabella 7 è riportato il bilancio del processo di separazione del litio mediante trattamento ad ultrasuoni in soluzione TISAB II.

**Tabella 7. Bilancio del processo di separazione del litio mediante trattamento ad ultrasuoni in soluzione TISAB II**

Componente	Massa/volume		Li		
			concentrazione	(*)	recupero
	(g)	(ml)	(mg/kg) (mg/ml)	(mg)	(%)
Elettrodi di Cu	25,95		941	24,42	1,88
Elettrodi di Al	73,34		13456	986,86	75,86
Polimero di separazione	6,28				
Involucro esterno	4,44				
Solido filtrato	23,45		3578	83,90	6,45
Soluzione TISAB		500,00	347	173,50	13,34
Acque di lavaggio		700,00	46	32,20	

Campione ricostituito	concentrazione	(*)	recupero
	(mg/kg)	(mg)	(%)
Li totale		1300,89	100,00
LiFePO <sub>4</sub> totale (**)		29571,73	
LiFePO <sub>4</sub> rispetto alla massa della cella	22,25		

(\*) mg assoluti di litio presenti nel campione

(\*\*) il contenuto in LiFePO<sub>4</sub> è calcolato dalla contenuto ricostituito del litio

Il processo di trattamento ad ultrasuoni non si è dimostrato efficace né per l'estrazione del materiale catodico dalle lamine in alluminio, né per l'estrazione del litio dagli elementi costituenti la cella: in soluzione è presente soltanto il 16% del litio totale, mentre nelle lamine in alluminio è presente ancora circa il 76%.

## 2.6 Prove preliminari di estrazione del litio con $K_2S_2O_8$

Sulle lamine in alluminio contenenti ancora materiale catodico (e il 76% di tutto il litio contenuto nella cella) sono stati eseguiti due test per l'estrazione dell'elemento mediante lisciviazione con perossidissolfato di potassio (potassio persolfato,  $K_2S_2O_8$ ).

Il primo test è stato eseguito con rapporto molecolare Li:  $K_2S_2O_8$  di 2:1 [37] per verificare la possibilità di un'estrazione selettiva del litio, evitando la solubilizzazione dell'alluminio. Il secondo test è stato condotto con un consistente eccesso di  $K_2S_2O_8$  per estrarre e solubilizzare il litio anche nel caso di reazione tra tutto l'alluminio presente e il persolfato di potassio.

### 2.6.1 Materiali e metodi

#### Materiali e attrezzatura utilizzata

$K_2S_2O_8$  98%, Carlo Erba

Acqua deionizzata di grado analitico

Agitatore magnetico VELP, modello ARE

ICP Plasma 400, Perkin Elmer.

Test preliminari di estrazione del litio sono stati eseguiti sul campione di lamina di alluminio proveniente dalla prova eseguita con TISAB II (prove #1 e #2), contenente 1,35% di litio, pari al 76% del contenuto totale della cella, sia sul campione di lamina di alluminio senza nessun trattamento preliminare (prove #3, #4 e #5). Le diverse condizioni operative ed i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 8.

**Tabella 8. Condizioni sperimentali e risultati ottenuti nelle prove di estrazione del litio con  $K_2S_2O_8$**

prova (#)	Rapporto $K_2S_2O_8$ /camp	Trattamento preliminare	rec Li (%)	rec Al (%)	rec Fe (%)
1	0,3	TISAB	1,25	0,01	n.d.
2	13,6	TISAB	100,41	52,08	n.d.
3	3,6	nessuno	66,94	36,25	1,99
4	7,0	nessuno	42,07	9,89	0,43
5	10,3	nessuno	59,90	28,51	0,95

Il  $K_2S_2O_8$  è stato pesato in *beaker* al quale è stata aggiunta successivamente la quantità di acqua deionizzata prevista per la prova. Il *beaker* è stato posto su agitatore magnetico fino a dissoluzione totale del  $K_2S_2O_8$ . Alla soluzione è stata aggiunta successivamente la quantità di campione previsto. La torbida è stata mantenuta in agitazione per 24 h.

Il campione e il persolfato di potassio sono stati pesati su bilancia analitica con sensibilità 0,0001 g mentre l'acqua deionizzata è stata pesata su bilancia tecnica con sensibilità 0,1 g.

Al termine della prova le soluzioni sono state filtrate con carta da filtro Whatman n.41, lavando il residuo con acqua deionizzata, portate a volume in matraccio tarato di classe A ed analizzate in ICP-OES.

Nelle soluzioni derivanti dal processo di estrazione è stata determinata la concentrazione del litio mediante ICP-OES alla lunghezza d'onda di 670,781 nm.

Sulle stesse soluzioni è stata determinata anche la concentrazione dell'alluminio (alla lunghezza d'onda di 309,271 nm) e del ferro (alla lunghezza d'onda di 238,204 nm) per verificare se, nelle condizioni operative adottate, vengono solubilizzati anche il collettore metallico e il  $LiFePO_4$ .

Le concentrazioni di Fe in soluzione potrebbe provenire sia del  $LiFePO_4$ , che dalle lamine in alluminio, che hanno un contenuto in ferro (determinato in XRF, Tabella 5) dello 0,24%.

Le prove preliminari di estrazione con  $K_2S_2O_8$  mostrano che il litio in forma ionica è facilmente estraibile dalle lamine in alluminio; ulteriori prove sperimentali dovranno essere realizzate per lo studio delle migliori condizioni di estrazione per ottimizzare le quantità di reattivi da impiegare e per diminuire la concentrazione di alluminio che potrebbe potenzialmente interferire nei successivi processi di recupero del litio dalla soluzione.

### 3 Conclusioni

Da un esame dello stato dell'arte sul recupero e riciclaggio delle batterie litio-ione, in generale, è emerso che in particolare le batterie  $\text{LiFePO}_4$  presentano interessanti caratteristiche di prestazione per il settore dei veicoli elettrici ed ibridi, per cui si prospetta un incremento del loro utilizzo e, di conseguenza, di un aumento della produzione di batterie esauste a fine del ciclo di vita. Tuttavia, al momento lo sviluppo di processi di trattamento finalizzati al recupero e riciclaggio delle diverse componenti di tale tipologia di batterie è ancora alla scala di laboratorio. Pertanto, si ritiene opportuno focalizzare l'attenzione sull'approfondimento delle problematiche connesse, per poter arrivare all'implementazione di un processo alla scala industriale.

Il lavoro svolto dal DICMA, Sapienza Università di Roma, è stato finalizzato alla definizione di una procedura di apertura e disassemblaggio delle batterie  $\text{LiFePO}_4$ , dettagliata in tutte le sue fasi, con particolare attenzione agli aspetti di sicurezza degli operatori e dell'ambiente. In particolare, si sottolinea la necessità di operare con personale qualificato, munito degli adeguati dispositivi di protezione individuale.

Sui componenti ottenuti mediante disassemblaggio, sono state effettuate le analisi di caratterizzazione al fine di individuare i bilanci di massa complessivi, per tutte le componenti presenti, nell'ottica di un recupero focalizzato sull'intero prodotto e non su specifici costituenti. Dai risultati ottenuti, si evincono le percentuali di composizione di tutti i costituenti di maggior interesse, quali il  $\text{LiFePO}_4$  (14,50%), Al e Cu (5,42% e 12,64% rispettivamente). Tuttavia si richiama l'attenzione anche su altri costituenti (31,13% di polimeri, 29,79% di altri materiali e 6,47% di materiali composti): su queste frazioni si ritiene opportuno approfondire la composizione specifica (tipologia di polimero e/o di materiale) per poter individuare la più corretta opzione di gestione (recupero o smaltimento).

Infine, sono state effettuate prove di estrazione del materiale catodico adeso alle lamine di alluminio, in particolare, che presenta il maggior contenuto in litio, sempre ai fini del recupero, sia mediante processo di trattamento ad ultrasuoni, sia mediante prove preliminari di estrazione con  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Il processo di trattamento ad ultrasuoni non si è dimostrato efficace né per l'estrazione del materiale catodico dalle lamine in alluminio, né per l'estrazione del litio dagli elementi costituenti la cella: in soluzione è presente soltanto il 16% del litio totale, mentre nelle lamine in alluminio è presente ancora circa il 76%.

Le prove preliminari di estrazione con  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , invece, mostrano che il litio in forma ionica è facilmente estraibile dalle lamine in alluminio; ulteriori prove sperimentali dovranno essere realizzate per lo studio delle migliori condizioni di estrazione per ottimizzare le quantità di reattivi da impiegare e per diminuire la concentrazione di alluminio che potrebbe potenzialmente interferire nei successivi processi di recupero del litio dalla soluzione.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. [www.ibcbattery.com](http://www.ibcbattery.com)
2. [ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504\\_it.htm](http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504_it.htm)
3. Direttiva 2006/66/CE del Parlamento e del Consiglio del 6 settembre 2006 relativa a pile e accumulatori e ai rifiuti di pile e accumulatori e che abroga la direttiva 91/157/CEE.
4. Decreto Legislativo 20 novembre 2008, n. 188, recante: "Attuazione della direttiva 2006/66/CE concernente pile, accumulatori e relativi rifiuti e che abroga la direttiva 91/157/CEE" (GU n. 283 del 3 dicembre 2008).
5. Decreto Legislativo 11 febbraio 2011, n. 21, recante: "Modifiche al decreto legislativo 20 novembre 2008, n. 188, recante l'attuazione della direttiva 2006/66/CE concernente pile, accumulatori e relativi rifiuti e che abroga la direttiva 91/157/CEE, nonché l'attuazione della direttiva 2008/103/CE (GU n. 61 del 15-3-2011).

6. Direttiva 2008/103/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 che modifica la direttiva 2006/66/CE relativa a pile e accumulatori e ai rifiuti di pile e accumulatori in relazione all'immissione di pile e accumulatori sul mercato.
7. Direttiva 2013/56/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 novembre 2013 che modifica la direttiva 2006/66/CE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa a pile e accumulatori e ai rifiuti di pile e accumulatori per quanto riguarda l'immissione sul mercato di batterie portatili e di accumulatori contenenti cadmio destinati a essere utilizzati negli utensili elettrici senza fili e di pile a bottone con un basso tenore di mercurio, e che abroga la decisione 2009/603/CE della Commissione.
8. A.G. Ritchie, "Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries", *J Power Sources*, 96:1 (2001), pp. 1–4.
9. W. Wladislaw, K. Stefan, S. Dirk, "Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application", *Appl Energy*, 102 (2013), pp. 885–897.
10. T. Georgi-Maschlara, B. Friedricha, R. Weyheb, H. Heegnc, M. Rutzc, "Development of a recycling process for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 207 (2012), pp. 173–182.
11. R. Weyhe, "ACCUREC Recycling GmbH: Final Report of the Research Project Recovery of Raw Materials from Li-ion Accumulators", Supported by the German Federal Ministry of Education and Research, Support Code 01RW0405, Mülheim a. d. R., 2008.
12. A. Stefan, "Ultrafast lithium migration in surface modified LiFePO<sub>4</sub> by heterogeneous doping", *Appl Energy*, 90:1 (2012), pp. 323–328.
13. B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: status, prospects and future", *J Power Sources*, 195 (2010), pp. 2419–2430.
14. J. Maier, R. Amin, "Defect chemistry of LiFePO<sub>4</sub>", *J Electrochem Soc*, 155:4 (2008), pp. A339–A344.
15. T.E Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hageluku, B.K. Reck, S.F. Sibley, G. Sonnemann, "What do we know about metal recycling rates?", *Journal of Industrial Ecology* 15 (2011), pp. 355–366.
16. X. Zeng, J. Li, N. Sing, "Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review", "Critical reviews in Environmental Science and Technology", 44 (2014), pp. 1129-1165.
17. G. Dorella, M.B. Mansur, "A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues", *Journal of Power Sources* 170 (2007), pp. 210–215.
18. L. Li, J. Lu, Y. Ren, X.X. Zhang, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine, "Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 218 (2012), pp. 21–27.
19. L. Li, R. Chen, F. Sun, F. Wu, J. Liu, "Preparation of LiCoO<sub>2</sub> films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process", *Hydrometallurgy*, 108 (2011), pp. 220–225.
20. M.B.J.G. Freitas, E. M. Garcia, "Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 953–959.
21. D.A. Ferreira, L.M.Z. Prados, D. Majuste, M.B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 187 (2009), pp. 238–246.
22. D. Li, C. Wang, Y. Chen, X. Jie, Y. Yang, J. Wang, "Leaching of valuable metals from roasted residues of spent lithium-ion batteries", *The Chinese Journal of Process Engineering*, 9 (2009), pp. 264–269.
23. S. Zhu, W. He, G. Li, X. Zhou, J. Huang, X. Zhang, "Recovering copper from spent lithium ion battery by a mechanical separation process". *CORD Conference Proceedings* (2011), pp. 1008–1012.
24. X. Zhou, S. Zhu, L. Cixi, W. He, G. Li, J. Huang, "Mechanical separation and recovery process of anode materials from spent lithium-ion batteries", *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 21 (2011), pp. 3082–3086.
25. S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D. H. Yang, Y. H. Kim, "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes", *Hydrometallurgy*, 79 (2005), pp. 172–181.
26. O.A. Fouad, F.I. Farghaly, M. Bahgat, "A novel approach for synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2007), p. 65–69.
27. L. Sun, K. Qiu, "Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries", *Journal of Hazardous Materials*, 194 (2011), pp. 378–384.

28. J. Li, R. Zhao, X. He, H. Liu, "Preparation of LiCoO<sub>2</sub> cathode materials from spent lithium-ion batteries", *Ionics*, 15 (2009), pp. 111–113.
29. [http://www.skyrichbattery.com/Lithium-Ion-Battery/c10/p578/HJTX14AH-FP%3Cbr-/%3ELithium-Ion-Battery-YTX14AH-BS/product\\_info.html](http://www.skyrichbattery.com/Lithium-Ion-Battery/c10/p578/HJTX14AH-FP%3Cbr-/%3ELithium-Ion-Battery-YTX14AH-BS/product_info.html)
30. <http://www.skyrichbattery.com/p10/Chargers/pages.html>
31. R. Thomas Long, M. Kahn, C. Mikolajczak, "Lithium-Ion Battery Storage and Use Hazards", (2013), SUPDET, Orlando, FL.
32. Decreto Legislativo 9 aprile 2008, n. 81, recante: "Attuazione dell'articolo 1 della Legge 3 agosto 2007, n. 123 in materia di tutela della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro" (GU n. 101 del 30 aprile 2008).
33. Decreto Legislativo 17 agosto 1999, n. 334, recante: "Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose" (GU n.228 del 28-9-1999).
34. Decreto Legislativo 21 settembre 2005, n. 238, recante: "Attuazione della direttiva 2003/105/CE, che modifica la direttiva 96/82/CE, sul controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose" (GU n.271 del 21-11-2005).
35. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante: "Norme in materia ambientale" (GU n.88 del 14-4-2006).
36. Legge 25 febbraio 2010, n. 36, recante: "Disciplina sanzionatoria dello scarico di acque reflue" (GU n.59 del 12-3-2010).
37. C.V. Ramanaa, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, "Study of the Li-insertion/extraction process in LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub>", *Journal of Power Sources*, 187 (2009), pp. 555–564.

## 5 Appendice: Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.

### DESCRIZIONE DELLE COMPETENZE

Il gruppo di lavoro coinvolto nelle attività descritte nel presente Rapporto Tecnico appartiene al Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente (DICMA) della Sapienza Università di Roma. Tra le competenze specifiche si annoverano:

- valorizzazione di materie prime primarie e secondarie
- sviluppo di processi in circuito aperto/chiuso di trattamento finalizzati al recupero di materiali ed energia da diversi prodotti alla fine del ciclo di vita, con particolare riguardo alle tecnologie di trattamento derivate dal settore del *mining processing*, quali caratterizzazione, comminazione, separazione, classificazione, miscelazione, agglomerazione, pellettizzazione, ecc., anche alle fini dimensioni;
- analisi e controllo dei processi industriali e civili, per l'ottimizzazione delle condizioni operative in riferimento alla produttività e alle prestazioni economiche ed ambientali;
- valutazione degli impatti derivanti dai processi industriali di trattamento e di produzione e dalla gestione delle materie prime primarie e secondarie mediante applicazione di procedure standardizzate, quali *Material Flow Analysis* (MFA) e *Life Cycle Assessment* (LCA).

Il gruppo di ricerca ha applicato le competenze indicate per analizzare sistemi complessi, sia alla scala di laboratori che alla scala di impianto industriale, con l'obiettivo di:

- valutare le tecnologie e le procedure di gestione nel settore industriale al fine di ridurre l'impatto sul territorio;
- sviluppare parametri e indicatori fisici con riferimento alla qualità delle risorse;
- supportare i processi decisionali mediante comparazione di scenari alternativi, con particolare riguardo agli aspetti di competitività ed alla sostenibilità.

### ATTREZZATURE NELLA DISPONIBILITÀ DEL GRUPPO DI LAVORO

- Spettrometro con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo Perkin-Elmer ICP400 per l'analisi in emissione di elementi maggiori, minori e in tracce, equipaggiato con generatore *free-running* a 40 MHz, nebulizzatore cross-flow trasversale, monocromatore tipo Czerny-Turner con campo spettrale 160-800 nm coperto da due reticoli;
- Spettrofotometro FT-IR medio infrarosso Perkin Elmer SpectrumOne per l'analisi qualitativa e quantitativa di composti organici, equipaggiato con sorgente MIR, interferometro Dynascan con laser HeNe, accessori per l'analisi in trasmittanza e riflettanza (HATR) su campioni solidi, liquidi e gel, software per la gestione dello strumento, dell'analisi e dei database spettrali;
- Sistema gascromatografico Varian 3300 per l'analisi di composti organici equipaggiato con rivelatore FID;
- Analizzatore FKV AMA254 per analisi di mercurio in tracce su campioni solidi e in soluzione attraverso spettrofotometria in assorbimento atomico dopo decomposizione termica e amalgamazione (metodo EPA 7473);
- Sistema per cromatografia liquida ad alta pressione SHIMADZU dotato di rivelatore conduttimetrico con soppressione del fondo per l'analisi di anioni e cationi in soluzione, equipaggiato moduli LC 10 AT VP, CDD 10 A VP;
- Sistema per analisi termogravimetrica Thermal Sciences PL-STA;
- Sistema Leica DC 200 per la digitalizzazione, l'acquisizione, l'elaborazione e l'analisi di immagini da microscopio ottico.

### PROGETTI DI RICERCA RILEVANTI (ultimi 5 anni)

2013-2014: Contratto di ricerca ENEA-CINIGeo “Attività di assistenza tecnico-scientifica a supporto delle attività svolte da ENEA nell’ambito del Progetto ECOPNEUS ‘Analisi e valutazioni di ciclo e tecnologiche afferenti alle modalità di gestione dei PFU’”, Responsabile scientifico: Floriana La Marca.

2013: Progetto di ricerca universitaria “Innovazione nei processi di separazione idraulica applicati al recupero di materiali: sviluppo della modellazione teorico-analitica e della sperimentazione su campioni di materie plastiche a partire dal Multidune”, Responsabile scientifico: Floriana La Marca.

2012-2013: Contratto di ricerca ENEA-CINIGeo “Attività di assistenza tecnico-scientifica e di raccolta dati a supporto delle attività svolte da ENEA nell’ambito del progetto per la realizzazione di una piattaforma di simbiosi industriale in Sicilia applicata al settore dei RAEE e delle plastiche”, Responsabile scientifico: Floriana La Marca.

2011: Progetto di ricerca universitaria “Sviluppo di un sistema di processo integrato di separazione idraulica e rilevazione/analisi iperspettrale al fine di ottimizzare l'efficienza di separazione nel riciclo delle materie plastiche”, Responsabile scientifico: Floriana La Marca.

2010: LiSUM project, Erasmus Mundus External Cooperation Window, presso la Nanjing University, School of the Environment, Cina, Responsabile scientifico: Floriana La Marca.

2010: Ricerche universitarie “Trattamento fisico termico per il recupero zinco-carbone esauste”, Responsabile scientifico: Luigi Piga.

### PUBBLICAZIONI RILEVANTI (ultimi 5 anni)

M. Moroni, A. Mei, A. Leonardi, E. Lupo, F. La Marca, “PET and PVC Separation with Hyperspectral Imagery”, *Sensors* 15:1 (2015); pp. 2205-2227.

L. Benussi, S. Bianco, M. Ferrini, L. Passamonti, D. Pierluigi, D. Piccolo, A. Russo, G. Saviano, “A study of HFO-1234ze (1,3,3,3-Tetrafluoropropene) as an eco-friendly replacement in RPC detectors”, *NFN report INFN-14-14/LNF*, arXiv:1505.01648 [physics.ins-det] (2015), 15 pp.

M.G. Bonelli, M. Ferrini, E. Guerriero, A. Manni, 2015. “Dioxin and inorganic micropollutants contamination analysis: a statistical multimethod approach”. *Dioxin 2015*, 23-28 agosto 2015 San Paolo (Brasile), 4 pp.

M.G. Bonelli, M. Ferrini, E. Guerriero, A. Manni, “Indirect PCDD/F screening by inorganic compounds FPXRF analysis: a statistically driven methodology *Dioxin 2015*, 23-28 agosto 2015 San Paolo (Brasile), 4 pp.

M. Moroni, A. Mei, E. Lupo, A. D’Andrea, F. La Marca, M.A. Boniforti, “From laboratory to field scale hyperspectral imagery: platform setup and applications”. *5th IASIM Conference in Spectral Imaging*, 3–5 dicembre 2014 Roma (Italia) (ISBN: 978-88-904064-9-2).

E. Lupo, S. Fulco, M. Moroni, F. La Marca, 2014. “Fluid dynamic characterization of an innovative tool for the hydraulic separation of plastic wastes”, *17th International Symposia on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, 7-10 luglio 2014 Lisbona (Portogallo) (ISBN: 9789899877788).

D. Abbaneo, M. Ferrini, et al., “Performance of a Large-Area GEM Detector Prototype for the Upgrade of the CMS Muon Endcap System”, arXiv:1412.0228v2 [physics.ins-det] (2014), 8 pp.

F. La Marca, "Metalli essenziali. Rischi ed opportunità per l'Italia nel quadro delle strategie europee", *RES-Revue économique et sociale* (ISSN 0035-2772), 71:3 (2013), pp. 25-38.

M. Moroni, E. Lupo, F. La Marca, "Caratterizzazione fluidodinamica del separatore idraulico Multidune ed analisi della sua efficacia nella separazione di materiali plastici", *L'acqua* (ISSN: 1125-1255), 1 (2013), pp. 21-35.

M. Moroni, F. La Marca, L. Cherubini, A. Cenedese, "Recovering plastics via the hydraulic separator Multidune: flow analysis and efficiency tests", *International Journal of Environmental Research* (ISSN: 1735-6865) 7:1(2013), pp. 113-130.

D. Abbaneo, M. Ferrini, et al., "A study of film and foil materials for the GEM detector proposed for the CMS muon system upgrade", *Journal of instrumentation*, 9 (2014), 6 pp., 13th Topical Seminar on Innovative Particle and Radiation Detectors, 7-10 ottobre 2013 Siena (Italia), IOP Publishing for Sissa, MEDIALAB, 2014.

S. Colafranceschi, R. Aurilio, L. Benussi, S. Bianco, L. Passamonti, D. Piccolo, D. Pierluigi, A. Russo, M. Ferrini, T. Greci, G. Saviano, C. Vendittozzi, M. Abbrescia, C. Calabria, A. Colaleo, G. Iaselli, M. Maggi, S. Nuzzo, G. Pugliese, P. Verwilligen, A. Sharma, "A study of gas contaminants and interaction with materials in RPC closed loop systems", *Journal of instrumentation* (ISSN: 17480221), 8 (2013), 9 pp.

G. Saviano, C. Lupi, M. Ferrini, R. Aurilio, "Characterization of metallic gas purifiers used in Closed Loop gas system of the CMS RPC detector", *Special Issue on Resistive Plate Chambers and Related Detectors, Journal of Instrumentation* (ISSN: 17480221), 8 (2013), 14 pp.

V. Gente, F. La Marca (Eds), "Separating Pro-Environment – Technologies for Waste Treatment, Soil and Sediments Remediation", 2012, Bentham Science (ISBN: 978-1-60805-472-5, eISBN: 978-1-60805-472-5).

F. La Marca, "The Control of Separation Processes in Mechanical Recycling of Waste Refrigerators by Partition Function", In: *Separating Pro-Environment – Technologies for Waste Treatment, Soil and Sediments Remediation*, Editors V. Gente e F. La Marca, 2012, Bentham Science (ISBN: 978-1-60805-472-5, eISBN: 978-1-60805-472-5), pp. 109-122.

V. Gente, S. Geraldini, F. La Marca, F. Palombo, "Evaluation of Sediments' Contamination by Hyperspectral Analysis", In: *Separating Pro-Environment – Technologies for Waste Treatment, Soil and Sediments Remediation*, Editors V. Gente e F. La Marca, 2012, Bentham Science (ISBN: 978-1-60805-472-5, eISBN: 978-1-60805-472-5), pp. 172-187.

A. Cenedese, F. La Marca, A. Leonardi, E. Lupo, A. Mei, M. Moroni, R. Salvatori, "Characterization of plastics with hyperspectral methods". *IASIM12*, 9-14 settembre 2012 Riga (Lettonia).

F. La Marca, "Tecnologie per il trattamento e la valorizzazione dei materiali a fine vita". In: *Sostenibilità dei sistemi produttivi*, Editors: L. Cutaia e R. Morabito, 2012, *Unità Tecnica Tecnologie Ambientali (UTTAMB) – ENEA* (ISBN: 978-88-8286-258-9). (in Italian), pp. 279-305.

F. La Marca, M. Moroni, L. Cherubini, E. Lupo, A. Cenedese, "Separation of plastic waste via the hydraulic separator Multidune under different geometric configurations", *Waste Management* (ISSN: 0956-053X), 32 (2012), pp. 1306-1315..

V. Gente, F. La Marca, "Study on the feasibility of hazardous waste recycling: the case of pharmaceutical packaging", In: Material Recycling - Trends and Perspectives. Editor: D.S. Achilias, 2012, InTech – Open Access Publisher (ISBN 978-953-51-0327-1), pp. 237-264.

F. La Marca, M. Moroni, A. Cenedese, "Fluid-dynamic characterization and efficiency analysis in plastics separation of the hydraulic separator Multidune". In: Fluid Dynamics, computational modelling and applications/Book 3. Editor: L.H. Juarez, 2012, InTech - Open Access Publisher (ISBN: 978-953-51-0052-2), pp. 557-574.

M. Ferrini, V. Giancontieri, P. Massacci, A. Scoppettuolo, A. Manni, "Metalli preziosi nelle schede elettroniche", Acqua & Aria (ISSN:1591-237X), 4 (2012), pp. 30- 35.

L. Benussi, S. Bianco, M.A. Caponero, S. Colafranceschi, M. Ferrini, F. Felli, L. Passamonti, D. Pierluigi, A. Polimadei, A. Russo, G. Saviano, C. Vendittozzi, "A Novel Temperature Monitoring Sensor for Gas-Based Detectors in Large HEP Experiments", Physics Procedia, 37 (2012), pp. 483-490, Proceedings of the 2nd International Conference on Technology and Instrumentation in Particle Physics (TIPP 2011) (ISSN:1875-3892).

S. Mosca, E. Guerriero, S. Guidone, M. Rotatori, G. Bonifazi, M. Ferrini, V. Giancontieri, A. Manni, "PCDD/F nelle materie prime di origine naturale: il caolino laziale", Atti del Congresso: XIII Congresso Nazionale di Chimica dell'ambiente e dei Beni Culturali, 10-14 settembre 2012 Taranto (Italia), Cittadella delle Imprese, AMB25, p. 108.

R. Aurilio, L. Benussia, S. Bianco, S. Colafranceschi, M. Ferrini, T. Greci, L. Passamonti, D. Piccolo, D. Pierluigi, A. Russo, G. Saviano, C. Vendittozzi, "Tests of gas contaminants and interaction with materials in RPC closed loop recirculation systems", XI Workshop on Resistive Plate Chambers and Related Detectors, 5-12 febbraio 2012 Frascati (Italia), PoS(RPC2012)056, 9 pp.

M.A. Caponero, A. Polimadei, L. Benussi, S. Bianco, S. Colafranceschi, L. Passamonti, D. Piccolo, D. Pierluigi, A. Russo, M. Ferrini, F. Felli, G. Saviano, C. Vendittozzi, "Use of fiber optic technology for relative humidity monitoring in RPC detectors", XI Workshop on Resistive Plate Chambers and Related Detectors, 5-12 febbraio 2012 Frascati (Italia), PoS(RPC2012)073, 6 pp.

G. Saviano, C. Lupi, M. Ferrini, R.R. Aurilio, "Gas purifiers for closed-loop gas systems", XI Workshop on Resistive Plate Chambers and Related Detectors, 5-12 febbraio 2012 Frascati (Italia), PoS(RPC2012)055, 7 pp.

L. Benussi, S. Bianco, S. Colafranceschi, F.L. Fabbri, F. Felli, M. Ferrini, M. Giardoni, T. Greci, A. Paolozzi, L. Passamonti, D. Piccolo, D. Pierluigi, A. Russo, G. Saviano, S. Buontempo, A. Cimmino, M. de Gruttola, F. Fabozzi, A.O.M. Iorio, L. Lista P. Paolucci, P. Baesso, G. Belli, D. Pagano, S.P. Ratti, A. Vicini, P. Vitulo, C. Viviani, R. Guida, A. Sharma, "Study of gas purifiers for the CMS RPC detector", Nuclear Instruments & Methods in Physics Research (ISSN:0168-9002), 661:1(2012), pp. S241–S244, X Workshop on Resistive Plate Chambers and Related Detectors (RPC2010).

F. La Marca, "The recycling of CRTs glass by thermal processing", Fray International Symposium, 27 novembre – 1 dicembre 2011 Cancun (Messico), 4 (2011), (ISBN 978-0-9879917-3-7), pp. 275-286 (<http://www.flogen.org/books/index.php?page=3>).

F. La Marca, "Control and characterization of materials recovered from mechanical recycling of waste refrigerators", Advanced Materials Research, 508 (2012), pp. 207-211.

F. La Marca, C. Marcoccio, P. Zambito, "CLS strutturale con aggregati riciclati", Quarry and Construction, ottobre 2011, pp. 125-130.

F. La Marca, L. Cutaia, "Eco-balancing of materials recovered from construction and demolition (C&D) waste", In: Recycling: Processes, Costs and Benefits. Editor: C.J. Nielsen, 2011, Nova Science Publishers, Inc. (ISBN: 978-1-61209-507-3), pp. 285-311.

F. Medici, G. Belardi, P. Ballirano, M. Ferrini, R. Lavecchia, L. Piga, A. Scoppettuolo, "Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis", Thermochemica Acta (ISSN:0040-6031), 526:1-2 (2011), pp. 169-177.

M. Delfini, M. Ferrini, A. Manni, P. Massacci, L. Piga, A. Scoppettuolo, "Optimization of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment Boards", Journal of Environmental Protection, 2 (2011), pp. 675-682.

#### PERSONALE COINVOLTO NELLE ATTIVITÀ

Floriana La Marca, PhD, Ricercatore Universitario per il SSD ING-IND/29, presso Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Sapienza Università di Roma, [floriana.lamarca@uniroma1.it](mailto:floriana.lamarca@uniroma1.it)

Mauro Ferrini, dottore in Scienze applicate ai beni culturali, ruolo tecnico-scientifico qualifica EP4, presso Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Sapienza Università di Roma, [mauro.ferrini@uniroma1.it](mailto:mauro.ferrini@uniroma1.it)

Antonio Scoppettuolo, dottore in Scienze Applicate ai Beni Culturali, Tecnico di laboratorio, presso Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Sapienza Università di Roma, [antonio.scoppettuolo@uniroma1.it](mailto:antonio.scoppettuolo@uniroma1.it)

#### INDIRIZZO

SAPIENZA UNIVERSITA' DI ROMA  
Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente  
Via Eudossiana, 18 – 00184, Rome, Italia