

RECICLAJE DE BATERÍAS DE LITIO: UNA REALIDAD PARA LA ELECTROMOVILIDAD DE CHILE

María Luisa Valenzuela^{1*}, Sebastián Quintana-Contardo¹, Rene Rojas²,
Marjorie Segovia²

¹ Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Grupo de Investigación en Energía y Procesos Sustentables, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile.

² Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química y Farmacia

*Autor para correspondencia:

maria.valenzuela@uautonoma.cl

RESUMEN

La descarbonización ha transformado al Litio en un mineral de importancia estratégica a nivel mundial, ya que es la piedra angular para el desarrollo de las baterías de alta eficiencia, componente crucial para la viabilidad de la electromovilidad. En los últimos veinte años esto ha causado una demanda incremental de este limitado recurso por parte de consorcios tecnológicos y energéticos. Como consecuencia, su extracción pone en jaque a ecosistemas altamente sensibles en el altiplano sudamericano, suscitando conflictos socio-ambientales. Sin embargo, es posible encontrar Litio y otros minerales esenciales en condiciones de alta pureza en nuestra basura electrónica. Aplicando los principios de la Economía Circular y la Química Verde, este trabajo ha logrado establecer un proceso eficiente, de bajo costo y ambientalmente amigable para la revalorización de las baterías de desecho del tipo Ion-Litio. Se obtiene a partir de ellas especies químicas de alto valor comercial que pueden ser utilizadas en la fabricación de nuevas baterías con rendimientos que superan el 88% para el Litio y 90% para otros metales como el Níquel, el Manganeseo y el Cobalto, comprobando su calidad y entregando alternativas para su uso.

Palabras clave Baterías de Litio, Reciclaje, Valorización, Desechos Electrónicos, Medio Ambiente, economía circular.

ABSTRACT

Decarbonization has transformed lithium into a mineral of strategic importance worldwide, since it is the cornerstone for the development of high-efficiency batteries, a crucial component for the viability of electromobility. In the last twenty years this has caused an increasing demand for this limited resource by technology and energy consortiums. As a consequence, its extraction threatens highly sensitive ecosystems in the South American highlands, causing socio-environmental conflicts. However, it is possible to find lithium and other essential minerals in high purity conditions in our electronic waste. Applying the principles of the Circular Economy and Green Chemistry, this work has managed to establish an efficient, low-cost and environmentally friendly process for the revaluation of waste batteries of the Ion-Lithium type. Chemical species of high commercial value are obtained from them that can be used in the manufacture of new batteries with yields that exceed 88% for Lithium and 90% for other metals such as Nickel, Manganese and Cobalt, proving their quality and providing alternatives for its use.

Keywords *Lithium Batteries, Recycling, Recovery, Electronic Waste, Environment, circular economy.*

1. INTRODUCCIÓN

El calentamiento global está impactando negativamente nuestra calidad de vida a través del detrimento de los servicios ecosistémicos, provocando que nuestros recursos disponibles sean cada vez más limitados y haciendo insostenible a largo plazo nuestro modelo industrial actual. Los efectos del calentamiento global y su ritmo más acelerado de lo esperado, nos han obligado a pensar y adoptar nuevas vías de desarrollo tecnológico más eficientes enfocadas en contrarrestar el efecto invernadero provocado por la utilización intensiva de combustibles fósiles durante el último siglo (IPCC, 2014).

El transporte es esencial en la vida humana actual, sin él la sociedad se disgrega, los países no se desarrollan y nuestro modelo económico globalizado no podría existir. Hacer compatible el desarrollo, la sustentabilidad y la sostenibilidad tiene como eje central la descarbonización de la matriz energética y el reemplazo de las tecnologías actuales utilizadas para el transporte por energías limpias y renovables, ya que el transporte consume tres cuartas partes de la producción global de petróleo y es responsable del 23% de todas las emisiones de CO₂ en el mundo (International Energy Agency, 2018).

Bajo este prisma es que nace la electromovilidad como una gran oportunidad. Chile ya se ha sumado a la revolución tecnológica cambiando gradualmente su flota de transporte urbano y fomentando la implementación de centrales de producción de energías renovables no convencionales. Sin embargo, este nuevo enfoque también presenta nuevos desafíos, el principal de ellos es lograr suplir la gran demanda por baterías basadas en Litio, al mismo tiempo que se debe asegurar que la extracción de este recurso limitado se realice de manera responsable, haciéndonos cargo de los nuevos tipos de desechos que se generarán.

Las baterías Ion-Litio fueron desarrolladas hace aproximadamente treinta años y hoy en día se encuentran presentes en prácticamente todos los aspectos de nuestras vidas, en nuestros notebooks para trabajar, en nuestros teléfonos que nos permiten comunicarnos y en cada electrodoméstico que ya no requiere un cable para alimentarse de energía. El Litio es el elemento metálico más liviano, con una densidad de 0,53 g/cm³. Tiene el mayor potencial electroquímico y proporciona la mayor densidad de energía por unidad de peso (Kraytsberg et al., 2012). En palabras simples, las baterías Ion-Litio son capaces de contener altas cantidades de energía eléctrica en un espacio pequeño, haciéndolas perfectas para la fabricación de aparatos más livianos y, ahora, de vehículos eléctricos. Es así que las baterías Ion-Litio se han hecho indispensables y la explotación del Litio, así como su precio, han ido en aumento sostenido durante los últimos veinte años, transformando a este metal en la materia prima más demandada en el mundo (Ambrose, H. & Kendall, A. 2019).

El consumo de recursos asociados al Litio ha aumentado a un ritmo promedio anual de 8% en los últimos años y sus reservas se encuentran limitadas a tres materias primas a nivel global: Depósitos de Pegmatita, Depósitos de Arcilla Volcánica y Depósitos de Salmuera (Jaskula, 2014). De las tres materias primas que contienen Litio en el mundo, los depósitos de salmuera son los que poseen mayor cantidad de este mineral y la fuente más abundante de dicha salmuera se encuentra en el Altiplano sudamericano compartido por Argentina, Bolivia y Chile, concentrando cerca del 60% de las reservas mundiales en lagunas del altiplano pertenecientes a la zona denominada comúnmente “El Triángulo del Litio”. La salmuera es además más rentable para la producción de

baterías debido a su fácil procesamiento, pero también presenta un problema socio-ambiental creciente relacionado con la pérdida de ecosistemas altamente sensibles (Jerez et al., 2021).

Una consecuencia muy clara del conflicto que presenta la explotación del Litio se puede observar en El Salar de Atacama, zona de mayor producción de Litio a nivel mundial y cuya intervención ha causado que las cantidades de agua superficial y subterránea del desierto más árido del mundo descendan a niveles críticos, afectando negativamente la calidad de vida de las poblaciones humanas aledañas y destruyendo el ecosistema más delicado del norte grande (Bustos-Gallardo et al., 2021).

Entonces, las baterías Ion-Litio y sus maravillosos beneficios pueden ayudarnos a combatir el calentamiento global, pero también son enemigas de algunos de los ecosistemas más delicados del mundo. Además, llevan con nosotros bastante tiempo siendo depositadas como basura en nuestros vertederos y contaminando nuestro entorno. De la misma forma, y a medida que la popularidad de los vehículos eléctricos comience a crecer de manera explosiva, también lo harán las baterías Ion-Litio usadas que alimentarán esos autos y culminarán su vida útil. Tenemos y tendremos que hacernos cargo de ellas.

Existe una forma de poder conciliar el cuidado del medio ambiente y el desarrollo de la electromovilidad para poder combatir el calentamiento global de manera consistente y sin sacrificar ningún ecosistema, aplicando las miradas de la química verde y la economía circular para lograr convertir la basura de hoy en el oro del mañana. Las baterías Ion-Litio poseen en su estructura materiales diversos e importantes para la producción de baterías en estado de alta pureza (como Cobalto, Níquel, Manganeso y Cobre), considerando también que en la actualidad el 43% del Litio producido a nivel mundial se está utilizando en baterías y que las reservas del mineral son limitadas de acuerdo al límite que puedan soportar los ecosistemas que se están sacrificando por su explotación (Kavanagh et al., 2018). Como consecuencia, se hace absolutamente necesario reciclar, revalorizar y recircular los materiales que por los últimos 30 años hemos estado arrojando.

Para lo anterior, el presente estudio desarrolla una metodología que tiene como objetivo principal recuperar y darles valor a los minerales de importancia crítica presentes en las baterías desechadas en equipos electrónicos. A partir de un proceso amigable con el medio ambiente, se fabrican materiales que son útiles en la confección de baterías Ion-Litio, comprobando su composición. Así, se sientan las bases para generar una nueva industria que permita a Chile darle un impulso a la electromovilidad de manera sustentable y sostenible.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Baterías y su contenido

La frase “la basura de uno es el tesoro de otro” es el mantra de la economía circular. A diferencia de décadas pasadas donde parecía que los recursos de nuestro planeta eran ilimitados, hoy bien sabemos que tenemos que aprender a administrarlos de manera eficiente y dejar de pensar en los desechos como el fin de un proceso, sino más bien, como el comienzo de otro. El desarrollo sostenible invita a conectar cadenas de valor. Tomando en cuenta que la electromovilidad requerirá un gran número de baterías, debemos establecer una forma de recuperar los recursos limitados y de gran valor que se encuentran en la tecnología que estamos desechando.

El mercado de las baterías Ion-Litio (desde ahora BILs) presenta baterías en distintos formatos, pero que comparten la misma estructura básica denominada “celda” (ver Ilustración 1). La cantidad y forma de orientar estas celdas puede variar según el espacio que se decide utilizar para alojar las BILs en el aparato que requiera la energía eléctrica (ver Ilustración 2), en donde se establece que, a mayor cantidad de celdas, mayor es la energía que puede almacenar una batería.

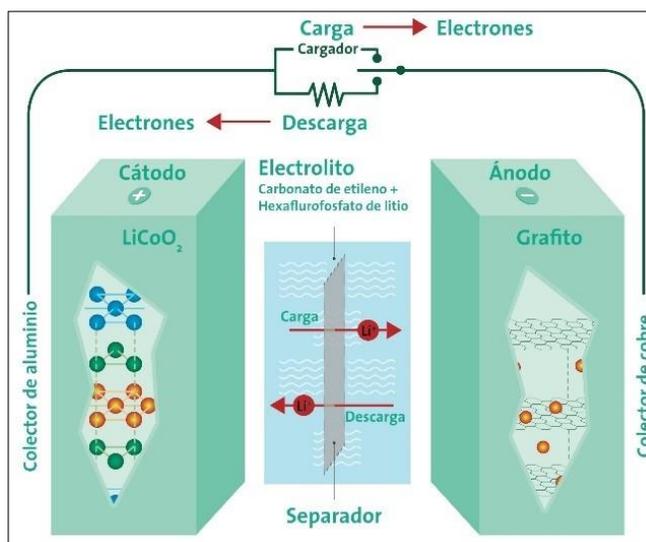


Ilustración 1 Estructura de una celda en las baterías de Ion-Litio (Elaboración Propia).

En las celdas de las BILs se pueden encontrar distintos materiales químicos valiosos como cobre, aluminio, grafito y metales de transición, ubicándose estos últimos en el cátodo y siendo los que diferencian fundamentalmente el tipo de batería, otorgándole sus características principales. Los metales de transición utilizados en las BILs tienen un alto valor comercial debido a su escasez. Entre estos metales se encuentran: Cobalto, Níquel y Manganeso. La utilización y combinación de éstos da origen a los tres tipos de baterías más comunes en el mercado que son BILs tipo LCO: compuestas de Litio y Cobalto y que representan el 36.20% del mercado; BILs tipo NCM: compuestas de Litio, Níquel, Cobalto y Manganeso y que representan el 29% del mercado; y las BILs tipo LMO: compuestas de Litio y Manganeso (Weigang et al., 2018).

Estudios proyectan que debido a la alta demanda que causará en los próximos años la transición hacia la electromovilidad, metales como el Cobalto, el Níquel y el Litio tendrán serios problemas de suministro geológico, así como el valor del Aluminio y el Cobre puede verse seriamente incrementado debido al aumento de demanda (Schrijvers et al., 2019; Habib & Wenzel, 2016; Graedel et al., 2012). La variedad y alta pureza de los materiales encontrados en las baterías de desecho las hace candidatas perfectas para utilizarlas como punto de partida en la confección de nuevas materias primas que son de importancia en la industria de la electromovilidad (véase Ilustración 3).

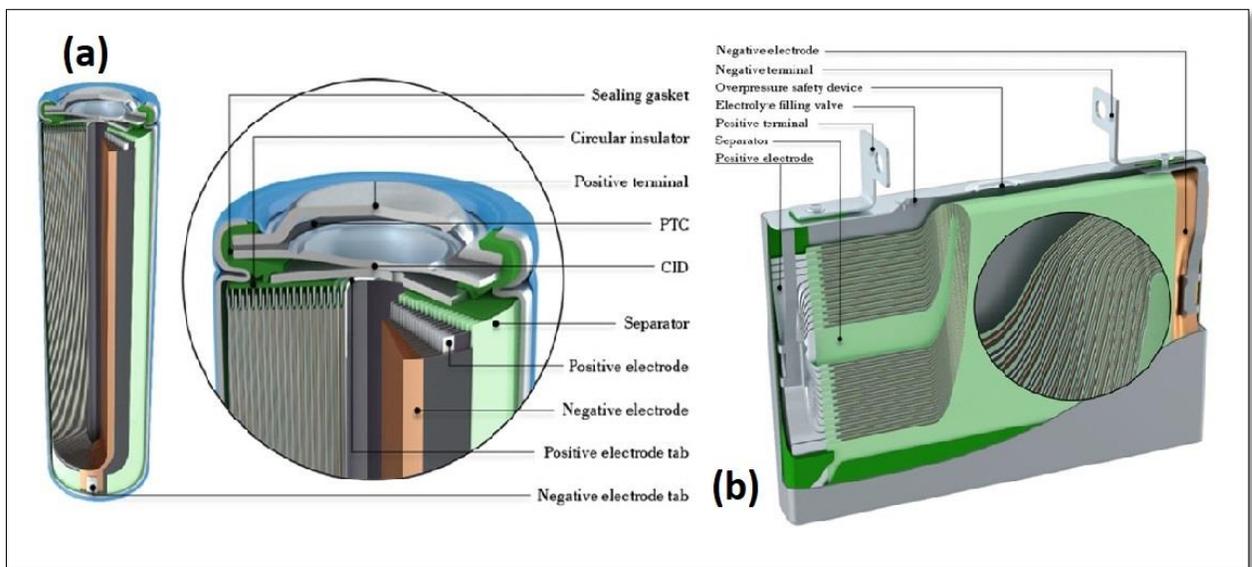


Ilustración 2 Estructuras de BILs tipo cilíndrica (a) y prismática (b) (Adaptado de Rothermel et al., 2018).

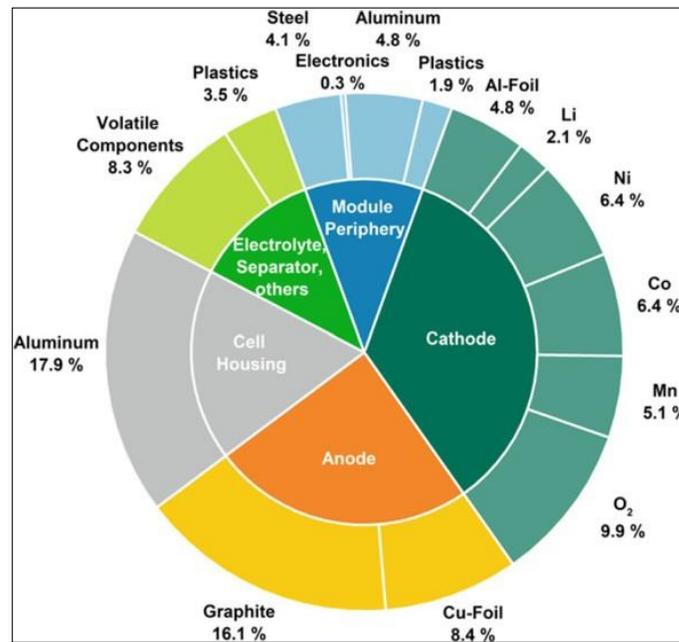


Ilustración 3 Composición química de una batería de tipo NCM (J. Diekmann et al., 2018)

2.2 BILs como desecho

La historia de éxito de las baterías de Ion-Litio ya ha generado miles de toneladas de basura, parte de la cual está confinada en rellenos de seguridad, al ser considerados “Desechos Peligrosos” por el contenido de materiales carcinógenos como el Cobalto. Las BILs son valiosas pero debido a factores técnicos, barreras económicas, problemas logísticos y aspectos regulatorios, en el mundo

hoy se recicla menos del 1% de ellas (Kavanagh et al., 2018; Jacoby, 2019). La masificación del uso de este tipo de baterías debido a la electromovilidad cambia el panorama, llevando a los investigadores y compañías a buscar estrategias rentables y ambientalmente sostenibles para hacer frente a la gran cantidad de BILs desechadas que estarán disponibles en un futuro cercano. Ello considerando que su tiempo de vida útil se aproxima a los 9 años y que se prevé que para el año 2050 exista un mínimo de 619 millones de vehículos eléctricos en circulación a nivel mundial (Habib et al., 2020).

A diferencia de baterías basadas en otras tecnologías, como las baterías de plomo-ácido, las BILs no sufren fallas de muerte súbita, estas exhiben una disminución gradual en el rendimiento durante su vida útil definida por una reducción en la capacidad energética inicial (20 al 30%) o por un incremento de la impedancia “Z” (Z, se define como la resistencia eléctrica que se genera en un circuito eléctrico). Es importante recordar que una batería de Ion-Litio no está muerta al fin de su vida útil, simplemente ha alcanzado una medida predefinida de envejecimiento.

2.3 Procesos para reciclado de baterías

La mayoría de los procesos de reciclado se inician con la destrucción de la batería para liberar los componentes activos de su envoltorio (plástico, acero o aluminio). Desafortunadamente, debido a que las baterías no están descargadas completamente, existen riesgos de corto circuito pues los conectores del ánodo y cátodo pueden entrar en contacto, incrementándose la temperatura, liberándose gases y generándose fuego o explosión. Esto es crítico y puede ocurrir al almacenarlas, transportarlas o durante el proceso de reciclado. Por lo tanto, la descarga es la primera etapa y es fundamental para la seguridad del proceso posterior (Weigang et al., 2018).

Las formas más utilizadas en la actualidad para iniciar el proceso incluyen su destrucción en frío (N₂ líquido) (Li et al., 2010, 2016), o realizar esta etapa del proceso en atmósfera inerte, utilizando Ar, CO₂ o N₂. Esta metodología incrementa los costos de los procesos de reciclado (Lain, 2001; Foudraz, 2007). Considerando que a nivel industrial no es posible la descarga individual con un dispositivo electrónico, una propuesta más reciente consiste en sumergir las baterías en una solución salina logrando su descarga después de algunas horas.

2.3.1 Ruta pirometalúrgica

En la actualidad, la mayoría de las baterías que se reciclan son sometidas a procesos pirometalúrgicos y en algunos casos seguidos por procesos de extracción con ácidos, similar a los que se usan en la industria minera. Este tipo de operaciones requieren de grandes y sofisticadas instalaciones, de alto costo y demandantes de mucha energía. Además, requieren de sistemas especializados para eliminar los gases tóxicos generados en el proceso. Otro aspecto importante de notar es que este tipo de proceso no permite recuperar todos los elementos: Litio, grafito, electrolitos y plásticos se pierden en el proceso.

El Litio (Li) se elimina principalmente en la escoria, para eventualmente ser recuperado con procesos que requieren más inversión (en la actualidad, la escoria se utiliza como aditivo para el hormigón). La tasa de recuperación general de Cu, Co, Ni, Fe y Al es > 50%, mientras que la tasa de recuperación de Li sigue siendo <10%. La escoria pura de la BIL podría contener teóricamente hasta un 1% de Li. La ventaja de esta metodología es que pueden ser procesadas baterías con

variadas composiciones químicas al mismo tiempo. Además, la pirolisis es una técnica metalúrgica madura. Se trata de una opción probada y disponible en el mercado. Sin embargo, tiene como desventajas que la escoria en sí es compleja. La recuperación de Li es solo una posibilidad teórica y para baterías sin Ni o Co las ganancias no compensan las inversiones. Solo en Asia, Europa y Canadá se llevan a cabo algunas de estas operaciones (Sonoc et al., 2015).

2.3.2 Ruta hidrometalurgia

Un proceso hidrometalúrgico es a menudo precedido por un pretratamiento térmico para eliminar compuestos orgánicos y grafito. Esta ruta incluye:

- Separación mecánica (desensamblaje) y separación de metales en estado de oxidación cero (Cu, Al), separador (plástico), conectores (otros metales).
- Los materiales del cátodo se trituran y se añaden a un disolvente que separa el aluminio, dejando el óxido de este metal suspendido en la solución. El disolvente puede recuperarse con una eficiencia de ~80%.
- Después de aislar y secar el residuo de polvo de cátodo, los metales de transición se pueden lixiviar con ácido. Recientemente, se han utilizado ácidos menos problemáticos para el medio ambiente en el proceso de lixiviación, incluyendo algunos ácidos orgánicos. Los metales se precipitan en forma de sales (hasta un 90% de recuperación de Ni, Co, Li).

Su principal ventaja es que la química y los procedimientos están maduros debido a su herencia de la industria minera. Dentro de sus desventajas podemos indicar que las instalaciones especializadas para reciclaje se encuentran todavía en fase de prototipo (Weigang et al., 2018). Como método de reciclaje, los procesos hidrometalúrgicos proporcionan una alta eficiencia de recuperación de metales con una alta pureza y menos consumo de energía en comparación con los procesos pirometalúrgicos (Zhang et al., 2015).

2.4 Legislación

En septiembre de 2015, China publicó un reglamento sobre el reciclaje de BILs, en el que define a los fabricantes de automóviles, motocicletas, scooter y otros, como responsables del reciclaje (Xueyi Guo et al., 2020). La UE depende en un 100% de la importación de todos los materiales para baterías. Esto los ha llevado a establecer su política en el tema, definida en 2006 y ratificada en 2014, enfocada en la recuperación de más del 45 % de las baterías, con el objetivo de recuperar más del 50 % del peso de los materiales de las baterías.

La UE tiene leyes mucho más estrictas que las de los EE.UU. en materia de reciclado de baterías. Sin embargo, las baterías no pueden ser depositadas en vertederos en ninguna de las dos regiones, y también existen empresas/redes de reciclaje en América del Norte. En tanto, Japón posee su Centro de Reciclaje de Baterías Recargables Portátiles que se encarga de la recolección de baterías usadas en todo el país, asociado con compañías como Sony y Nippon Recycle Center Corporation, las cuales están contratadas para recibir estas baterías para su reciclaje (Kavanagh et al., 2018).

En Chile la entrada en vigencia de la ley 20.920 de responsabilidad extendida del productor y fomento del reciclaje (REP), promulgada el 2016, busca disminuir la generación de residuos y

fomentar la reutilización. Entre otras disposiciones establece que los productores o importadores de elementos que han sido definidos como productos prioritarios, dentro de los cuales se incluyen este tipo de dispositivos, tienen la obligación de la gestión de los residuos originados de sus productos. En Chile no se reciclan BILs, siendo confinadas para ser depositadas en vertederos, o en algunos casos, siendo exportadas a países que poseen una industria especializada para el reciclaje de residuos electrónicos (<https://economiecircular.mma.gob.cl/ley-rep>).

3. MÉTODO

3.1 Definición de objeto de estudio

Para este proyecto se definió que los objetos de estudio corresponderían a baterías de celulares y notebooks fabricados desde el año 2010 en adelante. Esto considerando que la composición de estas baterías es la misma de las que se fabrican actualmente y de las que se fabricarán en los próximos años para la aplicación de la electromovilidad en cuanto a estructura y materiales de interés. El proyecto no incluye baterías del tipo LiFePO_4 (LFP) debido a que por su composición química deben tratarse de forma independiente, de manera de no complejizar la matriz objeto de este proyecto y reducir los rendimientos de recuperación de elementos de interés (Li, Co, Ni, Mn, Cu, etc.).

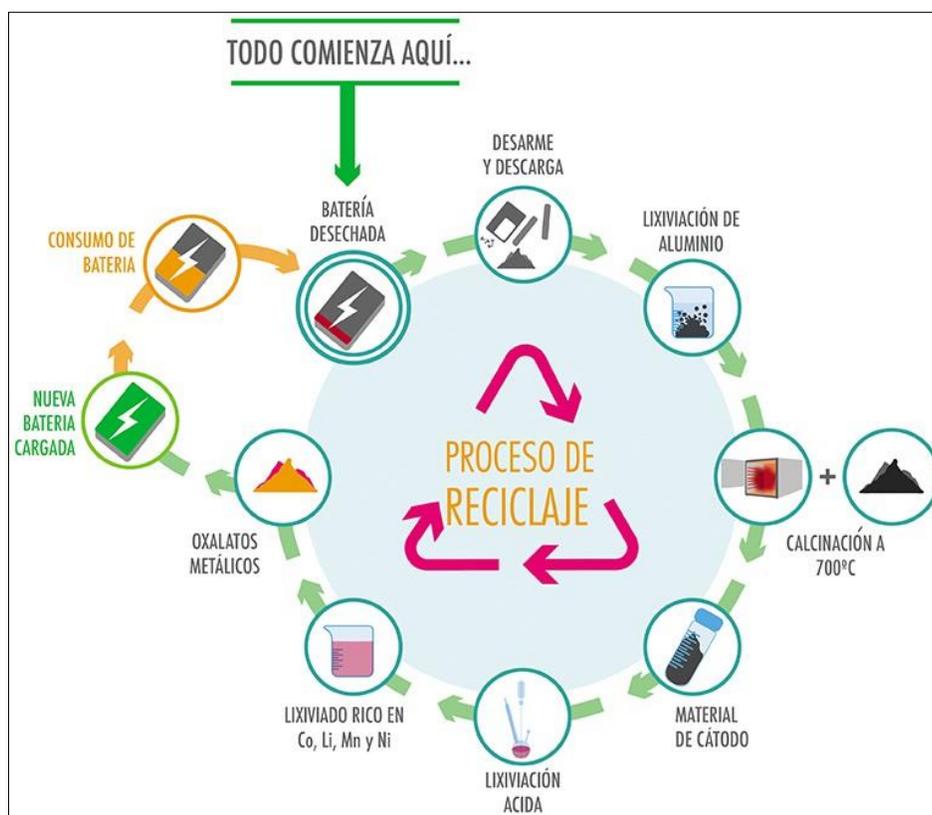


Ilustración 4 Esquema del proceso de reciclaje elaborado mediante esta investigación.

3.2 Clasificación de Baterías

Sin importar la marca o año, la información contenida en la etiqueta, código QR u otro, no proporciona ninguna información sobre la composición química de la misma. Este es un aspecto que a nivel internacional se debería considerar incorporar, con el propósito de facilitar el reciclado de todo tipo de residuos. Otros aspectos importantes a tener en cuenta es que el estado de las mismas es diverso, destacando baterías con variado grado de corrosión, especialmente en los conectores, baterías infladas, evidenciando grado de descomposición de disolventes y/o generación de gases dentro de la batería. También se encuentran baterías dobladas y/o rotas. Seguido a esto se verificó la carga residual de las baterías utilizando un tester. Considerando que el número de baterías de cada tipo disponibles fue reducido (celulares 26 y notebook 6) se verificó la carga de cada una de éstas. Como se esperaba, considerando que las BILs traen incorporado un sistema que limita la descarga total durante su vida útil, todas tienen una carga residual menor 1,3 eV y en algunos casos llegando a 9,5 eV (computadores). Esta información es muy relevante y corrobora la peligrosidad de este tipo de residuos, ya que, por su estado, distribución heterogénea dentro de cualquier contenedor, es altamente probable que pueda ocurrir corto circuito, incrementos de temperatura o explosión, que pueden ser posible fuente de ignición durante su almacenamiento, transporte o procesamiento sin previa descarga.

A partir de lo anterior se hace perentorio que la manipulación se realice utilizando artefactos de seguridad (delantal, guantes, anteojos de seguridad y en zona con sistema de extracción de gases). Si se almacenan, éstas deben mantenerse en áreas de seguridad (aisladas de otros elementos combustibles), no expuestas al sol u otra fuente de calor, con el propósito de minimizar los eventuales eventos asociados a corto circuitos, generación de gases, explosiones, que puedan originar incendios de proporciones. etc.

3.3 Descarga de Baterías

Las baterías se sumergen en una solución salina (con sal común) durante 24 horas, produciéndose la descarga mediante la generación de una corriente eléctrica entre los terminales positivo y negativo de cada batería sumergida (ver Ilustración 5). Esto considerando que son las baterías más comúnmente encontradas dentro de la muestra recibida.

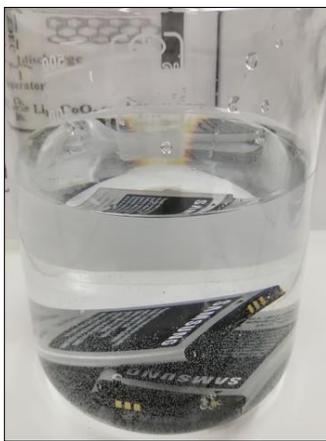


Ilustración 5 Descarga de baterías en disolución de NaCl (sal común).

3.4 Desensamblaje de las Baterías

El desensamblaje de las baterías se realizó de forma manual, con herramientas como alicates y tijeras. De esta forma se separan el contenedor de las celdas (aluminio y plástico). Se encontró que las baterías de notebooks se componen de pack de baterías tipo cilíndrica que forman una sola unidad, las baterías de celular son baterías tipo prismáticas. En la Ilustración 6 se muestra la separación de los componentes de la batería de un celular. El procedimiento es similar para las baterías de Celulares y notebook.



Ilustración 6 BIL desarmada, donde de arriba hacia abajo puede verse: Ánodo, Separador y Cátodo.

3.5 Separación Física y Química de los materiales

a) Recuperación de elementos de interés del ánodo: El ánodo se sumerge en agua para separar el cobre del grafito. Este proceso es muy rápido (5 horas) y se recupera el 100% de Cu retirándolo del “reactor”. El grafito se recupera por filtración, se seca y se almacena. El agua también es recuperada y utilizada para un siguiente set de ánodos.

b) Recuperación del separador: El separador se recupera en su mayoría limpio y no requiere de tratamiento adicional; luego se almacena para posterior aplicación, por ejemplo, como combustible en pirolisis para generar energía.

c) Lixiviación de Aluminio y Metales de Transición: El cátodo se sumerge en una solución de NaOH para disolver el aluminio metálico y liberar el material del cátodo (LCO o NCM) insoluble. El proceso de disolución del Aluminio toma solo unos minutos (15 minutos). De la suspensión resultante, por filtración se recuperan los óxidos metálicos, se lavan con agua destilada y se secan a 100°C por 24h (recuperación 100%). Luego se Calcina a 700 °C por 5 horas para eliminar residuos orgánicos (Binder, restos de separador y el electrolito). La solución rica en Aluminio se concentra y se precipita el $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.6 Lixiviación Ácida de Material de Cátodo

Para el proceso de lixiviación se tomaron 20 gramos de material de cátodo (tanto para el caso de LCO como de NCM) y se sumergieron en una solución de Ácido Cítrico con Peróxido de

Hidrógeno, aplicando temperatura y una agitación constante durante 60 min. Luego de terminado el proceso de lixiviación se filtra la solución para separar el material no reaccionado del licor madre rico en metales, que en el caso de LCO corresponde a Litio y Cobalto, mientras para NCM los metales son Litio, Níquel, Manganeso y Cobalto.

3.7 Recuperación de Metales en forma de sales

Luego, al líquido obtenido a partir de la lixiviación con de Ácido Cítrico se procedió a realizarle la adición de Ácido Oxálico para producir la precipitación de los oxalatos metálicos y la regeneración del ácido Cítrico. Obteniéndose un producto de oxalatos metálicos, en estas condiciones el Litio permanece en disolución. Para recuperarlo, se concentra la disolución y luego se enfría, precipitando el oxalato de Litio (sólido de color blanco).

4. RESULTADOS

4.1 Composiciones de materiales de cátodo

Se analizaron las composiciones de los materiales de ánodos y cátodos de distintas baterías de desecho, encontrándose, que las baterías consideradas más comunes están compuestas de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o $\text{LiCo}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, tal como se preveía en la revisión bibliográfica. En la Tabla 1 se resumen los resultados de los análisis tomados a los materiales de cátodo recuperados mediante fluorescencia de Rayos X, técnica que no requiere digestión o tratamiento químico de la muestra. Es más bien un “escáner” directamente sobre el electrodo o del sólido colectado al separar el aluminio y/o cobre.

Tabla 1 Resultados de la composición de los cátodos y ánodos de las baterías desarmadas obtenidos a partir de un análisis de fluorescencia de Rayos X.*

Material	Co (%)	Ni (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)
Cátodo de celular (Samsung)	75,60	---	0,12	0,11	---
Ánodo de celular (Samsung)	2,83	---	---	---	0,77
Cátodo de celular (Nokia)	72,54	0,14	0,33	0,19	1,14
Ánodo de celular (Nokia)	0,22	0,13	---	---	5,79
Cátodo de celular (Alcatel)	1,02	---	56,2	0,22	0,13
Ánodo de celular (Alcatel)	---	---	---	---	5,73
Cátodo de notebook (HP)	12,49	30,27	18,88	0,19	---
Ánodo de notebook (HP)	---	---	---	---	0,82

* Estos resultados son más bien cualitativos, para identificar las especies presentes.

Los cátodos escaneados por Fluorescencia de Rayos X, (Tabla 1), fueron “digestados” y preparados para análisis cuantitativo de la composición por espectroscopía de absorción atómica (AAEs). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Composición de material de cátodo sin calcinar obtenida a través de un análisis AAEs.

Material	Co (%)	Li (%)	Mn (%)	Ni (%)	Total (%)
Cátodo de celular (Samsung)	53,89 +/- 1,2	5,29 +/-0,0	0,05 +/- 0,0	< 0,006	59
Cátodo de celular (Nokia)	52,54 +/- 0,4	6,17 +/- 0,0	0,1 +/- 0,0	< 0,006	59
Cátodo de celular (Alcatel)	0,87 +/- 0,0	3,84 +/- 0,2	55,71 +/- 2,2	< 0,006	60
Cátodo de notebook (HP)	13,24 +/- 0,0	6,03 +/- 0,1	16,48 +/- 0,0	29,53 +/-0,1	65

Se analizaron 37 materiales de baterías (de los cuales 32 correspondieron a celulares y 5 a notebooks) y se determinó que las baterías de celulares están constituidas fundamentalmente de LCO y las de notebook de NCM (composición mostrada en la tabla 3) tal como dice la literatura, por lo que se procede a acumular un volumen mayor de material de cátodo para realizar un proceso hidrometalúrgico.

Tabla 3 Composición de materiales sólidos analizados vía AAEs, en donde se contrasta el material considerado perfecto para baterías versus el extraído de las baterías desechadas.

Muestra sólida	Co %	Li %	Mn %	Ni %
Estándar LCO ²¹	60,16	7,0	0.0	0
Material de partida LCO	56,00	6,38	0,47	0,78
Estándar de NCM	12,20	7,18	17,07	30,40
Material de partida NCM	10,77	6,60	13,78	28,13

4.2 Recuperación y valorización de componentes metálicos y no metálicos (sales)

4.2.1 Lixiviación de material de Cátodo

Se optó por la utilización de un sistema de recuperación en base a lixiviación (método hidrometalúrgico), debido a que su costo es menor y requiere medidas de seguridad mucho más simples y accesibles. Se decide utilizar ácido cítrico, que es un ácido débil (comúnmente encontrado en el jugo de limón), que no genera efectos contaminantes en su producción ni utilización, reduce el riesgo de generar accidentes y es fácil de manipular. Al corroborar los resultados del método aplicado, se logró lixiviar un 95,25 del material de cátodo con material LCO, mientras que para NCM se lixivió un 94%. Las composiciones de los lixiviados se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 4 Composición promedio de lixiviado obtenido a partir de material LCO y NCM, y composición posterior a precipitar oxalatos de Níquel, Manganeso y Cobalto.

ID	Co [%]	Li [%]	Mn [%]	Ni [%]
LCO	86,15	10,02	1,420	2,407
LCO (pos-pp)	1,011	98,68	0,221	0,085
NCM	18,53	10,60	24,67	46,15
NCM (pos-pp)	0,379	96,25	2,936	0,855

*Pos-pp indica que la medición es posterior a precipitar los metales de transición.

En todos los casos (LCO y NCM) el rendimiento de la lixiviación determinado mediante la cuantificación de los sólidos recuperados por filtración (no lixiviados) fue sobre el 93%. Adicionalmente, estos sólidos pueden ser reincorporados a nuevos procesos de lixiviación. El inicio de la lixiviación genera gases y espuma por lo que es necesario agitación constante, durante el calentamiento de la disolución y, también, un sistema de reflujo o de contención de la espuma de modo de no perder disolución con elementos de interés.

4.2.2 Obtención de Sales de metales de Transición

Siguiendo la metodología ya descrita, se agrega ácido oxálico al lixiviado obtenido, generando un sólido de color rosado que se recupera por filtración y lavado con agua destilada, en un rendimiento de 95%. Para recuperar el Litio, es necesario concentrar la disolución, evaporando el 80% del agua y luego enfriando a 0°C. En esta condición precipita el oxalato de Litio (sólido de color blanco), el que es recuperado por filtración y lavado con agua destilada fría. El rendimiento de recuperación de Litio como oxalato alcanza un 88%.

Para recuperar Ni, Co, Mn y Li a partir de materiales del tipo NCM se sigue el mismo procedimiento y las mismas condiciones de reacción. Es importante remarcar que los metales de transición Ni, Co y Mn se obtienen como una mezcla de oxalatos y no es necesario separarlos dado que la lixiviación es cercana al 100% y, por lo tanto, la relación de los iones se mantiene en el precipitado de oxalato, por lo que estos materiales (mezcla) pueden ser directamente reutilizado para fabricación de nuevas baterías y no es necesario gastar energía y tiempo en separarlos para volver a mezclarlos. En la Ilustración 7 se muestra el aspecto y rendimiento de la recuperación de los oxalatos de los metales de interés a partir de LCO y NCM, mientras que en la Tabla 5 se aprecia la composición obtenida mediante análisis AAAs.

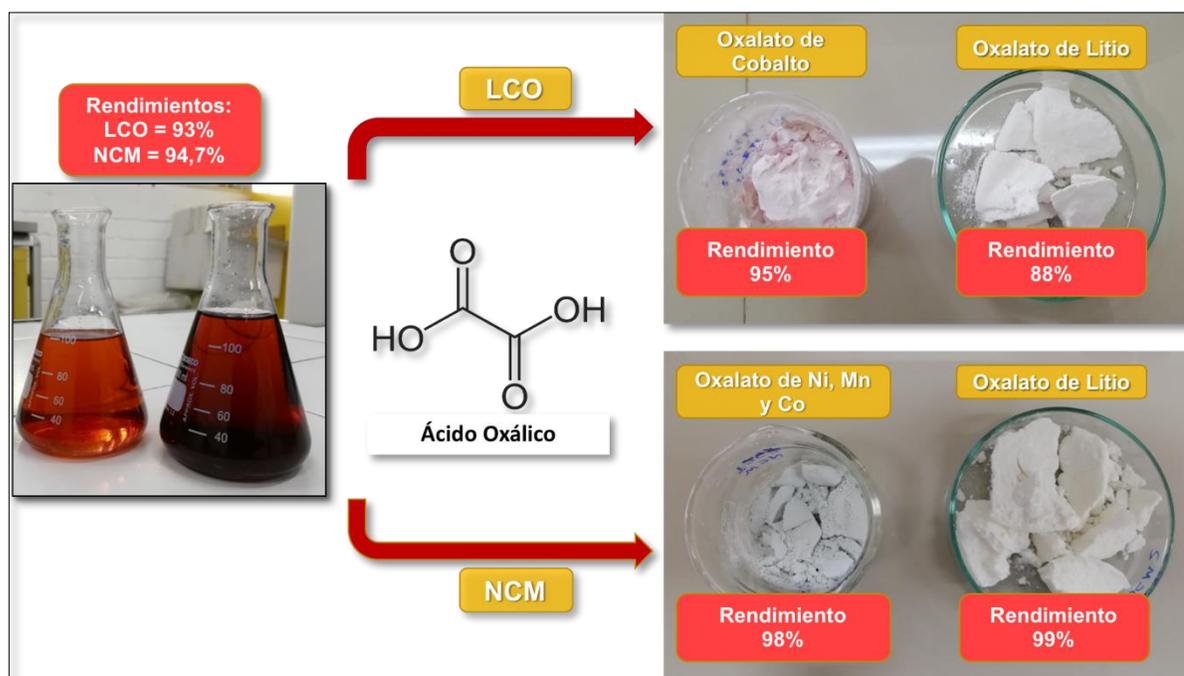


Ilustración 7 Recuperación de elementos de interés como oxalatos.

Tabla 5 Composición promedio de Oxalatos obtenidos a partir de material LCO y NCM, analizado mediante técnica AAES.

ID	Co [%]	Li [%]	Mn [%]	Ni [%]
Ox-LCO	28,032	0,089	0,750	1,323
Ox-Li	0,042	7,157	0,005	0,003
Ox-NCM	6,295	0,211	8,184	15,574
Ox-Li	0,058	4,259	0,155	0,064

Los resultados dan cuenta de selectividad del proceso de precipitación en estas condiciones (óptimas) y alta eficiencia del mismo.

5. CONCLUSIONES

Se pudo realizar una datación de los principales materiales de cátodo que existen en el mercado a través del análisis de las baterías desechadas, lo que llevó a la conclusión que los dos tipos principales que se pueden encontrar al día de hoy en el país son LCO y NCM.

La utilización de un ácido orgánico para realizar el proceso de lixiviación ácida se valoró como la mejor alternativa para un proyecto de estas características, debido a que no tiene normas estrictas de seguridad que se requieren para su aplicación y transporte, sumado a que no genera residuos

peligrosos luego de su aplicación y posee un rendimiento muy similar a los ácidos inorgánicos más utilizados en la industria.

Se demostró la obtención de diferentes productos en rendimientos sobre el 88%, de interés económico a partir de las baterías desechadas, productos que pueden ser vendidos en distintos mercados y para distintas aplicaciones. Uno de los puntos más relevantes que se ha logrado, es el hacerse cargo de todos y cada uno de los componentes de manera efectiva, dando una salida que sólo requiere de una visión más industrial para su perfeccionamiento.

Además, la vía hidrometalúrgica y sus productos primarios (oxalatos), otorgó muy buenos resultados en vista a un reciclaje primario y muy eficiente que carece de pasos complejos para la generación de materiales que puedan utilizarse en BILs.

La obtención de manera simple, a bajo costo económico y ambiental de este tipo de compuestos químicos nos abre la puerta para poder generar una industria que será fundamental para sostener la electromovilidad en el futuro. Sin la recuperación de materiales como cobre, cobalto, Litio, aluminio y níquel, la viabilidad de la electromovilidad en nuestro país y a nivel mundial es imposible. Hacerse cargo de este tipo de residuos y darles nuevos usos a sus valiosos componentes químicos representará una ventaja competitiva en el futuro próximo, además de abrir la puerta para establecer un modelo basado en economía circular que permita evitar la destrucción de ecosistemas únicos a nivel mundial, terminar con los conflictos socioambientales asociados a la producción de los materiales que son la base para esta industria y transformar a la electromovilidad en una solución realmente sustentable y sostenible.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno regional Metropolitano por el financiamiento otorgado al proyecto FIC “Valoración de desechos electrónicos (baterías de Litio) para la competitividad de la industria del reciclaje electrónico de la Región Metropolitana”. BIP: 40002621-0.

REFERENCIAS

Ambrose, H. & Kendall, A. (2019) “Understanding the future of lithium: Part 2, temporally and spatially resolved life-cycle assessment modeling”. *Journal of Industrial Ecology*, 1–10.

Bustos-Gallardo, B., Bridge, G., Prieto, M. (2021). “Harvesting Lithium: water, brine and the industrial dynamics of production in the Salar de Atacama”. *Geoforum* 119, 177–189.

Diekmann, J. & Kwade, A. (2018). “Recycling of Lithium-Ion Batteries: The LithoRec Way”, *Sustainable Production, Life Cycle Engineering and Management*, ISSN 2194-0541.

Foudraz, T.J. (2007). US 20070196725 A1. Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells.

Habib, K. & Wenzel, H. (2014). “Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling”. *J. Clean. Prod.* 84, 348–359.

Habib, K. & Wenzel, H., (2016). “Reviewing resource criticality assessment from a dynamic and technology specific perspective – using the case of direct-drive wind turbines”. *J. Clean. Prod.* 112 (5), 3852–3863.

Habib, K., Hansdóttir, S.T. & Habib, H. (2020). “Critical metals for electromobility: Global demand scenarios for passenger vehicles, 2015–2050”. *Resources, Conservation and Recycling* 154, 104603.

Intergovernmental Panel on Climate Change [IPCC] (2014). *Climate change 2014: mitigation of climate change. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*. Cambridge University Press, New York, pp. 599–670.

Jacoby, M. (2019). “It’s time to get serious about recycling lithium-ion batteries”. Recuperado el 08 de julio de 2022 de <https://cen.acs.org/materials/energy-storage/time-serious-recycling-lithium/97/i28>

Jaskula, B.W. (2014) *Minerals Yearbook - lithium*. Reston, VA: U.S. Geological Survey. Recuperado el 08 de julio de 2022 de <https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/mineral-pubs/lithium/mcs-2014-lithi.pdf>

Jerez, B., Garcés, I. & Torres, R. (2021). “Lithium extractivism and water injustices in the Salar de Atacama, Chile: The colonial shadow of green electromobility”. *Political Geography* 870, 962-6298.

Kavanagh, L., Keohane, J., Garcia Cabellos, G., Lloyd, A. & Cleary, J. (2018). “Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review”. *Resources* 7, 57.

Kraytsberg, A. & Ein-Eli, Y. (2012). “Higher, stronger, better. A review of 5 V cathode materials for advanced lithium-ion batteries”. *Advanced Energy Materials* 2(8), 922–939.

Lain, M.J. (2001). “Recycling of lithium-ion cells and batteries”. *J. Power Sources* 97–98, 736–738.

Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R. & Wu, B. (2010). “Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries using organic citric acid as leachant”. *J. Hazard. Mater* 176, 288–293.

Li, J., Wang, G., Xu, Z. (2016). “An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries”. *Waste Manage* 52, 221–227.

Minera Salar Blanco (2017). *Preliminary Assessment and Economic Evaluation of The Minera Salar Blanco Project Atacama Region, Chile, 2017*. Recuperado el 08 de julio de 2022 de https://lithiumpowerinternational.com/wp-content/uploads/2017/12/209020-00049-F1-GE-TEN-0001_0-v.pdf

Morgan, D., Van der Ven, A. & Ceder, G., (2004) “Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials”. *Electrochem. Solid State Letters* 7, A30-A32.

Rothermel, S., Diekmann, J., Grützke, M., Loellhoeffel, T., Petermann, M., Winter, M., Nowak, S. & Kwade, A., (2018). “Potential Dangers During the Handling of Lithium-Ion Batteries”. *Recycling of Lithium Ion Batteries*, ISBN 978-3-319-70571-2.

Schrijvers, D., Hool, A., Blengini, G.A. & more authors (2019). “A review of methods and data to determine raw material criticality”. *Resources, Conservation and Recycling* 155, 104617.

Sonoc, A., Jeswiet, J. & Soo, V.K. (2015). “Opportunities to improve recycling of automotive lithium-ion batteries”. *Procedia CIRP* 29, 752–757.

Zhang, X., Cao, H., Xie, Y., Ning, P. H., An, H., You, H. & Nawaz, F. (2015). “A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: process optimization and kinetics analysis”. *Separation and Purification Technology* 150, 186–195.