

**Recuperación de grafito presente en ánodos de baterías Li-ion mediante métodos de
metalurgia extractiva para su posible reutilización**

Sergio Alejandro Villota Quesada

Ricardo Rueda Rojas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

**Recuperación de grafito presente en ánodos de baterías Li-ion mediante métodos de
metalurgia extractiva para su posible reutilización**

Sergio Alejandro Villota Quesada

Ricardo Rueda Rojas

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director:

Óscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Codirector:

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Dedico este triunfo a mis padres, Adriana Lucia Quesada Monsalve y Mauro Edilmo Villota Yela, por ser las personas más importantes en mi vida, por brindarme todo su apoyo, comprensión y cariño, ayudándome a ser cada día una mejor persona.

A mi hermano, Mauro Andrés Villota Quesada, que siempre ha estado junto a mi como un apoyo incondicional siendo un ejemplo a seguir, a mi nono, Héctor Quesada, por ser un padre, acompañante de aventuras y quien con sus historias ha alegrado mi vida, a mi nona, Zorayda Monsalve, por ser una gran mujer y por hacerme sentir afortunado de tener dos madres, a mi compañero, Ricardo Rueda, por su dedicación, sabiduría y buenas experiencias compartidas, a mis amigos y profesores, por su apoyo, consejos y cariño que me han brindado.

A ellos les dedico este logro y los muchos que aún me faltan por lograr.

Sergio Alejandro Villota Quesada

A mis padres, que han dado todo de sí para brindarme su apoyo incondicional y cariño. A mis hermanos, que han sido mi guía durante toda la vida.

A mis amigos y compañero de la universidad, especialmente a María Fernanda, Jose Amézquita, Marcela Díaz, Jhon Sarmiento y Tatiana Hernández, por acompañarme durante todo mi proceso de formación y por compartir tantas alegrías juntas.

A Sergio Villota, por su dedicación, entrega, compromiso con el conocimiento y por ser partícipe de agradables experiencias.

Ricardo Rueda Rojas

Agradecimientos

Queremos agradecer de antemano a nuestros director Óscar Andrés Vargas Ceballos y Co-director Pedro Luis Delvasto Angarita, por su tiempo dedicado y por encaminarnos de la mejor manera con su conocimiento para culminar este trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander y Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por brindar todos los recursos y apoyo académico para ser los mejores profesionales.

Al Laboratorio de Espectroscopia del grupo GIMBA y al laboratorio de DRX y FRX del parque tecnológico Guatiguara, por su cooperación para los análisis elementales.

Al laboratorio de Nanotecnología de la UPB por su ayuda y préstamo del microscopio electrónico de barrido SEM para llevar a cabo el análisis morfológico.

Al grupo de investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) por sus equipos y recursos aportados.

A Angie Quitián por sus aportes en cuanto a recursos, conocimiento y ser nuestra guía en el camino. A Santiago Torres Bermúdez por su ayuda, compromiso y aportes realizados a nuestro trabajo. A José Amezquita y Laura Pinto por su acompañamiento para lograr la interpretación en los análisis metalográficos.

A todas las personas que contribuyeron a que este proyecto pudiera ser concluido.

A nuestros calificadores, por el tiempo dedicado a la lectura y evaluación de este trabajo.

Tabla de Contenido

Introducción	14
1 Antecedentes	15
1.1 Características generales de las baterías Li-ion	15
1.2 Métodos convencionales para el reciclaje de baterías Li-ion gastadas	17
1.2.1 Pretratamiento en el reciclaje de baterías Li-ion	17
1.2.2 Pirometalurgia: Tratamientos térmicos	17
1.2.3 Hidrometalurgia: Procesos de purificación mediante lixiviación	18
1.3 Material anódico de las baterías Li-ion	18
1.4 Panorama global: Desafíos para el reciclaje de baterías Li-ion	20
2 Objetivos	23
2.1 Objetivo general	23
2.2 Objetivos específicos	23
3 Metodología	24
3.1 Recolección y selección de baterías Li-ion	24
3.2 Proceso de descarga de las baterías Li-ion	24
3.3 Lavado y secado de las baterías de baterías Li-ion	24
3.4 Apertura y desmantelamiento de las baterías Li-ion	25

3.5	Separación de los componentes de las baterías de Li-ion	25
3.6	Trituración de las bandas del componente anódico de baterías de Li-ion	25
3.7	Tamizado del material obtenido del proceso de trituración	25
3.8	Lixiviación del material fino de grafito obtenido de las baterías Li-ion	26
3.9	Montaje del proceso de lixiviación	26
3.10	Filtración del producto lixiviado	27
3.11	Digestión del producto de lixiviado	28
3.12	Reproducción del proceso de lixiviación con mejores resultados	29
3.13	Toma de muestras del filtrado y del material retenido en el filtro del proceso de lixiviación	29
3.14	Tratamiento térmico del grafito obtenido del proceso de lixiviación	30
3.15	Caracterización morfológica mediante técnica SEM	31
3.16	Preparación de los electrodos de grafito	31
3.17	Prueba electroquímica, determinación de las curvas voltamétricas	33
4	Resultados y discusión	34
4.1	Balance de masa del proceso de reciclaje de las baterías Li-ion	34
4.2	Lixiviación del polvo anódico de baterías Li-ion gastadas	35
4.2.1	Análisis por absorción atómica	37
4.3	Análisis topográfico y morfológico por SEM	38
4.4	Análisis químico del polvo anódico extraído	40
4.4.1	Caracterización por fluorescencia de rayos X	40
4.4.2	Caracterización por difracción de rayos X	41

4.5 Análisis de las propiedades electroquímicas del electrodo manufacturado 43

5 Conclusiones 46

6 Recomendaciones 47

Lista de Figuras

- Figura 1 Carga y descarga de baterías de iones de litio (Me = metal). Adaptada de (Chagnes y Pospiech, 2013) 15
- Figura 2 Componentes de una batería tradicional de iones de litio durante la descarga (Cortesía de Antti Rautiainen, Universidad Tecnológica de Tampere). Adaptada de (Korthauer, 2018) 16
- Figura 3 Ilustración esquemática del proceso de regeneración de grafito a partir de baterías Li-ion gastadas. Adaptada de (Chen et al., 2022) 19
- Figura 4 a) Prevalencia de metales recuperados en documentos que discuten hidrometalurgia y/o pirometalurgia, b) Publicaciones que estudian la recuperación de materiales no catódicos y la optimización de procesos para el reciclaje. Adaptada de (Baum et al., 2022) 21
- Figura 5 (a) Proceso de descarga, (b) Separación de la lámina anódica de cobre, (c) Lámina catódica de aluminio, (d) Tamizado de la lámina anódica 26
- Figura 6 (a) Reductor (H_2O_2) y ácido lixivante ($C_6H_8O_7$), (b) Adición del grafito a la solución de lixiviación, (c) Montaje experimental, (d) Filtración, (e) Muestras de lixiviación obtenidas, (f) Precipitación de Cu 27
- Figura 7 (a) Adición de 2 ml HCl a las muestras precipitadas de la lixiviación, (b) Calentamiento de la solución, (c) Aforo de la solución digestada hasta 100 ml, (d) Almacenamiento de muestra digestada para refrigerar a 2°C 28

- Figura 8 (a) Horno tubular CARBOLITE-GERO, (b) Medidor de flujo volumétrico digital, (c) Medidor de presión del gas de N_2 30
- Figura 9 (a) Preparación de la cinta adhesiva conductora, (b) Montaje para la deposición del recubrimiento de oro sobre las muestras de grafito, (c) Ensamble del porta muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM) 31
- Figura 10 (a) Súper P y PVDF, (b) Pesaje de los aditivos, (c) Adición de 1.5 ml de N-metilpirrolidona (NMP), (d) Láminas de acero inoxidable 304, (e) Desbaste con lija 600, (f) Secado de las láminas en la cabina extractora de gases por 24 horas 32
- Figura 11 Montaje experimental para la evaluación electroquímica en electrolito acuoso (Li_2SO_4) 33
- Figura 12 Balance de masa del proceso de reciclaje de las baterías Li-ion recolectadas 35
- Figura 13 (a) Diagrama esquemático de la relación entre el tiempo y la eficiencia de lixiviación en diferentes concentraciones de $C_6H_8O_7$, (b) Eficiencia de remoción de los metales bajo las condiciones más eficientes de lixiviación (30 min - 1.2 M $C_6H_8O_7$) 36
- Figura 14 Imágenes SEM (200-2000 X) del material anódico reciclado. (a) Grafito Precursor, (b) Grafito Lixiviado, (c) Grafito TT, (d) Grafito Comercial 39
- Figura 15 Imágenes SEM (10000-50000 X) del material anódico reciclado. (a) Grafito Precursor, (b) Grafito Lixiviado, (c) Grafito TT, (d) Grafito Comercial 40
- Figura 16 (a) Patrones de difracción de rayos X del G.Precursor, G.Lixiviado y G.TT, (b) Reflexión del pico máximo de los patrones de difracción de rayos X 42

Figura 17 (a) Patrones de difracción de rayos X del G.Precursor, G.Lixiviado y G.TT, (b)

Reflexión de los picos mínimos de los patrones de difracción de rayos X 43

Figura 18 (a) Voltamperograma del grafito lixiviado, (b) Voltamperograma comparativo

del grafito precursor y lixiviado, (c) Voltamperograma del grafito TT y comercial 44

Lista de Tablas

Tabla 1	Peso de los componentes del lote de 149 baterías Li-ion gastadas.	34
Tabla 2	Resultados obtenidos del análisis de absorción atómica del proceso de Digestión con 2 ml de HCl a las muestras lixiviadas de grafito.	37
Tabla 3	Porcentaje cuantitativo elemental del polvo anódico extraído de las baterías Li-ion gastadas	41
Tabla 4	Porcentaje cuantitativo elemental del polvo anódico extraído de las baterías Li-ion gastadas después de la lixiviación	41

Resumen

TÍTULO: RECUPERACIÓN DE GRAFITO PRESENTE EN ÁNODOS DE BATERÍAS LI-ION MEDIANTE MÉTODOS DE METALURGIA EXTRACTIVA PARA SU POSIBLE REUTILIZACIÓN *

AUTOR: SERGIO ALEJANDRO VILLOTA QUESADA Y RICARDO RUEDA ROJAS **

PALABRAS CLAVES: Baterías Li-ion, reciclaje, grafito, metalurgia extractiva, lixiviación, tratamiento térmico, desempeño electroquímico.

DESCRIPCIÓN: El presente trabajo se ha llevado a cabo con el objetivo de recuperar el grafito que se encuentra en los ánodos de las baterías Li-ion gastadas de celulares mediante métodos de metalurgia extractiva con el propósito de utilizarlo nuevamente como ánodo partiendo del reciclaje como una estrategia amigable con el medio ambiente. El material anódico fue purificado a partir de un proceso hidrometalúrgico de lixiviación con una eficiencia de remoción del metal de interés (Cu) del 81.32% , utilizando 1.2M de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) , una relación sólido/líquido de (20 g/L), 300 rpm por agitación mecánica a 60 °C y un periodo de tiempo de 30 min. El grafito lixiviado fue sometido posteriormente a un proceso pirometalúrgico en un horno tubular con atmósfera controlada de nitrógeno con un flujo 0.8 L/min durante 4 horas a una temperatura de 900°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, con el objetivo de regenerar su estructura luego del proceso de lixiviación. A partir del análisis de difracción de rayos X, se identificó la estructura del material anódico siendo esta correspondiente a grafito, por otra parte, también se logró comprobar mediante la posición y tamaño de los picos del difractograma su reorganización estructural. Finalmente, el grafito purificado se evaluó electroquímicamente en electrolito acuoso de 1M Li₂SO₄ mediante pruebas de voltametría cíclica, utilizando un rango de potencial de -0.5 a 0.8 V (vs Ag/AgCl) con una velocidad de barrido de 10 mV/s, exponiendo un pico de oxidación a 0.1 V y de reducción a -0.15V (vs Ag/AgCl).

* Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos. Doctor en Química. Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita. Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Abstract

TITLE: RECOVERY OF GRAPHITE PRESENT IN LI-ION BATTERY ANODES BY EXTRACTIVE METALLURGY METHODS FOR POSSIBLE REUSE *

AUTHOR: SERGIO ALEJANDRO VILLOTA QUESADA Y RICARDO RUEDA ROJAS **

KEYWORDS: Li-ion batteries, recycling, graphite, extractive metallurgy, leaching, heat treatment, electrochemical performance.

Description: The present work has been carried out with the aim of recovering the graphite found in the anodes of spent Li-ion cell batteries using extractive metallurgy methods with the purpose of using it again as an anode, using recycling as an environmentally friendly strategy. The anodic material was purified from a hydrometallurgical leaching process with a Cu removal efficiency of 81.32%, using 1.2M citric acid ($C_6H_8O_7$), hydrogen peroxide (H_2O_2), an solid/liquid ratio of (20 g/L), 300 rpm by mechanical agitation at 60 °C and a time period of 30 min. The leached graphite was subsequently subjected to a pyrometallurgical process in a tubular furnace, using a controlled atmosphere of nitrogen with a flow of 0.8 L/min for 4 hours at a temperature of 900°C with a heating ramp of 10°C/min, with the aim of regenerating its structure after the leaching process. From the analysis of X-ray diffraction, the structure of the anodic material was identified, this corresponding to graphite, on the other hand, it was also possible to verify by the position and size of the peaks of the diffractogram its structural reorganization. Finally, the purified graphite was evaluated electrochemically in aqueous electrolyte of 1M Li₂SO₄ by cyclic voltammetry tests in a potential range of -0.5 to 0.8 V (vs Ag / AgCl) with a scanning speed of 10 mV / s, exposing a peak oxidation at 0.1 V and reduction at -0.15V (vs Ag / AgCl).

* Degree project (modality: research project)

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Óscar Andrés Vargas Ceballos. PhD in Chemistry. Co-director: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD in Materials Science and Technology.

Introducción

Actualmente, la revolución industrial 4.0 relacionada con la aplicación de nuevas tecnologías, ha incentivado exponencialmente el uso de dispositivos electrónicos, causantes de procesos contaminantes desde su etapa de extracción de metales con los que se fabrican estos dispositivos, hasta su respectiva disposición final como desechos industriales, conllevando implicaciones ambientales negativas, debido a los inadecuados manejos de los residuos sólidos que estos generan (Lv et al., 2018). Dichos dispositivos emplean baterías Li-ion que hoy en día son ampliamente utilizadas por su alta densidad de energía, su alta eficiencia energética y su prolongado tiempo de vida útil (Hannan et al., 2018).

La Real Sociedad Británica de Química (RSC) y el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), entre otras organizaciones, rastrean las reservas mundiales y la producción minera, lo que ayuda a los fabricantes a comprender el suministro y los riesgos asociados con la producción de materias primas de las baterías Li-ion (Mayyas et al., 2019).

La mayoría de los recicladores hoy en día se enfocan en recuperar materiales costosos, principalmente de polvos de cátodos. Sin embargo, el precio de mercado del grafito utilizado en el ánodo es de alrededor de 8-13 \$/kg, el objetivo es lograr disminuir este precio a menos de 5 \$/kg mediante la reutilización del grafito (Buiel, 2017), (Schrooten, 2017).

Por tal razón, el presente trabajo busca recuperar el grafito presente en los ánodos de baterías Li-ion, mediante métodos de metalurgia extractiva, su identificación con respecto a las propiedades fisicoquímicas, estructurales y morfológicas y la evaluación del desempeño electroquímico del material, de tal manera que, se pueda plantear su posible reutilización.

1. Antecedentes

1.1. Características generales de las baterías Li-ion

Las baterías Li-ion se componen de celdas que emplean compuestos de intercalación de litio desde materiales positivos a negativos (Reddy, 2011). Una celda de batería de Li-ion contiene cuatro componentes: cátodo, ánodo, electrolito y separador. El cátodo transfiere iones de litio al ánodo durante la carga y recibe iones de litio durante la descarga, mientras que el ánodo, recibe iones de litio del cátodo durante la carga y emite iones de litio durante la descarga (Chagnes y Pospiech, 2013).

El proceso de carga y descarga de las baterías; ocurre cuando se da este intercambio de iones de litio (Li^+) entre los electrodos positivo y negativo, cuando los iones de litio se insertan o extraen del espacio intersticial entre capas atómicas dentro de los materiales activos, fenómeno que recibe el nombre de “silla mecedora”, porque los iones de litio oscilan de un lado a otro entre los electrodos (Reddy, 2011). En la Figura 1 se muestra el esquema de ciclabilidad de una batería Li-ion durante el proceso de carga y descarga.

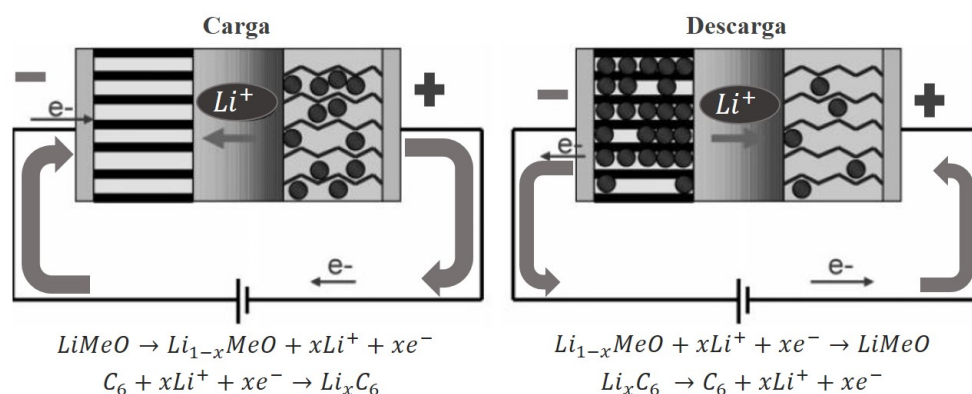


Figura 1. Carga y descarga de baterías de iones de litio (Me = metal). Adaptada de (Chagnes y Pospiech, 2013)

Dentro de los componentes de las baterías de Li-ion, se encuentra el separador, una membrana porosa para aislar eléctricamente los dos electrodos entre sí, como se observa en la Figura 2. Los materiales activos del electrodo positivo son (óxidos mixtos) como el óxido de litio-cobalto ($LiCoO_2$) y los del electrodo negativo principalmente grafito y compuestos de carbono amorfo (Korthauer, 2018).

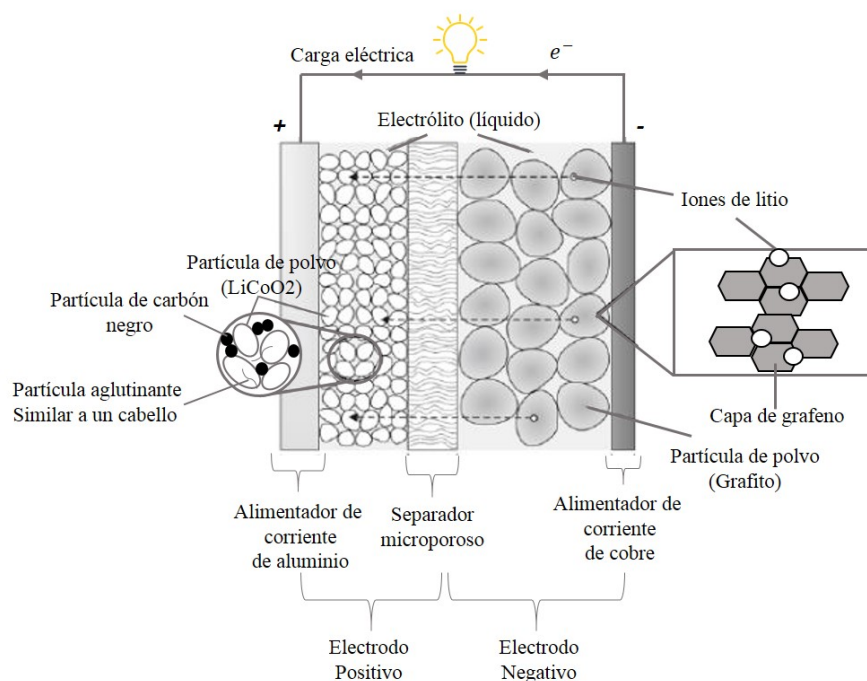


Figura 2. Componentes de una batería tradicional de iones de litio durante la descarga (Cortesía de Antti Rautiainen, Universidad Tecnológica de Tampere). Adaptada de (Korthauer, 2018)

El material de electrodo positivo ($LiCoO_2$) tiene una estructura en capas con capas alternas de cobalto, oxígeno e iones de litio. Durante la carga, el litio sale del cristal (desintercalación); durante la descarga; regresa a él (intercalación). Sin embargo, solo se puede utilizar el 50% del litio. Si más de la mitad del litio sale del cristal, la estructura puede colapsar y liberar oxígeno (Goode-nough, 2002). Esto puede ocasionar fugas térmicas, debido a la emisión de oxígeno provocando la combustión del electrolito.

El material de electrodo negativo (grafito) tiene átomos de carbono en capas paralelas de grafeno y durante la carga; los iones de litio se intercalan en ellas. Durante la descarga, el litio sale del grafito (Zhang, 2011). A diferencia del óxido de cobalto, el grafito es estable incluso sin litio, por lo que puede ser casi completamente descargado (Korthauer, 2018).

1.2. Métodos convencionales para el reciclaje de baterías Li-ion gastadas

En los procesos de reciclaje de las baterías Li-ion existen diferentes métodos que buscan recuperar y reutilizar materiales que puedan dar un valor agregado permitiendo reducir los desechos ocasionados. Estos métodos se clasifican en tres categorías: Pretratamiento, Pirometalurgia e hidrometalurgia.

1.2.1. Pretratamiento en el reciclaje de baterías Li-ion. En este tipo de procesos se realiza el desmantelamiento y para evitar la autoignición y la explosión de las baterías en su apertura, estas son descargadas mediante una solución conductora (cloruro de sodio) (Golmohammadzadeh et al., 2022). Posteriormente, se realiza la apertura y separación de los principales componentes de las baterías Li-ion y finalmente se utiliza algunos de los métodos más comunes del pretratamiento como lo son la trituración, tamizado y separación magnética.

1.2.2. Pirometalurgia: Tratamientos térmicos. Las altas temperaturas en este proceso permiten extraer metales de minerales siendo eficiente y capaz de recuperar grandes cantidades de materia prima (Makuza et al., 2021). La incineración normalmente ocurre a altas temperaturas, permitiendo que materiales como el PVDF (fluoruro de polivinilideno), aglutinantes y electrolitos de las baterías Li-ion se eliminen por esta técnica.

Es un proceso que permite eliminar impurezas y lograr una buena grafitización. En general, a mayor temperatura la cristalinidad del grafito es mejor (Niu et al., 2022). Sin embargo, es un

proceso con un alto consumo de energía provocando pérdida de carbono aumentando el costo de recuperación y regeneración del grafito gastado de las baterías Li-ion, por esta razón, se recomienda realizar este proceso en una atmósfera controlada (como Ar o N₂) (Niu et al., 2022).

1.2.3. Hidrometalurgia: Procesos de purificación mediante lixiviación. Este es un proceso químico que involucra lixiviación ácido-base, purificación, extracción por solventes y procesos electroquímicos (Ma et al., 2019), empleando químicos acuosos para extraer metales de minerales a temperaturas más bajas (20-200°C) (Golmohammadzadeh et al., 2022).

Diferentes estudios han comprobado la efectividad de este tipo de procesos para eliminación de metales de las baterías Li-ion, utilizando ácidos menos contaminantes y amigables con el medio ambiente, tal es el caso del ácido cítrico que permite obtener eficiencias de lixiviación de hasta el 97.58 % (Yang et al., 2021) (Ma et al., 2019).

1.3. Material anódico de las baterías Li-ion

Las posibilidades de mejora de los materiales del cátodo son bastante limitadas debido a los estrictos requisitos, como el alto potencial, la estabilidad estructural y la inclusión de litio en la estructura (Wang et al., 2009). No obstante, existe un margen considerable para explorar el ánodo, debido a que muchos materiales tienen capacidad de almacenamiento de litio reversible (Wang et al., 2009).

Las baterías Li-ion presentan reacciones que van acompañadas de iones de litio y transferencia de carga a través de los electrodos, así como cambios de dimensión y daños estructurales de los materiales activos lo que ocasiona un pobre desempeño electroquímico (Wang et al., 2017).

La regeneración del grafito gastado de las baterías Li-ion mediante tratamientos térmicos ha demostrado ser eficiente para el proceso de reorganización de la estructura del grafito después de haber sido purificado mediante métodos de lixiviación (Chen et al., 2022). Esto demuestra que, el

tratamiento térmico es un paso esencial en la regeneración estructural del material anódico gastado (Gao et al., 2022).

El grafito gastado, dada la alteración de la estructura posterior a la lixiviación, presenta distancias de intercalación largas y hexágonos incompletos dentro de su estructura, tal como se ilustra en la Figura 3, por tal razón, es sometido a un tratamiento térmico obteniéndose un arreglo estructural, permitiendo que el grafito reciclado muestre un rendimiento electroquímico superior (Chen et al., 2022).

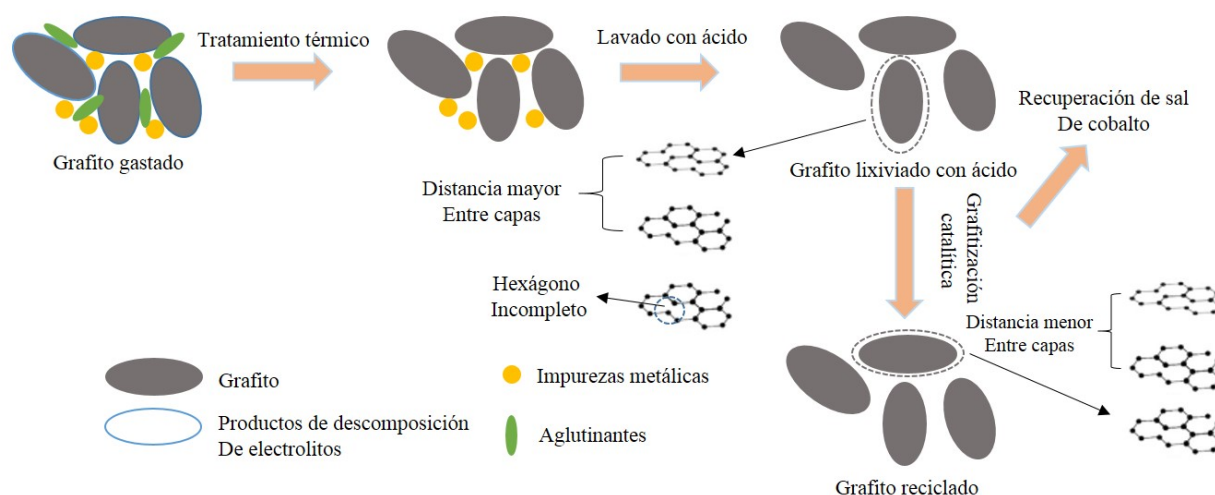


Figura 3. Ilustración esquemática del proceso de regeneración de grafito a partir de baterías Li-ion gastadas. Adaptada de (Chen et al., 2022)

Recientemente, se descubrió que es posible mejorar la capacidad de almacenamiento de energía de las baterías Li-ion mediante el uso de ánodo de grafito artificial, capaz de mejorar la vida útil del proceso de carga y descarga en las baterías, mediante la aglomeración de partículas de coque de tamaño pequeño en partículas grandes y su posterior grafitización (Li y Li, 2022). De igual manera, se ha estudiado últimamente las baterías acuosas Li-ion, prometiendo ser capaces de convertirse en la fuente de energía estacionaria más favorable como forma de energía sostenible y

amigable con el medioambiente (Bin et al., 2018).

1.4. Panorama global: Desafíos para el reciclaje de baterías Li-ion

El aumento de la demanda de las baterías Li-ion ha alcanzado un crecimiento exponencial en los últimos años. Hoy por hoy, el reciclaje es una estrategia potencial para aumentar los suministros y mitigar las fluctuaciones de precios en materiales críticos para las baterías Li-ion (Gao et al., 2021). Sin embargo, el reciclaje se llevará a cabo en una región determinada sólo cuando el precio de las materias primas sea igual o superior al precio económicamente viable de los materiales reciclados (Mayyas et al., 2019).

Las materias primas de las baterías Li-ion deben someterse a una variedad de procesos antes de su reutilización, en la mayoría de los casos, utilizar la combinación de métodos de reciclaje directo, tales como, pirometalurgia e hidrometalurgia.

Para comparar la popularidad de los diferentes métodos de reciclaje, se analizaron los números de publicaciones durante la última década y se cuantificaron las publicaciones centradas en componentes menos estudiados, tal como se ilustra en la Figura 4, en la mayoría de los estudios se utilizaron combinaciones de hidrometalurgia y pirometalurgia, independientemente de que se centraran en la recuperación de metales (Baum et al., 2022).

Como se observa en la Figura 4, el litio es reciclable por algunos métodos pirometalúrgicos, pero los métodos son más efectivos para metales particularmente valiosos como el cobalto. Los métodos hidrometalúrgicos utilizan principalmente soluciones acuosas para extraer y separar los metales de las baterías Li-ion. Una vez que los metales se han extraído en solución, se precipitan selectivamente como sales mediante la variación del pH o se extraen mediante disolventes orgánicos (Baum et al., 2022).

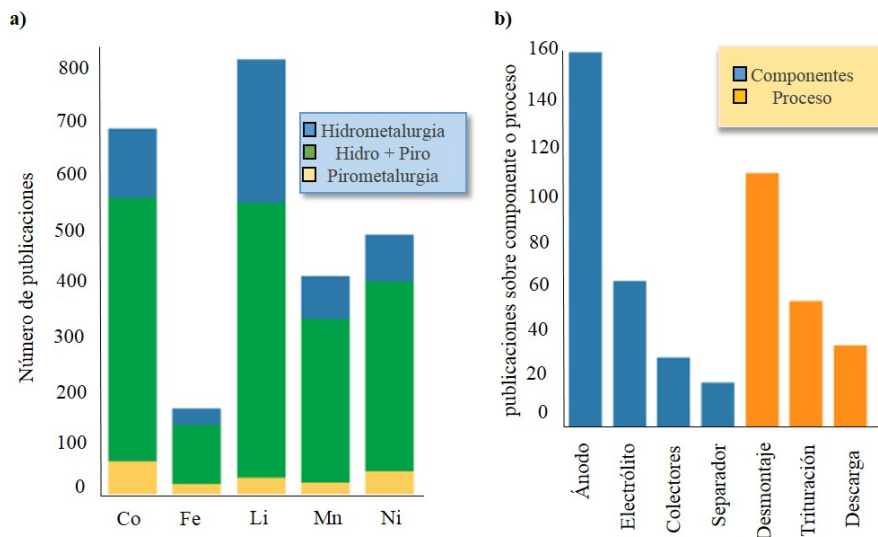


Figura 4. a) Prevalencia de metales recuperados en documentos que discuten hidrometalurgia y/o pirometalurgia, b) Publicaciones que estudian la recuperación de materiales no catódicos y la optimización de procesos para el reciclaje. Adaptada de (Baum et al., 2022)

Estos métodos de recuperación han presentado resultados efectivos, sin embargo, tienen algunas implicaciones. El tratamiento térmico requiere de alta temperatura, alto consumo de energía y la liberación de gases nocivos; mientras que, en el proceso de lixiviación se obtienen impurezas que requieren de procesos complejos para su remoción (Cao et al., 2021).

La protección del medio ambiente implica un gran reto para la industria de las baterías Li-ion debido a la importancia actual sobre la sostenibilidad de los recursos, es por esto que, diversos estudios se han centrado en investigar diferentes formas de tratar los metales pesados y los compuestos orgánicos que forman desechos tóxicos e inflamables con el propósito de mitigar dicho impacto medio ambiental (Chen et al., 2022) (Liu et al., 2022).

La regeneración del grafito que implica especialmente modificaciones para mejorar su rendimiento en aplicaciones energéticas y ambientales con lleva revisiones exhaustivas de la eficiencia de recuperación dada la importancia que esta genera para la sostenibilidad de los recursos recicla-

dos (Niu et al., 2022).

La recuperación del grafito hoy en día implica un gran reto dado a tres principales problemas que su proceso de obtención con lleva, siendo estos, beneficios económicos, pureza y mecanismos de envejecimiento, ocasionando en este último la destrucción de la superficie del grafito y la pérdida de capacidad de ciclicidad en el proceso de intercalación/desintercalación del litio (Chen et al., 2022).

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Recuperar el grafito presente en los ánodos de baterías de Li-ion mediante métodos de metalurgia extractiva con el propósito de utilizarlo nuevamente como ánodo.

2.2. Objetivos específicos

- Implementar la recuperación del grafito presente en baterías Li-ion mediante métodos de metalurgia extractiva.
- Identificar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y morfológicas del material recuperado.
- Evaluar el desempeño electroquímico del material recuperado como ánodo en baterías de Li-ion.

3. Metodología

3.1. Recolección y selección de baterías Li-ion

En esta etapa, se procedió a recolectar baterías Li-ion de celulares desechados de las marcas más comerciales (Samsung, Huawei, Apple, Xiaomi, etc) del centro comercial Bucacentro y del Sistema Integrado de Gestión, en la sede central de la Universidad Industrial de Santander.

Una vez seleccionadas las baterías con las mejores características físicas, se procedió a retirar las etiquetas con la información comercial. Posteriormente, se removieron las suciedades y grasas superficiales mediante el uso de jabón industrial.

3.2. Proceso de descarga de las baterías Li-ion

Para la descarga de las baterías, se llenó un vaso de precipitados de 1500 ml con agua hasta completar 1000 ml y dos recipientes plásticos de 5000 ml, completando 4000 ml. Posteriormente se adicionó NaCl a cada recipiente en una relación peso volumen de 28 g/L. Preparada la solución salina, se introdujeron 149 baterías, con una proporción de 10 baterías por litro de solución, como se muestra en la Figura 5 (a), y se dejó por un tiempo de 24 horas.

3.3. Lavado y secado de las baterías de baterías Li-ion

Una vez descargadas las baterías, se lavaron con agua eliminando restos de NaCl de la solución en la que fueron sumergidas. Posteriormente, las baterías se dispusieron en una bandeja y se dejaron secar por un tiempo de 24 horas al aire libre y se almacenaron en un recipiente evitando el contacto directo con la humedad del ambiente.

3.4. Apertura y desmantelamiento de las baterías Li-ion

Empleando herramientas manuales de corte (cortafríos, pinzas, bisturí y alicates) junto con el uso de equipos de protección personal (EPP), se procedió a abrir las baterías en la campana extractora de gases. Para este proceso, se utilizó un recipiente con arena, en donde se dispusieron las baterías abiertas, con el fin de evitar cualquier accidente que se pudiera generar por liberación abrupta de energía almacenada.

3.5. Separación de los componentes de las baterías de Li-ion

En esta etapa, se retiró la carcasa metálica junto a las bandas anódicas, catódicas y el separador plástico. Una vez separados estos tres componentes, se dispuso a almacenar las láminas de cobre de las bandas anódicas que contenían el recubrimiento de la película delgada de grafito de interés, Figura 5 (b). Inmediatamente seleccionado el componente principal, dejándose secar a temperatura ambiente por un periodo de 48 horas.

3.6. Trituración de las bandas del componente anódico de baterías de Li-ion

Después de obtener las bandas anódicas secas, se cortaron manualmente en pequeños trozos que, posteriormente fueron triturados en una licuadora Oster hasta obtener un material fino de color negro, que correspondía al grafito y un material aglomerado de cobre propio de la banda metálica.

3.7. Tamizado del material obtenido del proceso de trituración

Obtenido el material particulado y basados en la norma ASTM E11-20, se hizo pasar por un conjunto de tamices de número de malla 10, 35 y 100 en su respectivo orden empleando un agitador, separando los componentes gruesos y aglomerados de los más finos, Figura 5 (d). Del material más fino se tomó una muestra para análisis de DRX y FRX con el propósito de determinar elementos

presentes indeseados.

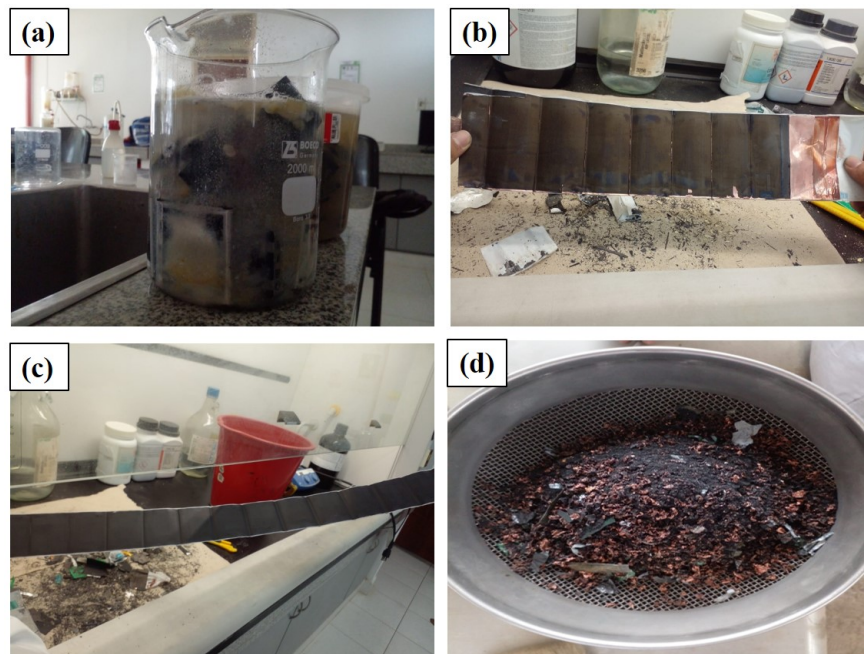


Figura 5. (a) Proceso de descarga, (b) Separación de la lámina anódica de cobre, (c) Lámina catódica de aluminio, (d) Tamizado de la lámina anódica

3.8. Lixiviación del material fino de grafito obtenido de las baterías Li-ion

Se prepararon 9 soluciones de ácido cítrico al 98 %, distribuidas en tres conjuntos de concentraciones de 0.2, 0.6 y 1.2 M variando el tiempo de lixiviación. Empleando una balanza KERN 573 se tomó el peso del ácido cítrico sólido para cada solución, se pasaron a los vasos de precipitados para adicionar 7.8 ml de peróxido de hidrógeno al 99.5 % en pureza y se disolvió hasta cierto volumen con agua destilada, para luego terminar de disolver en un valón aforado de 250 ml.

3.9. Montaje del proceso de lixiviación

Una vez obtenidas las soluciones, se pasó nuevamente a un vaso de precipitados de 500 ml, colocándose en una plancha de calentamiento para luego llevar la solución a una temperatura de 60 °C. Una vez verificada la temperatura con ayuda de un termómetro, se procedió a agitar la solu-

ción a 300 rpm con agitador mecánico IKA RW 20. En seguida, se adiciono a la solución 5 g de grafito en polvo (relación 20g/L) de manera lenta, Figura 6 (b), evitando así la efervescencia a causa de la reacción de la solución con el grafito añadido. A cada subconjunto de las diferentes concentraciones se les varió los tiempos de lixiviación a 30, 60 y 120 min.

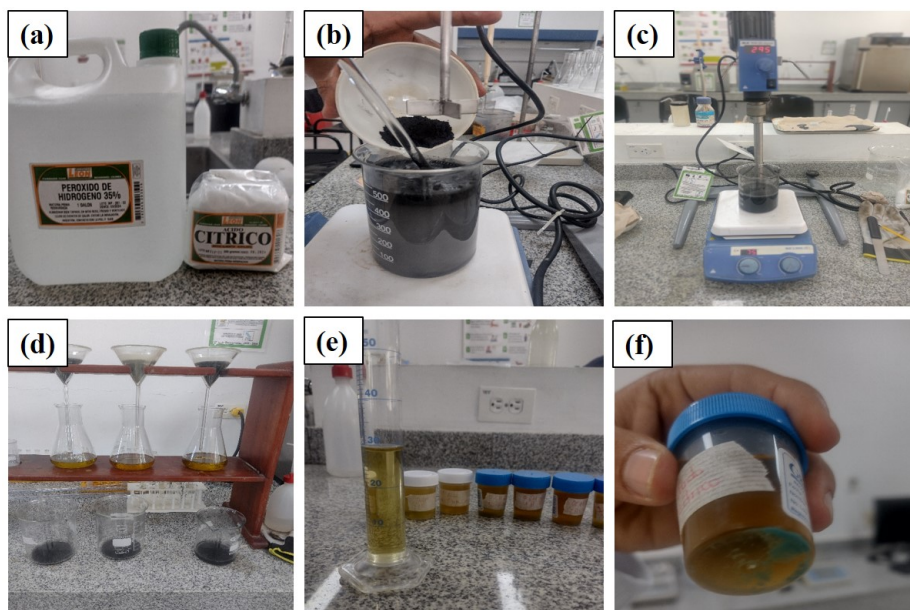


Figura 6. (a) Reductor (H_2O_2) y ácido lixiviante ($C_6H_8O_7$), (b) Adición del grafito a la solución de lixiviación, (c) Montaje experimental, (d) Filtración, (e) Muestras de lixiviación obtenidas, (f) Precipitación de Cu

3.10. Filtración del producto lixiviado

Una vez terminado el tiempo de lixiviación, se retiró la solución de la plancha. En un embudo de vidrio se puso un papel de filtro y en su parte inferior un matraz de Erlenmeyer para contener el lixiviado. Por otra parte, una vez dispuesto el montaje, Figura 6 (d), se procedió a filtrar la solución con grafito. Terminada la filtración, se tomó una muestra del filtrado en un recipiente para su posterior análisis. El contenido obtenido en el papel filtro se llevó a un proceso de secado en una estufa Memmert a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. Posteriormente, se pesó en una balanza KERN 573 y se registró el resultado.

3.11. Digestión del producto de lixiviado

Para poder llevar a cabo el análisis de absorción atómica, cada muestra obtenida del filtrado se digestó con ácido clorhídrico al 99.5 % en pureza. Debido a que las muestras lixiviadas presentaban precipitados de color azul proveniente del proceso de lixiviación, Figura 6 (f), fue necesario diluir cada una de las nueve muestras lixiviadas adicionando 2 ml de HCl.

Para llevar a cabo la digestión, se utilizó un vaso de precipitado de 50 ml, en el cual se vertió la muestra concentrada del proceso de lixiviación que contenía el precipitado de color azul. Posteriormente se adicionó 2 ml de HCl y se dispuso en una plancha de calentamiento a 60°C con agitación magnética constante durante 20 min, Figura 7 (b). Una vez verificada la eliminación de los precipitados de la solución, se pasó a un balón aforado de 100 ml para completar la disolución hasta el aforo.

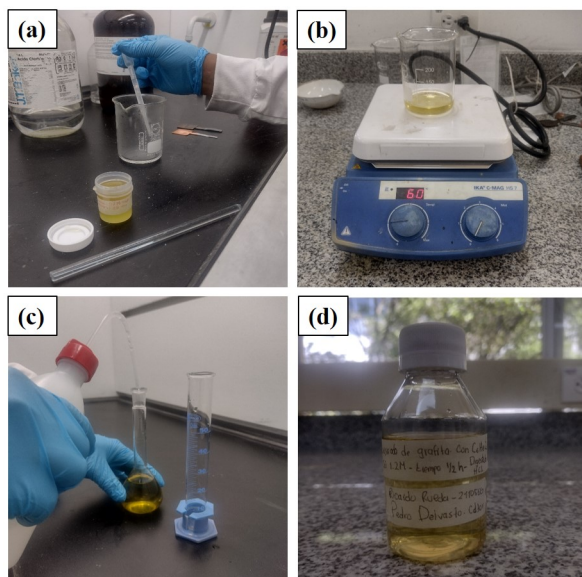


Figura 7. (a) Adición de 2 ml HCl a las muestras precipitadas de la lixiviación, (b) Calentamiento de la solución, (c) Aforo de la solución digestada hasta 100 ml, (d) Almacenamiento de muestra digestada para refrigerar a 2°C

Las muestras diluidas se dispusieron en recipientes de 120 ml y se almacenaron en un refrigerador a 2°C, para luego ser sometidas a espectrofotometría de absorción atómica utilizando un equipo AGILET EPECTRAA 240 S, con llama (aire-acetileno), empleando patrones certificados, marca CertiPUR de Merck. Con los resultados obtenidos se pudo determinar el proceso más eficiente de lixiviación.

3.12. Reproducción del proceso de lixiviación con mejores resultados

Una vez obtenidos los resultados, se hizo una comparación entre los porcentajes de recuperación del Cu de cada proceso de lixiviación (Tabla 2) y se procedió a hacer lixiviación del material precursor con las mismas condiciones de concentración y tiempo que mostraron mejor comportamiento (1.2 M durante 30 min) respectivamente, la técnica empleada para este procedimiento se menciona en la sección 3.9. El procedimiento se repitió 5 veces con la finalidad de obtener suficiente material purificado de grafito para posteriores procesos.

3.13. Toma de muestras del filtrado y del material retenido en el filtro del proceso de lixiviación

Terminado el proceso de filtración y con ánimos de implementar nuevamente la técnica de caracterización por absorción atómica y así verificar la fiabilidad del proceso de lixiviación, se mezclaron los 5 filtrados en un recipiente de almacenamiento y se tomó una muestra líquida de 30 ml del lixiviado filtrado, ésta se digestó adicionando 2ml de HCl 99.5 % de pureza y se llevó a 100 ml con valón aforado.

Por otra parte, el material remanente en los filtros; se llevó a un proceso de secado en una estufa Memmert a 100 °C por una hora, asegurando la eliminación completa de la humedad en la muestra. Acto seguido, en la balanza KERN 573, se tomó el peso del grafito seco, el cual

registró un peso total de 22.5 g, esta se vertió en un recipiente de almacenamiento y se pasó a un desecador para posteriores análisis estructurales y de composición de metales presentes, mediante las técnicas de DRX y FRX (la cantidad de muestra mínima requerida para análisis composicional DRX Y FRX fue de 1g y 10g respectivamente)

3.14. Tratamiento térmico del grafito obtenido del proceso de lixiviación

Para el tratamiento térmico, se pesó una pequeña muestra de 4.6 g del grafito obtenido del proceso de lixiviación de mayor eficiencia, se pasó a un crisol y se puso sobre una lámina refractaria. Esta se introdujo a un horno tubular CARBOLITE-GERO en atmósfera controlada de Nitrógeno con un flujo 0.8 L/min Figura 8 (b). Posteriormente, se llevó el horno a 900 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez alcanzada esta temperatura, se dejó la muestra durante un periodo de 4 horas para luego dejarse enfriar el horno lentamente hasta los 100 °C para poder extraerla.

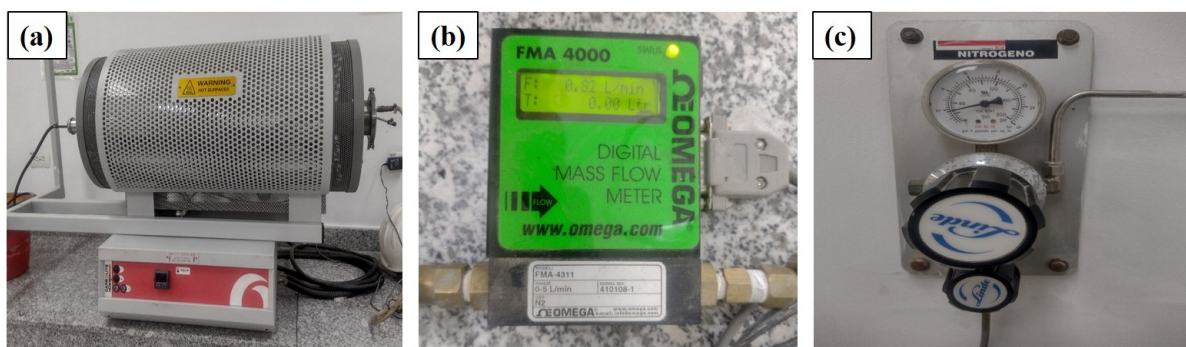


Figura 8. (a) Horno tubular CARBOLITE-GERO, (b) Medidor de flujo volumétrico digital, (c) Medidor de presión del gas de N₂

Una vez extraída la muestra del horno, se registró una pérdida de 0.82 g. Del total obtenido, se tomó 1g para análisis de DRX y el restante de 2.78 g se llevó a un desecador para el siguiente proceso.

3.15. Caracterización morfológica mediante técnica SEM

Para la caracterización morfológica se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) TESCAN. Se cortaron pequeños trozos de cinta adhesiva conductora de carbono y se adhirieron sobre un porta muestras. Posteriormente, sobre cada porta muestra de aluminio se dispusieron las muestras (grafito precursor, lixiviado, con tratamiento térmico y grafito comercial) respectivamente de manera fina y uniforme, Figura 9 (a).

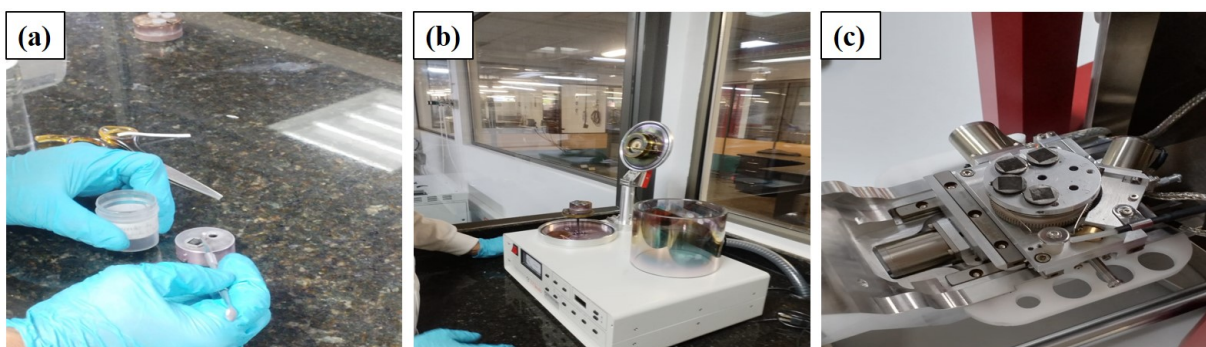


Figura 9. (a) Preparación de la cinta adhesiva conductora, (b) Montaje para la deposición del recubrimiento de oro sobre las muestras de grafito, (c) Ensamble del porta muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para mejorar la conductividad en las muestra, se aplicó un recubrimiento de oro en un cobertor iónico CRESSINGTON SOUTTER CDATER 108 AUTO, Figura 9 (b). Para finalmente, disponer el porta muestras en un sistema rotatorio dentro de la cabina del microscopio electrónico de barrido (SEM).

3.16. Preparación de los electrodos de grafito

Para la preparación de los electrodos, previo al análisis electroquímico, se realizó un recubrimiento de los grafitos obtenidos de la apertura de las baterías Li-ion, del proceso de lixiviación, del tratamiento térmico y de un grafito comercial sobre unas láminas de acero inoxidable 304 de di-

mensiones 1.5 x 5.0 x 0.3 cm, cubriendo un área superficial aproximada de 2.1 cm².

Para esto, se preparó una mezcla de material de electrodo, aglutinante, aditivo conductor y solvente. Se tomó 0.4 g de grafito y se mezcló con 0.05 g de carbón conductor súper P y 0.05 g de polímero aglutinante PVDF (difluoruro de polivinilideno) en un vaso de precipitados de 50 ml. Posteriormente, se dispuso la muestra sobre una plancha de agitación magnética Fisherbrand y se introdujo un imán agitador, con ayuda de una pipeta se adicionó 1.5 ml de N-metilpirrolidona (NMP) el cual actuó como disolvente, evaporándose el NMP durante el secado del electrodo. Al mismo tiempo se fue aumentando las revoluciones del agitador hasta 600 rpm, durante un tiempo estimado de una hora.

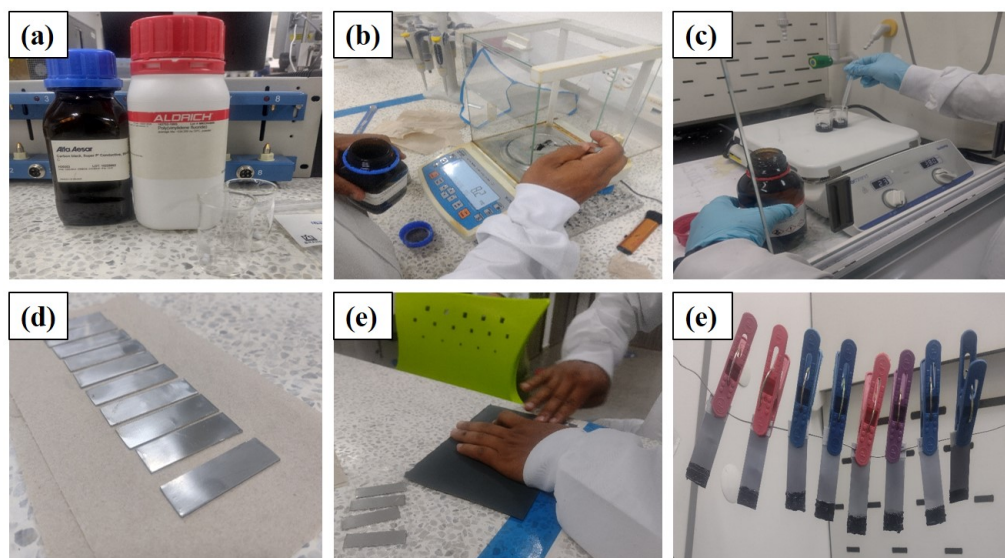


Figura 10. (a) Súper P y PVDF, (b) Pesaje de los aditivos, (c) Adición de 1.5 ml de N-metilpirrolidona (NMP), (d) Láminas de acero inoxidable 304, (e) Desbaste con lija 600, (f) Secado de las láminas en la cabina extractora de gases por 24 horas

Obtenida la pasta con una consistencia altamente viscosa. Se recubrió los extremos de las láminas de acero previamente pulidas con lija 600 para favorecer su adherencia.

Este proceso se hizo con 8 láminas en total (2 con precursor, 2 con el grafito lixiviado, 2

con grafito lixiviado más tratamiento térmico y 2 con grafito comercial) con el fin de minimizar la incertidumbre en los resultados electroquímicos. Para asegurar un adecuado proceso de secado y evitar el agrietamiento, las láminas se dejaron en cabina de extracción durante 24 horas para luego llevarlas a una estufa de calentamiento durante 1 hora a 70 °C. Terminado este periodo se llevaron a un desecador.

3.17. Prueba electroquímica, determinación de las curvas voltamétricas

Para llevar a cabo la evaluación electroquímica, se utilizó un potenciostato Gamry Instruments Interface 1010T, utilizando platino como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y 1M Li_2SO_4 como solución electrolítica acuosa. Por otra parte, para realizar las voltamperometrías cíclicas, fue necesario utilizar un rango de potencial de -0.5 a 0.8 V (vs Ag/AgCl), además de; una velocidad de escaneo de 10 mV/s.

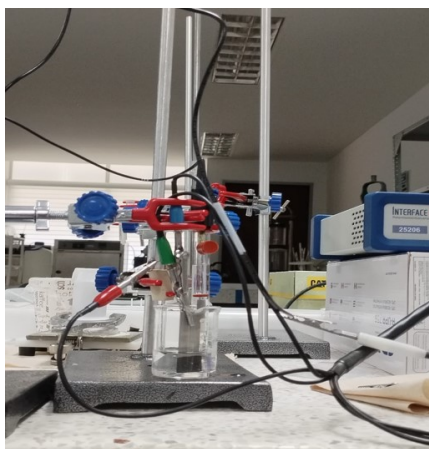


Figura 11. Montaje experimental para la evaluación electroquímica en electrolito acuoso (Li_2SO_4)

4. Resultados y discusión

4.1. Balance de masa del proceso de reciclaje de las baterías Li-ion

Al evaluar el proceso de reciclaje realizado a 149 baterías Li-ion correspondientes a 4598.99 g, los resultados del balance de masa mostraron que este lote estaba compuesto por 37.3 % de láminas de cátodos, 37.05 % de carcasa metálica más separadores plásticos, 22.83 % de láminas de ánodos y 2.8 % de etiquetas. El peso total de cada componente se muestra en la Tabla 1.

Componentes de las baterías Li-ion	Peso (g)
Cátodos	1715.54
Carcasa metálica más separadores	1704.13
Ánodos	1050.18
Etiquetas	128.99
Peso total de 149 LIB	4598.84

Tabla 1

Peso de los componentes del lote de 149 baterías Li-ion gastadas.

Para la siguiente etapa del proceso se obtuvo 1050.18 g de ánodos, del proceso de trituración se produjo 1036.86 g de polvo anódico, teniendo pérdidas de 1.27 %. Del tamizado, se seleccionó el polvo más fino, correspondiente al 31.78 % del polvo pasante acumulado. Mediante inspección visual se verificó ausencia de cobre aglomerado.

Al lixiviar cinco veces 5 g del polvo anódico en la solución lixiviante de H_2O_2 y $C_6H_8O_7$ se obtuvo 22.5 g de grafito lixiviado, de los cuales se emplearon 4.6 g para el tratamiento térmico, obteniendo pérdidas de 0.82 g, del material anódico restante se mezcló 0.4 g con 0.05 g de carbón súper P y PVDF adicionando 1.5 ml de NMP para preparar los electrodos del proceso

electroquímico.

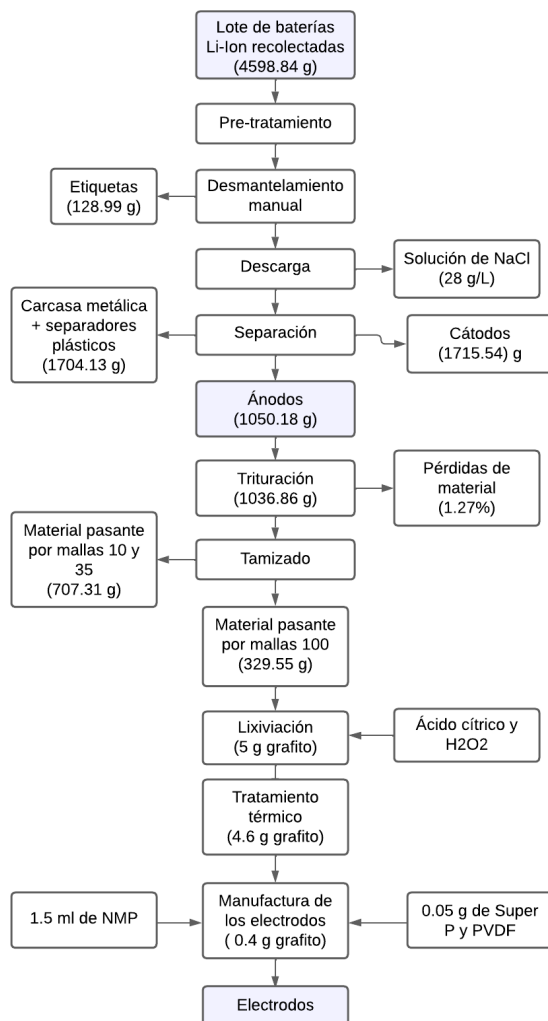


Figura 12. Balance de masa del proceso de reciclaje de las baterías Li-ion recolectadas

4.2. Lixiviación del polvo anódico de baterías Li-ion gastadas

Para el proceso de lixiviación se comparó en base a la literatura los diferentes medios ácidos que se podían emplear para recuperar los elementos metálicos presentes en el material anódico de las baterías Li-ion recicladas. Según (Ma et al., 2019), se puede llegar a una eficiencia en peso purificado de grafito del 60% empleando H_2SO_4 5M y 35% w/w de H_2O_2 . Sin embargo, llama

la atención la eficiencia en la tasa de lixiviación que tiene el HCl para algunos elementos como el cobre y litio. A una concentración de 1.5 M y tiempo de lixiviación de 60 min puede llegar a una tasa recuperación del 100% si la relación sólido -líquido (S/L) es 100g/L, lo cual lo hace el mejor candidato para este proceso (Yang et al., 2019). No obstante, por la fuerte corrosión y riesgos operativos, surge la necesidad de emplear un agente lixivante menos tóxicos y más amigable con el medio ambiente, como lo es el ácido cítrico (Yang et al., 2021).

En la Figura 13, se muestran los resultados obtenidos durante el proceso de lixiviación, se puede observar que, a medida que el tiempo aumenta los resultados de la eficiencia de la lixiviación disminuyen, Figura 13 (a), este fenómeno se explica en la sección 4.2.1.

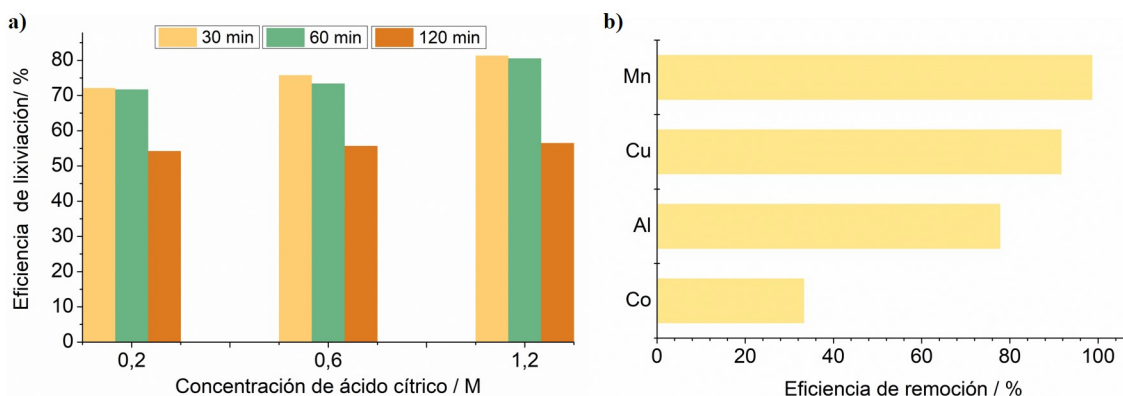


Figura 13. (a) Diagrama esquemático de la relación entre el tiempo y la eficiencia de lixiviación en diferentes concentraciones de $C_6H_8O_7$, (b) Eficiencia de remoción de los metales bajo las condiciones más eficientes de lixiviación (30 min - 1.2 M $C_6H_8O_7$)

Por otra parte, en la Figura 13 (b) se logra evidenciar el porcentaje de eficiencia de remoción de los metales presentes en el grafito, de las baterías Li-ion recicladas, mediante el proceso de lixiviación. Los resultados son favorables e indican que el proceso logra eliminar gran parte de los metales, permitiendo obtener un grafito más limpio.

4.2.1. Análisis por absorción atómica. En la Tabla 2 se muestran los resultados de todos los procesos de lixiviación. A concentraciones de 0.2 M, la cantidad de cobre disuelto en la solución fue la menor. A medida que se aumentó la concentración de ácido en la solución, se evidenció un aumento significativo en la eficiencia del porcentaje de lixiviación. Sin embargo, a diferencia de las concentraciones molares, la relación de eficiencia de lixiviación vs tiempo, mostró una tendencia negativa obteniendo mejores resultados a intervalos cortos de tiempo. Por tanto, se evidenció una máxima eficiencia de Cu lixiviado a una concentración de 1.2 M y un tiempo de 30 min.

Concentración Ácido cítrico (M)	Tiempo (min)	Muestra (ml)	Resultado Digestión Cu (mg/L)	Factor de Digestión (F.d)	Resultados Lixiviación Cu (mg/L)	Porcentaje de Eficiencia de la Lixiviación (%)
0.2	30	27	60.85	0.27	225.37	72.11
0.2	60	38	85.05	0.38	223.81	71.73
0.2	120	33	55.85	0.33	169.24	54.24
0.6	30	32	75.70	0.32	236.39	75.76
0.6	60	30	68.70	0.30	229.06	73.42
0.6	120	33	56.70	0.33	171.81	55.67
1.2	30	32	81.20	0.32	253.75	81.32
1.2	60	33	80.40	0.33	251.25	80.53
1.2	120	28	49.30	0.28	176.33	56.52

Tabla 2

Resultados obtenidos del análisis de absorción atómica del proceso de Digestión con 2 ml de HCl a las muestras lixiviadas de grafito.

Es recurrente encontrar en la literatura y en la práctica que, a mayor tiempo de lixiviación, el proceso es más eficiente. Sin embargo, lo mostrado en los resultados corresponde a un descenso en la tasa de recuperación del cobre. Indagando en fuentes bibliográficas se pudo corroborar que, a tiempos prolongados de lixiviación, el grafito puede reabsorber iones metálicos si se encuentra en

medio ácido, lo que resulta en una disminución en la eficiencia de lixiviación (Yang et al., 2019). El principio radica en que, el grafito posee sitios de reacción activos o absorción, como poros, donde se impregnan dichos iones. Los elementos metálicos antes libres, al estar en solución, llegan más a estos sitios específicos lo cual genera menor porcentaje de lixiviación mientras más se prolonga el tiempo de exposición (Xu et al., 2018).

Es importante resaltar la eficiencia del proceso en base a la relación sólido-líquido. Según (Yang et al., 2019), a medida que se aumenta la relación S/L (cantidad de grafito en la solución) se disminuye el porcentaje de metales lixiviados. Esto se debe a que gran parte de la solución lixivian- te no alcanza a infiltrar en el grafito por la baja densidad del mismo. Por tanto, es recomendable hacer variaciones en la cantidad de sólido empleado por ml de solución y determinar el porcentaje de lixiviación para soluciones de ácido cítrico (Yang et al., 2021).

4.3. Análisis topográfico y morfológico por SEM

El objetivo principal de la caracterización por SEM es identificar la presencia de impurezas en el material anódico extraído durante el proceso de reciclado y posteriormente verificar si dichas impurezas habían sido removidas durante la limpieza hidrometalúrgica por lixiviación, además de, observar la eliminación del compuesto aglomerante (PVDF) por medio del tratamiento térmico realizado.

En la Figura 14, se observan las micrográficas de las muestras de grafito a diferentes escalas (200-2000X). Como se muestra en la Figura 14 (a) es evidente la presencia de zonas brillantes que pueden estar relacionadas con impurezas aglomeradas. Sin embargo, después de lixiviar y purificar, la aglomeración y los residuos (zonas brillantes), se disminuyen.

Por otra parte, en la Figura 14 (b) se logra apreciar la disminución de las impurezas pre-

sentos del proceso de reciclado. Además de observarse que las partículas de grafito no tienen un cambio morfológico significativo, es decir, que la morfología del grafito no se destruye en el proceso de reciclado y purificación.

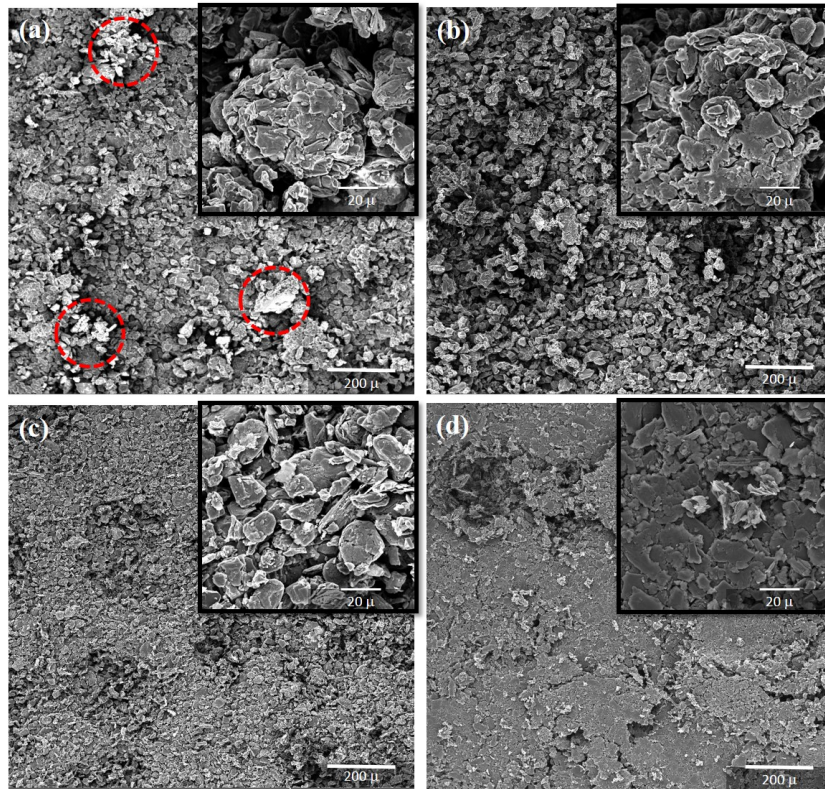


Figura 14. Imágenes SEM (200-2000 X) del material anódico reciclado. (a) Grafito Precursor, (b) Grafito Lixiviado, (c) Grafito TT, (d) Grafito Comercial

Ahora bien, en la Figura 14 (c) se observa una superficie más clara y suave, lo que indica la eliminación de los residuos; sin embargo, se identifican zonas más oscuras que pueden indicar que durante el proceso del tratamiento térmico hubo pérdida de material a causa de la combustión del grafito (Zhang et al., 2018).

En la Figura 15 (b), se observan las micrografías a escalas (10000-50000X), identificándose detalladamente que las impurezas disminuyeron durante el proceso de lixiviación en comparación

con la Figura 15 (a). Además, se identifica que, en la Figura 15 (d), el grafito comercial presenta una morfología laminar en forma de escamas muy finas en comparación con las otras muestras de grafito en donde sus escamas son más gruesas.

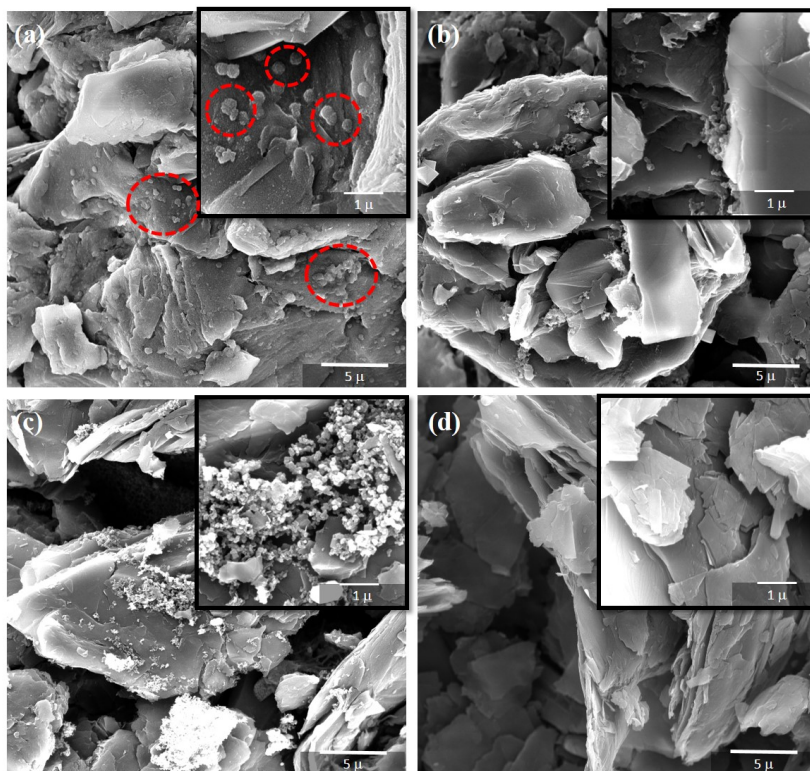


Figura 15. Imágenes SEM (10000-50000 X) del material anódico reciclado. (a) Grafito Precursor, (b) Grafito Lixiviado, (c) Grafito TT, (d) Grafito Comercial

4.4. Análisis químico del polvo anódico extraído

4.4.1. Caracterización por fluorescencia de rayos X. Los resultados del análisis elemental del material anódico (Tabla 3) muestran que, en su mayoría, está compuesto por carbono con bajas cantidades de cobre, manganeso, aluminio y cobalto. La cantidad de cobre proviene de las láminas del colector de corriente trituradas que no fueron eliminadas efectivamente durante el proceso de tamizado de las baterías Li-ion procesadas. Por otra parte, la cantidad de los otros metales podría estar relacionada con el material catódico compuesto por óxidos metálicos que incluyen

$LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ (Arshad et al., 2020).

Elemento	Cu	Mn	P	Co	Al	S	Ni	Fe	Si	C
Concentración (%)	1.56	0.76	0.51	0.30	0.18	0.13	0.03	0.03	0.03	94.60

Tabla 3

Porcentaje cuantitativo elemental del polvo anódico extraído de las baterías Li-ion gastadas

Luego del proceso de purificación del material anódico bajo las condiciones de lixiviación (1.2 M $C_6H_8O_7$, 35 w/w % H_2O_2 , S/L de 20 g/L, 30 min, 60 °C y 300 rpm por agitación mecánica), los porcentajes de concentración elemental disminuyeron como se muestra en la Tabla 4.

Elemento	Cu	Mn	P	Co	Al	S	Si	C
Concentración (%)	0.13	0.01	0.01	0.20	0.04	0.02	0.02	99.30

Tabla 4

Porcentaje cuantitativo elemental del polvo anódico extraído de las baterías Li-ion gastadas después de la lixiviación

Según los resultados obtenidos en la Tabla 4, el proceso de lixiviación fue eficiente, logrando purificar el material anódico permitiendo eliminar la mayoría de los metales. Por otra parte, en la Figura 13 (b) se muestran los resultados en términos de porcentaje de remoción de metales, donde se observa que el proceso es realmente eficiente bajo las condiciones de lixiviación anteriormente mencionadas.

4.4.2. Caracterización por difracción de rayos X. Para esta fase de caracterización, se hizo análisis de difracción de rayos X a tres grafitos obtenidos de los procesos de cribado (grafito precursor), lixiviación (grafito lixiviado) y del grafito sometido a tratamiento térmico (grafito con TT). El propósito de esta prueba; era identificar las fases presentes antes y después de cada tratamiento y determinar, en base a la posición y tamaño de los picos, si se presentaban cambios

estructurales.

En cuanto a la determinación de fases presentes, se hizo una comparación de cada patrón obtenido con la base de datos del software Diffrac.Eva y se llegó a la conclusión que solo presentaba una fase correspondiente al grafito.

En la Figura 16 (b) se muestra una diferencia importante en cuanto a la intensidad de cada pico; los grafitos lixiviado y tratado térmicamente presentan una intensidad superior al del grafito precursor, esto se atribuye a que durante estos procesos hubo remoción de iones metálicos e impurezas que impedían la conductividad, aumentando el área efectiva de la fase grafito (Yang et al., 2021).

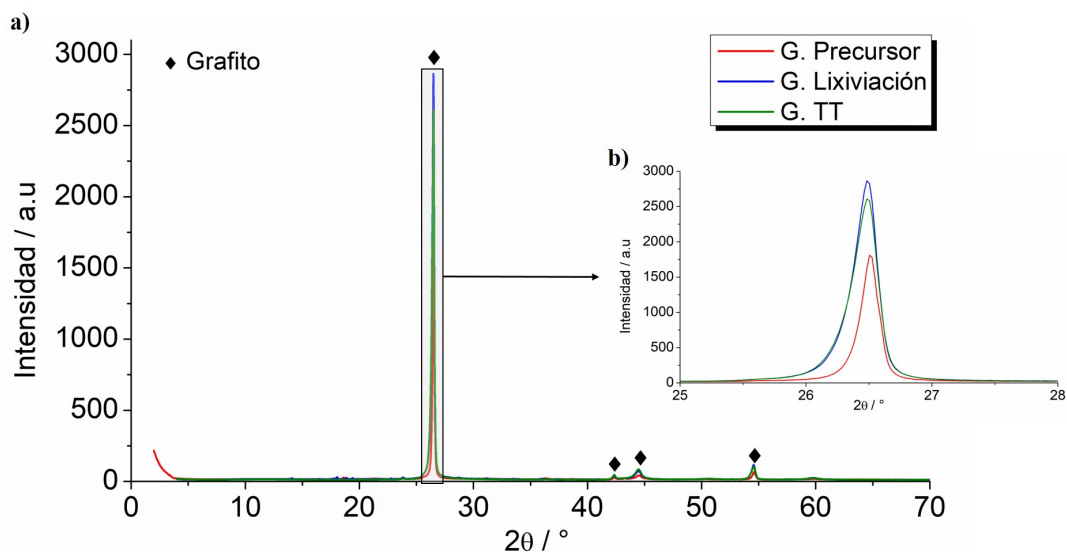


Figura 16. (a) Patrones de difracción de rayos X del G.Precursor, G.Lixiviado y G.TT, (b) Reflexión del pico máximo de los patrones de difracción de rayos X

En cuanto a la posición de cada pico, se puede apreciar un pequeño desplazamiento a la izquierda del grafito lixiviado teniendo un valor 2 Theta de 26.5° , Figura 16 (b), que concuerda con la posición normal de un grafito limpio obteniéndose una estructura similar (Ma et al., 2019),

esto se debe a que durante el proceso de lixiviación el espacio entre las capas de carbono aumenta, generando una estructura suelta con sitios activos más expuestos, proporcionando más espacio de almacenamiento y canales de transporte para iones de litio, mejorando el rendimiento electroquímico del electrodo (Yang et al., 2021). Esta mejora se puede evidenciar en el comportamiento de la curva voltamétrica del grafito lixiviado, como se muestra en la Figura 18 (a).

En las Figuras (16 b y 17 b), se evidencia que el grafito con tratamiento térmico presenta un leve aumento en la intensidad, esto puede deberse a una mayor concentración de impurezas, debido a la pérdida de carbono en el proceso a altas temperaturas, generando la concentración de material inorgánico.

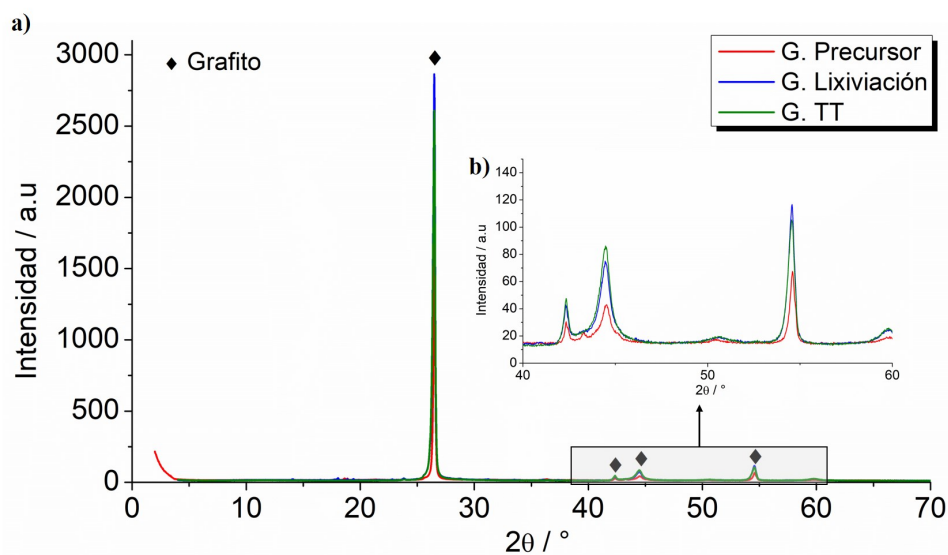


Figura 17. (a) Patrones de difracción de rayos X del G.Precursor, G.Lixiviado y G.TT, (b) Reflexión de los picos mínimos de los patrones de difracción de rayos X

4.5. Análisis de las propiedades electroquímicas del electrodo manufacturado

Las pruebas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en cuatro tipos de muestras de grafito (Precursor, Lixiviado, TT y Comercial) sobre láminas de acero inoxidable 304. La medición se

realizó durante dos ciclos con una velocidad de barrido de 10 mV/s, teniendo una ventana de potencial de -0.5 a 0.8 V vs Ag/AgCl para las muestras de polvo de lixiviación, TT y comercial, mientras que, para la muestra de grafito precursor se utilizó una ventana de potencial mayor de -0.7 a 0.8 V vs Ag/AgCl debido a que, en este rango de potencial se identificaron los procesos de reducción y oxidación para este tipo de muestra.

Los voltamperogramas cíclicos de los electrodos manufacturados se muestran en la Figura 18. Las curvas del grafito TT y comercial, Figura 18 (c), muestran que no existieron reacciones de oxidación-reducción, indicando que estos dos tipos de grafitos no presentan un comportamiento electroquímico potenciodinámico. Esto puede deberse a que el grafito comercial no es especial para aplicaciones en almacenamiento de energía, por un lado. Mientras que, el tratamiento térmico puede haber provocado la concentración y migración de las impurezas hacia los canales de acceso de los espacios interlaminares, bloqueando de esa manera el acceso del ion Litio.

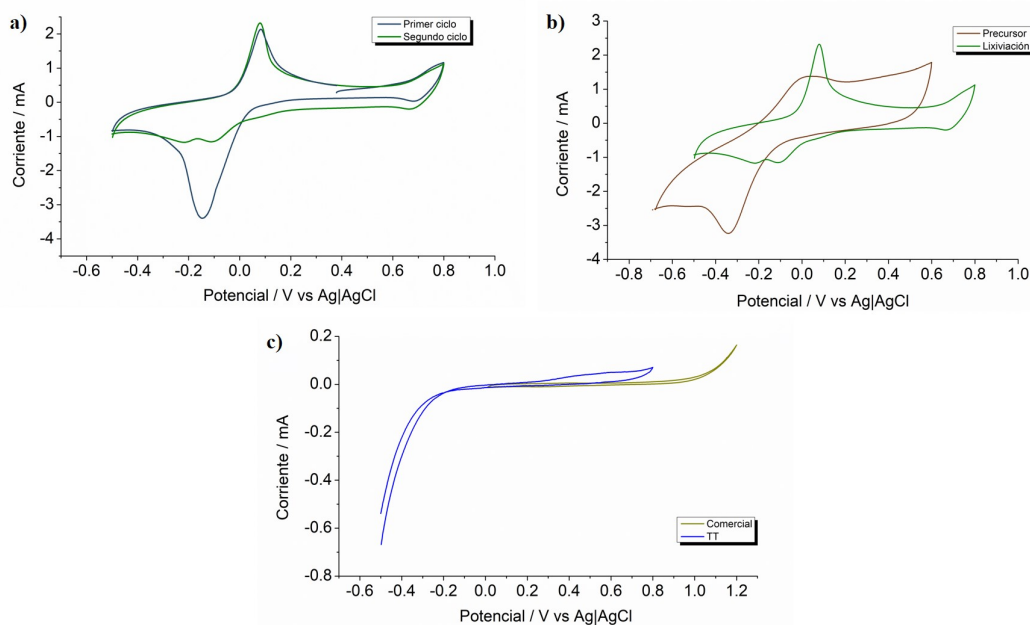


Figura 18. (a) Voltamperograma del grafito lixiviado, (b) Voltamperograma comparativo del grafito precursor y lixiviado, (c) Voltamperograma del grafito TT y comercial

Por otra parte, las curvas del grafito precursor y lixiviado, Figura 18 (b), muestran picos de oxidación-reducción. En la curva del grafito precursor se tiene un pico de reducción que se encuentra centrado a (-0.35V). Por otra parte, en la curva del grafito lixiviado se obtuvieron picos de oxidación a (0.1V) y de reducción a (-0.15V).

En la Figura 18 (a), se observó que el comportamiento del segundo ciclo presentaba picos de reducción menos definidos y con menor intensidad en comparación con el primer ciclo. Se evidenció que durante el primer ciclo existe un pico intenso de reducción irreversible cerca de -0.15V, que se atribuye principalmente al proceso causado por la reacción del electrolito en la superficie del material formando una capa de pasivación (Yang et al., 2021). En el segundo ciclo el comportamiento electroquímico de la curva tiende a ser más estable indicando un mejor rendimiento electroquímico (Meng et al., 2019).

5. Conclusiones

Se implementó la recuperación del grafito presente en baterías Li-ion mediante un proceso hidrometalúrgico en un volumen de 250 ml, utilizando ácido cítrico 1.2 M, 35 w/w % de H_2O_2 , agitación mecánica de 300 rpm a 60°C y una relación S/L de 20g/L, obteniendo un producto de lixiviación con iones metálicos en solución en concentración de 253.75 mg/L de Cu, con una eficiencia de lixiviación del 81.32 %.

Se realizó un tratamiento térmico al grafito purificado en atmósfera controlada de nitrógeno a temperatura de 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min y sosteniendo dicha temperatura por 4 horas. Según lo mostrado por análisis DRX no se muestran cambios significativos del arreglo cristalográfico en su estructura.

Se hizo comparación de las propiedades físicas (morfológicas estructurales) y químicas (% elementos presentes) del grafito precursor, lixiviado, con tratamiento térmico y de grafito comercial, y luego se relacionaron estas propiedades con su desempeño electroquímico mostrado en el voltamperograma cíclico. De lo anterior se llegó a evidenciar ausencia de reacciones anódicas y catódicas en el grafito comercial y con tratamiento térmico. En cuanto al grafito precursor se evidenció unos picos de oxidación y reducción de baja intensidad. Por otra parte, el grafito lixiviado mostró curvas pronunciadas de oxidación y reducción, siendo este el mejor candidato para ser reutilizado.

6. Recomendaciones

Para trabajos futuros de investigación se sugiere:

- Intervenir otro tipo de variables como número de revoluciones por minuto, temperatura y relación solido-liquido en cada proceso de lixiviación, con el propósito de llegar a eficiencias más altas de remoción de metales.
- Realizar nuevos ensayos térmicos variando la temperatura al igual que el tiempo de prueba. Es importante que todos los equipos estén en buenas condiciones y que el flujo de gas inerte como argón o nitrógeno sea el adecuado para garantizar una atmósfera controlada.
- Hacer pruebas electroquímicas en medio orgánico y corroborar el comportamiento del voltamperograma.
- Hacer lixiviación para los pasantes retenidos de los tamices con mayor número de malla y de esta manera determinar el porcentaje de recuperación total del grafito de todo el ánodo

Bibliografía

- Arshad, F., Li, L., Amin, K., Fan, E., Manurkar, N., Ahmad, A., Yang, J., Wu, F., y Chen, R. (2020). A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte from spent lithium ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(36):13527–13554.
- Baum, Z. J., Bird, R. E., Yu, X., y Ma, J. (2022). Lithium-ion battery recycling overview of techniques and trends.
- Bin, D., Wen, Y., Wang, Y., y Xia, Y. (2018). The development in aqueous lithium-ion batteries. *Journal of energy chemistry*, 27(6):1521–1535.
- Buiel, E. (2017). Lower cost higher performance graphite for lib. In *2017 Advanced Automotive Battery Conference, San Francisco, CA*.
- Cao, N., Zhang, Y., Chen, L., Chu, W., Huang, Y., Jia, Y., y Wang, M. (2021). An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 483:229163.
- Chagnes, A. y Pospiech, B. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7):1191–1199.
- Chen, Q., Huang, L., Liu, J., Luo, Y., y Chen, Y. (2022). A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries. *Carbon*, 189:293–304.
- Gao, Y., Zhang, J., Chen, Y., y Wang, C. (2021). Improvement of the electrochemical performance of spent graphite by asphalt coating. *Surfaces and Interfaces*, 24:101089.

- Gao, Y., Zhang, J., Jin, H., Liang, G., Ma, L., Chen, Y., y Wang, C. (2022). Regenerating spent graphite from scrapped lithium-ion battery by high-temperature treatment. *Carbon*, 189:493–502.
- Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., Jong, B., Pozo-Gonzalo, C., y Banerjee, P. C. (2022). Current challenges and future opportunities toward recycling of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 159:112202.
- Goodenough, J. B. (2002). Oxide cathodes. In *Advances in lithium-ion batteries*, pages 135–154. Springer.
- Hannan, M. A., Hoque, M. M., Hussain, A., Yusof, Y., y Ker, P. J. (2018). State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations. *IEEE Access*, 6:19362–19378.
- Korthauer, R. (2018). *Lithium-ion batteries: basics and applications*. Springer.
- Li, H. y Li, W. (2022). Improving cycle life and rate capability of artificial graphite anode for lithium-ion batteries by agglomeration. *Materials Letters*, 318:132227.
- Liu, J., Shi, H., Hu, X., Geng, Y., Yang, L., Shao, P., y Luo, X. (2022). Critical strategies for recycling process of graphite from spent lithium-ion batteries: A review. *Science of the Total Environment*, 816:151621.
- Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., y Sun, Z. (2018). A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2):1504–1521.

- Ma, X., Chen, M., Chen, B., Meng, Z., y Wang, Y. (2019). High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24):19732–19738.
- Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., y Yu, D. (2021). Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 491:229622.
- Mayyas, A., Steward, D., y Mann, M. (2019). The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries. *Sustainable materials and technologies*, 19:e00087.
- Meng, Y., Liu, X., Xiao, M., Hu, Q., Li, Y., Li, R., Ke, X., Ren, G., y Zhu, F. (2019). Reduced graphene oxide@ nitrogen doped carbon with enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 309:228–233.
- Niu, B., Xiao, J., y Xu, Z. (2022). Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, page 129678.
- Reddy, T. B. (2011). *Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill Education.
- Schrooten, J. (2017). North american supply of premier graphite anode materials. In *2017 Advanced Automotive Battery Conference, San Francisco, CA. June*, volume 20, page 25.
- Wang, G., Shen, X., Yao, J., y Park, J. (2009). Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 47(8):2049–2053.

- Wang, K., Wang, N., He, J., Yang, Z., Shen, X., y Huang, C. (2017). Graphdiyne nanowalls as anode for lithium—ion batteries and capacitors exhibit superior cyclic stability. *Electrochimica Acta*, 253:506–516.
- Xu, C., Yang, W., Liu, W., Sun, H., Jiao, C., y Lin, A.-j. (2018). Performance and mechanism of Cr (VI) removal by zero-valent iron loaded onto expanded graphite. *Journal of Environmental Sciences*, 67:14–22.
- Yang, J., Fan, E., Lin, J., Arshad, F., Zhang, X., Wang, H., Wu, F., Chen, R., y Li, L. (2021). Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching. *ACS Applied Energy Materials*, 4(6):6261–6268.
- Yang, Y., Song, S., Lei, S., Sun, W., Hou, H., Jiang, F., Ji, X., Zhao, W., y Hu, Y. (2019). A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery. *Waste Management*, 85:529–537.
- Zhang, J., Li, X., Song, D., Miao, Y., Song, J., y Zhang, L. (2018). Effective regeneration of anode material recycled from scrapped li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 390:38–44.
- Zhang, W.-J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1):13–24.