

# Informe final publicable de proyecto

## RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE BATERÍAS AGOTADAS DE ION LITIO POR MÉTODOS HIDROTÉRMICOS

Código de proyecto ANII: FCE\_1\_2021\_1\_166578

Fecha de cierre de proyecto: 01/10/2024

**TANCREDI MOGLIAZZA, Nestor Alcides** (Responsable Técnico - Científico)

**ALMEIDA, Elen** (Investigador)

**CASTRO SANTOS, María José** (Investigador)

**CUÑA SUÁREZ, Andrés** (Investigador)

**DE VIVO GIUSTO, Jorge Pascual** (Investigador)

**DÍAZ, Daniela** (Investigador)

**REYES PLASCENCIA, Carmina** (Investigador)

**UMPIÉRREZ VÁZQUEZ, Eleuterio Francisco** (Investigador)

**LABORDE VARELA, Manuela** (Becario)

---

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\\

FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

## Resumen del proyecto

El uso de vehículos eléctricos es una alternativa viable para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases contaminantes, asociados a la combustión de combustibles fósiles en el transporte. Esto ha impulsado una creciente comercialización de vehículos eléctricos, con el consecuente aumento de la producción, uso y descarte de baterías. Estas contienen diversos materiales valiosos que a su vez pueden tener un efecto negativo para el medio ambiente. Una vez finalizada la vida útil de la batería eventualmente deberá resolverse su disposición final.

En este trabajo se evaluó la recuperación de litio presente en el cátodo de una batería de ión-litio comercial del tipo fosfato de hierro litio (LiFePO<sub>4</sub>). El método de recuperación se basó en la lixiviación hidrotérmica del material catódico usando ácido cítrico como agente lixivante. Se utilizó un reactor de 500 mL con agitación de 150 rpm, una proporción sólido/líquido de 20 g L<sup>-1</sup> 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 de litio se determinó su concentración 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 de recuperación de litio se alcanza con una temperatura de 100 °C, concentración de ácido de 0,5 mol L<sup>-1</sup> y 55 min de reacción.

**Ingeniería y Tecnología / Ingeniería Química / Ingeniería de Procesos Químicos / Métodos químicos para recuperación de metales de baterías de ión litio**

**Palabras clave:** Proceso hidrotérmico / Batería de ión litio / Recuperación de metales /

**Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.**

### Antecedentes

Las baterías de ión litio se utilizan ampliamente en vehículos eléctricos (VE) e híbridos (VH), así como en electrónica móvil y almacenamiento de energía [1- 6]. Esto es debido a su alta capacidad, altos voltaje de trabajo y densidad energética, bajo peso y tamaño pequeño. Los VE y VH han tenido un gran crecimiento recientemente debido a una mayor conciencia de la protección ambiental y los nuevos enfoques de economía circular. Así, se fabricaron 2050 millones de baterías en 2005 y 5860 millones en 2012. Los gobiernos de China, India, Japón, Corea del Sur, Estados Unidos y varios países europeos han establecido políticas para incentivar las ventas de VE [7].

El incremento del uso de estas baterías implica que se producirá anualmente un gran número de baterías usadas; estas pueden contener varios metales de valor y un electrolito tóxico por lo que si no son efectivamente recicladas causarán polución ambiental y pérdida de recursos valiosos. En la Tabla 1 del Anexo se muestra la disponibilidad mundial de los distintos metales componentes de las baterías de ión litio.

Según el Balance energético nacional [8] el transporte es el segundo sector de mayor consumo energético después de la industria y el principal consumidor de derivados de petróleo. Buscando la soberanía

energética y la disminución de emisiones, las autoridades gubernamentales implementaron apoyos a la movilidad eléctrica: reducción del IMESI para

VE y VH, eliminación del IRAE, mayores premios en certificados de eficiencia energética y otros [9]. En consecuencia, en el futuro se tendrá un número creciente de baterías de ión litio a reciclar.

Actualmente, los materiales usados en el cátodo son del tipo  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  o  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), aunque el  $\text{LiCoO}_2$  fue el primer material utilizado y ha sido incluido ampliamente en la mayoría de las baterías comerciales de ión litio. En las Figuras 1 y 2 del Anexo se muestran el proceso electroquímico en la batería y las estructuras más comunes.

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 ( $\text{LiPF}_6$ ) o el tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), disueltas en solventes orgánicos como el etilcarbonato y el dietilcarbonato. Desde el punto de vista químico, las sales  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiBF}_4$  son inestables y se descomponen fácilmente en agua generando  $\text{PF}_5$  y  $\text{HF}$  (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.

Métodos de reciclaje:

1) Métodos pirometalúrgicos [10, 11]. Sencillos, tienen algunas desventajas, como la alta temperatura del proceso (usualmente  $700^\circ\text{C}$ ), la descarga de gases de escape tóxicos generados por la pirólisis del aglutinante y el electrolito residual y la falta de homogeneidad del producto [3].

2) Hidrometalurgia: muy utilizado debido a su alta eficiencia, alta pureza obtenida y bajo consumo de energía [1- 3, 11-14]. Incluye dos etapas [15], la primera de lixiviación y la segunda de separación de los iones metálicos.

En la etapa de lixiviación los componentes como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  son convertidos en una mezcla de metales en solución acuosa [16].

La lixiviación tradicional consiste en solubilizar los metales utilizando ácidos inorgánicos y reductores químicos, estos últimos agregados para mejorar la eficiencia de la lixiviación y reducir la concentración del ácido. El uso de ácidos orgánicos presenta una menor contaminación y riesgo de corrosión; el ácido málico y el ácido cítrico muestran la mayor efectividad [17].

En algunos casos es necesario el uso de reductores como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaHSO}_3$  o  $\text{HCl}$ .

La lixiviación de Li de baja valencia es principalmente controlada por el pH de la solución con un menor efecto del reductor, mientras que los metales de alta valencia (como el Co y Ni) dependen de la concentración de  $\text{H}^+$  y del reductor [14].

En la Tabla 2 del Anexo se muestran ejemplos: las temperaturas utilizadas son de  $60$ - $90^\circ\text{C}$ , tiempos de 20 a 120 min y concentraciones de ácido de 20 a 125 g/L. Se reportan recuperaciones de más del 95% de cada metal mediante precipitación, por ejemplo con oxalatos o fosfatos.

Una variante de este método es el bio-hidrometalúrgico, que en general presenta bajas eficiencias de recuperación [17].

3) Lixiviación hidrotérmica [1, 2, 9, 11-13, 16, 18, 20]. La mayor temperatura y presión en estos procesos permiten disminuir la concentración de ácido utilizado, con los correspondientes beneficios ambientales y disminución de corrosividad en el reactor [1], así como disminuir el tiempo de reacción [2] y el uso de

reductores.

Ejemplos de condiciones de lixiviación hidrotermal son 150°C y 30 min [2].

#### Pretratamiento

Se debe realizar la descarga completa (para evitar explosión), desarme, lavado con solventes para eliminar el aglomerante (generalmente PVDF), pirólisis para eliminar orgánicos y molienda [3, supplementary information, 4, 13, 17, 21].

#### Proceso hidrotérmico

Se basa en el cambio de propiedades del agua cuando se encuentra cerca del punto crítico (374°C, 221atm): disminución de polaridad con el consiguiente aumento de poder de disolución de compuestos no polares, mayor fluidez y difusividad y menor tensión superficial, que hacen que el agua actúe a su vez como medio de reacción y como reactivo. Además, la constante de disociación aumenta, aumentando la disponibilidad de iones OH<sup>-</sup> y H<sup>+</sup>, estos últimos de especial interés en la lixiviación de los metales de transición. Se lo considera un proceso “verde” debido al uso de agua como solvente y a las relativamente bajas temperaturas utilizadas, por debajo de los 350°C. Aunque se lo ha aplicado principalmente a transformaciones de biomasa, también se ha comenzado a aplicar al tratamiento de otros residuos sólidos [12].

En este trabajo se estudió la recuperación de Li, Fe y P, principales componentes del cátodo de una batería tipo LFP.

#### Problema de investigación

En un futuro próximo, las baterías de ión litio utilizadas en el país ya habrán superado su vida útil, aún luego de recicladas, por lo que será necesario encontrar la forma de procesarlas, recuperando sus principales componentes. Una de las vías es la lixiviación hidrotérmica, para la cual es necesario definir las condiciones apropiadas de trabajo y los rendimientos obtenidos para cada componente.

#### Objetivos

Estudiar la influencia de distintos parámetros en la recuperación de Li, Fe y P por métodos hidrotérmicos y a partir de baterías de ión litio tipo LFP gastadas

#### Justificación

El trabajo es importante para adelantarse a los problemas de contaminación que se producirán en la disposición de baterías de ión litio gastadas y para la recuperación de productos químicos de valor creciente en el mercado mundial.

#### Metodología/Diseño del estudio

##### Materiales

El cátodo utilizado en los ensayos fue obtenido de una celda prismática extraída de una batería perteneciente a un vehículo monoplace completamente eléctrico. 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.

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% 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 anteriormente, un agente reductor suele añadirse cuando el material catódico tiene cobalto, ya que se busca reducirlo de su estado +3 a +2, para facilitar su lixiviación y que pase a la solución. Como las celdas a utilizar en este trabajo son LFP y no contienen cobalto, un agente reductor no sería necesario. Por esa razón el diseño experimental se centró en el estudio del efecto del tiempo de retención, la temperatura de reacción y la concentración del ácido en el medio.

#### 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. Como la celda estaba dañada, y todo el electrolito había sido evaporado, este procedimiento pudo 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. Cada uno de los sobres 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 trituró el material catódico en un matraz de ágata para disminuir el tamaño de partícula. Todo el pretratamiento fue realizado en condiciones atmosféricas.

#### 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 DRX en polvo del material catódico se colectaron en un difractómetro Rigaku Miniflex 6.

El tamaño de partícula del material catódico molido se determinó por tamizado, 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 una cápsula de platino. Se utilizó un programa de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con un caudal de aire sintético de  $50\text{ mL}/\text{min}$  (Linde). Antes del TGA, las muestras se secaron a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  para evitar el pico inicial de evaporación de agua en las curvas. Este análisis se utilizó para hallar el porcentaje de cenizas del material catódico y los sólidos inorgánicos obtenidos luego de la reacción.

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.

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.

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). Previo al análisis de las muestras sólidas se les realizó una digestión asistida por microondas en  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  en relación 2:6. Antes de las medidas se realizó una curva de calibración del equipo.

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, este volumen se utilizó para el cálculo de la masa total de litio en la solución.

#### 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 rotatable. Para la obtención de la matriz de ensayos, obtención del polinomio y análisis de varianza se utilizó el R. 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<sup>-1</sup>, con 1.25 mol L<sup>-1</sup> como valor central, que dista 0,75 mol L<sup>-1</sup> de los extremos. Para el cálculo del error se realizaron tres repeticiones del punto central. Se llevaron a cabo 15 reacciones; el diseño experimental obtenido se muestra en la Tabla 3.

El tratamiento de datos posterior se realizó mediante modelo de regresión lineal.

#### Reacción de lixiviación hidrotérmica

La reacción de lixiviación se realizó en un reactor Parr 4575 B con capacidad de 500 mL, temperatura máxima de 500°C y presión máxima de 5000 psi. El reactor se operó cerrado, en atmósfera de nitrógeno y con agitación de 150 rpm. La presión en el sistema fue la auto generada por el vapor de agua 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.

Se utilizó ácido cítrico como agente lixivante, el cual ha sido utilizado en ensayos hidrotérmicos con anterioridad [17]. Se prepararon soluciones de ácido cítrico 0,5, 1,25 y 2 mol L<sup>-1</sup>. 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. 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.

Se utilizó una relación másica material de cátodo/ solución de 20 g L<sup>-1</sup>, que en las diferentes corridas se mantiene entre 20 y 23 g L<sup>-1</sup> (gramos de cátodo por litro de solución), y se estudió el efecto de la variación de la temperatura y tiempo de reacción.

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 gases producidos se recogieron y se analizaron por GC.

#### Rendimiento de reacción

Una vez finalizada la reacción se midió la masa de la mezcla resultante.

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.

## Resultados, análisis y discusión

### Caracterización fisicoquímica del material de partida

A partir del difractograma obtenido para el cátodo de batería analizado, se confirmó la presencia de la fase  $\text{LiFePO}_4$  en el material catódico. Se determinó que la fracción amorfa del material catódico representa un 55,5% en peso de este y 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  $(0,6 \pm 0,1) \%$  carbono grafito. La fracción cristalina de  $\text{LiFePO}_4$  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.

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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{HF}$ , 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.

El resultado de MP-AES mostró 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. 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, indicando una digestión incompleta, y 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.

Se determinó la distribución del tamaño de partícula del material catódico; se puede concluir que la mayor parte de las partículas se encuentran entre 90 y 600 micrómetros.

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 aglomerados y partículas desiguales, algunas de forma esférica, resultado de la mezcla de carbono y aglomerante.

### Resultados de la lixiviación hidrotérmica

Según el análisis de DRX de los residuos sólidos secos, el compuesto cristalino principal es un tipo de ginita con átomos de Fe en su estructura (estado de oxidación +2 o +3),  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$ . 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  $\text{FeCO}_3$ , 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.

Si bien la mayor parte del hierro identificado en la fase sólida está presente en su estado más oxidado, también hay rastros de  $\text{Fe}^{+2}$ .

De las imágenes SEM obtenidas para los sólidos antes y después de la lixiviación, se puede observar que

no hay una diferencia notoria en la distribución de las partículas. También se puede inferir que las partículas obtenidas luego de la lixiviación tienen una forma más definida y menos aglomeradas. Algunas muestras particulares muestran sinterizaciones.

Se determinaron las densidades a 25°C para las soluciones obtenidas luego de la reacción de lixiviación. En todos los casos, la densidad fue 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.

A partir del análisis elemental y los valores de cenizas determinados mediante TGA, se obtuvo la composición elemental de los sólidos. El contenido de nitrógeno y azufre fue menor al límite de detección para todas las muestras. 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 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.

El contenido de cenizas se puede utilizar como un primer acercamiento para evaluar el rendimiento de lixiviación de los componentes. A menor contenido de cenizas presente en la muestra sólida luego de la reacción, mayor cantidad de componentes 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<sup>-1</sup>), 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<sup>-1</sup>) con un contenido de cenizas de 43,78% y la 12 (temperatura: 150 °C, tiempo: 10 minutos, concentración de ácido cítrico: 2 mol L<sup>-1</sup>) con un contenido de cenizas de 48,04%.

De los resultados del análisis MP-AES de los lixiviados se obtuvo una concentración de litio en mg L<sup>-1</sup>, que, una vez hallado el volumen resultante de la reacción, con la masa medida y la densidad hallada mediante picnómetro, pudo 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.

Sin embargo, los valores de rendimiento obtenidos resultaron mayores al 100%. Estos valores son evidentemente inconsistentes, ya que indicarían que hay más litio en el lixiviado que en el cátodo, cuando este último es la única fuente de este elemento. Se puede inferir por lo tanto que algunos de los resultados intermedios no reflejan la realidad. Analizando en detalle el cálculo del rendimiento, se determina 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.

En la Tabla 4 se presentan los resultados MP-AES para dos muestras sólidas: el cátodo LFP gastado extraído de la celda estudiada y un polvo de LiFePO<sub>4</sub> puro comercial. La primera muestra se analizó por triplicado y la segunda por duplicado. Para el LiFePO<sub>4</sub> se expresa además el valor teórico de contenido de litio, hierro y fósforo.

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.

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 los parámetros en la recuperación de Li por lixiviación hidrotérmica se tendrán en cuenta estas diferencias relativas.

Los rendimientos de la lixiviación de hierro 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. Las condiciones más favorables para la lixiviación de hierro fueron la C10 ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=55\text{ min}$ ,  $C=2\text{ M}$ ) y la C7 ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{ min}$ ,  $C=1,25\text{ M}$ ), con rendimientos de 103,76% y 94,75% respectivamente.

Al igual que para la lixiviación de hierro, las condiciones que maximizan la obtención de fósforo son la C10 ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=55\text{ min}$ ,  $C=2\text{ M}$ ) y la C7 ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{ min}$ ,  $C=1,25\text{ M}$ ), con rendimientos de 96,89% y 82,62% respectivamente. Se puede observar que en general los rendimientos de lixiviación de fósforo son menores. Analizando los resultados globales, si se quisiera lixiviar Fe, P y Li, las mejores condiciones son temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiempo de 55 min, y concentración de ácido  $2\text{ mol L}^{-1}$ . 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  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiempo de 55 minutos y concentración de ácido  $1,25\text{ mol L}^{-1}$ . Si se quisiera maximizar la concentración de Li en el lixiviado, independientemente de la lixiviación de P y Fe, las condiciones serían temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiempo de 55 minutos y concentración de ácido  $0,5\text{ M}$ .

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. Estos dos valores tienen su error asociado.

Para el análisis de varianza y como se mencionó en la Metodología, en el estudio se variaron tres parámetros: tiempo, concentración de ácido cítrico y temperatura.

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, se optó por utilizar un valor de referencia teórico para su estudio en el análisis de varianza. Según bibliografía, los materiales catódicos contienen aproximadamente 4,35% de litio en su composición, y este es el valor que se utilizó para estimar el contenido de litio en las muestras antes de la reacción de lixiviación. Con el valor de referencia se obtuvieron los rendimientos.

El resultado del análisis de varianza devuelto por el Software R indicó que la temperatura 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.

Para el caso del tiempo, se observó 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%.

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.

En el caso de la temperatura, se puede ver que solo a los  $100^{\circ}\text{C}$  se logran rendimientos altos, por lo que puede sugerir que temperaturas de  $150^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$  no son necesarias.

## Conclusiones y recomendaciones

### Conclusiones

Se logró 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 Y2O3 se confirmó la presencia de  $\text{LiFePO}_4$  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 lixivitaciones con ácidos fuertes. 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  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  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  $\text{LiFePO}_4$  comercial de concentración conocida. Es importante mencionar que la muestra de cátodo gastado y el polvo de  $\text{LiFePO}_4$  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  $100\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de ácido cítrico  $2\text{ mol L}^{-1}\text{ M}$  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 el rendimiento es mayor a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , concentración de ácido de  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  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  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , punto que puede variar con la presión, resultando en una lixiviación ineficiente a altas temperaturas.

#### 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 la medida de 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 con Büchner 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, 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 elemento.

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 lixiviante 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  $\text{LiCO}_3$  por adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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.

## Productos derivados del proyecto

| Tipo de producto  | Título                                                                            | Autores                                                      | Identificadores | URI en repositorio de Silo                                                                      | Estado     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Tesis de maestría | Estudio de la lixiviación hidrotérmica de cátodos de LFP en baterías de ion litio | Ing. Quím. Manuela Laborde                                   | No              | <a href="https://hdl.handle.net/20.500.12381/3642">https://hdl.handle.net/20.500.12381/3642</a> | Finalizado |
| Póster            | Optimización de la lixiviación hidrotermal de cátodos de baterías de ion litio    | Manuela Laborde, Carmina Reyes, Andrés Cuña, Néstor Tancredi |                 |                                                                                                 | En proceso |

## Referencias bibliográficas

- [1] Xin Tang, Fei Tang, Jidong Duan, Fenping Yang, Rui Wang, Manqin Tang, Jing Li. Recovery of valuable metals and modification of cathode materials from spent lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 874 (2021) 159853.
- [2] Shubin Fang, Chao Fang, Fengjiao Lai, Feng Yan, Zuotai Zhang. 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 Management* 102 (2020) 122–130.
- [3] Qiankun Jing, Jialiang Zhang, Yubo Liu, Wenjuan Zhang, Yongqiang Chen, and Chengyan Wang Direct Regeneration of Spent LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material by a Green and Efficient One-Step Hydrothermal Method. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (48):17622–17628, 2020.
- [4] Haruka Pinegar, York R. Smith. Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy* 5, 402–416 (2019).
- [5] Yingjie Zhang, Qi Meng, Peng Dong, Jianguo Duan, Yan Lin, Use of grape seed as reductant for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66: 86-93, 2018.
- [6] Xiangping Chen, Bao Xu, Tao Zhou, Depei Liu, Hang Hu, Shaoyun Fan. Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries *Separation and Purification Technology* 144 (2015) 197–205.

- [7] Yue Yang , Emineke G. Okonkwo , Guoyong Huang , Shengming Xu , Wei Sun , Yinghe He , On the sustainability of lithium ion battery industry – a review and perspective, *Energy Storage Materials*, 36: 186-212, 2021.
- [8] Dirección Nacional de Energía, Ministerio de Industria, Energía y Minería (MIEM), República Oriental del Uruguay, Balance energético nacional, 2019.
- [9] Ministerio de Industria, Energía y Minería (MIEM), República Oriental del Uruguay. Movilidad eléctrica, <https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/MovilidadElectrica> (acceso 9/10/2024).
- [10] Jia Li, Guangxu Wang, Zhenming Xu. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO<sub>2</sub>/graphite lithium batteries. *Journal of Hazardous Materials* 302 (2016) 97–104.
- [11] D. C. R. Espinosa, M. B. Mansur, Recycling batteries waste electrical and electronic equipment, en *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, 1st Edition. Editors: Vannessa Goodship. Ab Stevels, Jaco Huisman, Woodhead Publishing Limited, 2012
- [12] Lu Zhan, Ling Jiang, Yongliang Zhang, Bin Gao, Zhenming Xu. Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review. *Chemical Engineering Journal* 390, 124651, 2020.
- [13] Haruka Pinegar, York R. Smith. Recycling of End of Life Lithium Ion Batteries, Part II: Laboratory Scale Research Developments in Mechanical, Thermal, and Leaching Treatments. *Journal of Sustainable Metallurgy* 6, 142–160 (2020).
- [14] Luqi Zhuang, Sun Conghao, Zhou Tao, Li Huan, Dai Anqi. Recovery of Valuable Metals from LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials of Spent Li-Ion Batteries Using Mild Mixed Acid as Leachant. *Waste Management* 85 (2019) 175-85.
- [15] Qingxin Zheng, Masaru Fatanabe,, Yuta Iwatate, Daiki Azuma, Kensuke Shibasaki, Yuya Hiraga, Atsushi Kishita, Yuta Nakayasu Hydrothermal leaching of ternary and binary lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study. *J. of Supercritical Fluids* 165 (2020) 104990.
- [16] Qingxin Zheng, Shibasaki Kensuke, Ogawa Tetsufumi, Kishita Atsushi, Hiraga Yuya, Nakayasu Yuta, Watanabe Masaru. Continuous Hydrothermal Leaching of LiCoO<sub>2</sub> Cathode Materials by Using Citric Acid. *Reaction Chemistry Engineering* 5 (2020) 2148-54.
- [17] Xiangping Chen, Chuanbao Luo, Jinxia Zhang, Jiangrong Kong, Tao Zhou. Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: A green process. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3 (12): 3104–3113, 2015.
- [18] Fei Song, Jianwen Liu, Lei You, Shiquan Wang, Qinwen Zhou, Yinglong Gao, Ruonan Yin, Wenjia Xu, Zaiping Guo. Re-synthesis of nano-structured LiFePO<sub>4</sub>/graphene composite derived from spent lithium-ion battery for booming electric vehicle application. *Journal of Power Sources* 419 (2019) 192–202.
- [19] Li Li, Jun Lu, Yang Ren, Xiao Xiao Zhang, Ren Jie Chen, Feng Wu, Khalil Amine. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 218 (2012) 21-27.
- [20] Theoneste Nshizirungu, Ashutosh Agarwal, Young Tae Jo, Masud Rana, Dong Shin, Jeong-Hun Park. Chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) assisted leaching of lithium and cobalt from spent lithium-ion battery in subcritical water. *Journal of Hazardous Materials* 393(2020)122367.
- [21] Severi Ojanen, Mari Lundström, Annukka Santasalo-Aarnio, Rodrigo Serna-Guerrero. Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste Management*, 76:242-249, 2018.

#### Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional. (CC BY-NC-ND)