



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



Estudio de la lixiviación hidrotérmica de cátodos de LFP de baterías de ion litio

Ing. Quím. Manuela Laborde Varela

Tesis de Maestría

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Magíster en Química

Programa de Posgrado en Química de Facultad de Química
Universidad de la República
Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas
Junio 2024

**Estudio de la lixiviación hidrotérmica de
cátodos de LFP de baterías de ion litio**

Tribunal:

Prof. Dr. Martín Torres

Prof. Dra. Erika Téliz

Dr. Gustavo Domínguez

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez, director académico y de tesis

Prof. Dr. Néstor Alcides Tancredi Mogliazza, director de tesis

Agradecimientos

A Néstor Tancredi por ser impulsor de esta idea y guía en el transcurso del trabajo.

A Andrés Cuña por su motivación y apoyo durante la investigación.

A Carmina Reyes por su ayuda en las experiencias de laboratorio y su buena disposición.

A Erika Téliz y Fernando Zinola por abrirme las puertas de su laboratorio, permitirme trabajar con ellos y transmitirme su experiencia y conocimiento en el área de electroquímica.

A Ricardo Faccio por colaborar en el análisis DRX y compartir su conocimiento.

A Andrea Calderón, investigadora del CONICET, por ser inspiración y colaborar en la obtención de imágenes SEM de los separadores de baterías de ion litio.

A Leopoldo Suescun por sus horas dedicadas al análisis DRX de numerosas muestras y su paciencia para trabajar.

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por la oportunidad de realizar la investigación con una beca en el marco del Proyecto POS_FCE_2021_1_101079.

Al Instituto Polo Tecnológico de Pando por utilizar sus instalaciones para realizar los ensayos.

Al Área de Fisicoquímica del DETEMA por el uso del equipo de TGA.

Al UMADD del IPTP por los análisis MP-AES.

Estudio de la lixiviación hidrotérmica de cátodos de LFP de baterías de ion litio

Manuela Laborde Varela.

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2024

DIRECTORES: Andrés Cuña, Néstor Tancredi

Instituto Polo Tecnológico de Pando

Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

Resumen

El uso de vehículos eléctricos puede ser una alternativa viable para la reducción de las emisiones de CO₂ y otros gases contaminantes, asociados a la combustión de combustibles fósiles en el sector del transporte. Esto ha impulsado una creciente y sostenida comercialización de vehículos eléctricos, con el consecuente aumento de la producción, uso y descarte de baterías. Las baterías, y en particular las de los vehículos eléctricos, contienen diversos materiales valiosos que su vez pueden tener un efecto negativo para el medio ambiente. Resolver qué hacer con estos materiales una vez finalizada la vida útil de la batería, es un problema que está ganando cada día más importancia, ya que eventualmente deberá resolverse su disposición final.

En esta tesis se evaluó la recuperación de litio presente en el cátodo de una batería de ión-litio comercial del tipo fosfato de hierro litio (LiFePO₄). El método de recuperación estudiado se basa en la lixiviación hidrotérmica del material catódico usando ácido cítrico como agente lixivante. Las experiencias se realizaron en un reactor hidrotérmico marca Parr de 500 mL con agitación de 150 rpm, utilizando una proporción sólido/líquido de 20 g L⁻¹ y atmósfera inerte. Se estudiaron diferentes condiciones de temperatura, concentración de ácido y tiempos

de reacción, buscando la combinación que resulte en un mayor rendimiento en la recuperación de litio. El material de partida y el sólido obtenido luego de la reacción fueron caracterizados mediante análisis estructural, morfológico, químico y térmico (DRX, SEM/EDS, análisis elemental y TGA). Para hallar el porcentaje de recuperación del litio se determinó la concentración de este elemento en el material catódico original y en el lixiviado, mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES). Los resultados revelan que la lixiviación se ve favorecida por el aumento de la concentración de ácido cítrico, pero no así por el aumento de temperaturas más allá de 150 °C o tiempos mayores a 55 min. El máximo rendimiento en la recuperación de litio se alcanza con una temperatura de 100 °C, concentración de ácido de 0,5 mol L⁻¹ y 55 min de reacción.

Palabras clave: Reciclaje de baterías de ión-litio; Cátodo LFP; Lixiviación hidrotérmica, Ácido cítrico; Espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas

Hydrothermal leaching study of LFP cathodes in lithium-ion batteries

Manuela Laborde Varela.

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2024

DIRECTORES: Andrés Cuña, Néstor Tancredi

Instituto Polo Tecnológico de Pando

Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

Abstract

The use of electric vehicles can be a viable alternative to reduce CO₂ emissions and other pollutants associated with the combustion of fossil fuels in the transport sector. This has driven a growing and sustained commercialization of electric vehicles, with a consequent increase in the production, use and disposal of batteries. Batteries, and particularly those of electric vehicles, contain various valuable materials that in turn can have a negative effect on the environment. Resolving what to do with these materials once the battery's useful life is over is a problem that is becoming increasingly important, since their final disposal will eventually have to be resolved.

This thesis evaluates the recovery of lithium present in the cathode of a commercial lithium-ion battery of the lithium iron phosphate (LiFePO₄) type. The recovery method studied is based on the hydrothermal leaching of the cathode material using citric acid as a leaching agent. The experiments were carried out in a 500 mL Parr brand hydrothermal reactor with stirring at 150 rpm, using a solid/liquid ratio of 20 g L⁻¹ and an inert atmosphere. Different temperature conditions, acid concentration and reaction times were studied, seeking the combination that results in a higher lithium recovery yield. The starting material and the solid

obtained after the reaction were characterized by means of structural, morphological, chemical and thermal analysis (DRX, SEM/EDS, elemental analysis and TGA). To find the percentage of lithium recovery, the concentration of this element in the original cathode material and in the leachate was determined using microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). The results reveal that leaching is favored by increasing the concentration of citric acid, but not by increasing temperatures beyond 150 °C or times longer than 55 min. The maximum lithium recovery yield is achieved with a temperature of 100 °C, acid concentration of 0,5 mol L⁻¹ and 55 min of reaction.

Keywords: Lithium-ion battery recycling; LFP cathode; Hydrothermal leaching; Citric acid; Microwave plasma atomic emission spectroscopy

Índice

Agradecimientos	i
Lista de tablas	ix
Lista de figuras.....	x
Lista de abreviaturas	xii
Capítulo 1 Introducción	1
1.1. Contexto nacional e internacional	1
1.2. Recuperación de metales de las baterías de ion litio	4
1.3. Objetivos y alcance del trabajo	9
1.3.1. Objetivo general	9
1.3.2. Objetivos específicos	9
Capítulo 2 Marco Teórico	10
2.1. Baterías de ion litio	10
2.1.1. Componentes de una batería de ion litio	11
2.1.2. Funcionamiento de una batería de ion litio	14
2.1.3. Estructura del cátodo LFP	15
2.1.4. Caracterización de materiales catódicos	17
2.2. Reciclaje de baterías de ion litio	18
2.2.1. Pretratamiento.....	18
2.2.2. Pirometalurgia	21
2.2.3. Hidrometalurgia.....	22
2.2.4. Otros métodos de reciclaje	26
2.2.5. Riesgos e impacto ambiental	28
2.3. Procesos hidrotérmicos	30
2.3.1. Lixiviación hidrotérmica	31
2.3.2. Condiciones de lixiviación hidrotérmica	32

2.4. Estudio del mecanismo de reacción	34
Capítulo 3 Materiales y métodos	38
3.1. Materiales	38
3.2. Pretratamiento	39
3.3. Caracterización.....	40
3.4. Diseño experimental.....	43
3.5. Reacción de lixiviación	46
3.5.3. Rendimiento de reacción	48
Capítulo 4 Resultados y discusión	50
4.1. Caracterización fisicoquímica del material de partida	50
4.2. Resultados de la lixiviación hidrotérmica	53
Capítulo 5 Consideraciones finales.....	70
5.1. Conclusiones	70
5.2. Perspectivas a futuro	71
Referencias bibliográficas.....	73

Lista de tablas

Tabla 1: Diferentes materiales catódicos y sus principales características y aplicaciones ⁴³ ...	13
Tabla 2: Concentración elemental y de materiales en una celda LFP ⁴⁹ .	17
Tabla 3: Resumen de estudios de lixiviación de cátodos LFP con ácidos orgánicos.....	26
Tabla 4: Lista de ensayos extraída de Software R al aplicar DBB de tres factores en tres niveles con tres repeticiones del punto central.....	45
Tabla 5: Densidades a 25 °C de soluciones obtenidas luego de la reacción de lixiviación determinadas mediante picnometría.	58
Tabla 6: Composición porcentual del material de partida y los productos sólidos de reacción, obtenida del análisis elemental y TGA (en peso, b.s.). ¹ Por diferencia.	59
Tabla 7: Resultados análisis MP-AES lixiviación de litio.....	61
Tabla 8: Resultados MP-AES del material catódico (por triplicado) y de LiFePO ₄ puro (por duplicado junto al contenido teórico).	61
Tabla 9: Resultados análisis MP-AES lixiviación de hierro.....	64
Tabla 10: Resultados análisis MP-AES lixiviación de fósforo.....	65
Tabla 11: Rendimiento de lixiviación de litio con valor de referencia teórico.	66
Tabla 12: Análisis de varianza ANOVA por software R.	67

Lista de figuras

Figura 1: Demanda de metales (Li, Co y Ni) por sector y abastecimiento general entre 2016 y 2022 ⁶	3
Figura 2: Evolución del precio de los principales metales y de las baterías desde 2015 a 2023 ⁶	4
Figura 3: Capacidad de baterías de vehículos disponibles para reuso o reciclaje entre 2019 y 2030 ¹¹	6
Figura 4: Posible ciclo de vida de una batería de vehículo eléctrico desde su manufactura hasta el final de su vida útil incluyendo el reciclaje ¹⁶	7
Figura 5: Componentes de una celda de ion litio y su funcionamiento en la carga y descarga. ⁹	11
Figura 6: Mecanismo de carga y descarga de una celda de ion litio ⁴²	14
Figura 7: Principales geometrías usadas en las baterías de ion litio. ⁴⁵	15
Figura 8: Estructura cristalina del LiFePO ₄ ⁴⁶	16
Figura 9: Comparación de diferentes métodos de reciclaje de baterías de ion litio. ¹⁹	18
Figura 10: Descripción general del procesamiento hidrometalúrgico tradicional. ⁵⁴	24
Figura 11: Diagrama E-pH para el sistema Li-Fe-P-H ₂ O a 90 °C y la ruta de lixiviación hidrotérmica de los materiales del cátodo LFP (línea roja). ⁷⁷	35
Figura 12: Diagrama E-pH para el sistema Li-Fe-P-H ₂ O a 298,15 K y las rutas de recuperación hidrometalúrgica (I-III) de LFP gastado. ⁷⁶	36
Figura 13: Modelo de celda LFP prismática. ⁸⁰	38
Figura 14: Apertura de celda con amoladora.	39
Figura 15: Interior de la celda LFP dañada.	40
Figura 16: Material catódico molido.....	40
Figura 17: Descripción de elementos del Reactor Parr 4575B.	47
Figura 18: Diagrama del proceso de lixiviación de metales a partir de baterías LFP gastadas.	48
Figura 19: Patrón de difracción de rayos X en polvo del material catódico observado (cruces azules) y calculada (línea verde) mediante refinamiento Rietveld. Los patrones de referencia fueron obtenidos de la base de datos PDF2 (2004) y PDF4+ (2023)	50
Figura 20: Distribución del tamaño de partícula del material catódico molido.....	52

Figura 21: Imágenes SEM del material catódico previo a la reacción de lixiviación a) Aumento x8000, escala 2 micrómetros b) Aumento x3700, escala 5 micrómetros.....	53
Figura 22: Separación del líquido y sólido luego de la reacción.	53
Figura 23: Patrón de DRX de los productos obtenidos después de la lixiviación.	54
Figura 24: Imágenes SEM de sólido resultante de la reacción de lixiviación en las diferentes condiciones, con aumento x3700 y escala 5 micrómetros.....	57
Figura 25: Gráfica Masa remanente (%) vs. temperatura obtenida como resultado del análisis termogravimétrico para el material catódico y los sólidos remanentes de la lixiviación.	60
Figura 26: Gráfico boxplot del efecto del tiempo en el rendimiento de lixiviación de litio teórico.	68
Figura 27: Gráfico boxplot del efecto de la concentración en el rendimiento de lixiviación de litio teórico.....	68
Figura 28: Gráfico boxplot del efecto de la temperatura en el rendimiento de lixiviación de litio teórico.	69

Lista de abreviaturas

Al	Aluminio
BIL	Batería de ion litio
CO ₂	Dióxido de carbono
CDN	Contribución Determinada a nivel Nacional
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
GEI	Gases de efecto invernadero
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
LiFePO ₄	Fosfato de hierro litio
LFP	Fosfato de hierro litio
LCO	Óxido de litio y cobalto
MP-AES	Espectrometría de emisión atómica por plasma de microondas
NMC	Óxido de níquel, manganeso, litio y cobalto
NCA	Óxido de níquel, aluminio, litio y cobalto
PNCC	Política Nacional de Cambio Climático
SEI	Interfase de electrolito sólida
SEM	Microscopía de barrido electrónica
SOC	Estado de carga
TGA	Análisis termogravimétrico
VE	Vehículo eléctrico

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto nacional e internacional

En estos últimos años se ha visto un creciente esfuerzo de los diferentes gobiernos a nivel mundial para combatir las consecuencias del cambio climático. Los primeros compromisos asumidos por Uruguay en este sentido fueron en forma de acuerdos internacionales. Desde 1994, se realiza anualmente la Convención de las Partes (COP), de cuyas reuniones podemos destacar el Acuerdo de París, aprobado en 2015 durante la COP21. El seguimiento de su agenda implica, entre otras acciones, la realización de informes voluntarios por parte de los países involucrados, los cuales en Uruguay han sido realizados desde 2018. Si se analizan las emisiones de CO₂ en Uruguay, el sector transporte es el responsable por más de la mitad del total, por lo que para lograr disminuirlas, es de gran relevancia enfocar las medidas en dicho sector ¹. En la Política Nacional de Cambio Climático (PNCC) se redactan las líneas de acción de Uruguay para tender a una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Entre estas se destacan mejorar la calidad y eficiencia de los sistemas de transporte público y movilidad urbana, aumentar la participación de vehículos eléctricos (VE) e híbridos, así como también incentivar diseño de infraestructuras y desarrollar instrumentos normativos y financieros que promuevan sistemas de transporte de bajas emisiones de carbono ².

En la primera Contribución Determinada a Nivel Nacional (CDN) creada por Uruguay se detallan medidas específicas que aportan al alcance del objetivo de reducir emisiones, y algunas de estas refieren a la movilidad eléctrica. Las medidas implican aumentar la flota de vehículos eléctricos, mejorar la infraestructura de movilidad eléctrica, y mejorar en la eficiencia de los vehículos ya existentes. Las medidas destinadas a aumentar la cantidad de vehículos eléctricos en el parque automotor se fijaron tanto para vehículos privados como de transporte público. Se impulsaron cambios normativos y reglamentarios, y se otorgaron beneficios económicos e impositivos para promover la compra de estos vehículos. Por ejemplo, en el año 2017 se aprobó el Proyecto Movés, que promovió la movilidad sostenible a través de cambios en la normativa y reglamentaciones, el acceso a nuevas tecnologías e incentivó un cambio cultural hacia una movilidad eléctrica que haga uso de las energías renovables que se

producen en el país. Como consecuencia de las medidas implementadas, al año 2021 Uruguay contaba con 32 ómnibus eléctricos en circulación, alcanzando y superando ampliamente la meta propuesta. En cuanto a los taxis eléctricos, al año 2020 se reportaron 76 unidades y 167 vehículos utilitarios eléctricos ³. En la segunda CDN se plantea una profundización en la incorporación de vehículos eléctricos y la infraestructura de carga. En el caso del transporte colectivo, se propone continuar implementando subsidios de forma de dar mayor impulso a la movilidad cero emisiones. También se presentó la Guía de Movilidad Urbana Eléctrica, enmarcada dentro del proyecto NUMP, que busca apoyar la elaboración de una Política Nacional de Movilidad Urbana Sostenible (P-MUS). En este contexto se realizó el lanzamiento del compromiso ambiental de la Compañía Uruguaya de Transportes Colectivos S.A., que, entre otros, plantea como objetivo, ampliar paulatinamente su flota, para llegar al 25% de ómnibus eléctricos en 2025 y al 100% en 2040 ⁴. Estas son solo algunas de las medidas que Uruguay como país, y con apoyo de diferentes organismos internacionales, ha tomado y sigue promoviendo con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂. Las políticas implementadas hasta el momento han tenido un gran efecto; el parque vehicular híbrido y eléctrico, que no alcanzaba las 1000 unidades en 2017, superó las 10.500 unidades en 2022, incluyendo en esta cuantificación todo tipo de vehículos ⁵.

En el mundo, las ventas de vehículos eléctricos aumentaron de alrededor de 1 millón en 2017 a más de 10 millones en 2022. La participación de los automóviles eléctricos en las ventas totales de automóviles aumentó del 9% en 2021 al 14% en 2022, más de 10 veces su participación en 2017 ⁶.

El resultado de la tendencia de impulsar la movilidad eléctrica, además de verse reflejado en el aumento de la comercialización de vehículos eléctricos, se puede evidenciar en la creciente investigación de las tecnologías para mejorar su autonomía y disminuir sus costos, sobre todo en lo que respecta al rendimiento de las baterías. Los nuevos desarrollos han permitido reducir considerablemente el precio de las baterías, que en la configuración de los vehículos eléctricos explican más del 50% del costo de producción ⁷. En este sentido, las baterías de ion litio (BIL) han ganado atención debido a las numerosas ventajas que presentan, como ser su alta densidad energética, seguridad, ciclo de vida y el rango de temperatura de funcionamiento. El cátodo ha concentrado la mayor parte de las investigaciones y los esfuerzos de desarrollo relacionados con la batería, por su papel determinante en su rendimiento y costo.

Como se mencionó anteriormente, los esfuerzos mundiales por reducir las emisiones del sector transporte han causado un aumento exponencial en la comercialización de vehículos eléctricos, lo que a su vez impulsa la demanda de baterías, que requieren de minerales críticos para su manufactura. A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestra como en 2022, alrededor del 60% de la demanda de litio, 30% del cobalto y 10% del níquel se destinó a baterías para vehículos eléctricos, y sólo cinco años antes, estas participaciones rondaban en 15%, 10% y 2%, respectivamente.

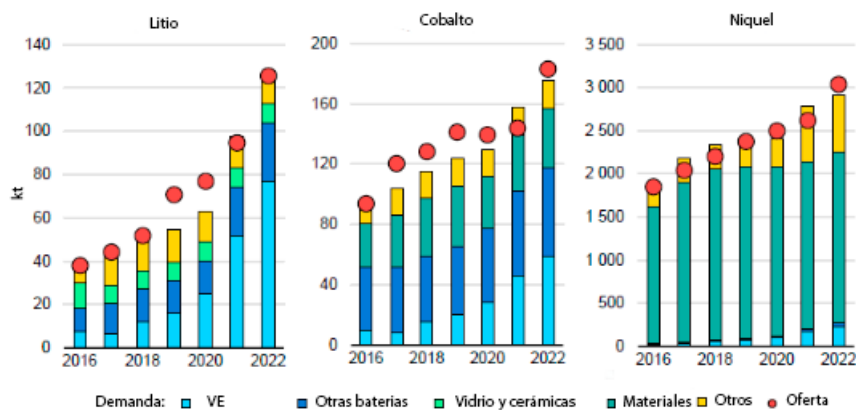


Figura 1: Demanda de metales (Li, Co y Ni) por sector y abastecimiento general entre 2016 y 2022 ⁶.

Como se ha visto en el caso del litio, para respaldar la demanda de vehículos eléctricos, así como de otras tecnologías de energía limpia, la extracción y el procesamiento de estos minerales críticos han aumentado rápidamente. Reducir la necesidad de materiales críticos también será importante para la sostenibilidad, la resiliencia y la seguridad de la cadena de suministro, para lo cual el desarrollo del reciclaje de baterías puede ser de gran ayuda. Están surgiendo nuevas alternativas a los iones de litio convencionales. Se busca cuidar la proporción de productos químicos en las químicas del cátodo, minimizando o hasta suprimiendo el requerimiento de minerales críticos como el cobalto, dando más lugar a estructuras como la del LiFePO_4 (LFP). Sin embargo, las baterías LFP también contienen fósforo, que se utiliza en la producción de alimentos. Si todas las baterías actuales fueran LFP, representarían casi el 1% del uso actual de fósforo agrícola en masa, lo que sugiere que pueden surgir demandas conflictivas de fósforo en el futuro a medida que aumente la demanda de baterías ⁶.

En cuanto al mercado del litio en particular, la demanda de este metal para su uso en baterías aumentó de un 35% en 2015 a 57% en 2019 ⁸. Analizar el comportamiento del mercado del litio es relevante debido a que los compuestos de litio representan aproximadamente un 5%

del costo total de la BIL⁹. En la Figura 2 se reporta la evolución de los precios de los principales metales asociados a las baterías desde 2015 a 2023.

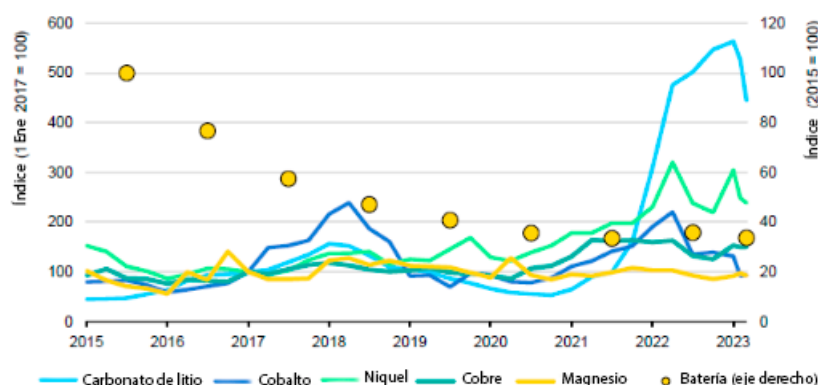


Figura 2: Evolución del precio de los principales metales y de las baterías desde 2015 a 2023⁶.

La tasa de crecimiento de compuestos de litio proyectada hacia 2030 se estima en alrededor del 26% anual, lo que multiplicaría por más de 10 los valores actuales de demanda. La mayor producción de vehículos eléctricos incorpora una fuente de demanda de compuestos de litio que consume grandes cantidades de producto por unidad producida; una batería para un vehículo eléctrico puede requerir entre 8 a 100 kg de carbonato de litio, dependiendo de su capacidad⁹.

1.2. Recuperación de metales de las baterías de ion litio

Dado el impacto económico, social y ambiental que genera la extracción de los minerales que componen las baterías, así como la desestabilización de los mercados y su posible desabastecimiento, es crucial indagar en tecnologías que permitan recuperar estos materiales. Además, una mala gestión de los residuos de las baterías afectaría negativamente el terreno y el ecosistema circundante, debido al potencial contaminante de los componentes de las baterías.

En particular, los elementos metálicos de los cátodos de baterías de tipo LFP son únicamente Li y Fe. En comparación con las baterías NMC, las baterías LFP presentan relativamente menos riesgos ambientales porque contienen menos elementos metálicos, siendo el electrolito la principal fuente de contaminación. Este generalmente está compuesto por sales de litio y flúor, como el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) o el tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), disueltas en solventes orgánicos como el etilcarbonato y el dietilcarbonato. Desde el punto de vista químico, las sales LiPF_6 y LiBF_4 son inestables y se descomponen fácilmente en agua generando PF_5 y HF (ambos gases altamente tóxicos). Por lo tanto, la disposición de baterías

LFP en el medio ambiente puede provocar fugas de electrolitos y contaminación del suelo y las aguas subterráneas circundantes. Los disolventes orgánicos y sus productos de descomposición también pueden causar una grave contaminación de la atmósfera, el agua, el suelo y los ecosistemas vecinos. El cobre y otros metales potencialmente tóxicos pueden acumularse en el medio ambiente y eventualmente causar daño a los organismos mediante bioacumulación y/o biomagnificación. Además, el fósforo presente en estas baterías LFP puede terminar en las masas de agua provocando la eutrofización.

Para lograr un uso eficiente de los recursos abocados a la manufactura de baterías, y de acuerdo con los lineamientos de la economía circular y la jerarquía de gestión de residuos, se debe buscar en primer lugar un segundo uso o reutilización de las baterías. Para la reutilización de las baterías de ion litio existen diferentes estrategias de circularidad que abarcan desde la recuperación, reuso, renovación, remanufactura y reutilización. Algunos autores diferencian el reuso, en el cual las baterías son recuperadas de forma total o parcial para el propósito original para el que se diseñó la batería, y la reutilización, donde la batería es recuperada para aplicaciones diferentes a la intención original ¹⁰. La reutilización es una estrategia necesaria si consideramos que las baterías extraídas de los vehículos eléctricos después de su primera vida útil aún conservan una capacidad significativa, generalmente entre el 75% y el 80% de su capacidad original, permitiendo su posterior aplicación como uso estacionario. El beneficio intuitivo de la reutilización es que extiende la vida útil de la batería, maximizando el valor económico y reduciendo el impacto del ciclo de vida por kWh. La cantidad de baterías de VE retiradas de sus aplicaciones se incrementará a medida que pasen los años y las unidades vendidas en el presente entren en desuso; en la Figura 3 se presenta el contraste entre la cantidad de baterías disponibles para reuso o reciclaje (franja azul) y la demanda de nuevas baterías automotoras (punto negro). Para 2030, la primera supera ampliamente a la segunda, tanto para el escenario de políticas declaradas como el de desarrollo sostenible, reafirmando la necesidad de una solución para el final de la vida útil de estos dispositivos.

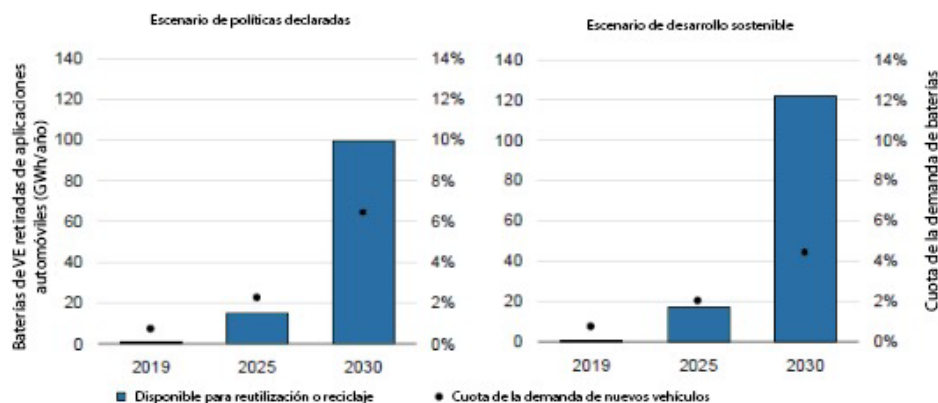


Figura 3: Capacidad de baterías de vehículos disponibles para reuso o reciclaje entre 2019 y 2030 ¹¹.

Algunas aplicaciones de segunda vida incluyen el almacenamiento de energía en residencias o en establecimientos comerciales e industriales para proporcionar energía de respaldo, generalmente para reducir costos de electricidad. También una aplicación muy común, especialmente útil para Uruguay, es el almacenamiento de energía renovable, dado el carácter intermitente de su generación. Por otra parte, existen aplicaciones para centros de datos o servidores, los cuales necesitan energía constante y estable, la cual es una estrategia que representa un gran mercado potencial. Las BIL de segunda vida con capacidad de 50 a 300 kWh son usadas para estaciones de carga de VE, porque facilitan la corriente continua, y sirven para disminuir el pico de las demandas de red, junto con esto es un factor de reducción de costos de energía tanto para el usuario como para el operador. Por último, las BIL de segunda vida también tienen aplicación en VE de baja potencia como por ejemplos carros de golf, VE industriales y comerciales como por ejemplo montacargas ¹². Sin embargo, algunas críticas señalan que las baterías de los vehículos eléctricos, por diseño, no están optimizadas para aplicaciones de almacenamiento estacionario. Además, reutilizar la batería retrasa su entrada en el ciclo de reciclaje, lo que impide la recuperación de materiales críticos e inhibe el desarrollo de una industria de reciclaje que requiere mayores volúmenes de desechos de baterías para operar de manera rentable a escala. Por lo tanto, no hay acuerdo sobre si la jerarquía de residuos es apropiada en el caso de las baterías de vehículos eléctricos. Sin dudas debe mejorarse el diseño original desde el que se produce la batería para que sea más adecuada para un proceso de reutilización, ayudando al ahorro de tiempo y costos posteriores. Dependiendo del estado de salud de la batería y las características de la aplicación segunda vida de la BIL, se puede extender su ciclo de vida entre 5 y 15 años ¹¹.

Una vez que se termine la vida útil de la BIL, más allá de si la reutilización se considera una opción viable o no, se debe evaluar su destino final. Se han realizado numerosas

investigaciones con el fin de lograr reciclar los metales valiosos de una manera eficiente y sustentable ^{13,14}. El reciclado va progresivamente adquiriendo relevancia; debido a que permite que los recursos viajen en un movimiento circular reduciendo la necesidad de extraer materias primas vírgenes y, además, que los países productores de baterías reduzcan su dependencia respecto a los proveedores de litio. Al mismo tiempo, el reciclaje evita la disposición final inadecuada de las baterías. Las técnicas para lograr niveles de recuperación eficiente se encuentran aún en fase de desarrollo, especialmente en China, Estados Unidos y Europa, donde la preocupación por el aprovisionamiento ha ido en aumento a través de los años ¹⁵.

La Figura 4 muestra las diferentes etapas del ciclo de vida de las baterías eléctricas.

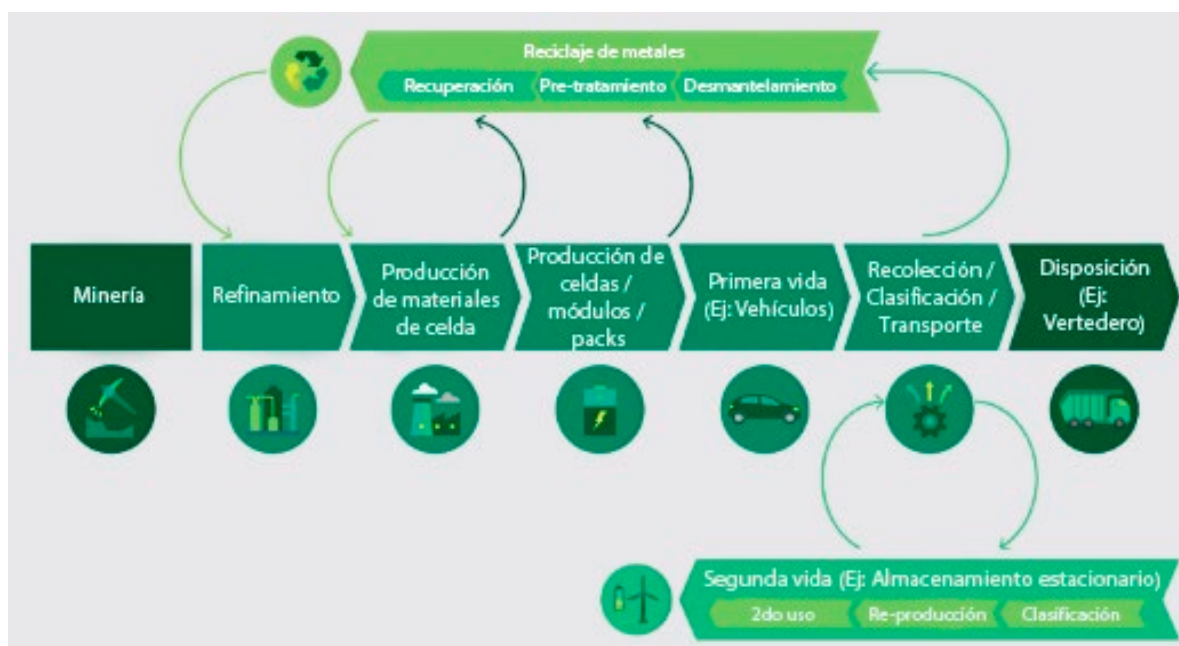


Figura 4: Posible ciclo de vida de una batería de vehículo eléctrico desde su manufactura hasta el final de su vida útil incluyendo el reciclaje ¹⁶

Dado que en los próximos años se retirará una enorme cantidad de baterías LFP, existe una gran necesidad de avances técnicos para guiar su reciclaje de manera rentable. Es urgente aclarar las oportunidades y las principales dificultades en la utilización de recursos de las baterías LFP, en las cuales el Li es el elemento más valioso. Beneficiándose de la estructura del cristal LiFePO_4 , el Li puede extraerse selectivamente y convertirse en compuestos de alto valor para su recuperación. Actualmente las principales técnicas de reciclaje son la metalurgia extractiva mediante hidrometalurgia ^{17,18} y la pirometalurgia ^{19,20}, que ya se realizan comercialmente. Otros métodos, como el reciclaje directo, donde los electrodos son tratados para recuperar su composición original y se reincorporan a una nueva celda ^{21,22} y el biohidrometalúrgico comenzaron a investigarse recientemente ^{10,23,24}. El reciclaje a gran escala

normalmente utiliza una combinación de pirometalurgia, técnicas de separación física e hidrometalurgia y algunos recicladores solo producen una masa negra de material activo que se vende a un tercero para su posterior recuperación ^{13,14}. La desventaja de la pirometalurgia e hidrometalurgia es que son procesos con alto impacto ambiental. El primero principalmente por su gran consumo energético y por la emisión de gases contaminantes como fluoruro de fosforilo y fluoruro de hidrógeno, y el segundo por el uso de ácidos fuertes como el ácido nítrico y el ácido sulfúrico que no son reutilizados y deben ser descartados, consumiendo gran cantidad de insumos para su neutralización ²⁵.

Una forma de evitar el uso de ácidos fuertes y corrosivos es la lixiviación con ácidos orgánicos. Se han estudiado múltiples ácidos, muchas veces en combinación con otros reactivos, y se han encontrado buenas eficiencias de recuperación de metales para varios tipos de cátodos ²⁶⁻³⁴. La razón principal para utilizar ácidos orgánicos para el reciclaje de baterías de iones de litio es su alto potencial para transferir metales valiosos a soluciones. En combinación con la formación de complejos es posible una recuperación específica de los elementos procesados en el material activo. Otro aspecto es la reactividad a bajas temperaturas y cortos periodos de lixiviación. Sin embargo, debido a la menor fuerza ácida, en casos seleccionados es necesaria la adición de agentes reductores y la extensión del período de lixiviación para alcanzar tasas de recuperación eficientes. En el caso de los ácidos orgánicos, existen posibilidades prometedoras para recuperar el ácido y limitar así el consumo de recursos. Al evitar los productos químicos inorgánicos a altas temperaturas, se pueden evitar además las emisiones de gases sulfúricos, clorhídricos y nitrosos ³⁵. La amplia variedad de ácidos orgánicos disponibles hace que haya numerosas posibilidades de utilizar estos ácidos como reactivos. Los estudios se han centrado en investigar el ácido cítrico²⁹, oxálico y fórmico³⁶, que tienen un gran potencial de ser aplicados a una escala industrial. El uso de H₂O₂ como agente reductor también ha recibido mucha atención ³⁷, principalmente por la reducción del Co(III) a Co(II) para evitar la formación del compuesto insoluble Co₃O₄ y obtener mejores rendimientos en el reciclaje de baterías LCO o NMC.

Como forma de disminuir el consumo de reactivos y los largos tiempos de reacción, combinar el método de lixiviación con las condiciones hidrotérmicas podría resultar en un proceso eficiente y amigable con el medio ambiente. Las propiedades que adquiere el agua en el estado subcrítico favorecerían los procesos de lixiviación ^{17,26,38}. Esta combinación de

métodos no ha sido lo suficientemente estudiada y más investigación es requerida, siendo una posible solución a la búsqueda de medios sustentables de reciclaje de metales de BIL.

1.3. Objetivos y alcance del trabajo

1.3.1. Objetivo general

El objetivo general del trabajo fue estudiar la influencia de distintos parámetros en la recuperación de metales por métodos hidrotérmicos a partir de baterías de ion litio gastadas. También se plantea como objetivo el estudio teórico y adquisición de experiencia práctica en este tipo de estudio siendo la primera vez que se busca recuperar metales de baterías ion litio en Uruguay.

1.3.2. Objetivos específicos

Se busca estudiar la influencia de la temperatura, tiempo y concentración de ácido sobre el rendimiento de recuperación de litio de baterías LFP mediante una reacción de lixiviación hidrotérmica a bajas temperaturas, usando una solución de ácido cítrico.

Las experiencias se realizaron en un reactor Parr de 500 mL, en atmósfera inerte y utilizando una proporción sólido/líquido de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. El material de partida y el sólido obtenido luego de la reacción fueron caracterizados mediante análisis estructural, morfológico y químico (DRX, SEM/EDS, análisis elemental y TGA). Con el fin de determinar el porcentaje de recuperación del litio, se determinó la concentración de este elemento en el material catódico y en el lixiviado mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES).

Lo que resta del documento se estructura de la siguiente forma. El Capítulo 2 define los principales conceptos relacionados con la investigación. En el Capítulo 3 se describen los materiales utilizados y su tratamiento, así como las metodologías aplicadas para su caracterización y los análisis experimentales. El Capítulo 4 es un análisis de los resultados obtenidos, tanto de las caracterizaciones como de la lixiviación hidrotérmica. Finalmente, en el Capítulo 5 se enmarcan las principales conclusiones, evaluando los aprendizajes y las perspectivas a futuro.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de la lixiviación hidrotérmica, el reciclaje de baterías de ion litio, la lixiviación con ácidos orgánicos, entre otros conceptos relevantes para el entendimiento de la investigación. Se pretende dar un contexto histórico y explicativo para que el lector se familiarice con los temas abordados, y explicarlos en vinculación con el estudio llevado a cabo.

2.1. Baterías de ion litio

El origen de las baterías de litio se remonta al año 1912, aunque no fue hasta 1970 que se comercializaron las primeras baterías de ion litio (BIL) no recargables. En 1980 se descubrió que las baterías de litio metálico generaban una alta densidad de energía y esto llegaba a producir dendritas, generando problemas de seguridad. En 1991 Sony comercializó la primera BIL, contando con un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de cobalto-litio (LiCoO_2)³⁹. Las baterías tienen dos funciones principales: funcionan como fuentes portátiles de energía eléctrica y almacenan la energía suministrada por una fuente externa.

Una batería puede estar compuesta por dos o más celdas conectadas en serie o en paralelo. Una celda es la unidad básica de una batería capaz de convertir energía química en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas⁴⁰. Las celdas constan de cuatro partes fundamentales que son el ánodo, el cátodo, el separador y el electrolito. La selección del material a utilizar en el ánodo y cátodo de la batería juega un papel relevante en su rendimiento. Las baterías han sido clasificadas en primarias o secundarias. Las baterías primarias, también conocidas como no recargables, son aquellas donde la reacción electroquímica no puede revertirse, es decir solo pueden ser descargadas una sola vez. Las baterías secundarias o recargables, como su nombre lo indica, permiten cargar y descargar la batería un número considerable de veces⁴¹. La selección del tipo de batería depende de los requerimientos de la aplicación donde son utilizadas.

Las baterías de ion litio son recargables y funcionan mediante el mecanismo de intercalación. Este mecanismo, también llamado inserción reversible, ocurre tanto en el electrodo positivo como negativo, siendo los iones de litio quienes se transportan, actuando

como portadores de carga. El ion litio se elige por sus características favorables para la aplicación en baterías, como ser su alta capacidad teórica (3860 mAh/g), su bajo potencial de reducción (-3,04 V vs SHE) y baja densidad (0,535 g/cm³)⁴².

2.1.1. Componentes de una batería de ion litio

La Figura 5 ilustra los principales componentes de una BIL: los electrodos (cátodo y ánodo), el electrolito y el separador. Durante el proceso de carga, los iones de litio se mueven desde el electrodo positivo (cátodo) hacia el electrodo negativo (ánodo). El proceso de descarga se produce cuando los iones fluyen de regreso hacia el cátodo (proceso espontáneo). El desplazamiento de los iones de litio se da a través del electrolito, que proporciona las vías conductoras para el movimiento de los iones. El separador es una fina membrana porosa que permite la transferencia de iones de litio al tiempo que evita el contacto físico de los electrodos evitando cortocircuitos⁹.

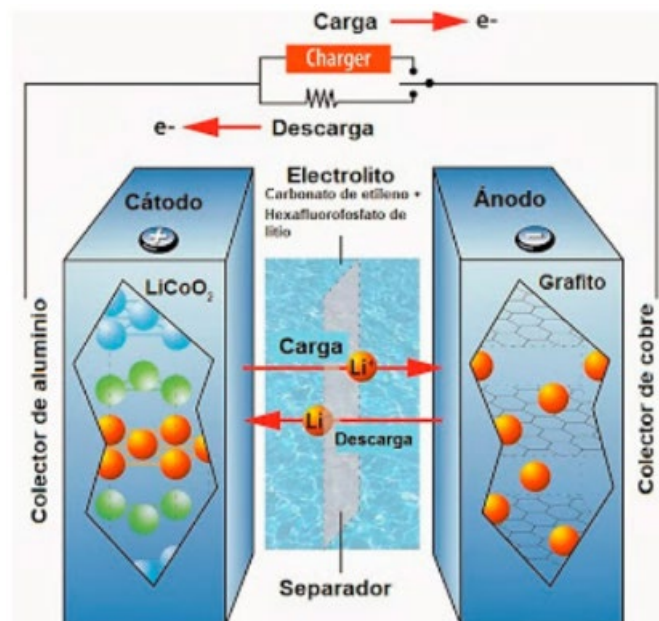


Figura 5: Componentes de una celda de ion litio y su funcionamiento en la carga y descarga.⁹

La integración de los componentes incluidos en la Figura 5 forman una celda de la batería. La agrupación de varias celdas conforma un módulo, que incorpora una carcasa, los sistemas de refrigeración y los conectores. Para el caso de vehículos eléctricos, los módulos se agrupan en un paquete para formar la batería, que incluye una carcasa exterior, un sistema de gestión y control, sensores y sistema de refrigeración⁹.

De los diferentes componentes de la celda, los electrodos son los que han centralizado el foco de las investigaciones, principalmente en el desarrollo de nuevos materiales y el estudio de su comportamiento y degradación. El electrodo negativo (ánodo) es donde los iones de litio se almacenan durante el proceso de carga, cuando la celda funciona como una celda electrolítica. El ánodo puede ser óxido de litio y titanio, litio metálico o de carbono (grafito), siendo este último favorable dada su estabilidad.

Por otro lado, el material activo del cátodo debe contener iones litio en su composición para funcionar como fuente de litio en las reacciones de celda. Diferentes estructuras químicas de cátodo se han investigado ampliamente; algunas de ellas son óxido de cobalto litio (LiCoO_2), litio óxido de manganeso (LiMn_2O_4), óxido de níquel manganeso y cobalto (LiNiMnCoO_2) y litio ferrofosfato (LiFePO_4). Cada combinación de elementos produce un material con diferentes comportamientos por lo que su selección depende de la aplicación en la que se desee utilizar y la disponibilidad. En la Tabla 1 se detallan algunas características a tener en cuenta para los cátodos más comercializados en la actualidad. Cada electrodo cuenta con una lámina de un metal que funciona como colector de corriente. En el caso de las BIL, esta suele ser de cobre para el ánodo y aluminio para el cátodo. En el electrodo positivo, sobre la lámina de aluminio, se deposita la mezcla catódica formada de material activo (óxido metálico) mezclado con un material conductor, un aglomerante y un solvente, como por ejemplo N-metil-pirrolidona (NMP).

Tabla 1: Diferentes materiales catódicos y sus principales características y aplicaciones⁴³.

Tipo de cátodo	Características	Voltaje vs. Li ⁺ /Li	Capacidad específica (mAh/g)	Capacidad volumétrica (mAh/cm ³)
Óxido de cobalto y litio (LCO)	<ul style="list-style-type: none"> - Alta energía específica y rendimiento. - Baja resistencia y estabilidad ante altas temperaturas. - Alto costo e impactos ambientales negativos. 	3,8	145	550
Óxido de manganeso y litio (LMO)	<ul style="list-style-type: none"> - Alto rendimiento y resistencia al calor. - Deficiente ciclos de carga/descarga. 	4,1	120	596
Óxido de níquel manganeso cobalto y litio (NMC)	<ul style="list-style-type: none"> - Alta capacidad energética. - Procesos continuos de carga/descarga. - Bajo costo gracias al reducido contenido de cobalto. - Más inseguras. 	3,7	170	600
Fosfato de hierro litio (LFP)	<ul style="list-style-type: none"> - Estabilidad térmica y baja probabilidad de sobrecarga. - Menor densidad energética. 	3,4	170	589

Los electrolitos líquidos son el medio físico estándar para la conducción de iones en la mayoría de las BIL. Los electrolitos convencionales están compuestos de solventes líquidos de carbonato, ya sea en forma singular o una mezcla de ellos, con sal de litio y aditivos orgánicos disueltos en esos solventes. En general, el electrolito se mezcla con aproximadamente un 12% en peso de sal de litio, un 83% en peso de disolvente y un 5% en peso de aditivos. El disolvente mantiene la estabilidad química de las celdas y debe permanecer en estado líquido durante el funcionamiento de la batería, por lo que debe tener un amplio rango de temperatura entre el punto de fusión y ebullición. No se utilizan soluciones acuosas debido a que debe ser estable en amplios rangos de potencial ⁴².

Entre los electrodos se encuentra un separador, el cual está embebido en la solución electrolítica. Los separadores generalmente son membranas de poliolefinas, aunque más recientemente se ha experimentado con materiales celulósicos ⁴⁰.

2.1.2. Funcionamiento de una batería de ion litio

Existen dos procesos claves en el funcionamiento de una batería de ion litio: la carga y la descarga (Figura 6). Previo al proceso de carga, el litio está insertado dentro de la estructura cristalina del cátodo de forma estable, por lo que hay que forzar su flujo hacia el ánodo a través del electrolito mediante una carga externa. Los electrones circulan por un circuito externo y se acumulan en el ánodo, generando una separación de cargas y desencadenando la migración de los iones de litio (Li^+) hacia el mismo. Estos iones de litio son intercalados en el material que compone al ánodo, y cuando este proceso culmina la batería se encuentra totalmente cargada. En el caso de los ánodos de grafito, este tiene una estructura en capas facilitando la inserción de los iones, que se intercalan entre las capas. Una vez que todos los iones fluyeron del cátodo al ánodo, se encuentra cargada la batería y esta puede conectarse a una resistencia y comenzar el proceso inverso. En la descarga los iones de litio migran a través del electrolito hacia el cátodo buscando la estabilidad, funcionando como una celda galvánica de forma espontánea. Esta migración induce el movimiento de los electrones desde el ánodo hacia el cátodo mediante un circuito externo, produciendo corriente eléctrica. Cuando la batería se encuentra cargada, la diferencia de potencial es máxima ⁴⁴.

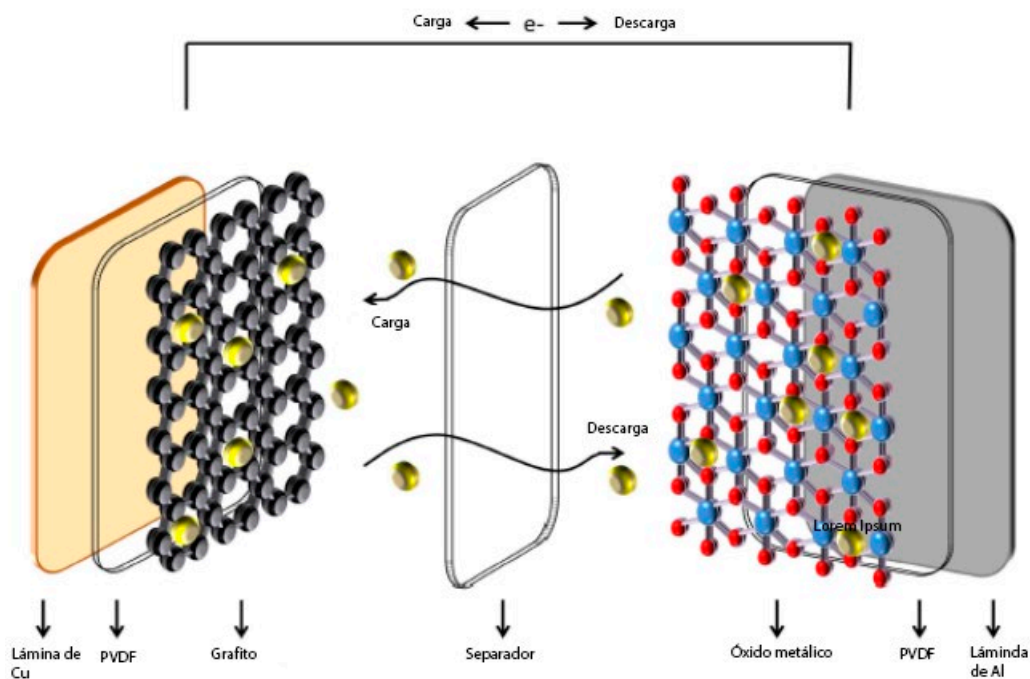


Figura 6: Mecanismo de carga y descarga de una celda de ion litio ⁴².

Las BIL son caracterizadas por altos potenciales de celda (entre 3 y 4 voltios), alta energía específica, eficiencia energética y larga vida útil, debido entre otras cosas a reacciones

de celda simples, sin reacciones secundarias ni grandes cambios en la morfología de los materiales activos durante la carga y la descarga ⁴⁰. Las BIL han sido empleadas con frecuencia en vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos portátiles debido al bajo peso y gran capacidad energética por unidad de volumen, en comparación con otros tipos de baterías ⁴⁵. Para aumentar aún más la eficiencia volumétrica, se han creado distintas geometrías de celda para aumentar el área superficial de los electrodos (Figura 7). Las principales geometrías estudiadas son la celda cilíndrica, prismática o bolsa.



Figura 7: Principales geometrías usadas en las baterías de ion litio.⁴⁵

2.1.3. Estructura del cátodo LFP

En este trabajo centraremos el estudio en la estructura LiFePO_4 (LFP), que es una de las químicas de cátodo que puede presentar una BIL. El LFP se destaca por ser un material seguro por su buena estabilidad térmica, no nocivo y barato de producir, debido a la ausencia de cobalto en su estructura. El LFP presenta valores de capacidad teórica ($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) y potencial de celda aceptables ($3,45 \text{ V}$ frente a Li^+/Li), pero su baja densidad ($3,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) provoca una densidad energética baja. La desventaja de este material es la baja conductividad electrónica ($10^{-9} - 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), por lo que al crear la mezcla de cátodo se aplica una capa de carbono en polvo para aumentarla. También el bajo coeficiente de difusión del ion litio ($10^{-14} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ha limitado la expansión de su uso en cátodos; esta baja difusión hace que muchas veces no logre alcanzarse el valor de capacidad teórica en los cátodos comerciales de LFP de tamaño nanométrico. Por otro lado, el LFP tiene a favor su alta capacidad de carga/descarga y larga vida útil (>2000 ciclos) debido a que no experimenta grandes cambios de volumen ⁴³.

La estructura cristalina del LiFePO_4 se ilustra en la Figura 8. El tetraedro PO_4 se encuentra entre el octaedro LiO_6 y el octaedro FeO_6 , con solo huecos unidimensionales estrechos formados para la difusión de iones de Li.

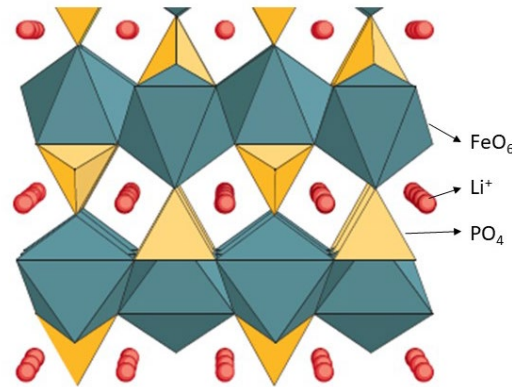
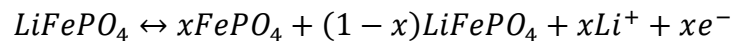


Figura 8: Estructura cristalina del LiFePO_4 ⁴⁶.

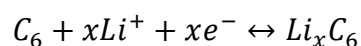
El mecanismo de reacción del funcionamiento de una batería con cátodo LFP es una reacción en dos fases, entre el LiFePO_4 y el FePO_4 , tal como se muestra en la Ecuación 1. Durante el proceso de carga, el cátodo LiFePO_4 libera gradualmente iones Li^+ para formar FePO_4 , y durante el proceso de descarga, los iones Li se insertan en FePO_4 para formar LiFePO_4 .

Ecuación 1: Reacción de carga y descarga en cátodo LFP.



El tiempo que tardan todos los iones de litio móviles en desintercalarse de un determinado cristal de LiFePO_4 está principalmente afectado por la difusión, la facilidad del camino y el tamaño de los iones de litio en el cristal de LiFePO_4 (o FePO_4). La conductividad eléctrica y la difusión de iones de litio se pueden mejorar utilizando nuevas estrategias como la modificación de la superficie, la reducción del tamaño de las partículas y la sustitución en la red (dopaje). Todas estas estrategias conducen a un mejor rendimiento electroquímico. La reacción que ocurre en el ánodo, cuando este es de grafito, se muestra de forma genérica en la Ecuación 2^{47,48}.

Ecuación 2: Reacción de carga y descarga en un ánodo de grafito de una BIL.



La composición de una celda LFP según la proporción de materiales se detalla en la Tabla 2. El porcentaje del litio, hierro y fósforo en el cátodo de una batería gastada suele estar

cerca de 4,35%, 32,50% y 18,05% respectivamente ³⁶, aunque el contenido de litio en el cátodo puede variar según el estado de carga de la misma.

Tabla 2: Concentración elemental y de materiales en una celda LFP ⁴⁹.

Material	Concentración (% másico)
Hierro	43,2
Electrolito	14,9
Grafito	13
Cobre	8,2
Aluminio	6,5
Fósforo	5,4
Plástico	4,4
Carbono (no grafito)	2,3
Litio	1,2
Aglomerante	0,9

2.1.4. Caracterización de materiales catódicos

La técnica que suele usarse para la determinación y cuantificación de elementos en una solución es la Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), o su análoga, la Espectroscopia de Absorción Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)^{21,36,50}. La diferencia radica en que la primera mide la intensidad de la luz emitida por los átomos de la muestra cuando son excitados por el plasma de acoplamiento inductivo y tiene límites de detección menores, mientras que la segunda mide la cantidad de luz absorbida por los átomos de la muestra cuando se irradian con una fuente de luz específica. En la mayor parte de las investigaciones la composición de las soluciones se determina y cuantifica mediante ICP-OES.

Las estructuras cristalinas de la materia prima y los residuos se analizan mediante difracción de rayos X de polvo ³⁸. Otro método para determinar la composición del cátodo gastado, utilizado por Song et al., es la fluorescencia de rayos X ²¹.

Para analizar la composición del cátodo sólido, Yadav et al. mezclaron la masa negra (sólido obtenido luego de desmantelar la batería conteniendo cátodo, ánodo y restos de aluminio y cobre) con agua regia en agua hirviendo por cinco horas para asegurarse una lixiviación completa ⁵¹. La mezcla de agua regia contiene una parte de ácido nítrico (HNO₃)

cada tres partes de ácido clorhídrico (HCl). Luego de diluir la solución lixiviada en agua deionizada, determinaron el contenido de metales mediante ICP-OES.

2.2. Reciclaje de baterías de ion litio

Como las baterías son un residuo peligroso, no es una buena práctica que su disposición final sea en un vertedero o que sean incineradas, por lo que es adecuado que sean tratadas para el reciclaje de metales y/o materiales. Entonces, cuando la BIL ya no se puede utilizar o reparar, se debería enviar a una instalación de reciclaje para recuperar sus materiales básicos. Los principales metales recuperados en general incluyen litio, níquel, cobalto, manganeso, cobre, aluminio y hierro, pero no todas las baterías contienen los mismos metales ni están manufacturadas bajo el mismo diseño.

Los métodos más estudiados de reciclaje son la hidrometalurgia, muchas veces con múltiples etapas ^{17,18} y la pirometalurgia, debido a sus altas tasas de recuperación ^{19,50}. Otros métodos, como el reciclaje directo ²¹ y el biohidrometalúrgico comenzaron a investigarse recientemente ^{10,23}. Sólo la hidro y pirometalurgia se realizan comercialmente. Una breve comparación de las principales características de estos métodos se presenta en la Figura 9.

Método de reciclaje	Madurez tecnológica	Complejidad	Calidad de materiales recuperados	Cantidad de materiales recuperados	Uso de energía	Costo de capital	Costo de producción
Pirometalurgia	•••••	•••••	•	•••	•	•	•••••
Hidrometalurgia	••••	•••	•••	••••	•••	•••	•••
Reciclaje directo	••	•	••	•••••	•••	•••	•••••

Método de reciclaje	Generación de residuos	Requerimiento de preselección de baterías	Preservación de morfología del cátodo	Material apto para reuso directo	Recuperación de cobre	Recuperación de aluminio	Recuperación de litio
Pirometalurgia	••	•••••	NO	NO	•••••	NO	•
Hidrometalurgia	•••	••••	NO	NO	••••	•••••	•••
Reciclaje directo	••••	•	•••••	••••	•••••	•••••	•••••

Escala: Mejor Peor

Figura 9: Comparación de diferentes métodos de reciclaje de baterías de ion litio.¹⁹

2.2.1. Pretratamiento

Para efectuar los diferentes procesos de reciclaje de baterías, luego de haber realizado su recolección y transporte adecuadamente, estas deben ser preparadas para proceder a la recuperación de materiales. El pretratamiento incluye el desmantelamiento de la batería, las cuales están compuestas por módulos, estos a su vez compuestos por celdas. Las celdas a

menudo se descargan para hacerlas más seguras de manejar y recuperar la energía no utilizada. Los procesos más robustos como la pirometalurgia intervienen la batería sin desarmar el módulo.

Algunos pretratamientos incluyen un paso de trituración, generalmente en grandes molinos de martillo. Para la recuperación después de la trituración, los materiales recuperados pueden someterse a una variedad de procesos de separación física, utilizando propiedades como el tamaño de las partículas, la densidad, el ferromagnetismo y la hidrofobicidad. Estos procesos incluyen tamices, filtros, imanes, mesas vibratorias y medios pesados, utilizados para separar una mezcla rica en litio, plásticos y papeles de baja densidad, carcassas magnéticas, electrodos recubiertos y polvos para electrodos. El resultado es generalmente una concentración de materiales de electrodos en las fracciones finas y una concentración de plásticos, materiales de carcasa y láminas metálicas en las fracciones gruesas. Las fracciones gruesas se pueden someter a procesos de separación magnética para eliminar material magnético, como carcassas de acero, y procesos de separación por densidad para separar los plásticos de las láminas. El producto fino se denomina "masa negra" y comprende los recubrimientos de los electrodos (óxidos metálicos y carbono). El carbono se puede separar de los óxidos metálicos mediante flotación por espuma, que aprovecha la hidrofobicidad del carbono para separarlo de los óxidos metálicos más hidrófilos.

Como se describió anteriormente, el material activo del cátodo suele mezclarse con un aglutinante orgánico y un conductor, cuya mezcla luego se deposita sobre una lámina de aluminio (Al) para formar el electrodo del cátodo. Por lo tanto, la separación efectiva del material catódico de la lámina de Al es crítica para la recuperación de metales y la regeneración de los materiales catódicos. Los aglutinantes orgánicos mantienen el enlace químico entre el material del cátodo y la lámina de Al, e incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliimida y ácido poliacrílico, de los cuales el PVDF es el más utilizado. La fuerte adhesión del PVDF y la existencia de enlaces C-F pueden dificultar la separación del material del cátodo y la lámina de Al, y la presencia de PVDF también puede conducir a la producción de compuestos orgánicos de flúor que son potencialmente tóxicos. La separación del material del cátodo y la lámina de Al no solo garantiza la recuperación de la lámina de Al, sino que también simplifica el proceso posterior de recuperación del metal. En el proceso de recuperación de baterías LFP gastadas, los materiales catódicos se separan de la lámina de Al principalmente mediante separación física, separación a alta temperatura y separación con soluciones o solventes ²⁰.

Los desafíos técnicos de la separación física de los materiales catódicos y la lámina de aluminio son: (1) se debe evitar la descomposición térmica del PVDF y la liberación de dioxinas, pero el PVDF aún se adhiere a la superficie de los materiales catódicos y al grafito y se convierte en un posible contaminante ambiental; (2) La película de PVDF adherida a la superficie de los materiales catódicos puede afectar la eficiencia de lixiviación de los cristales de LiFePO_4 en hidrometalurgia; (3) en el proceso de trituración mecánica, algunos fragmentos de lámina de Al se mezclarán con los materiales del cátodo, dificultando la eficiencia de extracción y separación de Li en hidrometalurgia.

El método de separación por tratamiento térmico es la separación del material del cátodo de la lámina de Al colocando el electrodo del cátodo en una cámara de combustión para descomponer el PVDF mediante calentamiento. El punto de fusión del PVDF es de aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que la separación a alta temperatura es un método conveniente y eficiente. Sin embargo, la descomposición térmica del PVDF liberará gases HF, lo que podría provocar la liberación de dioxinas y la corrosión del equipo. En cuanto a la recuperación de baterías LFP, los desafíos técnicos de la separación a alta temperatura son: (1) la estabilidad térmica de los cristales LFP, debido a que el calentamiento a alta temperatura puede provocar el colapso de la estructura cristalina de LFP, lo que afecta el procesamiento hidrometalúrgico posterior; (2) a alta temperatura, las interacciones químicas del grafito, LiFePO_4 y PVDF pueden causar la pérdida por volatilización de Li y reducir la tasa de recuperación de Li; (3) el elevado aporte de energía hará que el proceso de recuperación de baterías LFP sea menos económico.

El uso de soluciones alcalinas es un método viable para la separación de materiales catódicos de las láminas de Al, ya que la lámina de Al se puede disolver en una solución alcalina, mientras que el material catódico es inerte a ella. Al controlar la concentración de la solución alcalina, la lámina de Al se puede reciclar como metal, mientras que las partículas del material catódico se recogen después de una filtración y secado. Sin embargo, esta separación puede consumir grandes volúmenes de reactivo alcalino de alta concentración. Además, el uso de una solución alcalina requiere una infraestructura anticorrosión y puede resultar difícil de utilizar en un proceso a gran escala. El Li se puede lixiviar selectivamente de los cristales de LiFePO_4 ajustando la concentración de la solución de lixiviación ácida, logrando así la separación del material del cátodo y la lámina de Al. Yang et al. demostraron que el Li puede lixivarse y recuperarse selectivamente de las baterías LFP controlando la concentración de la

solución de ácido, pero la lámina de Al no se disuelve ³⁷. La fuerza de unión entre el material del cátodo y la lámina de Al puede debilitarse mediante la lixiviación de Li, lo que facilita la separación ²⁰. De acuerdo con el principio de "lo similar se disuelve en lo similar", el PVDF se puede disolver en disolventes orgánicos, logrando así la separación eficiente del material del cátodo y la lámina de Al. De esta manera, el electrodo catódico de baterías LFP se puede sumergir en un disolvente orgánico para separar el material del cátodo y la lámina de Al. La separación por solvente de los materiales catódicos y la lámina de Al se puede completar en tres pasos: penetración del solvente orgánico en la superficie del aglutinante PVDF, disolución del aglutinante y separación del material catódico. Cuando el PVDF se disuelve completamente en el disolvente orgánico, los materiales del cátodo se caerán naturalmente. Muchos solventes orgánicos poseen toxicidad química, lo que no solo presenta riesgos para la salud humana, sino que también genera desafíos ocupacionales y altos costos durante su uso, tratamiento y eliminación.

En comparación, considerando la pérdida de Li a alta temperatura y en fase líquida, la separación física puede ser un medio más eficiente, pero se debe prestar atención al control adecuado de la contaminación por polvo ²⁰.

2.2.2. Pirometalurgia

El reciclaje pirometalúrgico es una de las tecnologías que más se utiliza en la actualidad. El proceso consiste en introducir celdas o módulos de baterías en un horno de alta temperatura para reducir los óxidos metálicos constituyentes a una aleación metálica y puede utilizar etapas como la tostación, fundición, entre otros.

La técnica tiene la ventaja de que puede utilizarse con celdas o módulos completos, sin necesidad de un paso previo de pretratamiento. Los productos del proceso pirometalúrgico son una fracción de aleaciones metálicas, escorias y gases. Los productos gaseosos producidos a temperaturas más bajas contienen compuestos orgánicos volátiles de los componentes del electrolito y del aglutinante; a temperaturas más altas los polímeros se descomponen y se queman. La aleación metálica se puede separar mediante procesos hidrometalúrgicos en los metales constituyentes (Cu, Ni, Co y, en ocasiones, Fe). La escoria normalmente contiene los metales aluminio, manganeso y litio, que se pueden recuperar mediante un procesamiento hidrometalúrgico adicional, o se pueden usar alternativamente en otras industrias. La quema de

electrolitos y plásticos es exotérmica y reduce el consumo energético necesario para el proceso. El grafito se quema y se pierde.

Como puede notarse, en el proceso pirometalúrgico normalmente no se tiene en cuenta la recuperación de los electrolitos y los plásticos u otros componentes como las sales de litio. A pesar de los inconvenientes medioambientales, como la producción de gases tóxicos, que deben capturarse o remediarse, y la necesidad de un post-procesamiento hidrometalúrgico, los altos costes energéticos y el número limitado de materiales recuperados, la pirometalurgia sigue siendo un proceso utilizado con frecuencia para la extracción de metales de transición de alto valor como el cobalto y el níquel ¹⁹, y el proceso ya está establecido comercialmente para las baterías de consumo.

Respecto a la recuperación de litio de baterías LFP, como la pirometalurgia generalmente se lleva a cabo a una temperatura alta (superior a 800 °C), esto provoca la volatilización del Li altamente activo y el colapso de la estructura de FePO₄, comprometiendo la eficiencia de recuperación de Li. Además, el alto consumo de energía de la pirometalurgia aumenta significativamente los costos de reciclaje y recuperación, reduciendo el margen de beneficio y la sostenibilidad del proceso. Los valores económicos de los metales recuperados en el material del cátodo LFP están muy por debajo de los de los materiales del cátodo NMC, debido a que no contiene cobalto y tampoco níquel. Por lo tanto, desde un punto de vista económico, la pirometalurgia no es atractiva para la extracción de Li de los materiales del cátodo LFP ²⁰.

2.2.3. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es uno de los métodos convencionales para recuperar componentes metálicos de BIL usadas tanto en el laboratorio como en la industria, y se compone de una lixiviación ácida en el primer paso y una separación en el segundo paso ^{52,53}. En la etapa de lixiviación, los materiales catódicos se convierten en una solución acuosa de iones metálicos mixtos. Un proceso tradicional y bien conocido es la lixiviación de iones metálicos con un ácido mineral o un ácido inorgánico (por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido nítrico) en agua caliente no presurizada ²⁶.

El reciclaje hidrometalúrgico implica disolver los materiales del cátodo en ácidos y separar los metales constituyentes mediante extracción con disolventes. Materiales como

electrolitos, plásticos, carcasas, colectores de corriente y grafito no se reciclan mediante el proceso hidrometalúrgico ¹³.

La hidrometalurgia se utiliza para realizar la separación, el enriquecimiento y la extracción de metales disolviendo metales valiosos en una solución acuosa con reactivos químicos, lo que incluye los procesos de lixiviación, separación de líquidos y sólidos, purificación de soluciones, extracción de metales y tratamiento de aguas residuales. En comparación con la pirometalurgia, la hidrometalurgia se puede llevar a cabo a temperatura y presión ambiente y lograr una buena selectividad de metales y una alta eficiencia de reacción, por lo que es más adecuada para la extracción de Li de las baterías LFP.

Los tratamientos hidrometalúrgicos implican el uso de soluciones acuosas para lixiviar los metales deseados del material catódico y muchas veces el uso de otros aditivos. Se han investigado una variedad de posibles ácidos lixiviantes y agentes reductores u oxidantes. El uso de un agente reductor suele verse en la lixiviación del material catódico LCO (LiCoO_2) donde el cobalto se encuentra en estado de oxidación +3, y debe ser reducido a su estado de oxidación +2 para ser disuelto y luego lograr separarse por precipitación. La adición de oxidantes es más reciente y se investiga para el caso de la lixiviación selectiva de litio de baterías LFP, donde se busca oxidar el hierro a su estado +3 para que precipite como FePO_4 . Se han llevado a cabo varios estudios para determinar el conjunto de condiciones más eficiente para lograr una tasa de lixiviación óptima. Estos incluyen: concentración de ácido lixiviante, tiempo de reacción, temperatura de la solución, relación sólido-líquido y la adición de un agente reductor. La combinación de reactivos más común reportada es H_2SO_4 como ácido lixiviante y H_2O_2 como agente reductor.

La solución lixiviada también puede tratarse posteriormente con un disolvente orgánico para realizar una extracción con disolvente. Una vez lixiviados, los metales también se pueden recuperar mediante una serie de reacciones de precipitación controladas manipulando el pH de la solución. El cobalto generalmente se extrae como sulfato, oxalato, hidróxido o carbonato, y el litio se puede extraer mediante una reacción de precipitación formando Li_2CO_3 o Li_3PO_4 ¹⁹. Un diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico, incluyendo las principales etapas y productos se ilustra en la Figura 10. Los ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico son comúnmente utilizados como reactivos de lixiviación. Los protones derivados de ácidos inorgánicos pueden destruir las estructuras

cristalinas de los compuestos metálicos en los materiales catódicos, provocando la disolución y lixiviación de Li, Co, Ni y Mn.

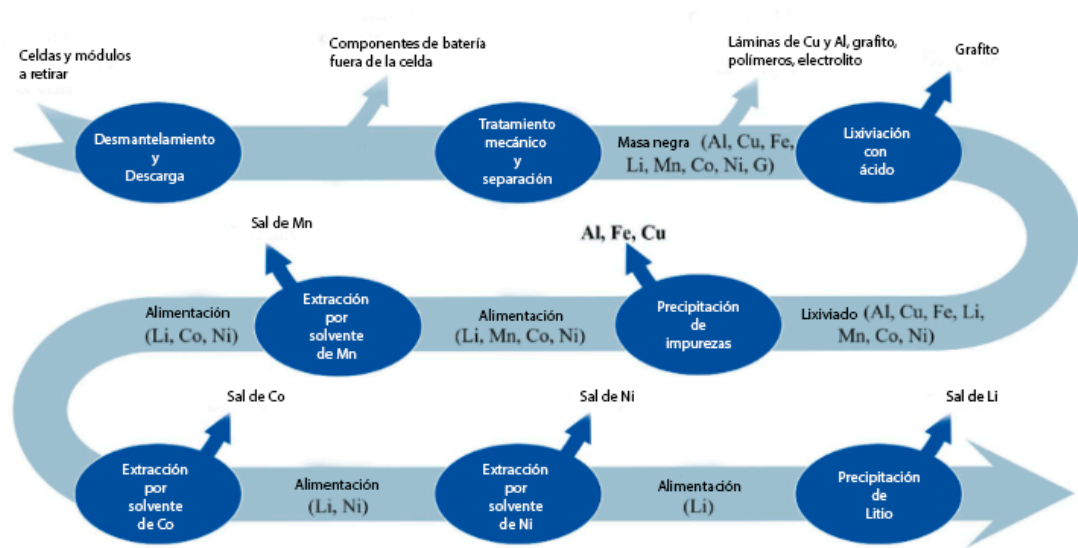


Figura 10: Descripción general del procesamiento hidrometalúrgico tradicional.⁵⁴

Los ácidos inorgánicos suelen ser la primera opción en los procesos hidrometalúrgicos debido a su bajo costo y su rápida tasa de lixiviación, pero se debe prestar atención a la eliminación de las aguas residuales resultantes y de los elementos potencialmente tóxicos. Aunque el ácido inorgánico es una forma rápida y rentable de extraer Li de las baterías LFP gastadas, aún quedan algunos desafíos prácticos por resolver, como minimizar la concentración de ácido y reducir el consumo de productos químicos durante la producción industrial a gran escala.

Teniendo en cuenta los riesgos y los impactos potenciales de los ácidos inorgánicos, algunos estudios han empleado ácidos orgánicos suaves como reactivos de lixiviación para la recuperación de metales. Se utilizaron ácido oxálico, ácido cítrico, ácido aspártico, ácido acético, ácido fórmico y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para la recuperación de baterías LCO y NMC gastadas, pero los ácidos orgánicos rara vez se han utilizado como reactivos de lixiviación para la extracción de Li de baterías LFP³⁰. Las razones son: (1) el precio de los ácidos orgánicos es más alto que el de los ácidos inorgánicos y el reducido margen de beneficio de la extracción de Li se convierte en el factor limitante para la producción industrial; (2) los requisitos técnicos para la separación de complejos metal-ligando son mayores en el proceso de hidrometalurgia, lo que aumenta la dificultad en la recuperación posterior del metal.

2.2.3.1. Hidrometalurgia en baterías LFP

Un ejemplo del uso de ácidos inorgánicos para recuperar los materiales catódicos de baterías LFP fue presentado por Li et al. Propusieron la combinación de H_2SO_4 como reactivo de lixiviación y H_2O_2 como oxidante para lixiviar selectivamente Li, Fe y P. A $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , una proporción molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Li}$ de 2,07, una proporción molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Li}$ de 0,57, temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y por un tiempo de 120 minutos, aproximadamente el 96,85% del Li en LiFePO_4 se disolvió selectivamente en la solución de lixiviación, mientras que más del 99% de Fe y el 98% de P permanecieron en el residuo en forma de FePO_4 ⁵⁵. Luego, usando Na_3PO_4 como precipitante, precipitaron aproximadamente el 95,56% de Li y se pudo recuperar en forma de Li_3PO_4 . Finalmente, el FePO_4 pudo obtenerse calcinando el residuo de la filtración a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas para eliminar el residuo de carbón.

Por otro lado, utilizando ácidos orgánicos, Yang et al. demostró que cuando se lixivió LiFePO_4 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético (CH_3COOH) y 6 % en volumen de H_2O_2 y en una relación sólido-líquido de 120 g L^{-1} durante 30 min, se pudo extraer aproximadamente un 95,05% de Li³⁷. Utilizando una solución saturada de Na_2CO_3 como precipitante, se obtuvo Li_2CO_3 con una pureza del 99,95% en peso. La adición de H_2O_2 podría controlar el estado de oxidación de la solución, oxidando Fe^{2+} a Fe^{3+} seguido de una fácil precipitación, inhibiendo así eficazmente la lixiviación de Fe. A medida que el Fe^{2+} en los cristales de LiFePO_4 se oxida a Fe^{3+} en presencia de oxidantes, el Li intercalado puede liberarse y lixivarse selectivamente del material del cátodo LFP cuando se agrega un oxidante a la solución durante el proceso hidrometalúrgico. El oxidante más usado es H_2O_2 ya que cuenta con una capacidad oxidante relativamente alta, es de bajo costo y fácil de obtener. En general, la lixiviación por oxidación es una forma de extracción selectiva de Li de baterías LFP. En comparación con la lixiviación ácido-base, la lixiviación por oxidación representa una importante innovación en el proceso, pero el precio de la mayoría de los oxidantes es relativamente alto, lo que implica que aún se requiere desarrollo técnico para optimizar el proceso y superar este factor limitante para la aplicación industrial²⁰.

En diferentes pruebas de lixiviación orgánica realizadas, Gerold et al. encontraron que la temperatura es un factor significativo que influye en la tasa de lixiviación. Generalmente, la solubilidad de los complejos de metales-ácidos orgánicos aumenta con la temperatura, lo que resulta en una mejor disolución de los metales. La aplicación de ácido cítrico también permite alcanzar la mayor eficiencia de lixiviación a temperaturas particularmente bajas ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), pero

a costa de un proceso largo de 3 horas. También demostraron que la aplicación de ácido cítrico da como resultado las mejores eficiencias de lixiviación posibles para Ni, Co y Li que el ácido fórmico y el oxálico. Los autores han destacado que los constantes cambios en las composiciones de los materiales catódicos afectan no sólo a la eficiencia económica de estos procesos de reciclaje, sino también a los procesos químicos ²⁷.

En la

Tabla 3 se presenta un resumen de las investigaciones llevadas a cabo utilizando cátodos LFP y diferentes ácidos orgánicos como agente lixivante. En los estudios de rendimiento de recuperación de metales, el ácido málico, el ácido cítrico y el ácido acético son los que muestran mejores resultados ^{37,56}.

Tabla 3: Resumen de estudios de lixiviación de cátodos LFP con ácidos orgánicos.

Reactivos	Condiciones	Rendimientos	Productos	Ref.
Ácido acético y H₂O₂	0,8 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH, 6%vol H ₂ O ₂ , relación S/L=120 g L ⁻¹ , 50°C y 30 min	Li=95,05%	Li ₂ CO ₃	Yang et al. 2018 ³⁷
Ácido fórmico y H₂O₂	0,4 mol L ⁻¹ ácido fórmico, H ₂ O ₂ (3 vol%), 50 g L ⁻¹ , 60°C, 20 min	Li=98,84%, Fe~1%		Ji et al. 2021 ⁵⁷
Ácido fórmico y H₂O₂	Relación molar HCOOH/Li=3,23, 10%(v/v) de H ₂ O ₂ 50%, 30°C y 30 min.	Li=90%, Fe<0,5%	Li ₃ PO ₄	Mahandra y Ghahreman 2021 ³⁶
H₂SO₄ y ácido ascórbico	2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 50 g L ⁻¹ , 70°C, 120 min	Li=96,67%, Fe=93,25%		Song et al. 2021 ²¹
Jugo de limón	0,8 mol L ⁻¹ CHO ₃ COOH, 6 %vol H ₂ O ₂ , relación S/L=120 g L ⁻¹ , 25°C y 30 min	Li=95,05%	Li ₂ CO ₃	Kumar et al. 2020 ⁵⁸
Ácido oxálico	0,1-1,5 mol L ⁻¹ ácido oxálico, 60 g L ⁻¹ , 80 °C, 60 min	Li=98%, Fe~10%		Li et al. 2018 ⁵⁹

2.2.4. Otros métodos de reciclaje

La mayoría de los procesos de reciclaje actuales se consideran de recuperación de reactivos, porque los materiales, con suficiente pureza, pueden reutilizarse no sólo para resintetizar los materiales del cátodo original, sino también para sintetizar materiales como CoFe₂O₄ o MnCo₂O₄.

En los últimos años se ha comenzado a profundizar en otra corriente de reciclaje, en la cual el cátodo no es destruido para recuperar sus componentes, sino que se busca reconstituirlo

a su forma original sin romper su estructura ^{21,22,60,61}. Este tipo de reciclaje se denomina reciclaje directo, y su principio es el aislamiento del material del cátodo o ánodo del electrodo para reacondicionarlo y reutilizarlo en una BIL remanufacturada. En principio, los materiales catódicos de óxido metálico mixto se pueden reincorporar a un nuevo electrodo catódico con cambios mínimos en la morfología cristalina del material activo. En general, esto requiere que se reponga el contenido de litio para compensar las pérdidas debidas a la degradación del material durante el uso de la batería, y porque es posible que los materiales no se recuperen de las baterías en estado completamente descargado, en el cual todo el litio se encuentra en el cátodo. Como el reciclaje directo evita pasos de purificación largos y costosos, podría ser particularmente ventajoso para cátodos de menor valor como LiMn_2O_4 y LiFePO_4 , donde la fabricación de los óxidos catódicos es el principal contribuyente a los costos de los cátodos, la energía incorporada y la huella de dióxido de carbono. El reciclaje directo también tiene la ventaja de que, en principio, todos los componentes de la batería pueden recuperarse y reutilizarse después de un procesamiento posterior (con exclusión de los separadores) ¹⁹.

Sin embargo, a pesar de las ventajas potenciales del reciclaje directo, aún quedan obstáculos considerables por superar antes de que pueda convertirse en una realidad práctica. La eficiencia de los procesos de reciclaje directo está correlacionada con el estado de salud de la batería y puede no ser ventajosa cuando el estado de carga es bajo. También existen problemas potenciales con la flexibilidad de estas rutas para manejar óxidos metálicos de diferentes composiciones. Para lograr la máxima eficiencia, los procesos de reciclaje directo deben adaptarse a formulaciones de cátodos específicas, lo que requiere diferentes procesos para diferentes materiales de cátodos. El reciclaje directo puede tener dificultades con materias primas de procedencia desconocida o mal caracterizada, y habrá reticencia comercial a reutilizar el material si la calidad del producto se ve afectada. La ruta de reciclaje directo de los recubrimientos catódicos también es muy sensible a la contaminación por otros metales ¹⁹.

Otro método estudiado es la biolixiviación, en la que se aprovechan bacterias para recuperar metales valiosos y se ha utilizado con éxito en la industria minera. Esta es una tecnología emergente para el reciclaje de BIL y la recuperación de metales y es potencialmente complementaria a los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos utilizados actualmente para la extracción de metales. El proceso utiliza microorganismos para digerir selectivamente los óxidos metálicos del cátodo y reducirlos para producir nanopartículas metálicas. Sin embargo, el número de estudios que se han realizado hasta ahora es relativamente pequeño ¹⁹.

2.2.5. Riesgos e impacto ambiental

Las BIL, debido al contenido de diversas sustancias químicas en su composición, pueden representar una amenaza directa para el medio ambiente y la seguridad humana en caso de un uso inadecuado.

Varios estudios han demostrado que los procesos de recuperación empleados actualmente (la hidrometalurgia, la pirometalurgia o el reciclaje directo) tienen un impacto ambiental negativo ⁶². Un estudio comparativo de evaluación del ciclo de vida (LCA) de diferentes métodos de reciclaje de BIL, mostró que el reciclaje pirometalúrgico puede imponer mayores riesgos ambientales en varias categorías de impacto de punto medio, como el calentamiento global, los efectos cancerígenos y no cancerígenos, el agotamiento de la capa de ozono y la creación de ozono fotoquímico, eutrofización, etc., mientras que el reciclaje hidrometalúrgico sólo puede imponer más riesgos a la acidificación del agua dulce y terrestre ⁶³. Los menores beneficios del reciclaje pirometalúrgico se asocian principalmente con la mayor cantidad de energía requerida para el procesamiento de residuos a alta temperatura, así como con la falta de recuperación de litio ⁶³. En general, los mayores contribuyentes a los impactos ambientales de los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos son el consumo de electricidad (y, por tanto, el aumento de las emisiones de GEI dependiendo de qué fuente de energía se utilice para la generación de electricidad), la incineración de plásticos (con la consiguiente formación de gases tóxicos y mayor producción de CO₂), el vertido de residuos (escoria) en vertederos y el uso de disolventes y ácidos orgánicos (con necesidad de post-procesamiento y limpieza). Todas estas cuestiones deben abordarse para mitigar su impacto.

En las baterías, el cátodo NMC puede provocar una reacción alérgica en la piel y tiene propiedades cancerígenas, y el compuesto LCO tiene propiedades similares. Por el contrario, los materiales LFP y LMO no están clasificados como compuestos peligrosos. El grafito, que es el ánodo de las celdas, no es un material nocivo. Además de los electrodos, las baterías cuentan con un electrolito generalmente compuesto de solventes orgánicos con sales de litio disueltas, siendo la más común el LiPF₆. Los compuestos de LiPF₆ presentan propiedades peligrosas, principalmente inflamabilidad y efectos nocivos para órganos y tejidos. Además, las sales de litio, LiPF₆ y LiBF₄, pueden descomponerse en contacto con el agua a temperaturas elevadas. La sal LiPF₆ se caracteriza por su estabilidad térmica hasta 107 °C y se descompone por encima de esta temperatura, produciendo productos tóxicos ⁶⁴.

Ciertas fallas destructivas de las BIL podrían ocurrir durante la fabricación, el uso o en el final de la vida de la batería (incluyendo la reutilización y el reciclaje). Si la energía almacenada se libera rápidamente, el calentamiento resistivo y químico puede provocar un descontrol térmico, denominado en inglés como *thermal runaway*, que provoca incendio y explosión ⁶⁵. De todas formas, las BIL son estables bajo condiciones de operaciones normales y solo salen de este estado si ocurre algún tipo de daño, ya sea del tipo térmico, mecánico o eléctrico. Un calentamiento local muy aislado a temperaturas mayores de 70 °C provoca una descomposición de la capa SEI (del inglés *solid electrolyte interface*), que finalmente conduce a que la reacción se des controle. La reducción de los carbonatos orgánicos en el ánodo con litio produce hidrógeno, monóxido de carbono (CO) y diversos alquenos y alcanos en un proceso exotérmico. A medida que los gases se acumulan, se produce calor, lo que eventualmente provoca la falla del separador. En última instancia, la estructura del cátodo colapsa generando aún más calor y oxígeno a partir de la oxidación del disolvente. La temperatura a la que esto ocurre depende en gran medida de la composición química del cátodo: la estabilidad disminuye según LFP>LMO>NCM(111)>NCA>LCO, razón por la cual las celdas LFP generalmente se consideran las más seguras ⁶⁴.

Como se mencionó, cuando se daña una BIL, el SEI y los separadores poliméricos fallan, lo que provoca procesos químicos y cortocircuitos internos, respectivamente, que producen calor, hidrógeno y una amplia variedad de otros gases. La sobrecarga da como resultado la formación de litio metálico en el ánodo y la completa pérdida de litio del cátodo, lo que provoca la formación de especies altamente reactivas que oxidan el disolvente para producir oxígeno. Si el calor se produce más rápido de lo que puede disiparse, puede producirse una fuga térmica y el vapor así producido, que también contiene disolvente vaporizado del electrolito, puede encenderse si se dan las condiciones adecuadas ⁵¹. El vapor ventilado representa un peligro claro en términos de toxicidad y posibilidad de explosión, de particular preocupación es la presencia de HF en los vapores. Las celdas LFP, a pesar de ser percibidas como las más seguras, producen los niveles más altos de HF ⁵².

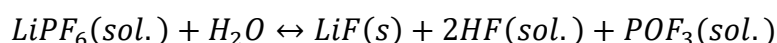
En general, existe una falta de información esencial en el dominio público sobre la toxicidad e inflamabilidad de los componentes de BIL y sus productos de combustión, lo que se ve exacerbado por la amplia variación en los disolventes, aditivos y químicas de cátodos empleados en las baterías comerciales. Dado que al momento de manipular una batería dañada

es probable que se desconozca tanto el tipo de batería como el SOC actual, se debe asumir el peor de los casos ⁶⁷.

Los incendios ocasionales de BIL han causado preocupaciones, sobre todo en cuanto a su espontaneidad y el intenso calor generado. Pero, además, se debe considerar el peligro de las emisiones de gases y humos de baterías en mal funcionamiento, que pueden ser una gran amenaza sobre todo en espacios confinados. Un accidente puede ser provocado de diversas formas, desencadenando un evento térmico irreversible. Por ejemplo, por un corto circuito espontáneo (interno o externo), sobrecarga, calentamiento o incendio exterior, abuso mecánico, etc. Esto puede resultar en un *thermal runaway*, causado por las reacciones exotérmicas en la batería, resultando eventualmente en un incendio o explosión ⁶⁶.

Por otro lado, las sales de litio utilizadas en el electrolito para mejorar las propiedades del disolvente, como LiPF₆, son altamente reactivas al exponerse a la humedad del aire. Las BIL pueden liberar sustancias tóxicas como CO, CO₂, HF, PF₅ y POF₃ en caso de que el electrolito reaccione a altas temperaturas. La reacción del LiPF₆ con agua (descomposición) libera HF y POF₃, según las ecuaciones Ecuación 3 y Ecuación 4, gases potencialmente tóxicos. Inicialmente, el PF₅ se forma por la reacción con trazas de agua, lo que debería producir ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de litio (LiF) y ácido fosfórico (H₃PO₄) ^{42,68}.

Ecuación 3: Reacción de la sal LiPF₆ con agua - primera etapa



Ecuación 4: Reacción de la sal LiPF₆ con agua - segunda etapa



2.3. Procesos hidrotérmicos

El proceso hidrotérmico se basa en el cambio de propiedades del agua cuando se encuentra cerca del punto crítico (374 °C, 221 atm). En estas condiciones, disminuye la polaridad del agua, con el consiguiente aumento de poder de disolución de compuestos no polares, mayor fluidez y difusividad y menor tensión superficial. Estos cambios hacen que el agua actúe como medio de reacción y, a su vez, como reactivo. Además, la constante de disociación aumenta, aumentando la disponibilidad de iones OH⁻ y H⁺, que son de especial interés en la lixiviación de los metales de transición. En particular, entre los 100 y 374 °C el agua se encuentra en estado subcrítico. El cambio de propiedades del agua a temperaturas

elevadas también aumenta su velocidad de difusión, lo que mejora la solubilidad del agua hacia materiales no polares ⁶⁹. El uso de agua subcrítica en reacciones hidrotérmicas tiene también la ventaja de ser seguro, no tóxico, no inflamable, barato y respetuoso con el medio ambiente. De hecho, el proceso hidrotérmico es considerado verde debido al uso de agua como solvente y al uso de temperaturas por debajo de los 350 °C ⁷⁰.

2.3.1. Lixiviación hidrotérmica

La lixiviación hidrotérmica es un tipo de lixiviación basada en el proceso hidrotérmico, donde la mayor temperatura y presión alcanzadas permiten disminuir la concentración de ácido utilizado en la lixiviación clásica ^{26,52,61,71,72}. El uso de ácido en menores concentraciones aporta beneficios ambientales y disminuye la corrosión en el reactor ⁷², el tiempo de reacción ⁷³ y el uso de agentes reductores u oxidantes. Como se mencionó previamente, el agregado de reductor se realiza generalmente cuando el cátodo contiene en su matriz el metal cobalto, debido a que se encuentra sólido en su especie oxidada (Co^{+3}) y para lograr una lixiviación eficiente esta debe ser reducida a la especie Co^{+2} , ya que de esta forma tiene mayor solubilidad en solución. Un reactivo que se utiliza comúnmente en las investigaciones es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ya sea como reductor o como oxidante y ha demostrado ser efectivo en la lixiviación selectiva del litio ^{36,37}. Sin embargo, el uso de H_2O_2 aumenta el costo del proceso ⁵⁰.

En muchos casos la tecnología hidrotérmica, que utiliza agua caliente a presión como medio de reacción, se ha aplicado a la lixiviación de iones metálicos de materiales de cátodo de BIL con ácidos orgánicos. El método de lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico se utilizó con éxito para lixiviar los elementos metálicos de LCO, LiNiO_2 (LNO) y LiMn_2O_4 (LMO) con altas eficiencias de lixiviación ⁷⁴. En comparación con el método tradicional de lixiviación por hidrometalurgia, el método de lixiviación hidrotérmica no necesita oxidantes o reductores adicionales. Las temperaturas de reacción utilizadas en el método de lixiviación hidrotérmica son generalmente mayores a 90°C, más altas que las utilizadas en el proceso de lixiviación tradicional. El uso de altas temperaturas en el proceso de lixiviación hidrotérmica aumenta los costos de energía, pero acelera la reacción, reduce la concentración de ácido necesaria para una lixiviación completa, acorta el tiempo de reacción y permite que en algunos casos el proceso de lixiviación sea continuo.

Aikawa et al. lograron una eficiencia de lixiviación del 94%, tanto para Li como para Co, sin utilizar ningún reductor, mediante lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico (0,4 mol

L⁻¹), a 200 °C durante 10 minutos. Este buen desempeño se atribuyó al ácido cítrico, que suministra un protón, forma un complejo soluble con Co y muestra reducibilidad. A diferencia del proceso de lixiviación tradicional que utiliza agua caliente no presurizada, la temperatura del proceso de lixiviación hidrotérmica no está limitada por el punto de ebullición del agua a 100°C ²⁶.

Lo primero es seleccionar ácidos adecuados como agentes lixiviantes. En comparación con los ácidos inorgánicos, los ácidos orgánicos, denominados 'lixiviantes verdes', pueden reducir la emisión de gases nocivos a la atmósfera, retardar la corrosión de los equipos y disminuir los riesgos para los operadores. Además, los ácidos orgánicos pueden producirse a partir de una variedad de biomasa o residuos alimenticios, lo que se espera que mitigue la desventaja del costo asociado a los ácidos orgánicos ³⁸.

El único antecedente de lixiviación hidrotérmica de cátodos LFP con ácidos orgánicos es la reciente investigación (diciembre de 2023) realizada por Li et al.³⁸ en la cual estudiaron los rendimientos de lixiviación utilizando separadamente glicina, ácido oxálico y ácido cítrico. En este estudio, la glicina no presentó un comportamiento de lixiviación efectivo para el LFP para ninguno de sus principales componentes (litio, hierro y fósforo). Sin embargo, se encontró que el ácido oxálico y el ácido cítrico son altamente eficientes en la lixiviación de dos o tres componentes de dicho cátodo. Por un lado, el ácido oxálico es muy eficiente para lixiviar litio y fósforo, aunque menos eficiente en la lixiviación de hierro. En comparación con la glicina y el ácido oxálico, el ácido cítrico mostró mayores eficiencias de lixiviación para todos los componentes. Incluso después de un tiempo de reacción de 2 minutos, el ácido cítrico logró una lixiviación casi completa (100% para el litio) y una eficiencia de lixiviación muy alta (más del 90%) para hierro y fósforo. Esto sentaría una base de la lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico, en la cual se demuestra que no son necesarios tiempos mayores a 10 minutos para lixiviar los principales componentes del cátodo LFP. El equipo de Li estudió cada muestra al menos dos veces para analizar sus resultados con mayor precisión.

2.3.2. Condiciones de lixiviación hidrotérmica

En esta sección se discute la implicancia de las condiciones utilizadas por Li et al. en el artículo mencionado ³⁸. Las variables estudiadas son, en orden de aparición, agente lixiviante, temperatura, densidad de pulpa, tiempo de reacción y concentración de ácido.

2.3.2.1. Agente lixiviante

Bajo las condiciones de 200°C, 10 g·L⁻¹ de densidad de pulpa y 0,8 mol L⁻¹ de concentración de ácido, Li et al. estudiaron el efecto de tres ácidos orgánicos como agente lixiviante del cátodo LFP: glicina, ácido oxálico y ácido cítrico. Entre los tres ácidos, la glicina presenta la capacidad de lixiviación más débil para todos los componentes. Aun aumentando el tiempo de reacción de 2 a 10 minutos, la eficiencia de lixiviación de litio, hierro y fósforo se mantiene en aproximadamente el 15%, 5 %, y 8%, respectivamente, indicando que la glicina es pobre como agente de lixiviación ácida para lixiviar LFP en condiciones hidrotérmicas. A diferencia de la glicina, el ácido oxálico es muy eficiente en la lixiviación de Li y P, aunque menos eficiente en la lixiviación de Fe. Con un tiempo de reacción de 10 minutos, el 100% del Li y el 97% del P logran lixiviarse, mientras que la eficiencia de lixiviación del Fe es de solo el 3%, lo que significa que el 97% del Fe permanece en el residuo. En comparación con la glicina y el ácido oxálico, el ácido cítrico muestra las eficiencias de lixiviación más altas para todos los componentes. Incluso a los 2 minutos, las eficiencias de lixiviación para Li, Fe y P alcanzaron el 100 %, 95,8 % y 92,6 %, respectivamente ³⁸.

2.3.2.2. Temperatura

La temperatura suele ser el parámetro más importante que afecta el proceso de lixiviación. La disolución y lixiviación de materiales del cátodo es un proceso endotérmico. A medida que aumenta la temperatura, la frecuencia de colisión entre las moléculas y la eficiencia de la reacción química aumentan, lo que favorece el avance de la reacción de lixiviación ⁷⁵.

En el estudio de Li et al. al aumentar la temperatura de reacción de 90 a 200°C, las eficiencias de lixiviación de litio y hierro se mantuvieron alrededor del 100%, y la eficiencia de lixiviación de fósforo superó el 95%. Además, la cantidad de residuo que se obtuvo después de la lixiviación hidrotérmica fue muy pequeña, indicando que el LFP se lixivió completamente con ácido cítrico bajo esas condiciones ³⁸.

2.3.2.3. Densidad de pulpa

La densidad de pulpa (relación sólido-líquido) afecta el área de contacto entre el cátodo molido y el ácido. Un aumento adecuado de la densidad de pulpa favorece el contacto completo entre ambos. Sin embargo, una densidad excesiva puede provocar una lixiviación insuficiente. Por ejemplo, en la lixiviación hidrotérmica con ácido oxálico 0,8 mol L⁻¹ realizada por Li et al., la densidad de pulpa óptima fue de 30 g·L⁻¹. Cuando la densidad de pulpa aumentó de 10

a $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, la eficiencia de lixiviación de litio y fósforo (Li y P) se mantuvo en 100% y 97%. Al continuar aumentando la densidad de pulpa de 30 a $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ las eficiencias de lixiviación de Li y P disminuyeron lentamente y cuando la densidad de la pulpa superó los $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ las eficiencias de lixiviación de Li y P disminuyeron rápidamente.

En las experiencias con ácido cítrico, a medida que aumenta la densidad de la pulpa, la eficiencia de lixiviación de todos los componentes (Li, Fe y P) disminuye proporcionalmente. A medida que aumenta la densidad de la pulpa (más material sólido por unidad de volumen), la cantidad de ácido cítrico disponible para que reaccione con cada partícula de LFP disminuye. Esto reduce la velocidad de lixiviación y, en consecuencia, la eficiencia de lixiviación dentro de un tiempo determinado ³⁸.

2.3.2.4. Tiempo de reacción

El tiempo de reacción es otro parámetro que afecta la eficiencia de lixiviación y la estructura cristalina del residuo obtenido. En la lixiviación hidrotérmica con ácido oxálico $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ a 200°C y $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, apenas en un tiempo de reacción de 2 minutos, la eficiencia de lixiviación de litio alcanza el 100%, y la del fósforo un 96,5%, y se mantienen incambiadas, aunque el tiempo se extienda hasta los 16 minutos. En la lixiviación con ácido oxálico por 10 minutos y las condiciones mencionadas antes, 98,5% del hierro precipita como FeC_2O_4 ³⁸.

2.3.2.5. Concentración de ácido

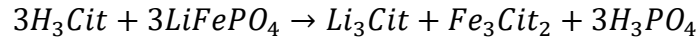
Con una concentración de ácido cítrico de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura de 90°C , tiempo de 10 minutos y relación sólido/líquido de 10 g L^{-1} , las eficiencias de lixiviación de Li, Fe y P alcanzan valores de 56,9%, 59,4% y 56,9%, respectivamente. Cuando la concentración de ácido aumenta de 0,1 a $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, las eficiencias de lixiviación de Li, Fe y P aumentan hasta 100%, 96,5% y 93,8%, respectivamente ³⁸. En la investigación de Li et al., después de que la concentración de ácido superó los $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, las eficiencias de lixiviación de los tres componentes se mantuvieron casi sin cambios.

2.4. Estudio del mecanismo de reacción

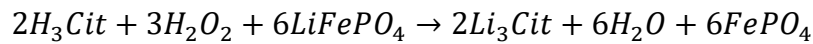
A temperatura ambiente, la reacción entre el ácido cítrico y el LiFePO_4 se da según la Ecuación 5. Según esta reacción, el hierro permanece en solución como Fe^{+2} , a diferencia de cuando hay un agente oxidante, como el H_2O_2 , que favorece la oxidación del hierro y este

precipita como FePO_4 , según la Ecuación 6. La Ecuación 5 representa la disolución de LiFePO_4 por ácido cítrico, donde el Fe^{+2} puede ser oxidado posteriormente a Fe^{+3} 58,76.

Ecuación 5: Reacción entre el ácido cítrico y LiFePO_4



Ecuación 6: Reacción entre el ácido cítrico y LiFePO_4 con peróxido de hidrógeno.



Durante la lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico, el LFP se descompone en Li^+ , Fe^{2+} , y H_3PO_4 , como se muestra en la línea roja del Diagrama de Pourbaix en la Figura 11 77.

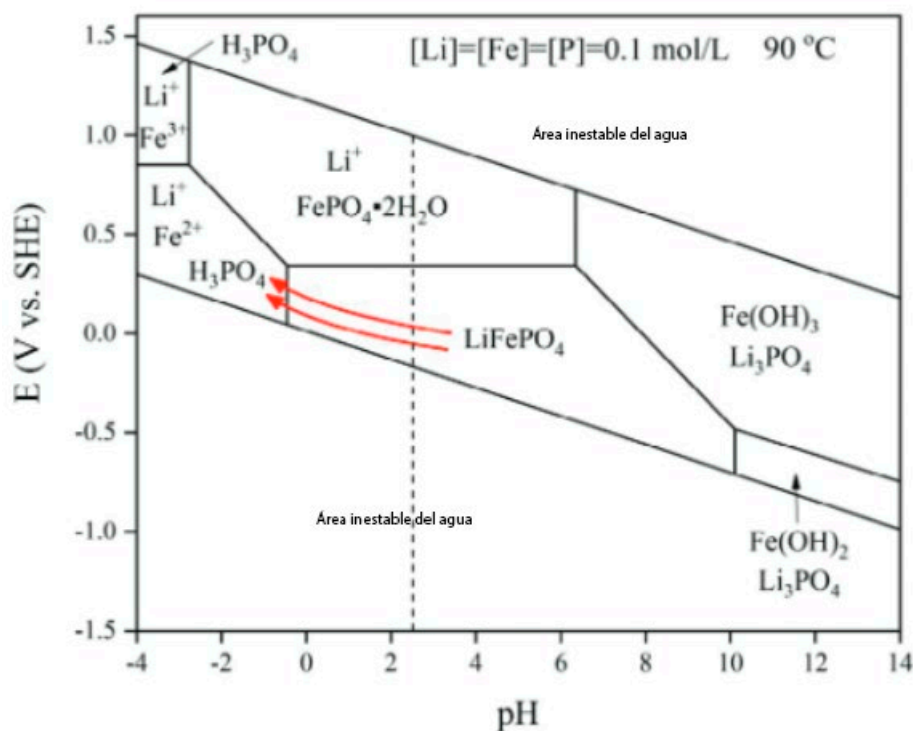


Figura 11: Diagrama E-pH para el sistema Li-Fe-P-H₂O a 90 °C y la ruta de lixiviación hidrotérmica de los materiales del cátodo LFP (línea roja).⁷⁷

El Diagrama de Pourbaix de la Figura 12 muestra las formas existentes de litio, hierro y fosfato a diferentes valores de pH y condiciones de potencial redox. Específicamente, Li^+ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ son solubles y coexisten en las áreas de color azul, y estas áreas corresponden a la lixiviación de litio y hierro en condiciones de ácido fuerte. A pH bajo y condiciones reductoras, el LFP se descompondrá en Li^+ , Fe^{2+} y H_3PO_4 , como se representa por la línea amarilla (ruta I). Después de la lixiviación, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puede precipitarse del lixiviado si se aumenta el pH y el potencial redox, es decir, agregando una base y un oxidante. Además, el litio se puede precipitar como Li_3PO_4 o Li_2CO_3 aumentando el pH a alcalino y agregando precipitantes ³⁷. En

condiciones de ácido fuerte y oxidativas, el LFP se descompondrá en Li^+ , Fe^{3+} y H_3PO_4 , como se representa por la línea azul (ruta II). A diferencia de la ruta I, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} ocurre en la etapa de lixiviación, y $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puede precipitarse del lixiviado solo aumentando el pH. Por ejemplo, Cai et al. usaron H_2SO_4 y H_2O_2 para disolver LFP, aumentaron el pH y luego precipitaron $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Li_3PO_4 del lixiviado sucesivamente ⁷⁸. En general, las rutas I y II pueden lograr simultáneamente la lixiviación de litio, hierro y fosfato. Estos elementos se pueden precipitar sucesivamente como productos respectivos de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 del lixiviado. Sin embargo, estas dos rutas requieren un consumo masivo de ácido fuerte para descomponer el LFP en la etapa de lixiviación, y luego consumen más base para aumentar el pH nuevamente en la etapa de precipitación, lo que genera un consumo masivo de recursos y un riesgo ambiental ⁷⁷.

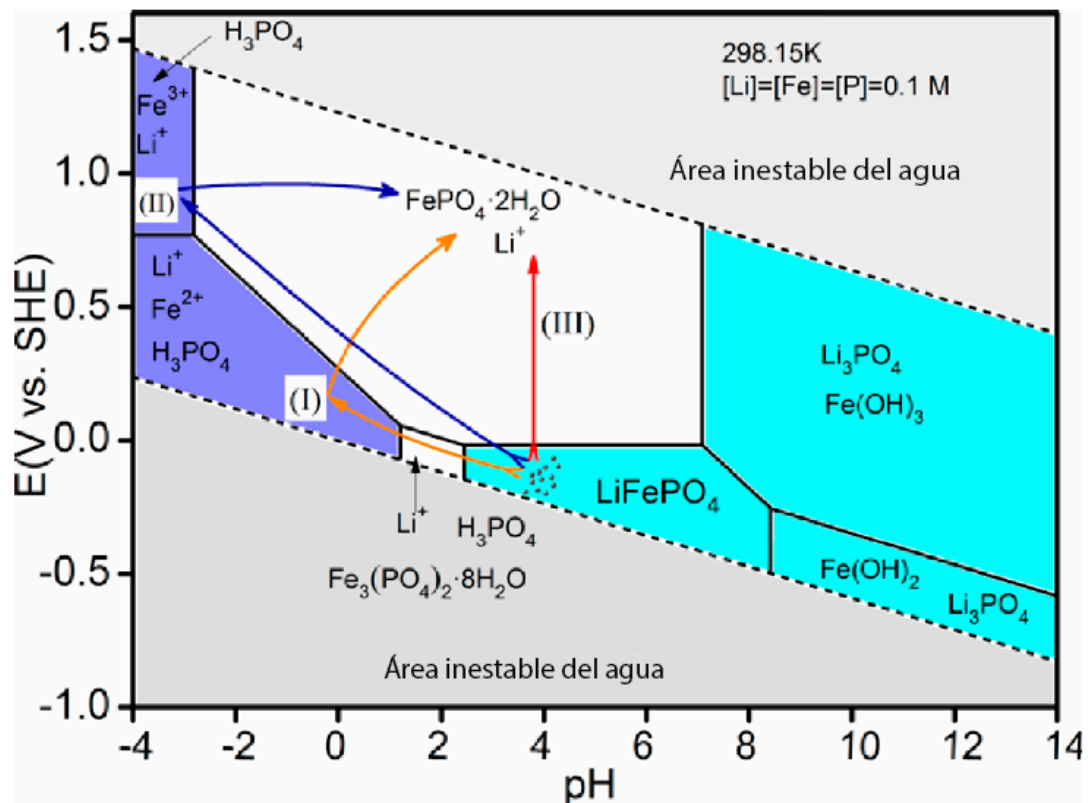


Figura 12: Diagrama E-pH para el sistema Li-Fe-P-H₂O a 298,15 K y las rutas de recuperación hidrometalúrgica (I-III) de LFP gastado. ⁷⁶

Respecto a la lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico de otros materiales catódicos, Aikawa et al. propusieron que el ácido cítrico en condiciones hidrotérmicas tiene un efecto reductor durante la lixiviación de materiales del cátodo LCO. En su investigación la lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico 0,4 mol L⁻¹ logró una eficiencia de lixiviación del 94% tanto

para Li como para Co a 200°C durante 10 minutos sin usar ningún reductor. Este buen desempeño se atribuyó al ácido cítrico que suministra un protón, forma un complejo soluble con Co y muestra reducibilidad a pesar de que el ácido no funciona como un reductor por debajo de 100°C.

Capítulo 3

Materiales y métodos

A continuación, se indican los materiales utilizados y los métodos aplicados en la investigación, tanto para la caracterización y análisis de muestras, como para los ensayos de lixiviación e interpretación de resultados.

3.1. Materiales

El cátodo utilizado en los ensayos fue obtenido de una celda prismática extraída de una batería perteneciente a un vehículo monoplace completamente eléctrico (Figura 13). Esta batería fue descartada por un fallo debido a que el usuario elevó el límite de tensión de carga, que derivó en el daño de algunas celdas. El importador y distribuidor de estos vehículos eléctricos en Uruguay donó la batería dañada al Instituto de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ingeniería (Universidad de la República), y dicho grupo de investigación facilitó celdas de dicha batería para el presente estudio. La única información que se pudo obtener de estas celdas es que son de tipo LFP ⁷⁹.



Figura 13: Modelo de celda LFP prismática.⁸⁰

Para preparar las soluciones se utilizó ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), un sólido granular de color blanco de concentración 99,0% de la marca Mallinckrodt AR (número de CAS 5949-29-1) y agua destilada.

En el diseño original de la investigación estaba previsto utilizar biomasa como material reductor en la reacción. Como se mencionó en el capítulo anterior, un agente reductor suele añadirse cuando el material catódico tiene cobalto, ya que se busca reducirlo de su estado +3 a +2, ya que de esta forma logra lixiviarse y pasar a la solución. Como las celdas a utilizar en este trabajo son LFP, y como es sabido, estas no contienen cobalto, un agente reductor no sería necesario para solubilizar ningún componente.

3.2. Pretratamiento

La celda fue desmantelada manualmente. Se usó una amoladora para cortar la carcasa de acero que a su vez estaba cubierta por un film plástico azul (Figura 14). Como la celda estaba dañada, y todo el electrolito había sido evaporado, este procedimiento puede realizarse en condiciones atmosféricas sin inconvenientes. La celda no se descargó previo a la apertura ni tampoco se midió su voltaje. Dentro de la celda había dos sobres separados e iguales en forma y tamaño, cada uno compuesto de varias láminas finas superpuestas y envueltas (Figura 15).



Figura 14: Apertura de celda con amoladora.

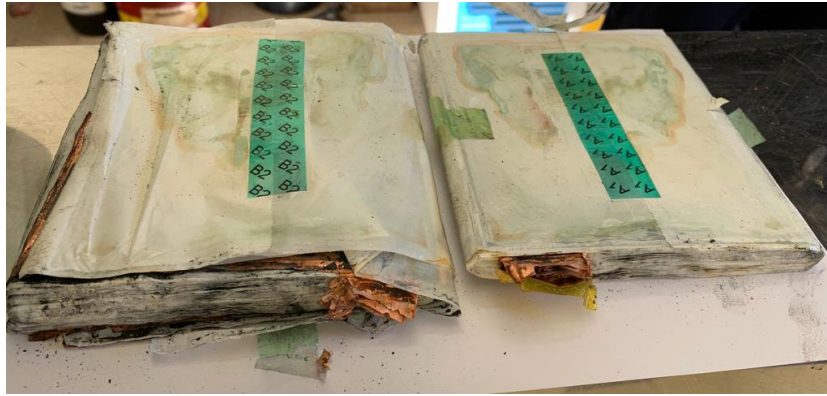


Figura 15: Interior de la celda LFP dañada.

Cada uno de los sobres de la Figura 15 se conectaba a una terminal de la celda (positiva o negativa) mediante los colectores de corriente. En ambos sobres se encontraban finas láminas de cátodo y ánodo envueltas, que fueron distinguidas por el colector de corriente; el material catódico estaba depositado en una lámina de aluminio y el anódico en una lámina de cobre. Para obtener el material activo del cátodo se raspó la lámina de aluminio con una espátula metálica (separación física) y se almacenó el material en un frasco de plástico. Se trituroó el material catódico en un matraz de ágata para disminuir el tamaño de partícula (Figura 16). Toda la etapa de pretratamiento fue realizada en condiciones atmosféricas.



Figura 16: Material catódico molido.

3.3. Caracterización

Tanto el material catódico como los productos sólidos y líquidos obtenidos luego de la reacción fueron caracterizados mediante análisis estructural, morfológico y químico. Esto incluye difracción de rayos X (DRX), microscopía de barrido electrónica (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis elemental.

Los datos de difracción de rayos X en polvo del material catódico se colectaron en el difractómetro Rigaku Miniflex 6 de geometría $\Omega/2\theta$ operando con radiación de tubo sellado de $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=15418 \text{ \AA}$ monocromatizado con lámina de Ni y un detector lineal de silicio. El radio del difractómetro es de 15 cm. La colección de datos se realizó con rendija fija en un rango de 2θ de 5 a 120° para análisis cuantitativo y entre 15 y 60° para análisis cualitativo, con paso y velocidad de barrido $0,01^\circ/\text{paso}$ y $0,5^\circ/\text{min}$ en 2θ para análisis cuantitativo y $0,02^\circ/\text{paso}$ y $4^\circ/\text{min}$ en 2θ para análisis cualitativo. El análisis cuantitativo de fases se realizó por el Método de Rietveld usando el programa GSAS-II. El ajuste se realizó con una función de background de tipo Chebyshev-desplazada, la forma de pico de Thomson-Cox-Hastings modificada por microtensiones y tamaño anisotrópico. La identificación de fases se realizó con la base de datos PDF2 (2004) y PDF4+ (2023) y el software Crystallographica Search Match. Los archivos estructurales obtenidos de American Mineralogist Crystal Structure Database, Crystallography Open Database y PDF4+ en formato CIF fueron utilizados directamente en el software de ajuste.

El tamaño de partícula del material catódico molido se determinó tamizando una muestra de 8,8670 gramos a través de 4 tipos de tamices (U.S.A. ESTÁNDAR SIEVE, ASTM E-11 AASHTO M-92, HUMBOLDT MFG. CO.). Estos eran de 90, 300, 600 y 850 micrómetros, generando una división en cinco intervalos para determinar la distribución de tamaños. Para tamizar la muestra eficientemente se utilizó un vibrador ORTO ALRESA en una intensidad media por diez minutos.

El TGA se realizó en un instrumento Shimadzu TGA-50 utilizando muestras de aproximadamente 5 mg en un recipiente de platino (6 mm de diámetro y 2,5 mm de altura). Se utilizó un programa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 900°C , con un caudal de aire sintético de 50 mL/min (Linde). Estas condiciones se seleccionaron para garantizar una velocidad de calentamiento lineal, mediciones de temperatura precisas y evitar fenómenos de transferencia de masa o calor. Antes del TGA, las muestras se secaron a 105°C para evitar el pico inicial de evaporación de agua en las curvas. Este análisis se utiliza para hallar el porcentaje de cenizas del material catódico y los sólidos obtenidos luego de la reacción según la Ecuación 7, donde $m_{110^\circ\text{C}}$ es la masa de la muestra cuando se superan los 110°C , es decir, la masa seca, y m_{final} es la masa remanente una vez que el equipo alcanzó los 900°C .

Ecuación 7: Fórmula para hallar el porcentaje de cenizas a partir de los datos del TGA.

$$\text{Contenido de cenizas (\%)} = \frac{m_{final}}{m_{110^\circ\text{C}}} \cdot 100\%$$

El análisis elemental se realizó utilizando un equipo Thermo Scientific Flash 2000, el cual determina la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS) en una muestra. Este equipo utiliza la técnica de análisis elemental por combustión, la cual se basa en la combustión completa de la muestra en un ambiente de oxígeno puro, seguido de la medición de los gases de combustión.

Para la caracterización morfológica del material catódico y los sólidos resultantes de la reacción se obtuvieron imágenes SEM con un equipo JEOL JSM 5900 LV equipado con sonda de EDS Thermo Scientific. Las muestras no se metalizaron dado que ya son conductoras dada la presencia de metales y negro de carbono. Se buscó determinar la cantidad de litio en la muestra mediante EDS pero no se consiguió debido a que este elemento no se detecta por su bajo peso atómico.

La cantidad de litio presente en el material catódico antes de la reacción (sólido) y en la fase líquida posterior a la reacción (lixiviado) se determinó mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES)⁵⁶. Previo al análisis de las muestras sólidas se les realiza una digestión asistida por microondas en HNO₃/HCl en relación 2:6. Antes de las medidas se realiza una curva de calibración del equipo.

Del análisis del lixiviado se obtuvieron concentraciones de litio en mg de litio por litro de lixiviado. Este valor, multiplicado por el volumen de lixiviado obtenido luego de la reacción, nos devuelve los mg de litio presentes en el lixiviado, o sea, la cantidad de iones de litio que pasaron del material catódico a la solución. El volumen de lixiviado se calculó a partir de la masa de lixiviado obtenida en la reacción y su densidad, esta última hallada experimentalmente mediante picnómetro. Cómo se halla la masa de solución lixiviada se explica más adelante.

El procedimiento seguido para la medida de la densidad de las soluciones utilizando picnómetro se detalla a continuación. Primero se tomó la masa del picnómetro seco. Luego se llenó con agua destilada a temperatura ambiente (exactamente conocida) y se midió la masa del picnómetro con agua destilada. Se calculó el volumen del picnómetro dividiendo la masa del agua destilada (Ecuación 8) entre la densidad del agua a la temperatura conocida, obtenida de tablas (Ecuación 9). A continuación, se vació el agua, se secó el picnómetro, se llenó el picnómetro con la solución problema y se midió su masa. Con la masa de la solución (m_{sol}) y el volumen del picnómetro, hallado con la densidad del agua ($\rho_{H_2O,T}$) y su masa (m_{H_2O}), se halló la densidad de la solución (Ecuación 10).

Ecuación 8: Masa de agua destilada usada para calibración.

$$m_{H_2O} = m_{H_2O+pic} - m_{pic}$$

Ecuación 9: Determinación de volumen de picnómetro por mediante la masa de agua destilada.

$$V_{pic} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O,T}}$$

Ecuación 10: Determinación de densidad de solución con picnómetro.

$$\rho_{sol,T} = \frac{m_{sol}}{V_{pic}}$$

3.4. Diseño experimental

Se utilizó el diseño de Box-Behnken (DBB). El DBB es un diseño esférico de tres niveles por factor que permite ajustar los datos a una superficie de respuesta representada por un modelo polinomial cuadrático. Este diseño es eficiente en el número de ensayos requeridos para la optimización del proceso y es rotatable⁷⁵. Para la obtención de la matriz de ensayos, obtención del polinomio y análisis de varianza se utilizó el software R. Los datos que deben ingresarse en el sistema son la cantidad de parámetros a variar, su valor numérico central, cuántos niveles se desea ensayar, la diferencia entre el valor central y los diferentes valores y cuántas repeticiones del punto central se elige que tenga el diseño.

Los parámetros variables seleccionados fueron la temperatura, el tiempo y la concentración de ácido cítrico. Cada uno de ellos se varió en tres niveles. Los valores a ensayar se seleccionaron teniendo en cuenta las referencias de trabajos anteriores. Por un lado, las temperaturas elegidas fueron 100, 150 y 200 °C, siendo 150 °C el valor central y 50 °C la distancia entre los extremos. Los tiempos de reacción variaron entre 10, 55 y 100 minutos, donde 55 minutos es el valor central y 45 minutos la distancia entre los extremos. Por último, las concentraciones de ácido cítrico seleccionadas fueron 0,5, 1.25 y 2 mol L⁻¹, con 1.25 mol L⁻¹ como valor central, que dista 0,75 mol L⁻¹ de los extremos. Se realizaron tres repeticiones del punto central. El diseño experimental obtenido se muestra en la

Tabla 4.

Tabla 4: Lista de ensayos extraída de Software R al aplicar DBB de tres factores en tres niveles con tres repeticiones del punto central.

#	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Concentración ácido cítrico (mol L ⁻¹)
C0	150	55	1,25
C1	150	100	2
C2	150	10	0,5
C4	200	55	0,5
C5	100	55	0,5
C6	100	100	1,25
C7	100	10	1,25
C8	200	10	1,25
C9	150	55	1,25
C10	100	55	2
C11	150	100	0,5
C12	150	10	2
C13	200	55	2
C14	200	100	1,25
C15	150	55	1,25

Se llevaron a cabo 15 reacciones de las cuales tres fueron en condiciones de punto central (150 °C, 55 minutos y 1,25 mol L⁻¹) y el resto responde a la variación del modelo Box-Behnken.

El tratamiento de datos posterior se realizó mediante modelo de regresión lineal. El modelo de regresión es la función matemática que caracteriza la relación entre la variable dependiente (respuesta) y las independientes (factores). Los coeficientes del modelo se estiman por el método de mínimos cuadrados y su evaluación se hace mediante una prueba de significancia. Por ejemplo, un modelo de segundo orden genérico se puede ver en la Ecuación 11. Mediante mínimos cuadrados se buscan los parámetros β_i y β_0 que minimizan la función s (suma de los errores al cuadrado). Se compara el valor de Y observado con el predicho por el modelo y se calcula su diferencia (residuo)⁸¹.

Ecuación 11: Modelo de segundo orden genérico.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon$$

La hipótesis global más importante sobre un modelo de regresión múltiple consiste en ver si la regresión es significativa. Esto se logra probando las hipótesis H_0 y H_1 .

Ecuación 12: Hipótesis del modelo de regresión.

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_k = 0$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para al menos un } j = 1, 2, \dots, k$$

Aceptar H_0 significa que ningún término o variable en el modelo tiene una contribución significativa, y rechazar H_0 implica que por lo menos un término en el modelo contribuye de forma significativa a explicar Y . El coeficiente de determinación (R^2) es un método adicional para determinar la calidad de ajuste de un modelo. Además, el coeficiente ajustado (R_{adj}^2) representa el porcentaje de variabilidad de los datos que son explicados por el modelo, que es deseable sea mayor a 0,7. Para que los coeficientes del modelo sean comparables dada su diferencia de magnitud, se utilizan las variables codificadas (entre -1 y 1), de forma de determinar el valor relativo de los efectos de los factores, donde -1 es el valor asignado a los extremos inferiores de los parámetros, 0 a los puntos centrales y 1 a los extremos superiores.

La superficie de respuesta es una relación matemática entre la respuesta y los factores que se representa gráficamente como una superficie o gráfico de contorno 2D. La metodología de superficie de respuesta (MSR) es la estrategia experimental y de análisis que permite resolver el problema de encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso. En la MSR se genera una región experimental, que está delimitada por las condiciones experimentales probadas, y una región de operabilidad, que incluye otros valores que son viables, pero no se han probado. El punto óptimo es la mejor combinación de valores de los factores estudiados en la cual se considera toda la región de operabilidad, y es diferente al mejor tratamiento ⁸¹.

3.5. Reacción de lixiviación

Se prepararon soluciones de ácido cítrico 0,5 1,25 y 2 mol L⁻¹. Para esto se utilizaron matraces aforados a los cuales se les agregó agua destilada hasta la mitad, luego la masa de ácido cítrico previamente pesada según cada concentración y se completó el volumen del matraz con agua destilada hasta enrasar. El material catódico obtenido del raspado de la lámina de aluminio fue molido en matraz de ágata hasta disminuir y homogeneizar el tamaño de partícula. También se extrajeron fragmentos del colector de aluminio que estaban mezclados junto con el material de cátodo. Considerando la bibliografía estudiada, se decidió realizar las experiencias con ácido cítrico y una relación sólido-líquido de 20 g sólido/kg solución, que en las diferentes corridas se mantiene entre 20 y 23 g L⁻¹ (gramos de cátodo por litro de solución).

Para preparar las mezclas de reacción se pesaron 75 gramos de solución de ácido cítrico y se mezclaron con 1,5 gramos de material catódico molido.

Las reacciones de lixiviación se realizaron en un reactor Parr 4575B con capacidad de 500 mL, temperatura máxima de 500 °C y presión máxima de 5000 psi (Figura 17). El reactor se operó cerrado, en atmósfera de nitrógeno y con agitación de 150 rpm. La presión en el sistema es la auto generada a la temperatura fijada. Esta fue desde 1 atmósfera cuando se operó a 100 °C y alcanzó las 24 atmósferas cuando la reacción transcurrió a 200 °C. El tiempo de reacción se midió a partir de que el reactor alcanzó la temperatura seteada. El calentamiento del reactor tomó aproximadamente 20 minutos para alcanzar 100 °C, 30 minutos para alcanzar 150 °C, y 60 minutos para alcanzar los 200 °C.

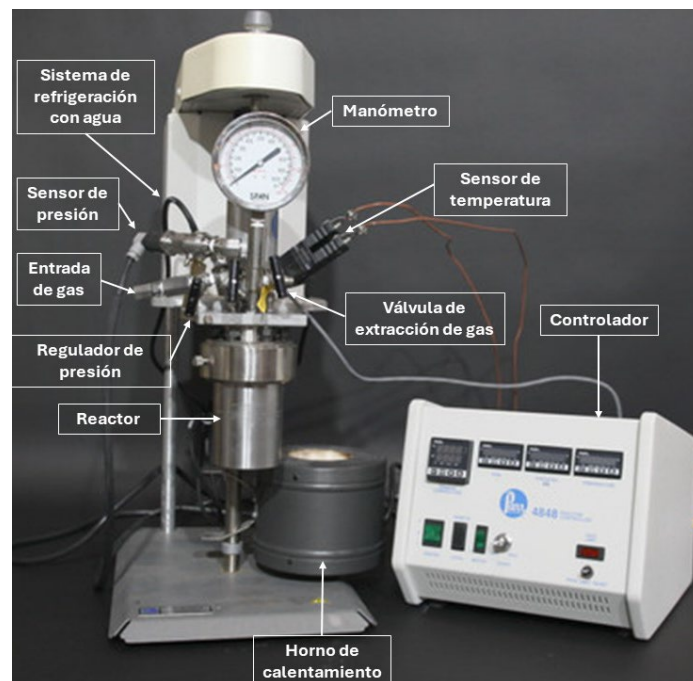


Figura 17: Descripción de elementos del Reactor Parr 4575B.

Luego de la reacción se pesó la mezcla de sólido y líquido, se separó mediante centrifugación y decantación, y se pesó el sólido luego de secarse en estufa hasta peso constante. Con el peso de la mezcla post reacción y del sólido seco se obtuvo la masa de líquido luego de la reacción. Se determinó la densidad de las soluciones mediante picnómetro para hallar el volumen obtenido. El lixiviado obtenido luego de la reacción se analizó mediante MP-AES. Los pasos seguidos se muestran resumidos en la Figura 18.

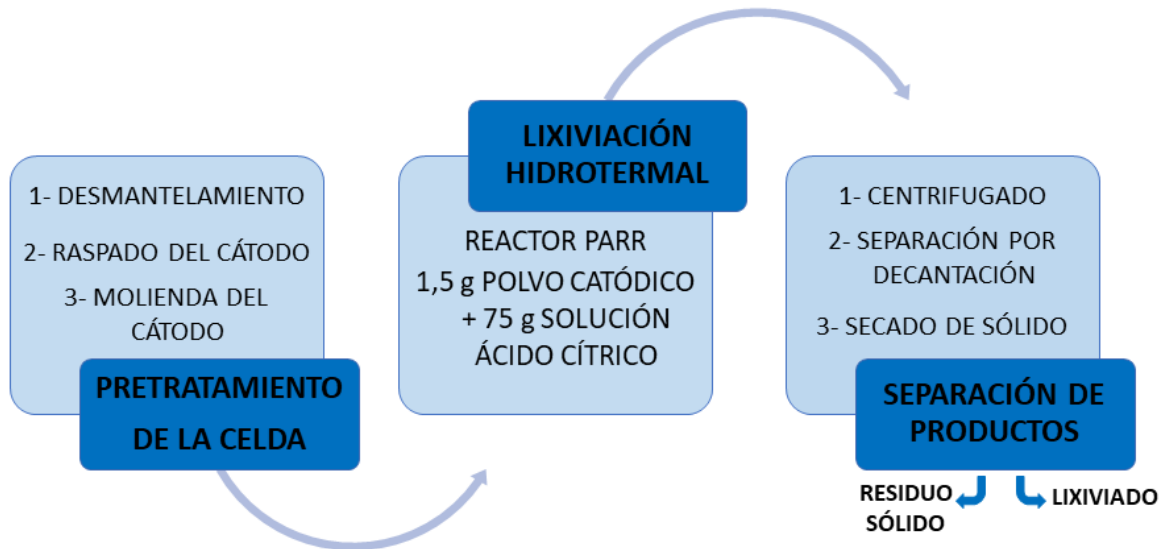


Figura 18: Diagrama del proceso de lixiviación de metales a partir de baterías LFP gastadas.

3.5.3. Rendimiento de reacción

Una vez finalizada la reacción se midió la masa de la mezcla resultante. Luego se separó el líquido de dicha mezcla, para lo cual se sometió a centrifugación por 10 minutos a 8500 rpm y luego se separó el sobrenadante por decantación del sólido. El sólido remanente (húmedo) fue pesado y secado en estufa a 105 °C hasta peso constante. Para determinar la masa líquida total obtenida luego de la reacción se restó la masa del sólido seco a la masa de la mezcla post reacción antes de ser separada.

Ecuación 13: Cálculo de masa de lixiviado.

$$m_{\text{Lixiviado}} = m_{\text{mezcla post-reacción}} - m_{\text{sólido seco}}$$

Primero se calculó la cantidad de litio en el material catódico (Ecuación 14) y este valor se utilizó para hallar el rendimiento de lixiviación de litio según la Ecuación 15. En esta, $m_{\text{Li, inicial}}$ son los miligramos de litio presentes en el material catódico sin tratar, C_{Litio} es la concentración de litio en el lixiviado expresada en mg de litio por litro, y $V_{\text{Lixiviado}}$ es el volumen de lixiviado obtenido luego de la reacción, expresado en litros.

Ecuación 14: Masa de litio en el material catódico previo a la reacción.

$$m_{Li, inicial} = \% (m/m)_{Li, cátodo} \cdot m_{cátodo, inicial}$$

Ecuación 15: Rendimiento de lixiviación de litio.

$$Rendimiento_{Li}(\%) = \frac{C_{Litio} \cdot V_{lixiviado}}{m_{Li, inicial}} \cdot 100\%$$

Ecuación 16: Obtención del volumen de solución lixiviada.

$$V_{lixiviado} = \frac{m_{lix}}{\rho_{lix}}$$

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos y su interpretación en el marco de la presente tesis.

4.1. Caracterización fisicoquímica del material de partida

En la Figura 19 puede observarse el difractograma obtenido para el cátodo de batería analizado, confirmando la presencia de la fase LiFePO_4 en el material catódico. Del análisis con Y_2O_3 se obtuvo que la fracción amorfa del material catódico representa un 55,5% en peso de este y mediante el refinamiento Rietveld se obtuvo que la composición de la fracción cristalina es $(30,0 \pm 0,1) \% \text{LiFePO}_4$, $(14,0 \pm 0,1) \% \text{FePO}_4$ y $(0,6 \pm 0,1) \% \text{carbono grafito}$ (Figura 19). Del porcentaje de LiFePO_4 en la muestra se obtiene que la fracción cristalina contiene un 1,3% en peso de litio. Este valor es menor a la fracción de litio determinada mediante análisis MP-AES según se verá más adelante. Esto indicaría que más de la mitad del litio presente se encuentra en la fase amorfa, que no puede ser identificada por la difracción de rayos X.

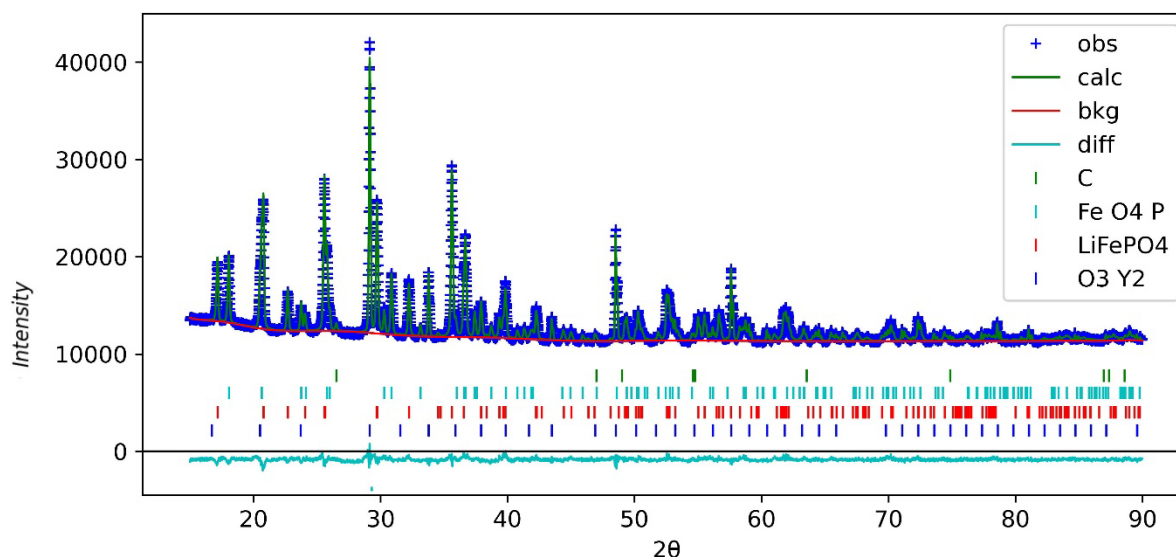


Figura 19: Patrón de difracción de rayos X en polvo del material catódico observado (cruces azules) y calculada (línea verde) mediante refinamiento Rietveld. Los patrones de referencia fueron obtenidos de la base de datos PDF2 (2004) y PDF4+ (2023)

Dado el alto porcentaje de fracción amorfa del material catódico, es de suponer que la celda, que se recibió dañada, sufrió cambios cuando sus materiales entraron en contacto con el

aire. En particular, es sabido que el electrolito presente en la batería puede reaccionar violentamente cuando es expuesta al aire y la humedad, aumentando la temperatura y haciendo que el material catódico cambie su estructura. Los gases emitidos por la reacción exotérmica son CO_2 , CO , H_2 ⁸², C_2H_4 , CH_4 ⁸³ y HF ⁶⁵, y su presencia relativa depende del estado de carga de la celda previo, el cual no pudo ser determinado dado que la celda se recibió dañada. La masa perdida en estas reacciones es comparable con la masa de electrolito que compone las celdas, por lo que se deduce que no se pierde material activo de los electrodos ⁸⁴. El ácido fluorhídrico, fácilmente producido cuando el electrolito entra en contacto con agua, ataca la superficie de LiFePO_4 causando la disolución de hierro y generando fases ricas en hierro y fósforo. Cuando esto sucede la estructura de LiFePO_4 en el seno que está adyacente a estas fases ricas en fósforo experimenta un proceso de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} ⁸⁵. Estas reacciones químicas entre el cátodo y el electrolito, que ocurrieron cuando la celda fue expuesta al aire, pueden generar productos químicos que atacan la estructura cristalina y promover su amorfización, causando que aproximadamente el 45% del material catódico cambiara su estructura de cristalina a amorfa, dejando esta parte inhabilitada de ser analizada mediante difracción de rayos X. Además, la alta temperatura generada durante la reacción, que puede llegar hasta los 900 °C ⁸⁴, puede aumentar la movilidad de los átomos y facilitar la ruptura de los enlaces en la estructura cristalina.

El resultado de MP-AES evidenció una composición de 3,2% de litio en el cátodo, expresada como gramos de litio sobre gramos de cátodo. Con este valor, y la masa de material catódico medida antes de cada reacción, se puede hallar los miligramos de litio presentes en el cátodo inicialmente (

Ecuación 14). Como se mencionó en el capítulo anterior, los sólidos son digeridos para su análisis por MP-AES. En este caso, luego de la digestión del material catódico se identificaron restos sólidos en la solución, que fueron separados previo a la realización del análisis en el equipo. Estos restos sólidos se recolectaron para su estudio mediante DRX pero su masa no alcanzó a ser significativa para ningún análisis. Estos restos indican una digestión incompleta, indicando que los resultados del MP-AES subestimarían la cantidad de cada elemento, y al mismo tiempo, si la digestión favorece la solubilización de algunos elementos más que otros, la cantidad relativa de los mismos también se desviaría del valor real.

El gráfico de barras correspondiente a la distribución del tamaño de partícula del material catódico se muestra en la Figura 20. Se puede concluir que la mayor parte de las partículas se encuentran entre 90 y 600 micrómetros.

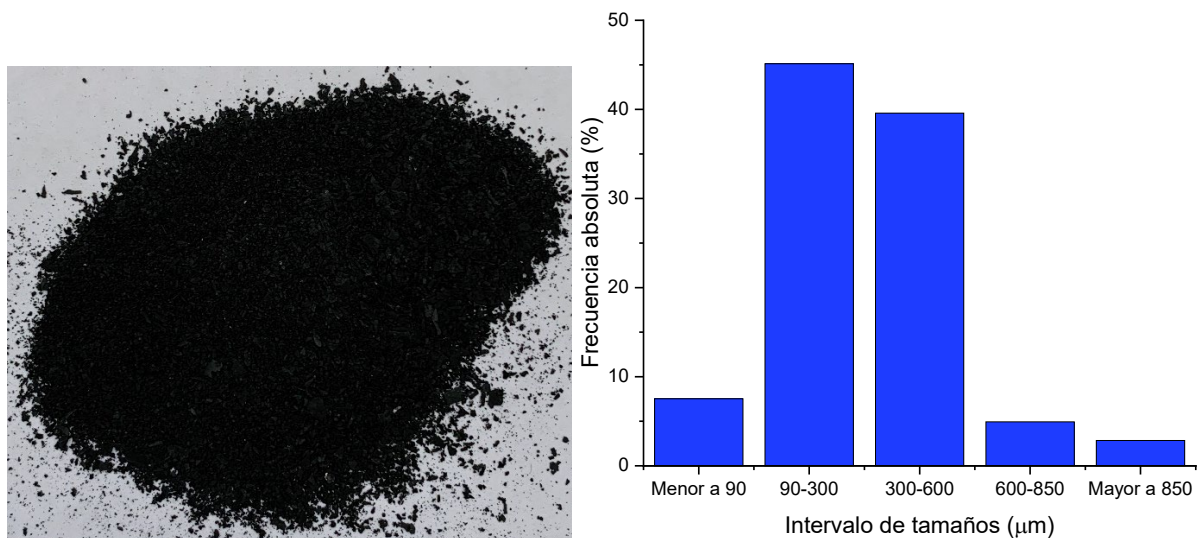


Figura 20: Distribución del tamaño de partícula del material catódico molido.

En las imágenes SEM se observó que la morfología de las partículas del material catódico previo a la lixiviación presenta irregularidades, con una gran cantidad de fenómenos de aglomeración y partículas desiguales. La Figura 21 muestra dos imágenes de la misma muestra tomadas con un aumento de 8000 (Figura 21a) y 3000 (Figura 21b). Se pueden ver una

gran cantidad de partículas agregadas, algunas de forma esférica, resultado de la mezcla de carbono y aglomerante.

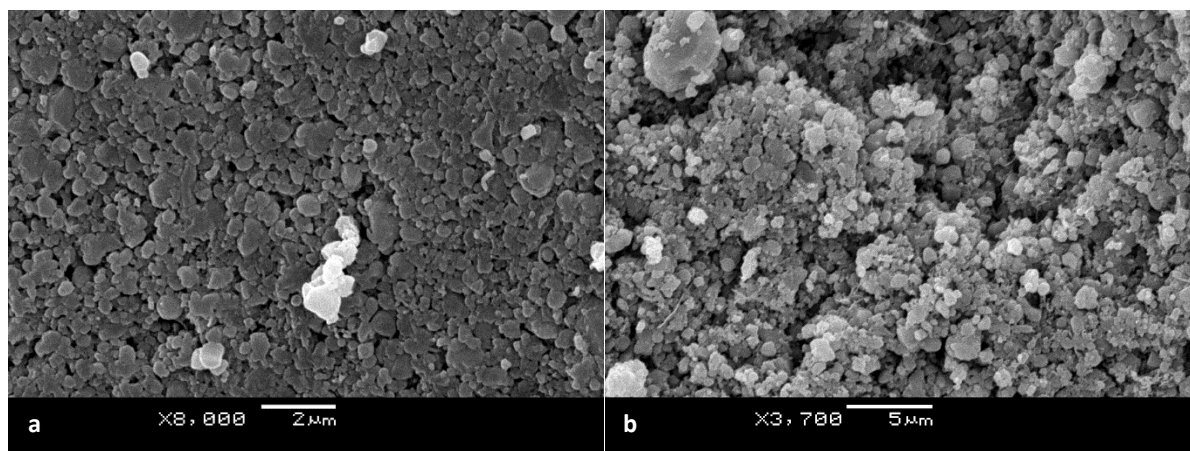


Figura 21: Imágenes SEM del material catódico previo a la reacción de lixiviación a) Aumento x8000, escala 2 micrómetros b) Aumento x3700, escala 5 micrómetros.

4.2. Resultados de la lixiviación hidrotérmica

La mezcla obtenida luego de la reacción se separó mediante centrifugación y decantación. La parte sólida, aún húmeda, se secó en estufa por al menos 24 hs (Figura 22). Este procedimiento se llevó a cabo para cada reacción de lixiviación.

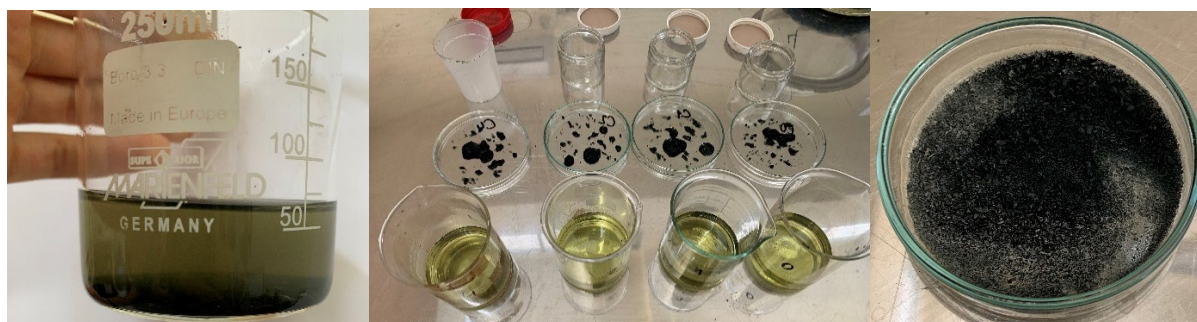


Figura 22: Separación del líquido y sólido luego de la reacción.

Los residuos sólidos secos se caracterizaron mediante DRX y SEM-EDS con el fin de determinar qué compuestos químicos quedaron después de la lixiviación. El resultado del análisis de DRX de todas las muestras se puede apreciar en la Figura 23, donde se muestran los difractogramas de los sólidos obtenidos para todas las lixivitaciones realizadas. El compuesto cristalino principal, presente como fase mayoritaria en todas las muestras, es un tipo de ginita que tiene en su estructura átomos de Fe (puede ser en su estado de oxidación +2 o +3), PO_4^{3-} y OH^- (en algunos casos sustituido por F^-). Entre las variedades de ginitas, la que se ha podido identificar más claramente es la beraunita ($\text{Fe}^{+3}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$) y también esta misma con un átomo de hierro en estado de oxidación +2 e hidratada ($\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El

patrón de difracción denota una posible presencia de FeCO_3 , explicada por la descomposición del citrato proveniente del ácido cítrico utilizado en la lixiviación hidrotérmica. No se detecta la presencia de litio, aunque es difícil identificar todos los picos porque algunos son muy pequeños. Igualmente, esta observación es consistente con un buen resultado, ya que indicaría que todo el litio fue efectivamente lixiviado. La muestra C0 presenta un leve pico a los $27,5^\circ$ lo que la diferencia sutilmente de otras muestras, ensanchando el pico principal de los 27° . La muestra C1 tiene un comportamiento similar a la C0. Las muestras C4, C8 y C9 en general tienen picos levemente más anchos, demostrando partículas más chicas. La muestra C7 puede diferenciarse del resto con picos cerca de los 20 y 33° , que podrían ser fosfosiderita ($\text{Fe}^{+3}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), presente como fase adicional. Algunos picos de la muestra C10 se asemejan a este compuesto también. Además, esta última tiene más contenido amorfo, reflejado en el aumento en la intensidad al comienzo de la medida.

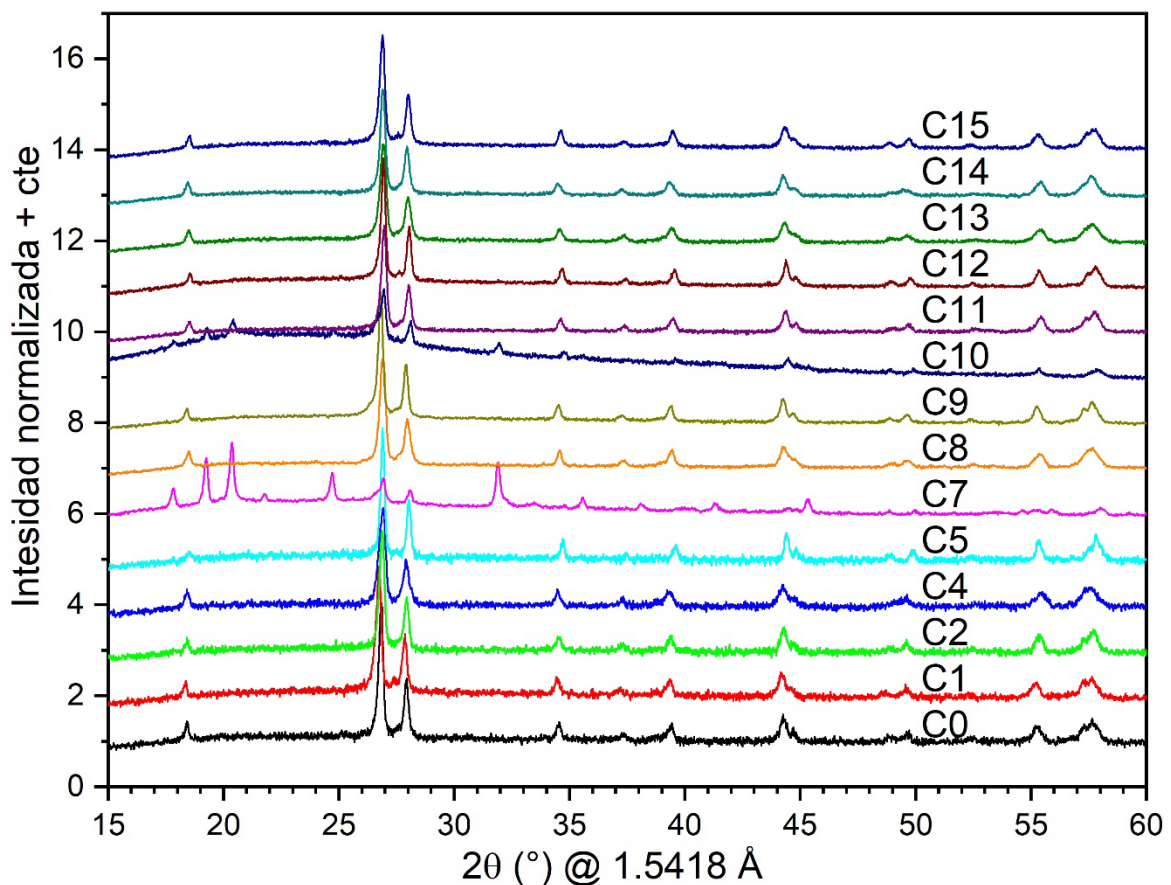


Figura 23: Patrón de DRX de los productos obtenidos después de la lixiviación.

Si bien la mayor parte del hierro identificado en la fase sólida está presente en su estado más oxidado, también hay rastros de Fe^{+2} . Según la bibliografía, cuando se agrega un agente oxidante a la lixiviación, como lo es el H_2O_2 , la fase que precipita se identifica claramente

como FePO_4 . Este comportamiento es reportado tanto en la lixiviación con ácido sulfúrico como con ácido acético^{37,55}. En el presente trabajo no se agregó agente oxidante y el resultado fue una mezcla de Fe^{+2} y Fe^{+3} , aunque con una predominancia de Fe^{+3} en el estado sólido.

Como se mencionó anteriormente, la reacción exotérmica que desencadenó la apertura de la celda en un ambiente con oxígeno y agua, puede haber dañado el cátodo LFP, cambiando su estructura y por lo tanto haber afectado en parte los resultados obtenidos. La descomposición térmica del cátodo podría cambiar la estructura cristalina y la morfología del LiFePO_4 , pudiendo influir en la accesibilidad de los agentes lixiviantes al litio durante el proceso de lixiviación. Por otro lado, los productos de descomposición térmica del LFP podrían generar especies químicas adicionales en el material que pueden interactuar de manera diferente con los ácidos durante la lixiviación, afectando la eficiencia del proceso. Además, si se forman compuestos insolubles durante la descomposición, podrían dificultar la liberación eficiente del litio durante la lixiviación. Los cambios en la estructura y composición del LFP podrían afectar la cinética de lixiviación, variando la velocidad a la que el litio se disuelve en el ácido.

Si se aprecia las imágenes SEM obtenida para los sólidos antes y después de la lixiviación, se puede notar que no hay una diferencia notoria en la distribución de las partículas. También se puede inferir que las partículas obtenidas luego de la lixiviación se encuentran con una forma más definida y menos aglomeradas, denotando una mayor cristalinidad (Figura 24). Algunas muestras particulares muestran sinterizaciones, como la C6, C7, C8, C9 y C10.

Una diferencia entre los sólidos obtenidos luego de la lixiviación es el tamaño de partícula. Si se observa la comparación en la Figura 24, donde todas las imágenes fueron obtenidas con un aumento de 3700, pueden notarse los diferentes tamaños y también las diferentes morfologías que resultaron de la reacción. En cuanto a la morfología, pueden distinguirse algunas muestras con una forma semejante a un grano de arroz, una partícula alargada con puntas finas (C0, C2, C4, C5, C11, C12, C14), otras en las que se ven varias puntas formando en forma de estrella (C1, C6, C7) y otras en las que se observa una forma pequeña y redondeada (C8, C9, C10, C13, C15). Todas las muestras sólidas obtenidas con un tiempo de lixiviado de 10 min tienen en común un tamaño cristalino pequeño, a excepción de la muestra C12 en la que se utilizó una concentración de ácido cítrico de 2 mol L^{-1} . Esta última, y todas en las que se utilizó esta concentración de ácido, muestran formas irregulares. Las muestras lixiviadas con una concentración de ácido cítrico de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ son aquellas en las

que la partícula es grande y con forma de grano de arroz, a excepción de la muestra C2 que solamente fue lixiviada por 10 min, en la que el corto tiempo debió interrumpir el crecimiento.

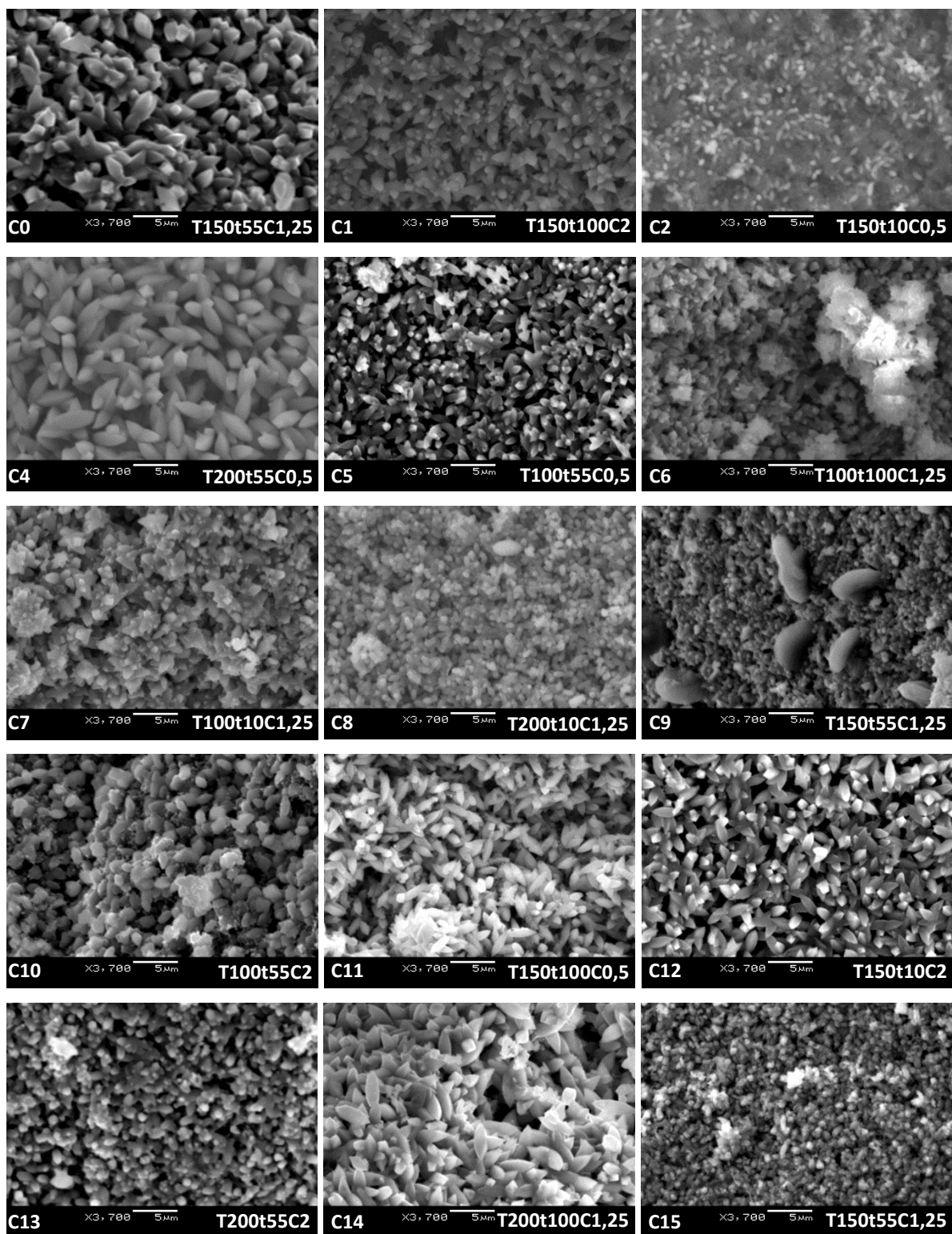


Figura 24: Imágenes SEM de sólido resultante de la reacción de lixiviación en las diferentes condiciones, con aumento x3700 y escala 5 micrómetros.

En la Tabla 5 se detallan las densidades (a una temperatura de 25°C) de las soluciones obtenidas luego de la reacción de lixiviación. En todos los casos, la densidad es mayor a la reportada para el agua pura a la misma temperatura, con variaciones entre las diferentes muestras, lo cual da indicios de diferente concentración de sustancias en la solución.

Tabla 5: Densidades a 25 °C de soluciones obtenidas luego de la reacción de lixiviación determinadas mediante picnometría.

Solución	Densidad (g L⁻¹)
Agua	0,99707 ⁸⁶
C0	1,10353
C1	1,17007
C2	1,02324
C4	1,02324
C5	1,06431
C6	1,11111
C7	1,11777
C8	1,08524
C9	1,10899
C10	1,17475
C11	1,04563
C12	1,16431
C13	1,09886
C14	1,05422
C15	1,10792
E1	1,09426
E2	1,10463
Ác. Cítrico 0,5 M	1,07562
Ác. Cítrico 1,25 M	1,09336
Ác. Cítrico 2,0 M	1,14627

A partir del análisis elemental y los valores de cenizas determinados mediante TGA, se obtuvo la composición elemental de los sólidos (ver Tabla 6). El análisis elemental determinó el contenido de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno. El contenido de nitrógeno y azufre fue menor al límite de detección para todas las muestras. Del análisis termogravimétrico se obtiene el porcentaje de cenizas en base seca. De la diferencia entre ambos se obtiene el contenido de oxígeno, considerando que la suma total es 100%. El contenido de carbono en el cátodo se explica porque este suele agregarse al material activo de forma de favorecer la conductividad eléctrica del cátodo. El alto porcentaje de cenizas del material previo a la reacción denota un alto contenido inorgánico (residuo mineral). El porcentaje de cenizas obtenido a partir del análisis TGA (ver Figura 25) es menor para los sólidos luego de la reacción, lo que demuestra que parte del contenido inorgánico del sólido es efectivamente disuelto en la lixiviación (Figura 25). La referencia de las condiciones de reacción de cada corrida se encuentra en la

Tabla 4.

Tabla 6: Composición porcentual del material de partida y los productos sólidos de reacción, obtenida del análisis elemental y TGA (en peso, b.s.).

¹Por diferencia.

Muestra	Ref. condiciones	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)	Azufre (%)	Oxígeno (%)¹	Cenizas (%)
Cátodo LFP	Previo a la reacción	4,87	0,66	< LD	< LD	2,50	91,97
C0	T150t55C1,25	15,10	1,60	< LD	< LD	10,17	73,02
C1	T150t100C2	21,86	2,16	< LD	< LD	20,19	55,55
C2	T150t10C0,5	7,53	1,31	< LD	< LD	17,37	73,74
C4	T200t55C0,5	9,33	1,13	< LD	< LD	3,60	85,89
C5	T100t55C0,5	22,19	2,05	< LD	< LD	7,69	68,02
C6	T100t100C1,25	19,76	2,01	< LD	< LD	18,81	59,42
C7	T100t10C1,25	32,40	3,17	< LD	< LD	20,53	43,78
C8	T200t10C1,25	15,48	1,55	< LD	< LD	6,94	75,99
C9	T150t55C1,25	26,58	2,23	< LD	< LD	7,40	63,74
C10	T100t55C2	45,05	3,84	< LD	< LD	33,68	17,40
C11	T150t100C0,5	10,25	1,26	< LD	< LD	13,31	75,18
C12	T150t10C2	29,21	2,40	< LD	< LD	20,35	48,04
C13	T200t55C2	13,17	1,25	< LD	< LD	15,72	69,45
C14	T200t100C1,25	9,98	1,17	< LD	< LD	6,82	81,86
C15	T150t55C1,25	17,60	1,50	< LD	< LD	19,96	60,94

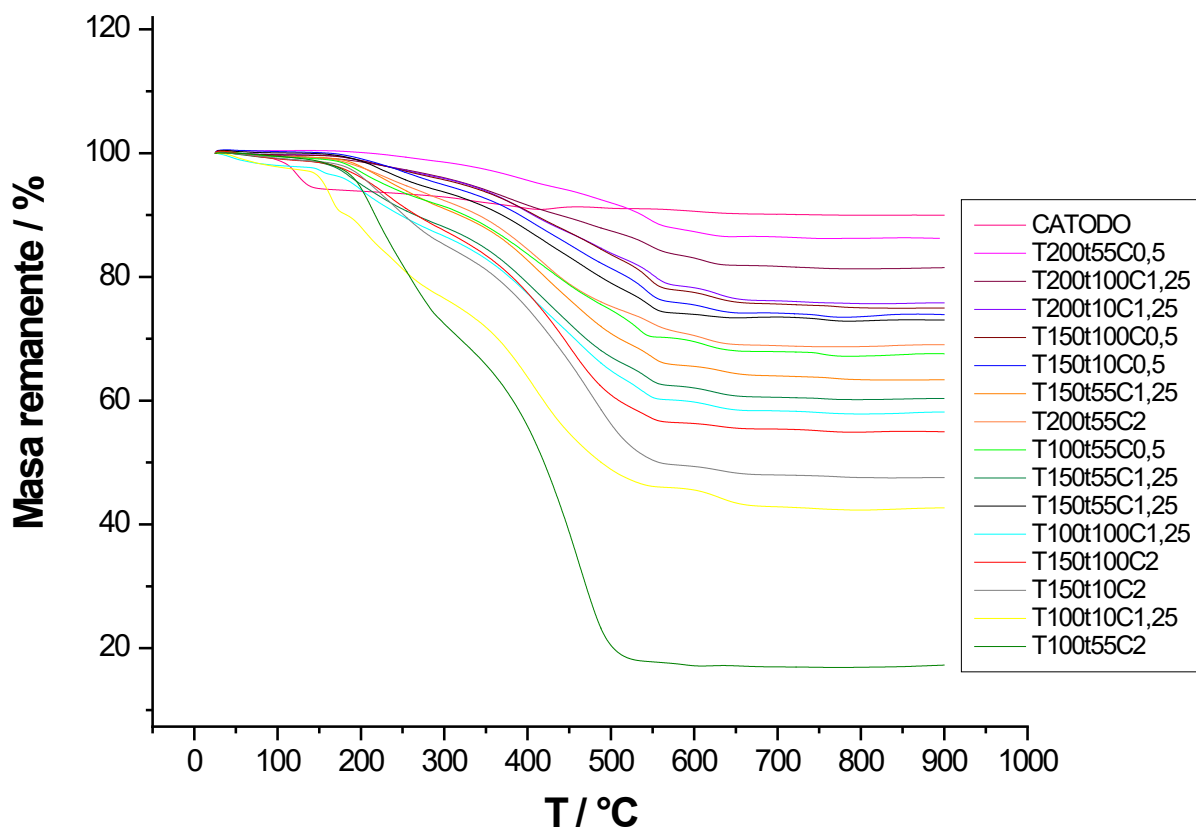


Figura 25: Gráfica Masa remanente (%) vs. temperatura obtenida como resultado del análisis termogravimétrico para el material catódico y los sólidos remanentes de la lixiviación.

El resultado de contenido de cenizas se puede utilizar como un primer acercamiento para evaluar el rendimiento de lixiviación de metales. A menor contenido de cenizas presente en la muestra sólida luego de la reacción, mayor cantidad de metales del sólido inicial lograron solubilizarse. Con esta observación, las condiciones que dejan menor contenido metálico en el sólido son la 10 (temperatura: 100 °C, tiempo: 55 minutos, concentración de ácido cítrico: 2 mol L⁻¹), con un contenido de cenizas de 17,40%, seguido de la 7 (temperatura: 100°C, tiempo: 10 minutos, concentración de ácido cítrico: 1,25 mol L⁻¹) con un contenido de cenizas de 43,78% y la 12 (temperatura: 150 °C, tiempo: 10 minutos, concentración de ácido cítrico: 2 mol L⁻¹) con un contenido de cenizas de 48,04%.

De los resultados del análisis MP-AES de los lixiviados se obtiene una concentración de litio en mg L⁻¹, que, una vez hallado el volumen resultante de la reacción, con la masa medida y la densidad hallada mediante picnómetro, puede convertirse a masa de litio (expresada en mg) en el lixiviado. Esta masa, junto con la masa de litio inicial, obtenida de la masa de cátodo previo a la reacción y el contenido de litio de esta (3,2%), da el rendimiento de lixiviación de litio (Ecuación 15). Estos resultados se pueden observar en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados análisis MP-AES lixiviación de litio.

Muestra	Masa litio inicial (mg)	Volumen lixiviado (mL)	Concentración Li lixiviado (mg L ⁻¹)	Masa litio lixiviado (mg)	Rendimiento (%)
C0	48,11	64,32	975,60	62,75	130,44
C1	48,07	61,86	992,40	61,39	127,71
C2	48,08	70,22	758,40	53,25	110,75
C4	48,03	68,05	892,80	60,75	126,50
C5	48,04	67,48	1136,40	76,69	159,65
C6	48,11	64,27	906,00	58,22	121,04
C7	48,12	63,36	871,20	55,20	114,72
C8	48,22	64,56	844,80	54,54	113,10
C9	48,04	64,46	836,40	53,91	112,22
C10	48,18	61,90	1008,00	62,39	129,50
C11	48,08	68,33	804,00	54,94	114,26
C12	48,16	61,49	868,80	53,42	110,93
C13	48,11	55,40	991,20	54,91	114,14
C14	48,29	59,56	910,80	54,25	112,33
C15	48,20	64,11	831,60	53,32	110,61

Los valores de rendimiento obtenidos según el método explicado anteriormente (Ecuación 15) son mayores al 100%. Estos valores, dada la naturaleza de la ecuación, son inconsistentes, debido a que indica que hay más contenido de litio en el lixiviado que en el cátodo, siendo este último la única fuente de este elemento. Se puede inferir por lo tanto que algunos de los resultados intermedios no reflejan la realidad. Esto es, analizando en detalle el cálculo del rendimiento, que puede haber distintas fuentes de error. La primera es la subestimación del contenido de litio en el material catódico y, por otro lado, que el cálculo del volumen de lixiviado presente desviaciones dado que fue intrincado.

En la

Tabla 8 se presentan los resultados MP-AES para dos muestras sólidas: el cátodo LFP gastado extraído de la celda estudiada y un polvo de LiFePO₄ puro comercial. La primera muestra se analizó por triplicado y la segunda por duplicado. Para el LiFePO₄ se expresa el valor teórico de contenido de litio, hierro y fósforo.

Tabla 8: Resultados MP-AES del material catódico (por triplicado) y de LiFePO₄ puro (por duplicado junto al contenido teórico).

Muestra	% litio (m/m)	% hierro (m/m)	% fósforo (m/m)
Cátodo LFP (1)	3,2	-	-
Cátodo LFP (2)	2,9	26,8	46,5

Cátodo LFP (3)	2,2	29,3	45,8
LiFePO₄ (1)	3,4	27,8	38,3
LiFePO₄ (2)	3,6	25,3	34,5
LiFePO₄ (teórico)	4,4	34,5	19,5

En los resultados de la

Tabla 8 se puede observar que la variación en el contenido de litio para la misma muestra de cátodo LFP gastado es de 1%. Es pertinente aclarar que el análisis de la muestra cátodo LFP (1) se analizó con más de un año de diferencia respecto de las muestras cátodo LFP (2) y (3). Para el LiFePO₄ puro se encuentran diferencias, aunque menores, entre el contenido de litio, hierro y fósforo que devuelve el análisis duplicado, que además es distinto al contenido teórico reportado por el fabricante.

En el caso del litio y el hierro, el análisis MP-AES da un contenido metálico menor que el teórico. Esto puede explicarse por una digestión incompleta de la muestra, dado que debe solubilizarse completamente para su análisis, lo que podría ocurrir teniendo en cuenta que las condiciones de lixiviación hidrotérmica son muy enérgicas. En caso de que haya quedado parte de la muestra sin disolverse, los metales remanentes en el sólido no son detectados por el equipo. El caso del fósforo es diferente, debido a que el análisis del LiFePO₄ puro devuelve un mayor contenido de este elemento. Esto puede explicarse por una digestión diferente para cada elemento (lo cual es lógico que suceda). Si el fósforo se disuelve en mayor parte que el litio y el hierro, el resultado final arrojará que habría mayor contenido de fósforo en la matriz (composición porcentual), cuando en verdad lo que sucede es que el resto de los elementos permanecieron en la muestra sólida y no fueron analizados.

Para el caso de este estudio, no ha sido posible determinar cuál es el valor real del porcentaje de Li en el cátodo de partida. Sin embargo, se encontraron variaciones en el porcentaje de Li lixiviado en distintas condiciones, por lo que para sacar conclusiones relativas a la influencia de estas condiciones en la recuperación de Li por lixiviación hidrotérmica se tendrán en cuenta estas diferencias relativas.

Los resultados de la lixiviación de hierro se pueden observar en la

Tabla 9. La masa de hierro inicial se obtiene de la Ecuación 17, donde la masa de cátodo inicial es la cantidad de material catódico puesto en la reacción (aprox. 1,5 gramos), y el contenido de hierro en el cátodo es el promedio entre los dos resultados del análisis MP-AES presentados en la

Tabla 8 (26,8% y 29,3%). La concentración de hierro en el lixiviado es la que devuelve el equipo luego de la correspondiente corrección por dilución y la masa de hierro en el lixiviado es la concentración multiplicada por el volumen de solución obtenido luego de la reacción (hallado según la Ecuación 16). El rendimiento se halla según la Ecuación 18.

Ecuación 17: Cálculo del contenido de hierro inicial en el cátodo.

$$m_{Fe\ inicial} = m_{cátodo\ inicial} \cdot \% (m/m)_{Fe, cátodo}$$

Ecuación 18: Rendimiento de lixiviación de hierro.

$$Rendimiento_{Fe} (\%) = \frac{C_{Hierro} \cdot V_{Lixiviado}}{m_{Fe, inicial}} \cdot 100\%$$

Tabla 9: Resultados análisis MP-AES lixiviación de hierro.

Muestra	Masa hierro inicial (mg)	Concentración Fe lixiviado (mg L ⁻¹)	Masa hierro lixiviado (mg)	Rendimiento (%)
C0	421,70	3072,00	197,59	46,86
C1	421,34	3804,00	235,30	55,85
C2	421,48	1668,00	117,12	27,79
C4	421,00	1224,00	83,29	19,78
C5	421,06	4590,00	309,75	73,57
C6	421,68	4608,00	296,14	70,23
C7	421,76	6307,20	399,60	94,75
C8	422,69	2874,00	185,54	43,89
C9	421,11	3018,00	194,53	46,19
C10	422,35	7080,00	438,24	103,76
C11	421,45	1588,80	108,56	25,76
C12	422,12	4017,60	247,04	58,52
C13	421,73	3864,00	214,07	50,76
C14	423,33	1288,80	76,77	18,13
C15	422,52	3984,00	255,43	60,45

Los rendimientos de la lixiviación de hierro, con excepción de la solución de la lixiviación C10, son menores a 100%, por lo que son coherentes con su significado. Aunque es de suponer que también están sesgados por la digestión incompleta del cátodo, en este caso relativo al hierro, como se vio en los resultados de la

Tabla 8. Las condiciones más favorables para la lixiviación de hierro fueron la C10 (T=100 °C, t=55min, C=2 M) y la C7 (T=100 °C, t=10min, C=1,25 M), con rendimientos de 103,76% y 94,75% respectivamente.

Los rendimientos de lixiviación de fósforo de la Tabla 10 son todos menores al 100%, lo cual es consistente con una determinación completa del fósforo previo a la lixiviación (digestión completa). Las ecuaciones para el cálculo de rendimiento son análogas al cálculo del rendimiento de lixiviación de litio y hierro.

Ecuación 19: Cálculo del contenido de fósforo inicial en el cátodo.

$$m_{P \text{ inicial}} = m_{\text{cátodo inicial}} \cdot \% (m/m)_{P, \text{ cátodo}}$$

$$\text{Rendimiento}_P (\%) = \frac{C_{\text{Fósforo}} \cdot V_{\text{Lixiviado}}}{m_{P,\text{inicial}}} \cdot 100\%$$

Al igual que para la lixiviación de hierro, las condiciones que maximizan la obtención de fósforo son la C10 (T=100 °C, t=55min, C=2 M) y la C7 (T=100°C, t=10min, C=1,25 M), con rendimientos de 96,89% y 82,62% respectivamente. Se puede observar que en general los rendimientos de lixiviación de fósforo son menores, esto es visto en los estudios ³⁸.

Tabla 10: Resultados análisis MP-AES lixiviación de fósforo.

Muestra	Masa fósforo inicial (mg)	Concentración P lixiviado (mg L ⁻¹)	Masa fósforo lixiviado (mg)	Rendimiento (%)
C0	693,82	3708,10	238,51	34,38
C1	693,22	4576,99	283,12	40,84
C2	693,45	2733,06	191,91	27,67
C4	692,67	2281,84	155,28	22,42
C5	692,76	6656,54	449,21	64,84
C6	693,77	6326,87	406,60	58,61
C7	693,91	9048,60	573,28	82,62
C8	695,43	5326,75	343,88	49,45
C9	692,85	5984,99	385,77	55,68
C10	694,88	10876,80	673,26	96,89
C11	693,40	2860,00	195,42	28,18
C12	694,51	7480,66	459,99	66,23
C13	693,87	2991,78	165,75	23,89
C14	696,50	749,41	44,64	6,41
C15	695,16	6286,06	403,03	57,98

Analizando los resultados globales, si se quisiera lixiviar Fe, P y Li, las mejores condiciones son temperatura de 100 °C, tiempo de 55 min, y concentración de ácido 2 mol L⁻¹. Si por el contrario, se desea una lixiviación selectiva de Li dentro de los parámetros estudiados en este trabajo, las mejores condiciones resultan temperatura de 150 °C, tiempo de 55 minutos y concentración de ácido 1,25 mol L⁻¹. Si se quisiera maximizar la concentración de Li en el lixiviado, independientemente de la lixiviación de P y Fe, las condiciones serían temperatura de 100 °C, tiempo de 55 minutos y concentración de ácido 0,5 M.

Cabe destacar que, así como el análisis de MP-AES presenta sus variaciones, también se debe tener en cuenta que en el cálculo del rendimiento hay otras fuentes de incertidumbre. Por ejemplo, el volumen de la solución lixiviada es obtenido a partir de la masa y la densidad hallada experimentalmente (Ecuación 16). Estos dos valores tienen su error asociado.

Materiales y métodos, para buscar las condiciones óptimas de lixiviación se variaron tres parámetros: tiempo, concentración de ácido cítrico y temperatura. Se utilizó un diseño experimental Box-Behnken con 15 experimentos, en los que se variaron tres factores en tres niveles cada uno. Se probaron tiempos de 10, 55 y 100 minutos, concentraciones de 0,75, 1,25 y 2 mol L⁻¹ y temperaturas de 100 °C, 150 °C y 200 °C. La variable de respuesta que se mide es el rendimiento en la lixiviación de litio (Y).

Dada la incertidumbre en la determinación del litio en el material catódico y los valores de rendimiento incoherentes que resultan de los cálculos con el valor obtenido mediante MP-AES, se opta por utilizar un valor de referencia teórico para su estudio en el análisis de varianza (Ecuación 21). Según bibliografía, los materiales catódicos contienen aproximadamente 4,35% de litio en su composición, y este es el valor que se utilizará para estimar el contenido de litio en las muestras antes de la reacción de lixiviación. Con el valor de referencia se obtienen los rendimientos de la *Tabla 11*.

Ecuación 21: Rendimiento de lixiviación de litio teórico

$$Rendimiento_{Li,teo}(\%) = \frac{C_{Litio} \cdot V_{lixiviado}}{0,0435 \cdot m_{cátodo\ inicial}} \cdot 100\%$$

Tabla 11: Rendimiento de lixiviación de litio con valor de referencia teórico.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Conc. Ácido cítrico (mol/L)	Rendimiento (%)
C0	150	55	1,25	95,95
C1	150	100	2	93,95
C2	150	10	0,5	81,47
C4	200	55	0,5	93,05
C5	100	55	0,5	117,45
C6	100	100	1,25	89,04
C7	100	10	1,25	84,39
C8	200	10	1,25	83,20
C9	150	55	1,25	82,55
C10	100	55	2	95,26
C11	150	100	0,5	84,05
C12	150	10	2	81,61
C13	200	55	2	83,96
C14	200	100	1,25	82,64
C15	150	55	1,25	81,37

Previo a realizar el análisis de varianza, se pueden analizar algunos rendimientos a simple vista, para predecir el comportamiento de los resultados. El aspecto más importante de este diseño experimental es la repetición por triplicado de las condiciones centrales ($T=150^{\circ}\text{C}$, $t=55$ minutos, $C=1,25$ mol/L). Para estas condiciones, los rendimientos fueron 95,95%, 82,55% y 81,37%. Siendo que el rango de resultados varía desde 81,37% a 117,45%, los triplicados no serían concordantes entre sí. Esto ya nos antepone resultados con un alto nivel de variabilidad, o dicho de otra manera, baja confianza estadística.

El resultado del análisis de varianza devuelto por el Software R es el que se muestra en la Tabla 12. Para que una variable sea significativa, con una confianza estadística del 95%, el valor p debe estar por debajo de 0,05. En los resultados de la Tabla 12, vemos que la temperatura es una variable significativa, o sea que tiene un efecto significativo sobre la variable de respuesta (el rendimiento de la lixiviación de litio). Para el tiempo y la concentración hay ciertas evidencias que sus cambios pueden afectar el rendimiento, pero no tan significativamente como la temperatura. Por otro lado, no hay evidencia que la interacción entre las variables temperatura y tiempo, y concentración y tiempo, sea significativa. La interacción temperatura y concentración se acerca al valor de significancia, por lo que se podría poner mayor atención a su efecto.

Tabla 12: Análisis de varianza ANOVA por software R.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
Temp	2	400,0	200,01	287,03	0,0417
t	2	175,2	87,60	125,71	0,0629
C	2	259,3	129,67	186,09	0,0518
Temp:t	3	120,2	40,05	57,48	0,0966
Temp:C	2	256,1	128,05	183,76	0,0521
t:C	1	23,8	23,82	34,18	0,1078
Residuales	1	0,7	0,70		

En las Figuras 26, 27 y 28 se presentan los gráficos boxplot para cada una de las variables de forma independiente. Para el caso del tiempo, se puede ver que las reacciones de 10 minutos se concentran en los rendimientos más bajos, y, por otro lado, un tiempo de 55 minutos presenta el valor más alto. Esto sin embargo no quiere decir que un tiempo menor no

sea eficiente, ya que todos los rendimientos son mayores al 80%, por lo que no descartaría estudios a tiempos cortos.

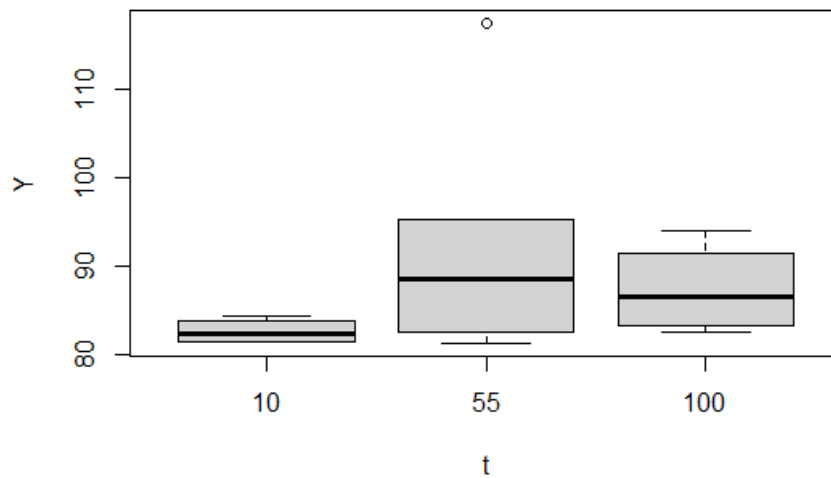


Figura 26: Gráfico boxplot del efecto del tiempo en el rendimiento de lixiviación de litio teórico.

El efecto de la concentración es similar, concentraciones bajas abarcan los mayores rendimientos, pero también los menores, por lo que no se puede concluir en primera instancia que una menor concentración da mayores rendimientos.

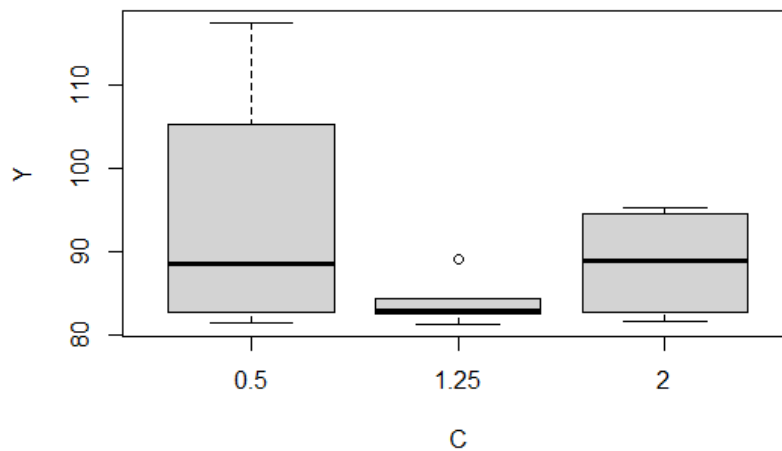


Figura 27: Gráfico boxplot del efecto de la concentración en el rendimiento de lixiviación de litio teórico.

En el caso de la temperatura, se puede ver que solo a los 100°C se logran rendimientos altos, por lo que puede sugerir que temperaturas de 150°C y 200°C no son necesarias.

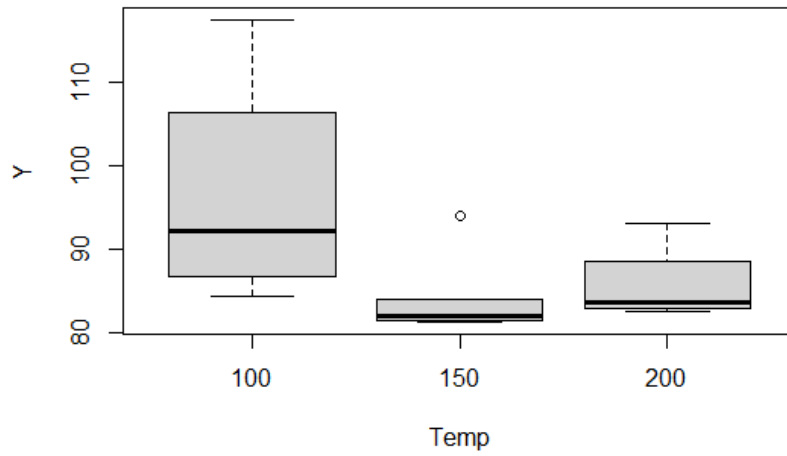


Figura 28: Gráfico boxplot del efecto de la temperatura en el rendimiento de lixiviación de litio teórico.

Con estos valores no se obtiene un modelo de superficie de respuesta que sea significativo, probablemente por la variabilidad de los resultados.

Capítulo 5

Consideraciones finales

5.1. Conclusiones

Se ha logrado dismantelar una celda perteneciente a una batería LFP de un vehículo eléctrico. Se identificó el cátodo de la celda y se aisló el material catódico satisfactoriamente. Mediante análisis DRX y refinamiento Rietveld con Y_2O_3 se confirmó la presencia de $LiFePO_4$ en el material catódico y se encontró que hay un 1,3% en peso de litio en la fracción cristalina del material, lo cual representa el 55,5% de este. El contenido de litio del material catódico no pudo ser obtenido por esta vía debido a su fracción amorfa.

Se llevaron a cabo sin inconvenientes las reacciones de lixiviación hidrotérmica en el reactor Parr 4575B en modalidad batch con control de temperatura y agitación, variando las condiciones de reacción establecidas: concentración de ácido cítrico, tiempo de reacción y temperatura, usando siempre la misma relación sólido/líquido y excluyendo el uso de reductores debido a la ausencia de elementos a reducir en el cátodo, particularmente cobalto.

Los resultados del análisis termogravimétrico del material catódico y de los sólidos remanentes luego de la reacción, demostraron que hay cambios en la composición del material catódico luego de la lixiviación, ya que este presenta una disminución en el contenido de cenizas, indicando pérdida de contenido inorgánico durante la reacción. Esto demuestra que el proceso de lixiviación hidrotérmica con ácido cítrico puede ser un método adecuado para recuperar elementos inorgánicos de interés presentes en materiales catódicos de baterías de ion litio, sin necesidad de realizar lixivaciones con ácidos fuertes y a altas temperaturas. El análisis elemental del material catódico es consistente con los resultados del TGA, mostrando un aumento en el porcentaje de carbono luego de la reacción, y este porcentaje es mayor en las muestras con menor contenido de cenizas.

La digestión asistida por microondas con HNO_3/HCl del material catódico para la cuantificación de los metales presentes mediante MP-AES fue incompleta, lo que devino en resultados inconsistentes. Esto fue confirmado con el análisis de una muestra $LiFePO_4$ comercial de concentración conocida. Es importante mencionar que la muestra de cátodo gastado y el polvo de $LiFePO_4$ comercial contaban con tamaños de partícula diferente, siendo

el primero más grande que el segundo, por lo que esta variable podría tenerse en cuenta para las futuras experiencias. Además, se sugiere considerar una digestión con otros reactivos o un tiempo más largo para asegurar una disolución completa y así cuantificar satisfactoriamente los metales presentes en los cátodos, análisis que será cada vez más solicitado en cuanto continúe creciendo la movilidad eléctrica en Uruguay y la investigación para recuperar los materiales valiosos que componen a las baterías.

En función de los resultados obtenidos y considerando estas limitaciones para la cuantificación de los elementos de interés (Li, Fe y P), en términos generales puede concluirse que las mejores condiciones de lixiviación hidrotérmica son la de una temperatura de 100 °C con una concentración de ácido cítrico 2 mol L⁻¹ M por un tiempo de 55 min. Si se busca una extracción significativa de estos tres elementos, estas condiciones son las más adecuadas. Por otro lado, si lo que se busca es una lixiviación selectiva del litio, dentro de las condiciones estudiadas lo mejor es 100 °C, concentración de ácido de 0,5 mol L⁻¹ por 55 min. A la luz de estos resultados, cabe destacar que las altas temperaturas no son necesarias para lixiviar estos metales, lo cual es una ventaja al momento de considerar la sostenibilidad del proceso. Este hecho puede deber su explicación a la descomposición del ácido cítrico que tiene lugar a los 175 °C, punto que puede variar con la presión, resultando en una lixiviación ineficiente a altas temperaturas.

5.2. Perspectivas a futuro

Varias experiencias pueden transformarse en aprendizajes para futuros experimentos con baterías de ion litio. En primer lugar, realizar más repeticiones de las corridas de forma de contar con por lo menos dos resultados de cada combinación de parámetros brindaría mayor representación y **confianza estadística**. Otra mejora que puede aplicarse es determinar el volumen de lixiviado de una manera diferente, y no a través de medir la densidad de la solución, para así disminuir la incertidumbre de las medidas. Además, separar la mezcla que se obtiene luego de la reacción mediante filtración buchner y no mediante decantación, podría asegurar una mejor separación.

En cuanto a la experiencia y know-how adquirido a lo largo de esta investigación, es importante destacar la importancia de tomar medidas precautorias antes de proceder al desarmado y extracción del material catódico a tratar. Por un lado, de ser posible, antes de desensamblar la celda sería importante medir su potencial eléctrico, de forma de conocer el

estado de carga y, por consecuencia, si todo el litio se encuentra efectivamente en el material catódico, de forma de hacer mayor provecho de la lixiviación de este. En cuanto a la prevención de riesgos, sería adecuado realizar el desarmado de la celda en una caja de guantes con atmósfera de argón, de forma de evitar reacciones violentas con el electrolito. Esto al mismo tiempo favorece la conservación del material catódico y demás componentes en su estado original sin que se formen fases amorfas que no pueden identificarse mediante los métodos de análisis. Cuanta más información se obtiene del material de partida, se podrán interpretar los resultados en una forma más clara. Conocer los compuestos presentes en el cátodo y su estado de oxidación también permite conocer el mecanismo de la reacción y evaluar con más precisión cómo las diferentes condiciones afectan los resultados, principalmente la presencia de ciertos reactivos como el lixivante y, en caso de utilizarse, oxidantes o reductores.

Se propone a futuro realizar un análisis económico del proceso de lixiviación de cátodos, teniendo en cuenta el costo de los insumos y la energía consumida. Con relación a estos últimos dos términos también es interesante evaluar la sostenibilidad ambiental, haciendo énfasis en una relación costo/beneficio del reciclaje de las baterías. Esto teniendo en cuenta que el objetivo de los vehículos eléctricos es disminuir las emisiones de GEI, por lo que no es conveniente que por reciclar sus baterías se emita más de lo que se estaría evitando, pero a su vez hay un impacto negativo en la disposición inadecuada de las baterías. Al realizar el análisis de costos es interesante evaluar la economía de escala, para conocer si con el volumen de baterías del mercado automotriz uruguayo puede ser viable la recuperación de metales. Junto con el escalado del proceso aparece la dificultad del desmantelamiento de las celdas, actividad manual que requiere cuidados especiales y más aún cuando las baterías en el mercado varían mucho en sus formas. Por último, es importante considerar la forma de recuperación de los metales una vez lixiviados. Por ejemplo, el litio suele extraerse mediante precipitación del LiCO_3 por adición de Na_2CO_3 . La comercialización de los productos finales aporta mayor valor al proceso, además del valor intrínseco que significa el resignificar un recurso que de otra forma no solo se perdería, sino que impactaría negativamente en nuestra sociedad.

Referencias bibliográficas

- (1) Planificación Estadística y Balance, Dirección Nacional Energía. *Balance Energético Nacional 2021*; Ministerio de Industria, Energía y Minería (MIEM), República Oriental del Uruguay.
- (2) Sistema Nacional Ambiental. *Política Nacional de Cambio Climático*; República Oriental del Uruguay, 2017.
- (3) Dirección Nacional de Cambio Climático, DNCC. Primera Contribución Determinada a Nivel Nacional al Acuerdo de París, 2017.
- (4) *Panorama Energético de América Latina y El Caribe*; Organización Latinoamericana de Energía (OLADE), 2023.
- (5) Ministerio de Industria, Energía y Minería. Parque Vehicular 2017-2022, 2023.
- (6) International Energy Agency. *Global EV Outlook 2023: Catching up with Climate Ambitions*; Global EV Outlook; OECD, 2023. <https://doi.org/10.1787/cbe724e8-en>.
- (7) Berckmans, G.; Messagie, M.; Smekens, J.; Omar, N.; Vanhaverbeke, L.; Van Mierlo, J. Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. *Energies* **2017**, *10* (9), 1314. <https://doi.org/10.3390/en10091314>.
- (8) Jones, B.; Acuña, F.; Rodríguez, V. Cambios en la demanda de minerales: análisis de los mercados del cobre y el litio, y sus implicaciones para los países de la región andina, 2021.
- (9) Obaya, M.; Céspedes, M. Análisis de las redes globales de producción de baterías de ion de litio: implicaciones para los países del triángulo del litio.
- (10) Krabberød, F.; Ho, D. A. End of Life Strategies for Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries.
- (11) Global EV Outlook 2020. **2020**.
- (12) Pineda Castro, C. Análisis de la reutilización y el reciclaje de las baterías de ion de litio para vehículos eléctricos: Análise de reutilização e reciclagem de baterias de íon de lítio de veículos elétricos. Mestra em Política Científica e Tecnológica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2021. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2021.1166603>.
- (13) Sommerville, R.; Zhu, P.; Rajaeifar, M. A.; Heidrich, O.; Goodship, V.; Kendrick, E. A Qualitative Assessment of Lithium Ion Battery Recycling Processes. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *165*, 105219. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105219>.
- (14) Sommerville, R.; Shaw-Stewart, J.; Goodship, V.; Rowson, N.; Kendrick, E. A Review of Physical Processes Used in the Safe Recycling of Lithium Ion Batteries. *Sustain. Mater. Technol.* **2020**, *25*, e00197. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00197>.
- (15) Kalantzakos, S. The Race for Critical Minerals in an Era of Geopolitical Realalignments. *Int. Spect.* **2020**, *55* (3), 1–16. <https://doi.org/10.1080/03932729.2020.1786926>.
- (16) Niese, N.; Piepes, C.; Arora, A.; Xie, A. *The Case for a Circular Economy in Electric Vehicle Batteries*. AUTOMOTIVE INDUSTRY, CLIMATE CHANGE AND SUSTAINABILITY. <https://www.bcg.com/publications/2020/case-for-circular-economy-in-electric-vehicle-batteries>.
- (17) Jung, J. C.-Y.; Sui, P.-C.; Zhang, J. A Review of Recycling Spent Lithium-Ion Battery Cathode Materials Using Hydrometallurgical Treatments. *J. Energy Storage* **2021**, *35*, 102217. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>.
- (18) Asadi Dalini, E.; Karimi, Gh.; Zandevakili, S.; Goodarzi, M. A Review on Environmental, Economic and Hydrometallurgical Processes of Recycling Spent Lithium-Ion Batteries. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2021**, *42* (7), 451–472. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1781628>.

- (19) Harper, G.; Sommerville, R.; Kendrick, E.; Driscoll, L.; Slater, P.; Stolkin, R.; Walton, A.; Christensen, P.; Heidrich, O.; Lambert, S.; Abbott, A.; Ryder, K.; Gaines, L.; Anderson, P. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature* **2019**, *575* (7781), 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.
- (20) Wang, M.; Liu, K.; Dutta, S.; Alessi, D. S.; Rinklebe, J.; Ok, Y. S.; Tsang, D. C. W. Recycling of Lithium Iron Phosphate Batteries: Status, Technologies, Challenges, and Prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *163*, 112515. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112515>.
- (21) Song, Y.; Xie, B.; Song, S.; Lei, S.; Sun, W.; Xu, R.; Yang, Y. Regeneration of LiFePO₄ from Spent Lithium-Ion Batteries via a Facile Process Featuring Acid Leaching and Hydrothermal Synthesis. *Green Chem.* **2021**, *23* (11), 3963–3971. <https://doi.org/10.1039/D1GC00483B>.
- (22) Xu, P.; Dai, Q.; Gao, H.; Liu, H.; Zhang, M.; Li, M.; Chen, Y.; An, K.; Meng, Y. S.; Liu, P.; Li, Y.; Spangenberg, J. S.; Gaines, L.; Lu, J.; Chen, Z. Efficient Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Cathodes by Targeted Healing. *Joule* **2020**, *4* (12), 2609–2626. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.10.008>.
- (23) Velázquez-Martínez; Valio; Santasalo-Aarnio; Reuter; Serna-Guerrero. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries* **2019**, *5* (4), 68. <https://doi.org/10.3390/batteries5040068>.
- (24) Roy, J. J.; Cao, B.; Madhavi, S. A Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) by the Bioleaching Approach. *Chemosphere* **2021**, *282*, 130944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130944>.
- (25) Meshram, P.; Mishra, A.; Abhilash; Sahu, R. Environmental Impact of Spent Lithium Ion Batteries and Green Recycling Perspectives by Organic Acids – A Review. *Chemosphere* **2020**, *242*, 125291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125291>.
- (26) Zheng, Q.; Shibazaki, K.; Ogawa, T.; Kishita, A.; Hiraga, Y.; Nakayasu, Y.; Watanabe, M. Continuous Hydrothermal Leaching of LiCoO₂ Cathode Materials by Using Citric Acid. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5* (12), 2148–2154. <https://doi.org/10.1039/D0RE00286K>.
- (27) Gerold, E.; Schinnerl, C.; Antrekowitsch, H. Critical Evaluation of the Potential of Organic Acids for the Environmentally Friendly Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *Recycling* **2022**, *7* (1), 4. <https://doi.org/10.3390/recycling7010004>.
- (28) Chen, J.; Li, Q.; Song, J.; Song, D.; Zhang, L.; Shi, X. Environmentally Friendly Recycling and Effective Repairing of Cathode Powders from Spent LiFePO₄ Batteries. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2500–2506. <https://doi.org/10.1039/C5GC02650D>.
- (29) Refly, S.; Floweri, O.; Mayangsari, T. R.; Aimon, A. H.; Iskandar, F. Green Recycle Processing of Cathode Active Material from LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM 111) Battery Waste through Citric Acid Leaching and Oxalate Co-Precipitation Process. *Mater. Today Proc.* **2021**, *44*, 3378–3380. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.664>.
- (30) Golmohammadzadeh, R.; Faraji, F.; Rashchi, F. Recovery of Lithium and Cobalt from Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) Using Organic Acids as Leaching Reagents: A Review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *136*, 418–435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>.
- (31) Li, L.; Ge, J.; Wu, F.; Chen, R.; Chen, S.; Wu, B. Recovery of Cobalt and Lithium from Spent Lithium Ion Batteries Using Organic Citric Acid as Leachant. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *176* (1–3), 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>.
- (32) Musariri, B.; Akdogan, G.; Dorfling, C.; Bradshaw, S. Evaluating Organic Acids as Alternative Leaching Reagents for Metal Recovery from Lithium Ion Batteries. *Miner. Eng.* **2019**, *137*, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>.

- (33) Punt, T.; Akdogan, G.; Bradshaw, S.; Van Wyk, P. Development of a Novel Solvent Extraction Process Using Citric Acid for Lithium-Ion Battery Recycling. *Miner. Eng.* **2021**, *173*, 107204. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107204>.
- (34) Xuan, W.; Chagnes, A.; Xiao, X.; Olsson, R. T.; Forsberg, K. Antisolvent Precipitation for Metal Recovery from Citric Acid Solution in Recycling of NMC Cathode Materials. *Metals* **2022**, *12* (4), 607. <https://doi.org/10.3390/met12040607>.
- (35) Li, L.; Dunn, J. B.; Zhang, X. X.; Gaines, L.; Chen, R. J.; Wu, F.; Amine, K. Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries with Organic Acids as Leaching Reagents and Environmental Assessment. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>.
- (36) Mahandra, H.; Ghahreman, A. A Sustainable Process for Selective Recovery of Lithium as Lithium Phosphate from Spent LiFePO₄ Batteries. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *175*, 105883. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105883>.
- (37) Yang, Y.; Meng, X.; Cao, H.; Lin, X.; Liu, C.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries: A Sustainable Process. *Green Chem.* **2018**, *20* (13), 3121–3133. <https://doi.org/10.1039/C7GC03376A>.
- (38) Li, Z.; Qingxin, Z.; Akitoshi, N.; Zhengyang, Z.; Masaru, W. Organic Acid-Based Hydrothermal Leaching of LiFePO₄ Cathode Materials. *Advanced Sustainable Systems* **2023**. <https://doi.org/DOI: 10.1002/adsu.202300421>.
- (39) Bruce, P. Rechargeable Lithium Batteries. *The Royal Society*. 1996, pp 1577–1594.
- (40) Horiba, T. Lithium-Ion Battery Systems. *Proc. IEEE* **2014**, *102* (6), 939–950. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2014.2319832>.
- (41) *Handbook of Batteries*, 3rd ed.; Linden, D., Reddy, T. B., Eds.; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, 2002.
- (42) Vasconcelos, D. D. S.; Tenório, J. A. S.; Botelho Junior, A. B.; Espinosa, D. C. R. Circular Recycling Strategies for LFP Batteries: A Review Focusing on Hydrometallurgy Sustainable Processing. *Metals* **2023**, *13* (3), 543. <https://doi.org/10.3390/met13030543>.
- (43) Zhang, B.; Wang, S.; Li, Y.; Sun, P.; Yang, C.; Wang, D.; Liu, L. Review: Phase Transition Mechanism and Supercritical Hydrothermal Synthesis of Nano Lithium Iron Phosphate. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (18), 27922–27939. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.105>.
- (44) Chen, J.; Graetz, J. Study of Antisite Defects in Hydrothermally Prepared LiFePO₄ by in Situ X-Ray Diffraction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (5), 1380–1384. <https://doi.org/10.1021/am200141a>.
- (45) Quintero, V.; Che, O.; Ching, E. Baterías de Ion Litio: características y aplicaciones. **2021**.
- (46) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (47) Ahsan, Z.; Ding, B.; Cai, Z.; Wen, C.; Yang, W.; Ma, Y.; Zhang, S.; Song, G.; Javed, M. S. Recent Progress in Capacity Enhancement of LiFePO₄ Cathode for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage* **2021**, *18* (1), 010801. <https://doi.org/10.1115/1.4047222>.
- (48) Satyavani, T. V. S. L.; Srinivas Kumar, A.; Subba Rao, P. S. V. Methods of Synthesis and Performance Improvement of Lithium Iron Phosphate for High Rate Li-Ion Batteries: A Review. *Eng. Sci. Technol. Int. J.* **2016**, *19* (1), 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002>.
- (49) Winslow, K. M.; Laux, S. J.; Townsend, T. G. A Review on the Growing Concern and Potential Management Strategies of Waste Lithium-Ion Batteries. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *129*, 263–277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>.

- (50) Nshizirungu, T.; Agarwal, A.; Jo, Y. T.; Rana, M.; Shin, D.; Park, J.-H. Chlorinated Polyvinyl Chloride (CPVC) Assisted Leaching of Lithium and Cobalt from Spent Lithium-Ion Battery in Subcritical Water. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122367. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122367>.
- (51) Yadav, P.; Jie, C. J.; Tan, S.; Srinivasan, M. Recycling of Cathode from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *399*, 123068. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123068>.
- (52) Chen, X.; Xu, B.; Zhou, T.; Liu, D.; Hu, H.; Fan, S. Separation and Recovery of Metal Values from Leaching Liquor of Mixed-Type of Spent Lithium-Ion Batteries. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *144*, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006>.
- (53) Zheng, R.; Zhao, L.; Wang, W.; Liu, Y.; Ma, Q.; Mu, D.; Li, R.; Dai, C. Optimized Li and Fe Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries via a Solution-Precipitation Method. *RSC Adv.* **2016**, *6* (49), 43613–43625. <https://doi.org/10.1039/C6RA05477C>.
- (54) Neumann, J.; Petranikova, M.; Meeus, M.; Gamarra, J. D.; Younesi, R.; Winter, M.; Nowak, S. Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (17), 2102917. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>.
- (55) Li, H.; Xing, S.; Liu, Y.; Li, F.; Guo, H.; Kuang, G. Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (9), 8017–8024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>.
- (56) Pinegar, H.; Smith, Y. R. Recycling of End-of-Life Lithium-Ion Batteries, Part II: Laboratory-Scale Research Developments in Mechanical, Thermal, and Leaching Treatments. *J. Sustain. Metall.* **2020**, *6* (1), 142–160. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00265-8>.
- (57) Ji, G.; Ou, X.; Zhao, R.; Zhang, J.; Zou, J.; Li, P.; Peng, D.; Ye, L.; Zhang, B.; He, D. Efficient Utilization of Scrapped LiFePO₄ Battery for Novel Synthesis of Fe₂P₂O₇/C as Candidate Anode Materials. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *174*, 105802. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105802>.
- (58) Kumar, J.; Shen, X.; Li, B.; Liu, H.; Zhao, J. Selective Recovery of Li and FePO₄ from Spent LiFePO₄ Cathode Scraps by Organic Acids and the Properties of the Regenerated LiFePO₄. *Waste Manag.* **2020**, *113*, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.046>.
- (59) Beijing Institute of Technology; Li, L.; Lu, J.; Argonne National Laboratory; Zhai, L.; Beijing Institute of Technology; Zhang, X.; Beijing Institute of Technology; Curtiss, L.; Argonne National Laboratory; Jin, Y.; China Electric Power Research Institute; Wu, F.; Beijing Institute of Technology; Chen, R.; Beijing Institute of Technology; Amine, K.; Argonne National Laboratory. A Facile Recovery Process for Cathodes from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries by Using Oxalic Acid. *CSEE J. Power Energy Syst.* **2018**, *4* (2), 219–225. <https://doi.org/10.17775/CSEEJPES.2016.01880>.
- (60) Yu, X.; Yu, S.; Yang, Z.; Gao, H.; Xu, P.; Cai, G.; Rose, S.; Brooks, C.; Liu, P.; Chen, Z. Achieving Low-Temperature Hydrothermal Relithiation by Redox Mediation for Direct Recycling of Spent Lithium-Ion Battery Cathodes. *Energy Storage Mater.* **2022**, *51*, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.06.017>.
- (61) Jing, Q.; Zhang, J.; Liu, Y.; Zhang, W.; Chen, Y.; Wang, C. Direct Regeneration of Spent LiFePO₄ Cathode Material by a Green and Efficient One-Step Hydrothermal Method. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (48), 17622–17628. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07166>.
- (62) Chen, M.; Ma, X.; Chen, B.; Arsenault, R.; Karlson, P.; Simon, N.; Wang, Y. Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule* **2019**, *3* (11), 2622–2646. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>.

- (63) Mohr, M.; Peters, J. F.; Baumann, M.; Weil, M. Toward a Cell-chemistry Specific Life Cycle Assessment of Lithium-ion Battery Recycling Processes. *J. Ind. Ecol.* **2020**, *24* (6), 1310–1322. <https://doi.org/10.1111/jiec.13021>.
- (64) Sobianowska-Turek, A.; Urbańska, W.; Janicka, A.; Zawiślak, M.; Matla, J. The Necessity of Recycling of Waste Li-Ion Batteries Used in Electric Vehicles as Objects Posing a Threat to Human Health and the Environment. *Recycling* **2021**, *6* (2), 35. <https://doi.org/10.3390/recycling6020035>.
- (65) Golubkov, A. W.; Fuchs, D.; Wagner, J.; Wiltsche, H.; Stangl, C.; Fauler, G.; Voitic, G.; Thaler, A.; Hacker, V. Thermal-Runaway Experiments on Consumer Li-Ion Batteries with Metal-Oxide and Olivin-Type Cathodes. *RSC Adv* **2014**, *4* (7), 3633–3642. <https://doi.org/10.1039/C3RA45748F>.
- (66) Larsson, F.; Andersson, P.; Blomqvist, P.; Mellander, B.-E. Toxic Fluoride Gas Emissions from Lithium-Ion Battery Fires. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 10018. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09784-z>.
- (67) Christensen, P. A.; Anderson, P. A.; Harper, G. D. J.; Lambert, S. M.; Mrozik, W.; Rajaeifar, M. A.; Wise, M. S.; Heidrich, O. Risk Management over the Life Cycle of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *148*, 111240. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111240>.
- (68) Kawamura, T.; Okada, S.; Yamaki, J. Decomposition Reaction of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2006**, *156* (2), 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084>.
- (69) Haghghi, A.; Khajenoori, M. Subcritical Water Extraction. In *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*; Nakajima, H., Ed.; InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/54993>.
- (70) Zhang, Y.; Meng, Q.; Dong, P.; Duan, J.; Lin, Y. Use of Grape Seed as Reductant for Leaching of Cobalt from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *66*, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.004>.
- (71) Yang, Y.; Okonkwo, E. G.; Huang, G.; Xu, S.; Sun, W.; He, Y. On the Sustainability of Lithium Ion Battery Industry – A Review and Perspective. *Energy Storage Mater.* **2021**, *36*, 186–212. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.019>.
- (72) Tang, X.; Tang, W.; Duan, J.; Yang, W.; Wang, R.; Tang, M.; Li, J. Recovery of Valuable Metals and Modification of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2021**, *874*, 159853. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159853>.
- (73) Wang, S.; Wang, C.; Lai, F.; Yan, F.; Zhang, Z. Reduction-Ammoniacal Leaching to Recycle Lithium, Cobalt, and Nickel from Spent Lithium-Ion Batteries with a Hydrothermal Method: Effect of Reductants and Ammonium Salts. *Waste Manag.* **2020**, *102*, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.017>.
- (74) Zheng, Q.; Watanabe, M.; Iwatate, Y.; Azuma, D.; Shibazaki, K.; Hiraga, Y.; Kishita, A.; Nakayasu, Y. Hydrothermal Leaching of Ternary and Binary Lithium-Ion Battery Cathode Materials with Citric Acid and the Kinetic Study. *J. Supercrit. Fluids* **2020**, *165*, 104990. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104990>.
- (75) Zhuang, L.; Sun, C.; Zhou, T.; Li, H.; Dai, A. Recovery of Valuable Metals from LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Materials of Spent Li-Ion Batteries Using Mild Mixed Acid as Leachant. *Waste Manag.* **2019**, *85*, 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.034>.
- (76) Li, L.; Bian, Y.; Zhang, X.; Yao, Y.; Xue, Q.; Fan, E.; Wu, F.; Chen, R. A Green and Effective Room-Temperature Recycling Process of LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Waste Manag.* **2019**, *85*, 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>.

- (77) Jing, Q.; Zhang, J.; Liu, Y.; Yang, C.; Ma, B.; Chen, Y.; Wang, C. E-pH Diagrams for the Li-Fe-P-H₂O System from 298 to 473 K: Thermodynamic Analysis and Application to the Wet Chemical Processes of the LiFePO₄ Cathode Material. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (23), 14207–14215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02074>.
- (78) Cai, G.; Fung, K. Y.; Ng, K. M.; Wibowo, C. Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (47), 18245–18259. <https://doi.org/10.1021/ie5025326>.
- (79) Bustillo, M.; Calvello, F.; Perez, J. J. Segunda Vida de Celdas de LiFePO₄ Provenientes de un Vehículo Eléctrico.
- (80) Proveedores, fabricantes, fábrica de células de fosfato de hierro y litio de china. Go to Shénzhen Benwei Iluminación Tecnología Co., Limitado. <https://es.benweilight.com/battery-pack/lifepo4-battery-pack/3-2v-lifepo4-battery/lithium-iron-phosphate-cells.html> (accessed 2024-05-17).
- (81) Gutiérrez Pulido, H.; De la Vara Salazar, R. *Análisis y diseño de experimentos*, 2da ed.; Mc Graw Hill: México.
- (82) Cui, Y.; Shi, D.; Wang, Z.; Mou, L.; Ou, M.; Fan, T.; Bi, S.; Zhang, X.; Yu, Z.; Fang, Y. Thermal Runaway Early Warning and Risk Estimation Based on Gas Production Characteristics of Different Types of Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **2023**, *9* (9), 438. <https://doi.org/10.3390/batteries9090438>.
- (83) Shen, H.; Wang, H.; Li, M.; Li, C.; Zhang, Y.; Li, Y.; Yang, X.; Feng, X.; Ouyang, M. Thermal Runaway Characteristics and Gas Composition Analysis of Lithium-Ion Batteries with Different LFP and NCM Cathode Materials under Inert Atmosphere. *Electronics* **2023**, *12* (7), 1603. <https://doi.org/10.3390/electronics12071603>.
- (84) Golubkov, A. W.; Scheikl, S.; Planteu, R.; Voitic, G.; Wiltsche, H.; Stangl, C.; Fauler, G.; Thaler, A.; Hacker, V. Thermal Runaway of Commercial 18650 Li-Ion Batteries with LFP and NCA Cathodes – Impact of State of Charge and Overcharge. *RSC Adv.* **2015**, *5* (70), 57171–57186. <https://doi.org/10.1039/C5RA05897J>.
- (85) Wang, L.; Qiu, J.; Wang, X.; Chen, L.; Cao, G.; Wang, J.; Zhang, H.; He, X. Insights for Understanding Multiscale Degradation of LiFePO₄ Cathodes. *eScience* **2022**, *2* (2), 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.03.006>.
- (86) Wagner, W.; Pruß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31* (2), 387–535. <https://doi.org/10.1063/1.1461829>.
- (87) Zinola, F. *ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL Y APLICACIONES*.
- (88) Hu, J.; Weiyuan, H.; Luyi, Y.; Pan, F. Structure and Performance of the LiFePO₄ Cathode Material: From the Bulk to the Surface. *Nanoscale* **2020**, *12* (28), 15036–15044. <https://doi.org/10.1039/d0nr03776a>.
- (89) Amisse, R.; Sougrati, M. T.; Stievano, L.; Davoisne, C.; Dražič, G.; Budič, B.; Dominko, R.; Masquelier, C. Singular Structural and Electrochemical Properties in Highly Defective LiFePO₄ Powders. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (12), 4261–4273. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00470>.
- (90) Banday, A.; Ali, M. Direct Evidence for the Influence of Lithium Ion Vacancies on Polaron Transport in Nanoscale LiFePO₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *18* (1), 21–46. <https://doi.org/10.1039/C9CP00408D>.
- (91) Hamelet, S.; Casas-Cabanas, M.; Dupont, L.; Davoisne, C.; Tarascon, J. M.; Masquelier, C. Existence of Superstructures Due to Large Amounts of Fe Vacancies in the LiFePO₄-Type Framework. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (1), 32–38. <https://doi.org/10.1021/cm102511m>.

- (92) Raj, H.; Rani, S.; Sil, A. Antisite Defects in Sol-Gel-Synthesized LiFePO₄ at Higher Temperature: Effect on Lithium-Ion Diffusion. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (22), 3525–3532. <https://doi.org/10.1002/celec.201800889>.
- (93) Liu, A.; Li, S.; Jiang, Z.; Du, J.; Tao, Y.; Lu, J.; Cheng, Y.; Wang, H. A Renewable Membrane with High Ionic Conductivity and Thermal Stability for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2022**, *521*, 230947. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230947>.
- (94) Cai, N.; Wang, K.; Li, N.; Huang, S.; Xiao, Q. Novel Sandwich Structured Chrysotile Fiber Separator for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *183*, 105327. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105327>.
- (95) Liu, J.; Mo, Y.; Wang, S.; Ren, S.; Han, D.; Xiao, M.; Sun, L.; Meng, Y. Ultrastrong and Heat-Resistant Poly(Ether Ether Ketone) Separator for Dendrite-Proof and Heat-Resistant Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3886–3895. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00568>.
- (96) Zahn, R.; Lagadec, M. F.; Hess, M.; Wood, V. Improving Ionic Conductivity and Lithium-Ion Transference Number in Lithium-Ion Battery Separators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (48), 32637–32642. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12085>.
- (97) Zhao, W.; Guo, Z.; Ma, Z.; Wang, S.; Yang, S.; Liu, J.; Zhao, H.; Ren, L. Coupled Effect of Low Temperature and Electrolyte Immersion on the Tensile Properties of Separators in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (35), 41783–41792. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05450>.
- (98) Xie, W.; Liu, W.; Dang, Y.; Tang, A.; Deng, T.; Qiu, W. Investigation on Electrolyte-Immersed Properties of Lithium-Ion Battery Cellulose Separator through Multi-Scale Method. *J. Power Sources* **2019**, *417*, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.002>.
- (99) Parikh, D.; Christensen, T.; Hsieh, C.-T.; Li, J. Elucidation of Separator Effect on Energy Density of Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (14), A3377–A3383. <https://doi.org/10.1149/2.0571914jes>.
- (100) Herstedt, M.; Gustafsson, T.; Ravet, N.; Armand, M.; Thomas, J. O.; Edstrom, K. Surface Chemistry of Carbon-Treated LiFePO₄ Particles for Li-Ion Battery Cathodes Studied by PES.
- (101) Rho, Y.-H.; Nazar, L. F.; Perry, L.; Ryan, D. Surface Chemistry of LiFePO₄ Studied by Mössbauer and X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Its Effect on Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (4), A283. <https://doi.org/10.1149/1.2433539>.