



Reciclaje

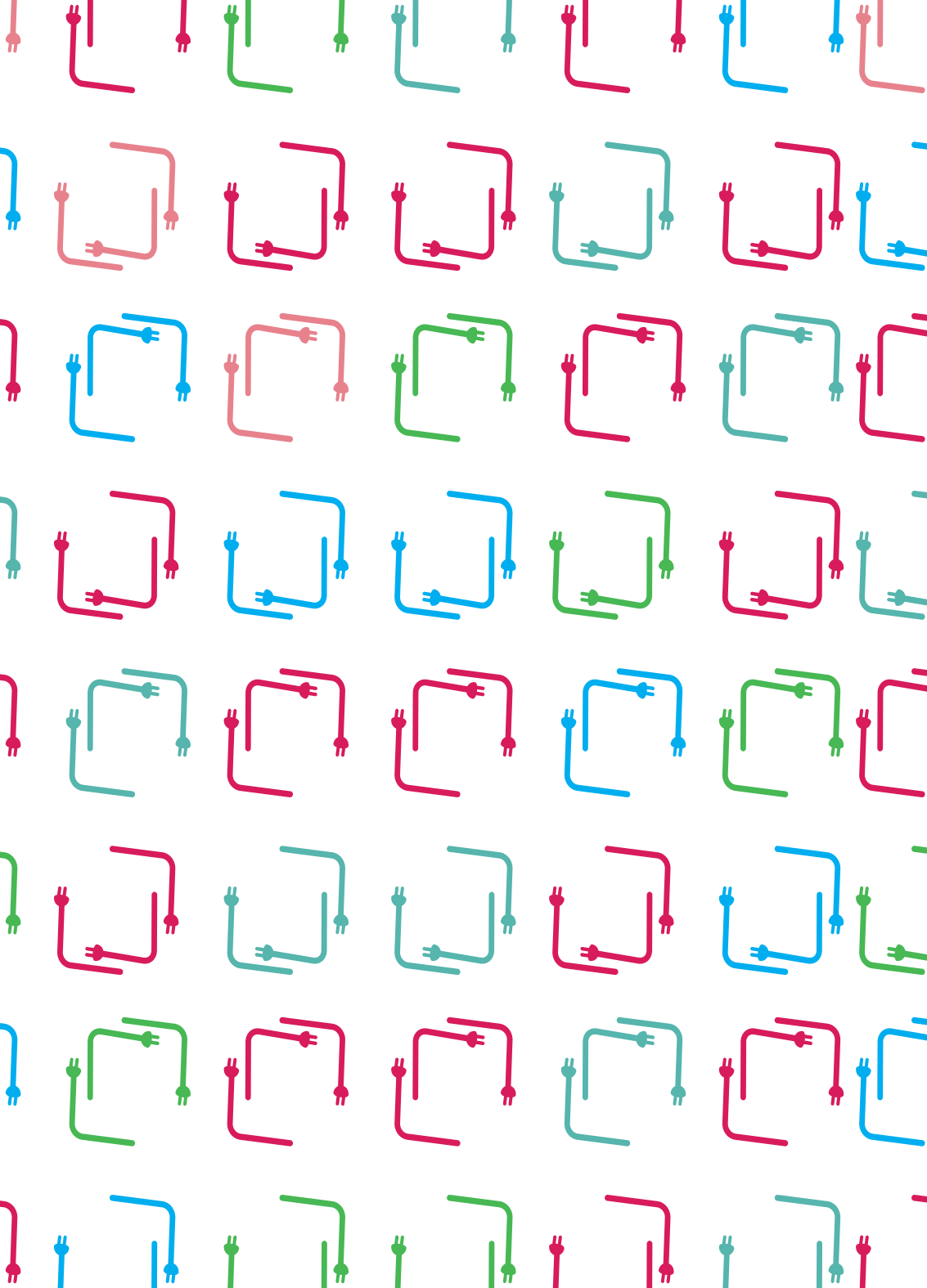
de baterías de

LITIO



*una oportunidad para la
sustentabilidad de Chile*





Reciclaje de baterías de litio: una oportunidad para la sustentabilidad de Chile

Autores

Dra. María Luisa Valenzuela

Dr. René Rojas

Dra. Marjorie Segovia

Sebastián Quintana

Editora

Dra. María Luisa Valenzuela

Dirección editorial y corrección de textos: Isidora Sesnic

Diagramación, ilustración y diseño de portada: Felipe Serrano

Imágenes: Pixabay & Shutterstock

Derechos Reservados

Pontificia Universidad Católica de Chile

Universidad Autónoma de Chile

N.º Inscripción: 308.714



CHILE LO
HACEMOS
TODOS





Reciclaje

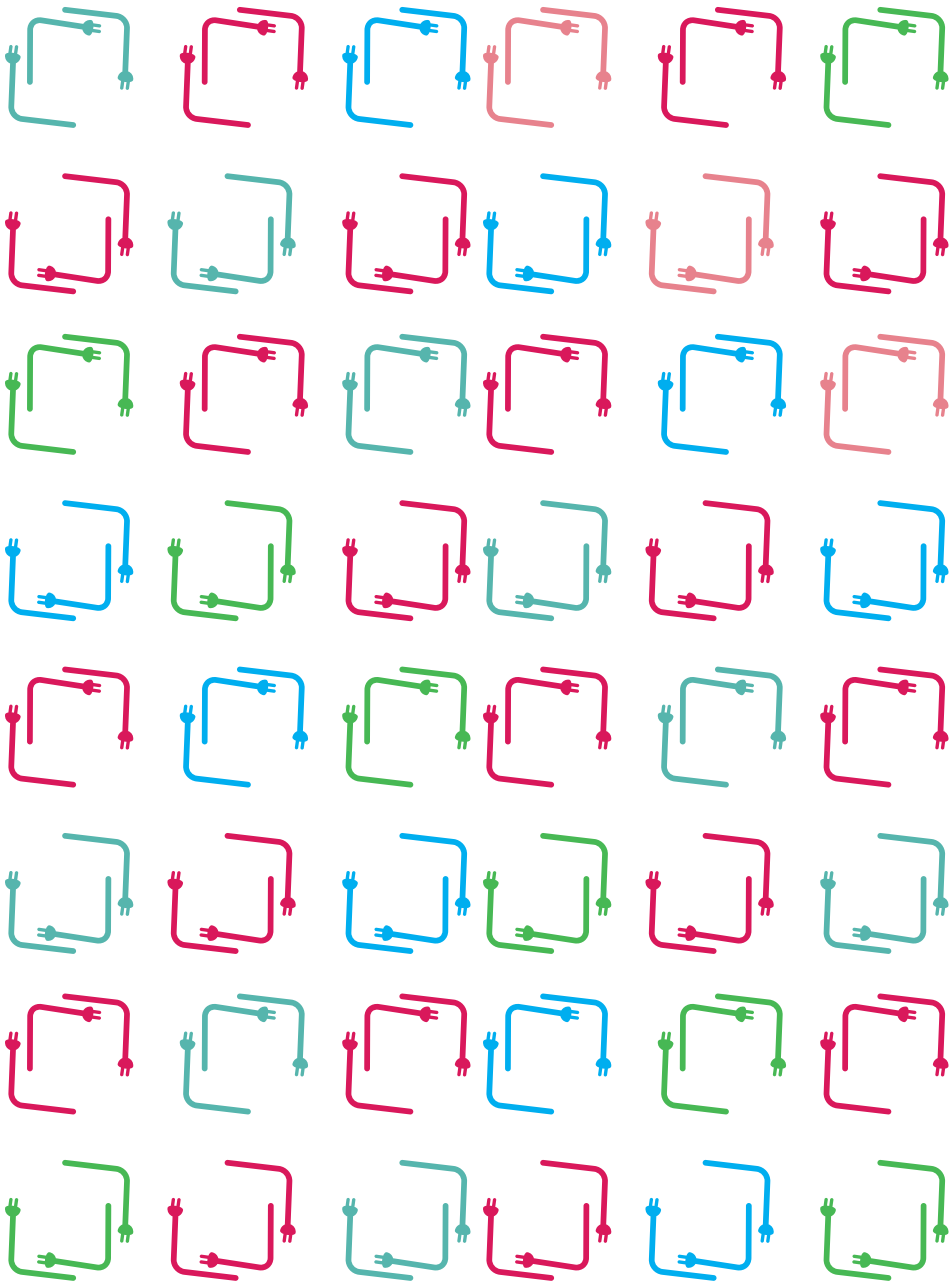
de baterías de

LITIO



*una oportunidad para la
sustentabilidad de Chile*





A teal-colored icon of a square circuit with four electrical outlets at the corners, connected by lines.

INTRODUCCIÓN

Hace millones de años que la energía es acumulada, por distintas razones y de distintas formas, más o menos explícitas, pero han sido los avances de la tecnología —determinantes en cómo la sociedad actual se desarrolla— los que han permitido el uso de dispositivos móviles para comunicarnos y nos han facilitado la utilización de instrumentos de trabajo en lugares donde las redes eléctricas aún no han podido llegar.

Si a este escenario sumamos la urgente necesidad por reducir las emisiones de CO_2 (huella de carbono), el alza en el uso de las Energías Renovables no Convencionales (ERNc) para reemplazar los combustibles fósiles por combustibles alternativos, el resultado es el impulso al desarrollo y la competencia por la producción de baterías ion litio cada vez más eficientes, situación que actualmente está provocan-



do un viraje en la dirección de la matriz energética mundial hacia la neutralidad-carbono.

Un ejemplo de este fenómeno es lo que se conoce como electromovilidad, cuyo centro de desarrollo son las baterías de litio, las que se han transformado en el corazón de los vehículos eléctricos y del transporte del futuro pensadas para, entre otras cosas, combatir el cambio climático y la contaminación de las ciudades.

En Chile, el foco ha estado puesto, fundamentalmente, en generar grandes volúmenes de producción de materias primas indispensables para la fabricación de baterías y no en el desarrollo tecnológico del encadenamiento productivo. Sin embargo, el comportamiento del mercado mundial indica que esto debe cambiar.

Esta nueva realidad, junto a los planes de los fabricantes de vehículos, de iniciar la producción masiva de autos eléctricos para inundar las calles con esta nueva tecnología, y la necesidad de almacenar la energía de las cada vez más comunes plantas de producción de ERNC, nos obliga a mirar no solo las fuentes naturales de litio —que según las proyecciones no serán suficientes para cubrir la demanda



que requiere esta revolución tecnológica—, sino también aquellas que estamos catalogando como desechos.

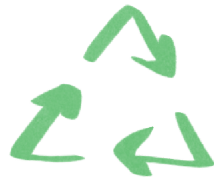
En la actualidad, se puede reciclar más del 90% de las piezas que componen los dispositivos electrónicos. Sin embargo, las baterías de litio —que forman parte de casi todos los equipos electrónicos— no pueden pasar a procesos de reciclaje o revalorización, ya que sus características físico-químicas no lo permiten, por lo que, a través de una empresa autorizada, son llevadas a disposición final en depósitos de seguridad, donde terminan desechándose recursos valiosos y limitados como el litio y otros metales.

Esto pasa porque en la industria del reciclaje a nivel nacional no existen las competencias técnicas para abordar este problema. El poner la atención en la recuperación de los elementos metálicos y no metálicos significa hacerse cargo de un problema que pone en riesgo a las personas y al medio ambiente del que dependemos, es avanzar hacia una sociedad que no solo extrae recursos naturales, sino que a su vez aporta en la reutilización de estos, y más importante aún, es caminar hacia el desarrollo basado en el conocimiento, lo que permite transformar problemas en oportunidades.

**SE PUEDE RECICLAR
MÁS DEL**

90%

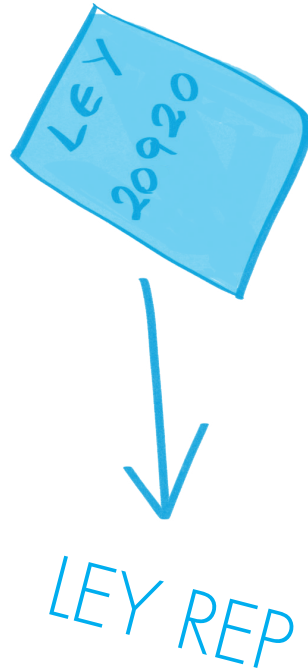
en piezas que componen
los dispositivos electrónicos



El reciclaje de estas baterías
necesita de un proceso químico
especial

Aprovechando la instancia que entrega el gobierno regional, con el concurso Fondos de Innovación para la Competitividad FIC-2017, académicos e investigadores de la Universidad Autónoma de Chile y de la Pontificia Universidad Católica formularon la propuesta *Valorización de desechos electrónicos (baterías de litio) para la competitividad de la industria del reciclaje electrónico de la Región Metropolitana*. Este proyecto aborda un problema que se presenta en Chile hoy debido a la implementación de la Ley N.º 20920 para la Gestión de Residuos, la Responsabilidad Extendida del Productor y Fomento al Reciclaje, conocida como Ley de Responsabilidad Extendida del Productor o simplemente Ley REP, del Ministerio de Medio Ambiente.

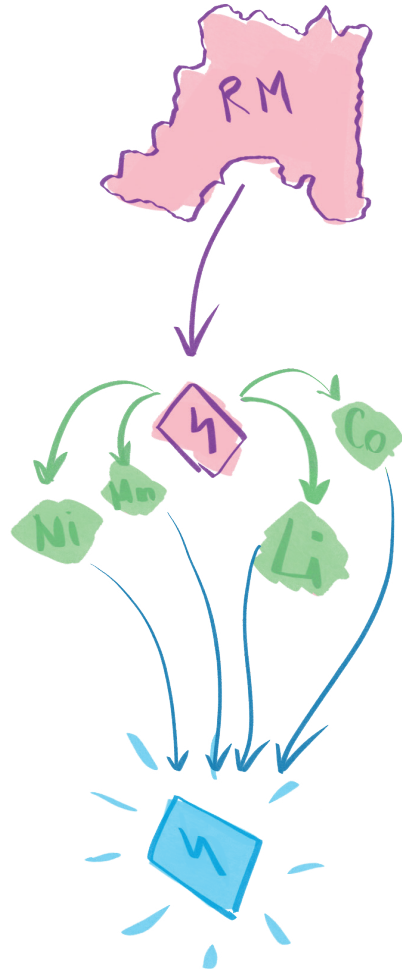
Específicamente, vino a responder la pregunta sobre qué se hace con las baterías electrónicas de computadores portátiles, tablets, celulares o automóviles eléctricos una vez que estos terminan su vida útil. La solución no es sencilla porque, por un lado, las baterías contienen residuos tóxicos que actualmente no son tratados en ninguna planta de tratamiento de desechos y, por otro, poseen distintos elementos —y en abundantes cantidades— de gran valor económico para el desarrollo tecnológico.



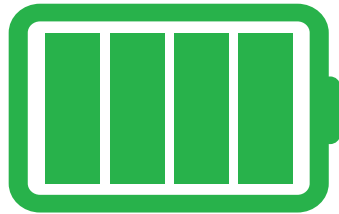
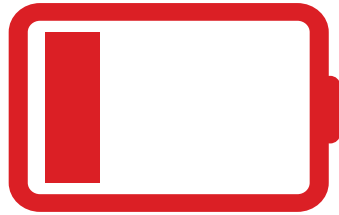
En este escenario, el proyecto propone desarrollar una metodología que revolucione la forma de enfrentar el problema de la contaminación química en el medio ambiente de la Región Metropolitana y nos permita recuperar, de las baterías desechadas, las sales de litio y de otros metales como el níquel, el cobalto y el manganeso (todos productos naturales no renovables), cuantificar el porcentaje de recuperación y certificar su pureza. Lo anterior permitirá revalorizar estos minerales gracias a la reutilización de estos en el ciclo productivo.

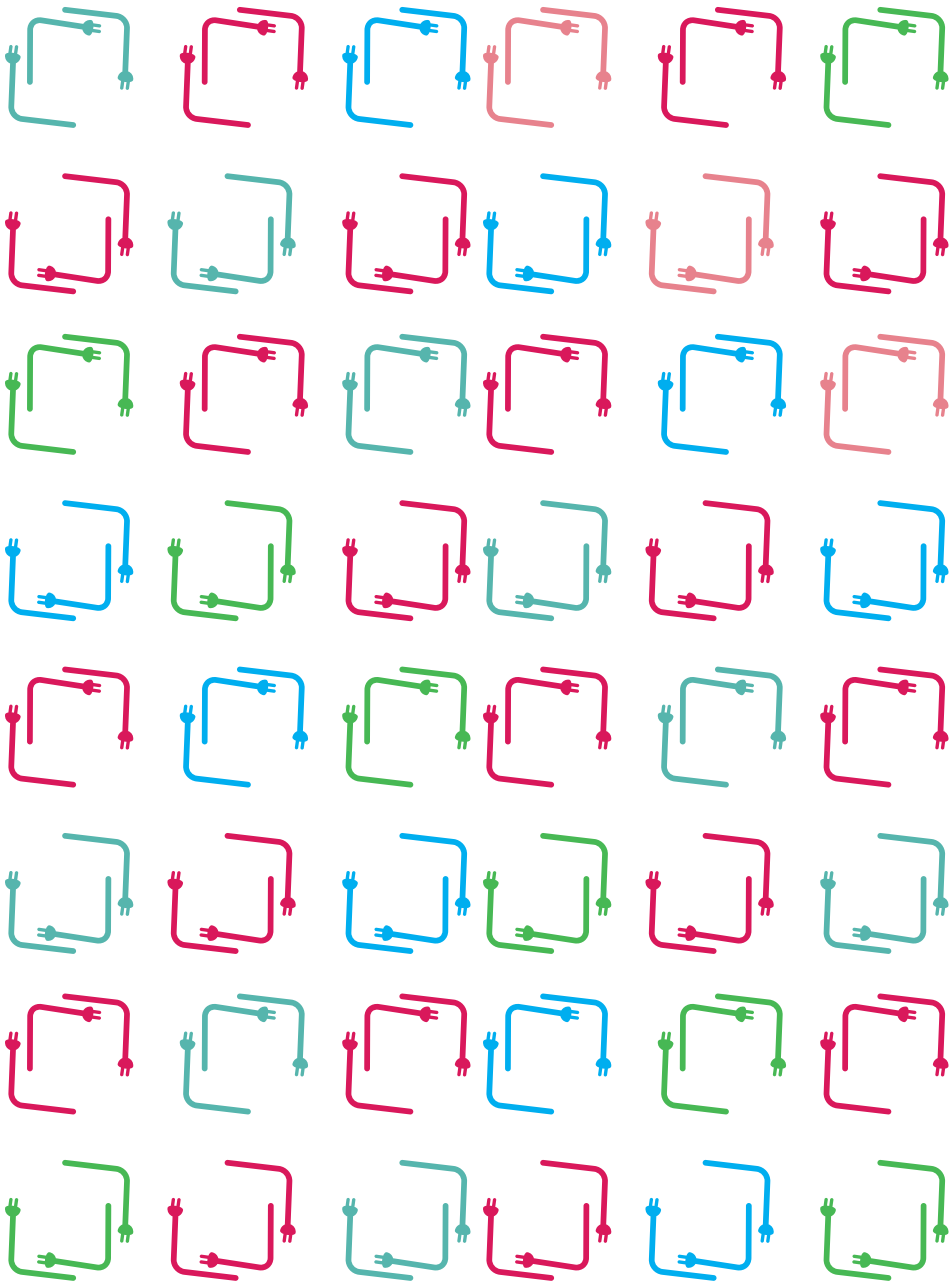
Una vez resuelta la metodología, a través de presentaciones expositivas y talleres prácticos en laboratorio, se sociabilizará el proceso con las empresas recicladoras y tratadoras de residuos, presentándose como una alternativa para mejorar su competitividad. Estas instancias participativas les permitirán entender cómo se recuperan los materiales de valor y de qué forma se genera un negocio rentable que tiene como consecuencia la descontaminación del medio ambiente.

Lo anterior, además, es un aporte para la implementación de la nueva ley, pues beneficia a las empresas generadores de estos materiales, a las que reciclan, a las que tratan estos residuos y, más



importante aún, a las comunidades que actualmente son receptoras de este tipo de desechos, a través de la generación de condiciones que permitan el correcto reciclaje de las baterías, la recuperación de elementos de valor y la educación ambiental sobre ellas. De esta manera, la brecha tecnológica, que hoy se produce por la inexistencia de capacidades y de una metodología, disminuirá y con ello mejorará la competitividad de la industria del reciclaje en la Región Metropolitana y en el país.

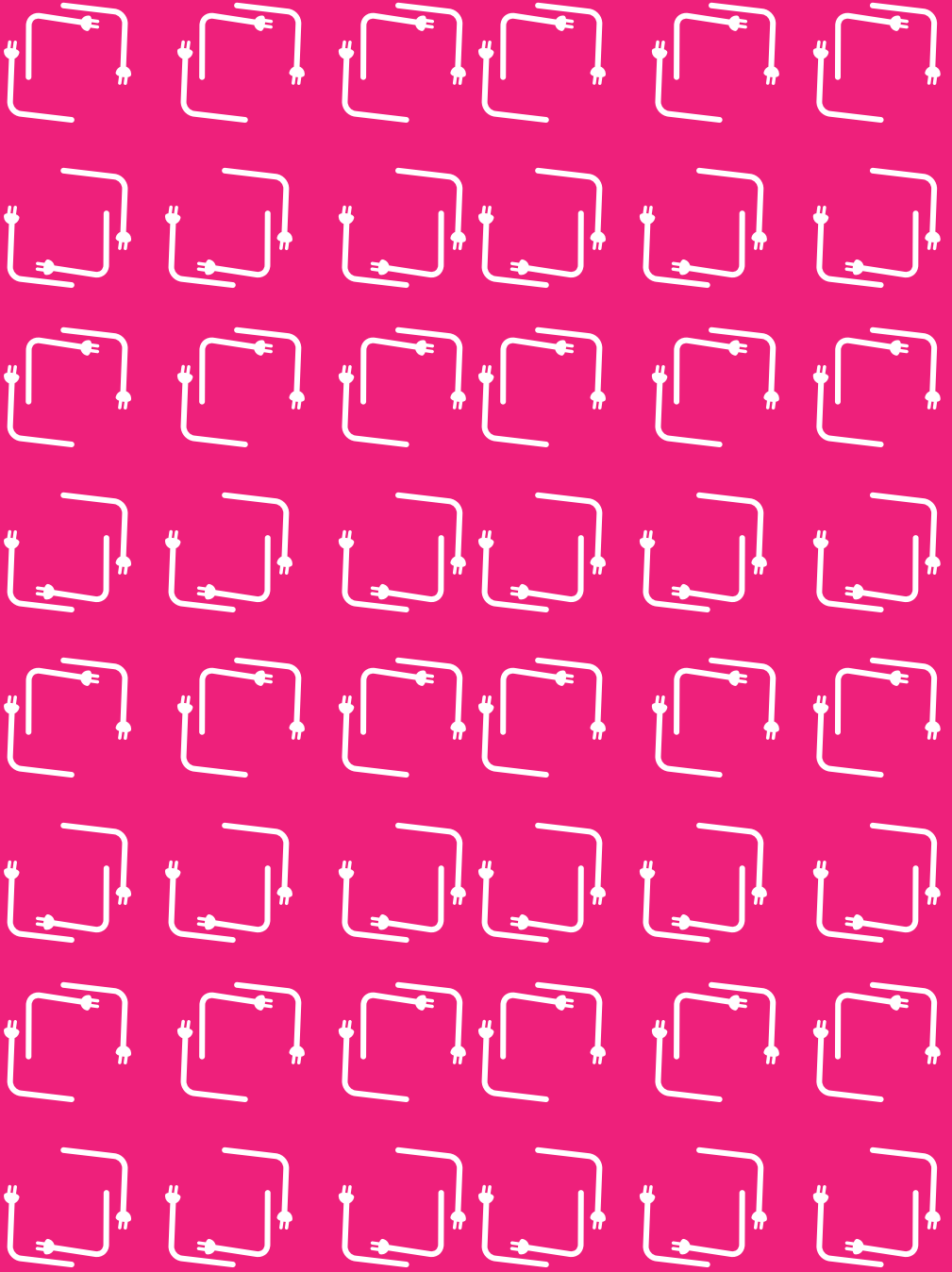






ÍNDICE

Capítulo	Pág.
Capítulo 1. Litio, el oro blanco	17
Capítulo 2. Una oportunidad para Chile	29
Capítulo 3. La batería y su química	39
Capítulo 4. Metodología de la recuperación del litio	47



CAPÍTULO 1



LITIO, EL ORO BLANCO



EL LITIO

El nombre litio proviene de la palabra griega *lithos*, que significa piedra. Como elemento fue descubierto en 1817 por el químico sueco Johan August Arfverdson. Lo encontró como mineral de fórmula: $[(Li,Na)(AlSi_4O_{10})]$. Sin embargo, no fue hasta 1818, que Humphry Davy y William Thomas Brande consiguieron aislarlo mediante la electrólisis del óxido de litio (Li_2O).

En la tabla periódica —instrumento que organiza los principales elementos químicos según su número atómico, su configuración de electrones y sus propiedades químicas— se ubica en el primer grupo, llamado «alcalinos térreos», en el segundo periodo y su símbolo es Li.



Electrólisis: proceso mediante el cual se aplica corriente eléctrica a soluciones.

H	1																	He	2																
Li	3	Be	4																	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9	Ne	10				
Na	11	Mg	12																	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17	Ar	18				
K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36
Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54
Cs	55	Ba	56	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86		
Fr	87	Ra	88	Rf	104	Db	105	Sg	106	Bh	107	Hs	108	Mt	109	Ds	110	Rg	111	Cn	112	Uut	113	Uuq	114	Uup	115	Uuh	116	Uus	117	Uuo	118		
				Rutherfordio		Dubnio		Seaborgio		Bohrio		Hessio		Meitnerio		Darmstadtio		Roentgenio		Copernicio		Ununtrio		Ununquadio		Ununpentio		Ununhexio		Ununseptio		Ununoctio			

La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71		
		Lántano		Cerio		Praseodimio		Neodimio		Prometio		Samario		Europio		Gadolinio		Terbio		Disprosio		Holmio		Erbio		Tulio		Itterbio		Lutecio	
Ac	89	Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	Am	95	Cm	96	Bk	97	Cf	98	Es	99	Fm	100	Md	101	No	102	Lr	103		
		Actinio		Torio		Protactinio		Uranio		Neptunio		Plutonio		Americio		Curio		Berkelio		Californio		Einsteinio		Fermio		Mendelevio		Nobelio		Lawrencio	

Tabla periódica.

PROPIEDADES FÍSICAS

El litio (Li^0) es blando y de color blanco plateado. Es el metal más liviano que se conoce (con una densidad de $0,531 \text{ g/cm}^3$), su número atómico es 3 y su peso atómico es $6,941$. Es un metal alcalino y, de estos, posee el mayor punto de fusión ($186 \text{ }^\circ\text{C}$) y ebullición ($1.336 \text{ }^\circ\text{C}$), así como el calor específico más alto ($0,784 \text{ cal/g }^\circ\text{C a } 0 \text{ }^\circ\text{C}$).

En estado natural existen dos isótopos estables: Li^7 , en proporción de peso de $92,4\%$, y Li^6 con $7,6\%$.

Metales alcalinos: grupo de elementos que se ubican en la primera columna de la tabla periódica. Junto al litio, son metales alcalinos el sodio (Na), el potasio (K), el rubidio (Rb), el cesio (Cs) y el francio (Fr). Son elementos de características básicas (tienden a entregar su electrón), con densidades muy bajas, conducen bien el calor y la electricidad, reaccionan rápidamente con el agua, el oxígeno y otras sustancias químicas, y, en la naturaleza, nunca se presentan como elementos libres, es decir, siempre están combinados.

PROPIEDADES QUÍMICAS

Es fuertemente electropositivo, lo que le confiere gran poder de reactividad frente a los agentes químicos. De hecho, de todos los iones alcalinos, el Li^+ es el que tiene mayor capacidad polarizante, lo que se manifiesta en una gran tendencia a solvatare (rodearse de solvente) y a formar uniones covalentes.

Isótopo: átomos cuyos núcleos atómicos tienen el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones.

¿Qué significa ser electropositivo?

Que tiende a ceder electrones y convertirse en un ion positivo.

Tipos de enlaces con otros compuestos:

Iónicos: se forman cuando dos iones de cargas opuestas [(+) y (-)] generan una fuerza de atracción que los mantiene unidos.

Covalentes: se forman cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones.

Metálicos: se forman por la atracción entre iones metálicos y electrones deslocalizados o «libres».

¿CÓMO REACCIONA EL LITIO FRENTE A OTROS ELEMENTOS?

El litio reacciona lentamente con el H_2O (agua), a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Es particularmente reactivo con el N_2 (nitrógeno gaseoso) formando Li_3N . A $25\text{ }^\circ\text{C}$, esta reacción es lenta, pero se hace más rápida con el aumento de la temperatura.

Con el oxígeno o el aire seco, reacciona en caliente y solo forma Li_2O (a veces trazas de Li_2O_2).

Con el hidrógeno (H_2) el litio reacciona a $600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$, dando paso al hidruro de litio (LiH) que es el más estable de los hidruros alcalinos. Se funde antes de descomponerse y no es atacado por el oxígeno a temperaturas por debajo del rojo (antes de los $700\text{ }^\circ\text{C}$).

¿DÓNDE SE ENCUENTRA EL LITIO?

El litio no se presenta como un elemento puro sino dentro de minerales que se encuentran en yacimientos, en salares, en aguas termales y en el agua de mar, aunque en cantidades muy diferentes, que oscilan entre las 20 y las 65 ppm (partes por millón).

En términos geológicos, el litio está en aproximadamente 145 minerales, pero solo en algunos puede considerarse en cantidades comerciales.

MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	CONTENIDO DE LITIO TEÓRICO MÁXIMO	
Espodumeno	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	3,73	1,4 - 3,6
Lepidolita	$\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2(\text{F},\text{OH})_4$	3,60	1,4 - 1,9
Petalita	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	2,28	1,4 - 2,2
Ambigonita	$\text{Li}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{OH})$	4,76	3,5 - 4,2
Eucryptita	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	5,55	3,2 - 3,3

Tabla N.º 1 | Minerales de litio de importancia comercial.

Y EN CHILE

¿DÓNDE ESTÁ EL LITIO?

En los salares preandinos y andinos de la Región de Atacama, donde no solo encontramos litio sino también otros minerales de interés como potasio, boro y magnesio.

Para la explotación de estos salares —que constituyen ecosistemas naturales dinámicos y de alta sensibilidad— se necesita una gestión sustentable que asegure que las funciones ecológicas de los sistemas naturales allí existentes puedan mantenerse en el tiempo.

REGIÓN DE
ATACAMA



Chile posee cerca del 52% de las reservas mundiales de litio en forma de salmueras en los salares.

Salar de Atacama, Chile.



¿PARA QUÉ SIRVE EL LITIO Y QUÉ PODEMOS HACER CON ÉL?

El principal uso del litio es industrial y se trabaja en forma de estearato de litio ($C_{18}H_{35}LiO_2$) para espesar grasas lubricantes. Es adecuado en amplios rangos de temperatura, desde $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y es por ello que se emplea en zonas árticas y en aeronáutica. También tiene efectos anticorrosivos.

Por su parte, otro de sus compuestos, el hidróxido de litio ($LiOH$), como absorbe dióxido de carbono, se utiliza para purificar el aire ambiente en submarinos y naves espaciales. Mientras el cloruro ($LiCl$) y el bromuro de litio ($LiBr$), al ser ambos hidroscópicos, o sea, con capacidad para absorber humedad en amplios intervalos de temperatura, se utilizan en la elaboración de sistemas comerciales de aire acondicionado.

El fluoruro de litio (LiF) se usa como fundente en soldadura en la industria del vidrio, de la cerámica y los esmaltes.

El litio es el más liviano de los elementos que son sólidos a temperatura ambiente. Tiene el mayor calor específico de todos los elementos sólidos, por lo que, junto con el intervalo inusualmente grande en que es líquido, encuentra aplicaciones en sistemas de transferencia de calor (refrigeradores), aunque es corrosivo y hay que manejarlo con cuidado (refrigeración en centrales nucleares). Su conductividad eléctrica es 18 % la del cobre.

	APLICACIÓN	PRODUCTOS
USO TRADICIONAL	Vidrio/cerámicas	Espodumena Li_2CO_3
	Grasas/lubricantes	LiOH
	Síntesis química	Li organometálicos
ENERGÍA	Dispositivos electrónicos y otros portátiles	Li_2CO_3 LiOH
	Híbridos	Metal Li
	Batería electrónica de vehículos	Sal de Electrolitos LiCl
	Redes y otras aplicaciones de almacenamiento de energía	Aleaciones Componentes especiales

Tabla N.º 2 | Aplicaciones de compuestos de litio.

Parte de sus derivados tienen importantes usos medicinales. Por ejemplo, el carbonato de litio ha sido empleado en el tratamiento de la artrosis, el bromuro de litio, como sedante, y el citrato y el carbonato de litio se han usado como antídotos en cuadros agudos de enfermedad maniaco-depresiva y trastornos bipolares.

Las sales de litio, en particular el carbonato de litio (Li_2CO_3) y el citrato de litio, aumentan la permeabilidad celular y actúan sobre los neurotransmisores, lo que favorece la estabilidad del estado anímico. Es por esta razón que se emplean como tratamiento para trastornos de bipolaridad, manías y otras psicopatologías.

La utilización de litio metálico como ánodo en baterías primarias (pilas no recargables) ha tenido un rápido crecimiento, aunque el consumo es relativamente bajo por las pequeñas cantidades requeridas. Las pilas tipo botón, usadas en equipos miniaturizados (marcapasos, relojes, audífonos, calculadoras, etc.) se han masificado. También se usa en pilas y/o baterías secundarias (pilas recargables) de celulares y otros dispositivos electrónicos. Las pilas de litio entregan una cantidad de energía mucho mayor que las baterías comunes. En los últimos años, en el sector tecnológico y automotriz, su uso se ha expandido enormemente y con ello el requerimiento de un material que pronto ha pasado a ser conocido como el «oro blanco» (LiCO_3) por sus excelentes cualidades como conductor del calor, de la electricidad y por su capacidad de almacenamiento energético.



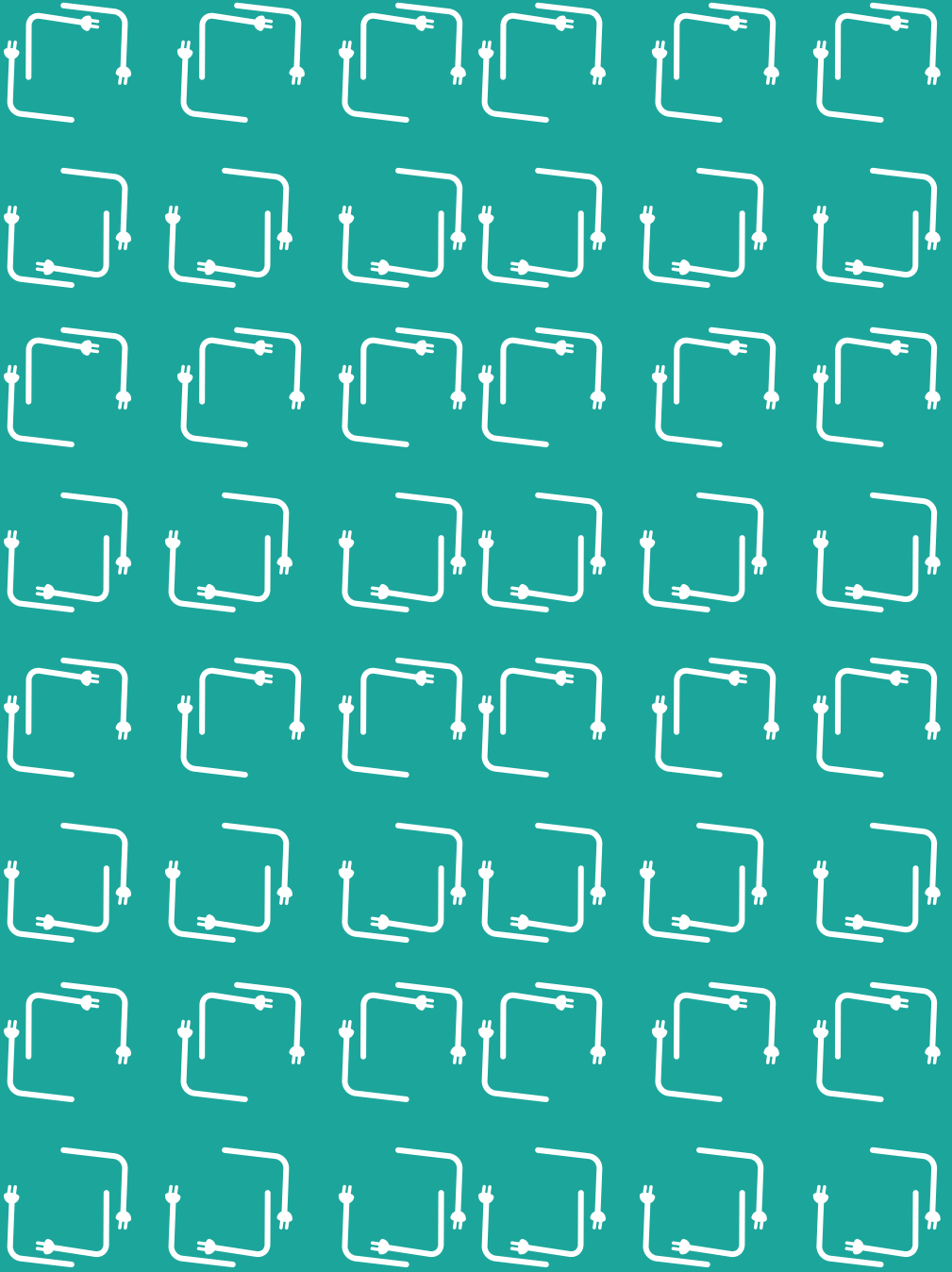
Desde que se desarrolló la primera batería de litio recargable en 1980, su utilización ha aumentado considerablemente asimismo la búsqueda de este preciado metal, conocido como el «oro blanco», para satisfacer el explosivo crecimiento de su demanda.

PRECAUCIONES

El litio puro es altamente inflamable y ligeramente explosivo cuando se expone al aire y, especialmente, al agua. Es, además, corrosivo, por lo que requiere el empleo de medios adecuados de manipulación para evitar el contacto con la piel. Se debe almacenar en un líquido hidrocarburo inflamable como tolueno o nafta.

Pila de litio tipo botón.





CAPÍTULO 2



UNA OPORTUNIDAD PARA CHILE



El uso del litio en equipos eléctricos, electrónicos, el desarrollo de la industria de autos eléctricos y las baterías basadas en este metal, nos permiten, hoy, utilizar artefactos electrónicos sin necesidad de estar conectados a una red eléctrica, lo que facilita nuestra movilidad, a la vez que transforma nuestro estilo de vida. Esta situación ha incrementado la demanda de litio a nivel mundial y, al poseer un 52% de las reservas mundiales de este elemento químico, Chile se ha convertido en un actor muy relevante ya que satisface gran parte de la demanda del litio.

El producto derivado del litio más consumido es el carbonato de litio y, aunque del litio se elaboran aproximadamente 70 productos distintos, el carbonato es el punto de partida de la mayoría de ellos y su precio de venta, como materia prima, ha ido aumentando desde el año 1997.

Las principales industrias consumidoras de litio son las dedicadas a fabricar baterías primarias o pilas secas. Para 2035, la proyección de demanda de este elemento se sitúa en torno a las 780 000 toneladas. De estas, se estima que cerca de 290 000 se utilizarán en manufactura de baterías.

Actualmente, se busca utilizar el litio en el desarrollo de baterías que alma-



cenen la electricidad producida a través de energías renovables no convencionales, la que luego sería usada en el transporte y algunas operaciones industriales. Esto está convirtiendo al país en líder mundial en la explotación de litio y lo pone en la mira de empresas productoras de baterías basadas en este elemento, que ven a Chile como socio estratégico. Esto, sin duda, es una inyección de energía para el desarrollo del país, que abre una gama de oportunidades para pasar de ser un simple exportador de recursos naturales a un desarrollador de tecnologías y conocimiento sustentable.

Lo anterior incidiría directamente en el medio ambiente y es por esto —y por los múltiples acuerdos comerciales que Chile ha suscrito con países desarrollados en los últimos años—, que se ha hecho necesario cumplir con normativas internacionales que respalden el crecimiento sustentable, el cuidado de los recursos naturales, la optimización de los procesos industriales y, por sobre todo, reglamentos que fomenten la reducción del impacto ambiental asociado al propio desarrollo de esta industria.

La recuperación de litio y de otros metales a partir de las baterías desechadas ofrece una oportunidad única a la Región Metropolitana para seguir creciendo de la mano de un desarrollo sustentable bajo los conceptos de una economía circular, influir positivamente en la calidad de vida de las personas, mediante la descontaminación del entorno urbano, y generar conciencia respecto de la responsabilidad que tenemos con nuestro entorno natural y su protección.

Las baterías de litio son, generalmente, un componente reemplazable en equipos eléctricos y electrónicos. Hasta ahora no se producen en Chile, sino que se importan de forma aislada o como partes dentro de equipos completos. De igual modo, sí existen empresas nacionales que elaboran componentes menores y otras que importan partes y realizan armado local, y su incidencia en el mercado es del 58% al 60%. Así, en la actualidad, alrededor de 125 empresas importan computadores y 66 celulares.

A nivel nacional, se estima un total de 640 puntos de venta para computadores y equipos relacionados, y 384 para celulares. En relación con los equipos de computación, 442 corresponden a tiendas especializadas y 198 a tiendas del retail, mientras que los celulares se venden principalmente a través de operadores de telefonía móvil, en 169 puntos, y 215 tiendas del retail.

En la actualidad, para esta industria, los consumidores particulares representan un 67%, seguido por empresas, instituciones de gobierno y escuelas con un 33%.



La vida útil de estos dispositivos es de aproximadamente dos años, por lo que la tasa de recambio ha acelerado la generación de residuos electrónicos.

En Chile, anualmente, se desechan más de 3 millones de celulares y más de 500 000 computadores. De estos, el 81 % tiene destino desconocido y la diferencia se elimina junto a los residuos domésticos. Gran parte va a parar a los vertederos o rellenos sanitarios porque las personas no conocen a las instituciones especializadas que se dedican a tratar estos materiales y las empresas que generan los artículos electrónicos escasamente se involucran con el tratamiento de ellos.

En 2009, se desecharon 0,45 kilos de basura electrónica por habitante, cifra que, en 2019, bien podría alcanzar un kilo por persona. Lo que más se desecha en Chile son monitores, impresoras, computadores de escritorio y, últimamente, están llegando cada vez más equipos celulares. Si a lo anterior le sumamos el explosivo desarrollo tecnológico en sistemas móviles y de transporte, asociado a agresivas estrategias de puestas en el mercado para su venta, con un claro enfoque al rápido recambio de esos dispositivos, que en la mayoría de los casos incluyen baterías de mayor capacidad de almacenamiento de energía, rápida carga, menor tamaño y peso, hará que este problema se acentúe cada día.

En los últimos años y dado los múltiples acuerdos comerciales que el país ha suscrito con países desarrollados, se ha avanzado en normativas que apuntan a un crecimiento sustentable, al cuidado de los recursos naturales, a la optimización en el uso de estos y, por sobre todo, a reducir el impacto ambiental asociado al propio desarrollo. En lo específico, la producción y usos de baterías trae asociada la generación de residuos peligrosos y la falta de regulación ha significado que gran parte de estos desechos estén siendo eliminados en vertederos comunes, sin hacernos cargo ni tomar conciencia de los efectos nocivos que esta práctica implica.

La ley REP se presenta, entonces, como una medida concreta tendiente a fomentar el cuidado del medio ambiente y proteger la salud de las personas.

¿Qué pasa con los equipos cuando ya no funcionan?

Por el alto nivel de contaminación que provocan estos dispositivos —debido, entre otras cosas, a los materiales y elementos químicos que los componen—, la mejor forma de deshacerse de computadores y celulares, cuando estos ya no cumplen su función, es a través del reciclaje.

¿Cómo?

La recolección de equipos electrónicos para el reciclaje se efectúa de diversas maneras:

- con campañas y servicios gratuitos promovidos por los distribuidores;
- con campañas de instituciones públicas y privadas, por iniciativas propias o impulsadas por las empresas de reciclaje;
- a través de puntos limpios;
- recolección a domicilio.

En la Región Metropolitana existen varias empresas que reciben y acopian residuos electrónicos, y otras que se dedican a separar sus componentes. Asimismo, tanto en la Región Metropolitana como en la Región del Biobío, hay algunos destinatarios autorizados para recibir materiales peligrosos.

Antes de enviar los elementos a recuperación, las empresas que acopian únicamente clasifican los materiales recibidos, mientras que las empresas de reciclaje separan los componentes previamente y solo envían a disposición final autorizada la fracción no reciclable.

Las baterías, junto a otros componentes catalogados como residuos peligrosos, son enviados a disposición final segura y el costo de este trámite lo asumen los recicladores formales.

¿Qué significa «disposición final segura»?

Es el tratamiento de los residuos peligrosos derivados de la basura electrónica y consiste en recolectar los dispositivos y sus componentes, encapsularlos en bloques de concreto y enterrarlos. El objetivo es evitar que su contenido se derrame e impacte negativamente en el medio am-



grueso de las reservas globales del mineral. Además, la reutilización de estas baterías permitirá no solo reciclar el litio sino también otros elementos aún más valiosos, como el cobalto.

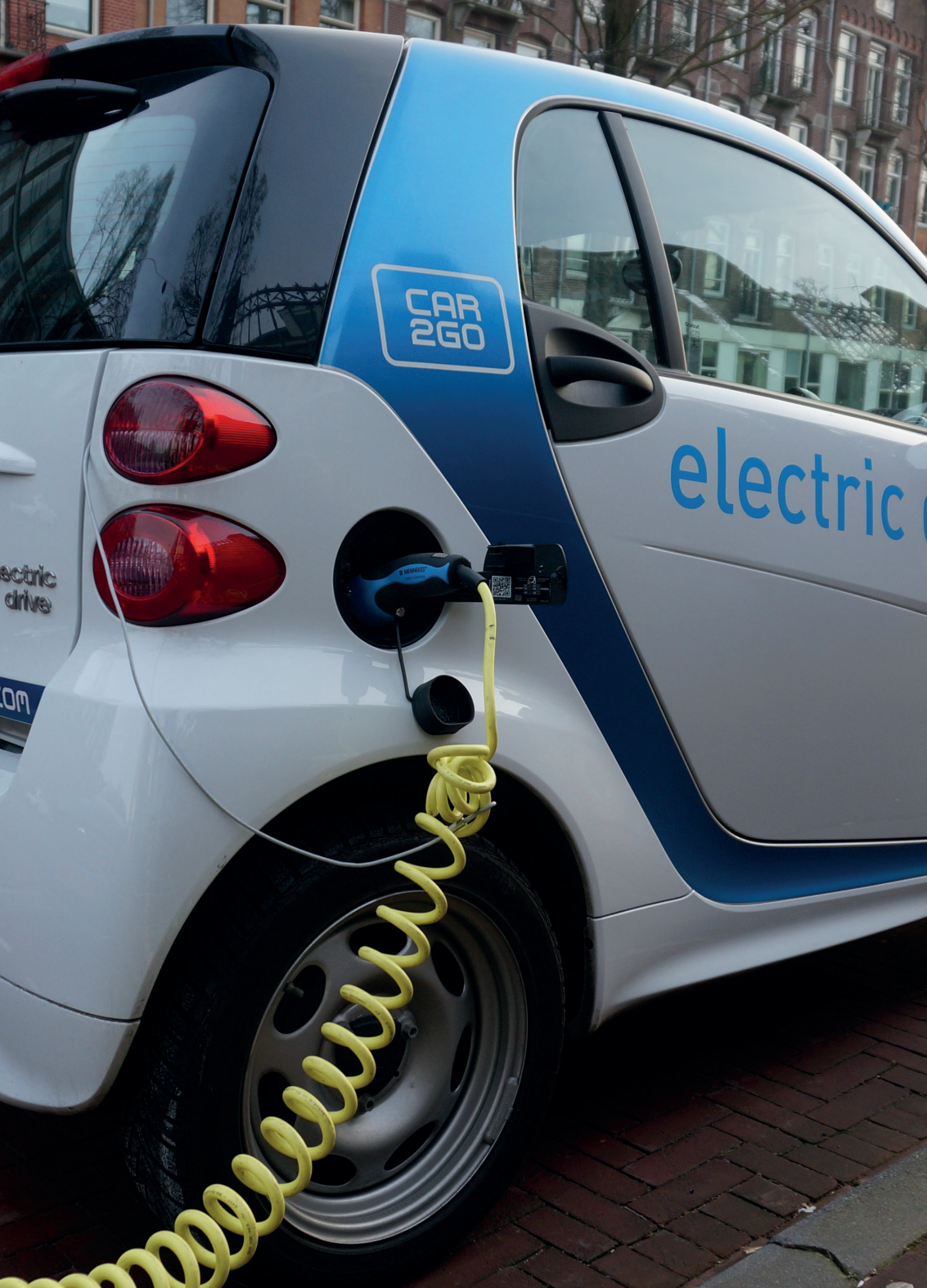
Según un informe del Laboratorio Nacional Argonne, en Chicago, para 2040 el litio virgen no dominará el mercado porque, en ese momento, el reciclaje será más barato. Es decir que, cuando el automóvil eléctrico se generalice, la carrera por el reciclaje continuará y la institución, pública o privada, que tenga la mejor tecnología de reciclaje será la protagonista de la industria del litio en el futuro.

PROYECCIONES

Más de 90 autos híbridos enchufables y eléctricos se han vendido en nuestro país entre enero y septiembre de 2019. Si bien, esta categoría aún representa un porcentaje menor, la explosión vendría durante la próxima década y el litio sería clave para fomentar la industria, y quizás impulsar un nuevo superciclo económico para nuestro país.

En este sentido, el primer paso es la recuperación del material de cátodo de las baterías de litio, para después comenzar a fabricar las mismas baterías y así ir incrementando el uso y aplicaciones.

Incluso, si se dan las condiciones, el tener altas radiaciones solares e inversión en plantas fotovoltaicas, nos podría convertir en un actor mucho más competitivo en términos regionales.

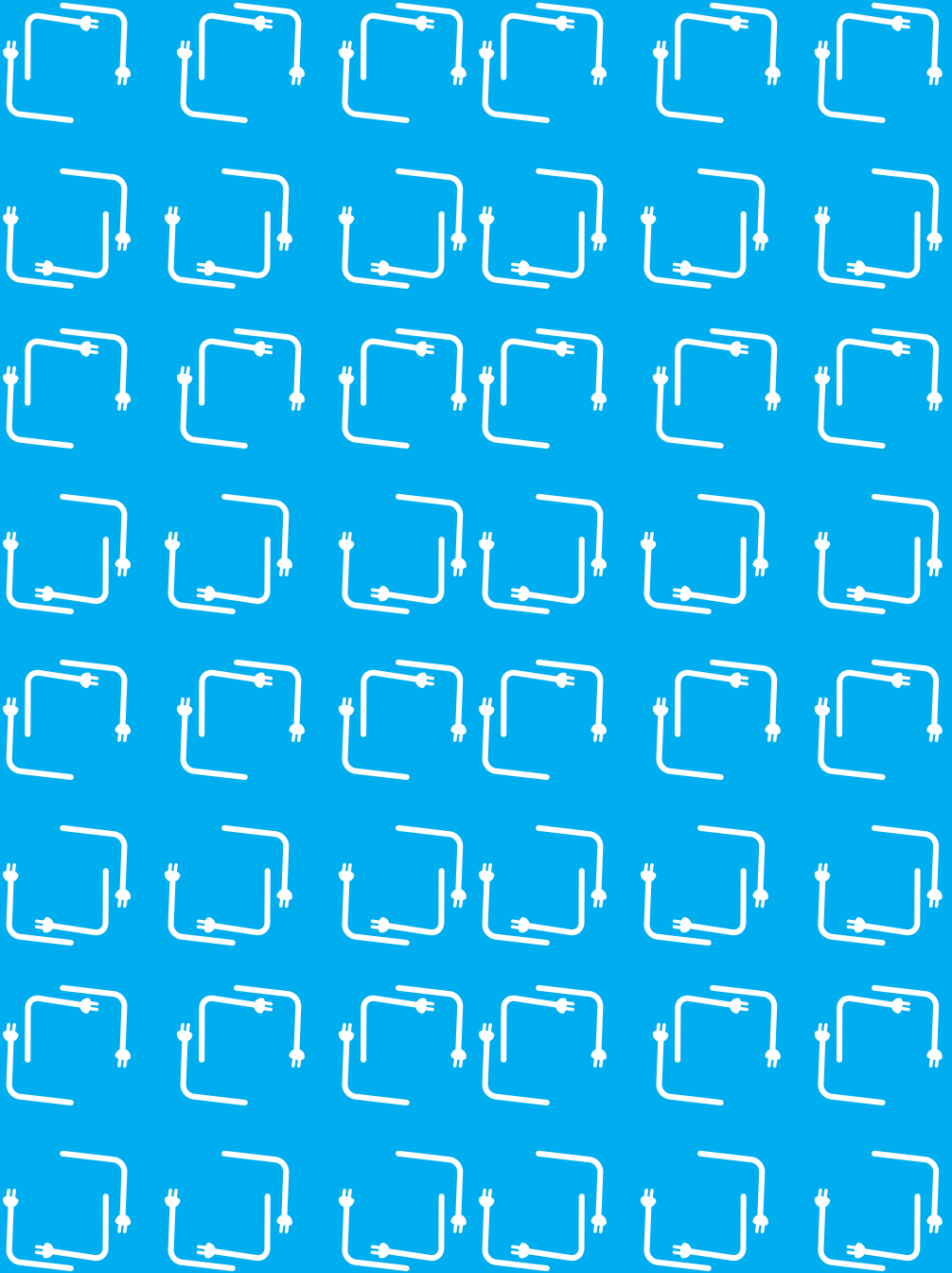


CAR
2GO

electric

electric
drive

OM



CAPÍTULO 3



LA BATERÍA Y SU QUÍMICA



El circuito cerrado de una batería está compuesto por dos electrodos, denominados ánodo y cátodo, y un electrolito. Al cargar o descargar la batería, estos interactúan entre sí y producen la movilidad eléctrica.

Ánodo: es un electrodo en el que se produce una reacción de oxidación, mediante la cual un material, al perder electrones, incrementa su estado de oxidación.

Cátodo: es un electrodo que sufre una reacción de reducción, mediante la cual un material reduce su estado de oxidación al recibir electrones.

Electrolito: es cualquier sustancia que contiene, en su composición, iones libres que hacen que se comporte como un conductor eléctrico.



PARTES DE UNA BATERÍA

Material de ánodo

El material activo más común es grafito mezclado con aglutinante, solvente y carbón. Estos materiales recubren láminas de cobre.

Separador

Es una membrana microporosa, construida de polietileno o polipropileno, que evita el contacto entre los electrodos. Además, tiene una función de seguridad. Si por accidente se eleva la temperatura de la celda, el separador se funde, los poros se llenan y, de esta forma, se evita la conducción de corriente entre los electrodos.

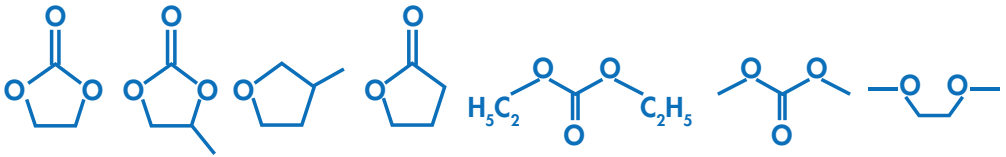
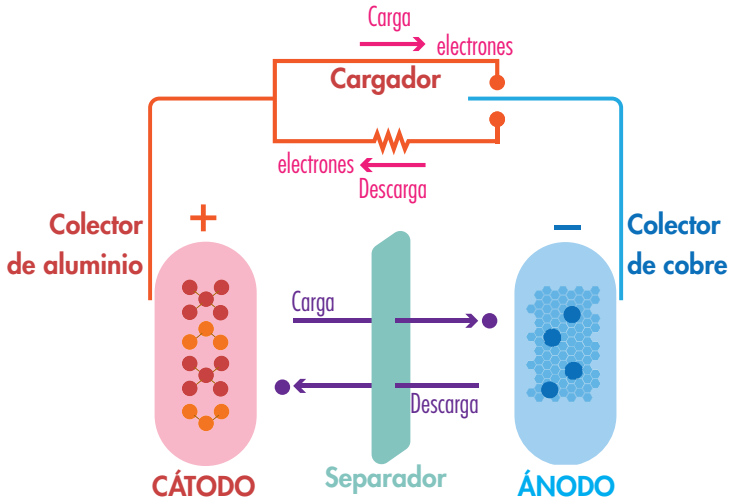
Material de cátodo

Recubren láminas de aluminio y son construidos con una pasta de material activo que incluye óxido de litio-metal, un aglutinante, un material de carbón y un solvente. Durante la fabricación, la pasta recubre la lámina de aluminio, se seca y se presiona hasta alcanzar el grueso apropiado.

Electrolito

Es una mezcla entre sal de litio y un solvente orgánico y su función es el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo de la batería. Para aumentar la movilidad de los iones, es conveniente que el solvente sea más soluble que la sal de litio y menos viscoso.

La mayor parte de los electrolitos utilizados en celdas de baterías comerciales de ion litio, son soluciones no acuosas, de aproximadamente 1 [mol/d] (1000 [mol/l]) de hexafluorurofosfato de litio (LiPF_6 , una sal) disuelto en una mezcla de solventes de carbonato como los carbonatos cíclicos (carbonato de etileno y de propileno) y los carbonatos lineales (carbonato de dimetilo, de etilmetil y de dietilo).



Cuando ponemos a cargar el celular, el litio almacenado en el material de cátodo se desprende, fluye en el electrolito, cruza el separador a través de los poros y se deposita en el grafito del ánodo. Por otro lado, cuando lo usamos, el litio realiza su viaje de vuelta al cátodo, produciendo la energía eléctrica que lo hace funcionar.

¿POR QUÉ LAS BATERÍAS DEJAN DE FUNCIONAR?

Las baterías están diseñadas para que el ánodo y el cátodo intercambien iones litio (Li^+) a través de un electrolito que no debe ser acuoso. La consecuencia de este proceso es que, a nivel químico, se producen ligeras variaciones en los propios electrodos, de modo que van perdiendo eficiencia progresivamente.

El proceso químico que arrastra electrones del ánodo al cátodo provoca erosión en los materiales y, a la inversa, al cargar el dispositivo, se crean



sales que hacen que la batería también pierda eficiencia.

La reacción química que provoca el transporte de electrones —que es, en última instancia, lo que le permite a la batería entregar energía y recibirla para recargarse— va erosionando lentamente los materiales de una forma no solo imparable sino que también imprevisible. Esto se conoce como «corrosión interna» y es muy parecida al efecto de oxidación que ocurre cuando el hierro entra en contacto con el aire, no es uniforme y provoca que la batería pierda su capacidad.

De hecho, al completarse los 500 ciclos de carga, se pierde aproximadamente una quinta parte de la capacidad de carga de la batería. Respecto a esta situación, aún no hay soluciones.

Por ejemplo —con un desgaste no calculado ni calculable— una batería de 3.000 mAh, dentro de un año será de 2.600 mAh.

 mAh = miliAmperios por hora.



TIPOS DE BATERÍAS

Baterías que se usan en tablets y celulares

LCO - Óxido de cobalto de litio - LiCoO_2

Baterías de reciente creación, formadas por un electrolito de sal de litio y electrodos de litio, cobalto y oxígeno. El uso de nuevos materiales (como el litio) ha permitido conseguir altas energías específicas, alta eficiencia, eliminación del efecto memoria, ausencia de mantenimiento y facilidad a la hora de reciclar los desechos de ion litio. Tienen el doble de densidad energética que las baterías níquel-cadmio y son un tercio más pequeñas.

No obstante, también tienen desventajas. La principal es su alto costo de producción (a pesar de que, poco a poco, esto se va reduciendo), pero también destaca su fragilidad. Estas baterías pueden explotar por el sobrecalentamiento y deben ser almacenadas con mucho cuidado. Necesitan un ambiente frío y siempre deben estar parcialmente cargadas.

Con todo, en la actualidad, las baterías de ion litio representan la mejor elección para sistemas eléctricos. Además, al no ser una tecnología totalmente madura, las perspectivas de desarrollo las hacen tener altas posibilidades de mejoras.



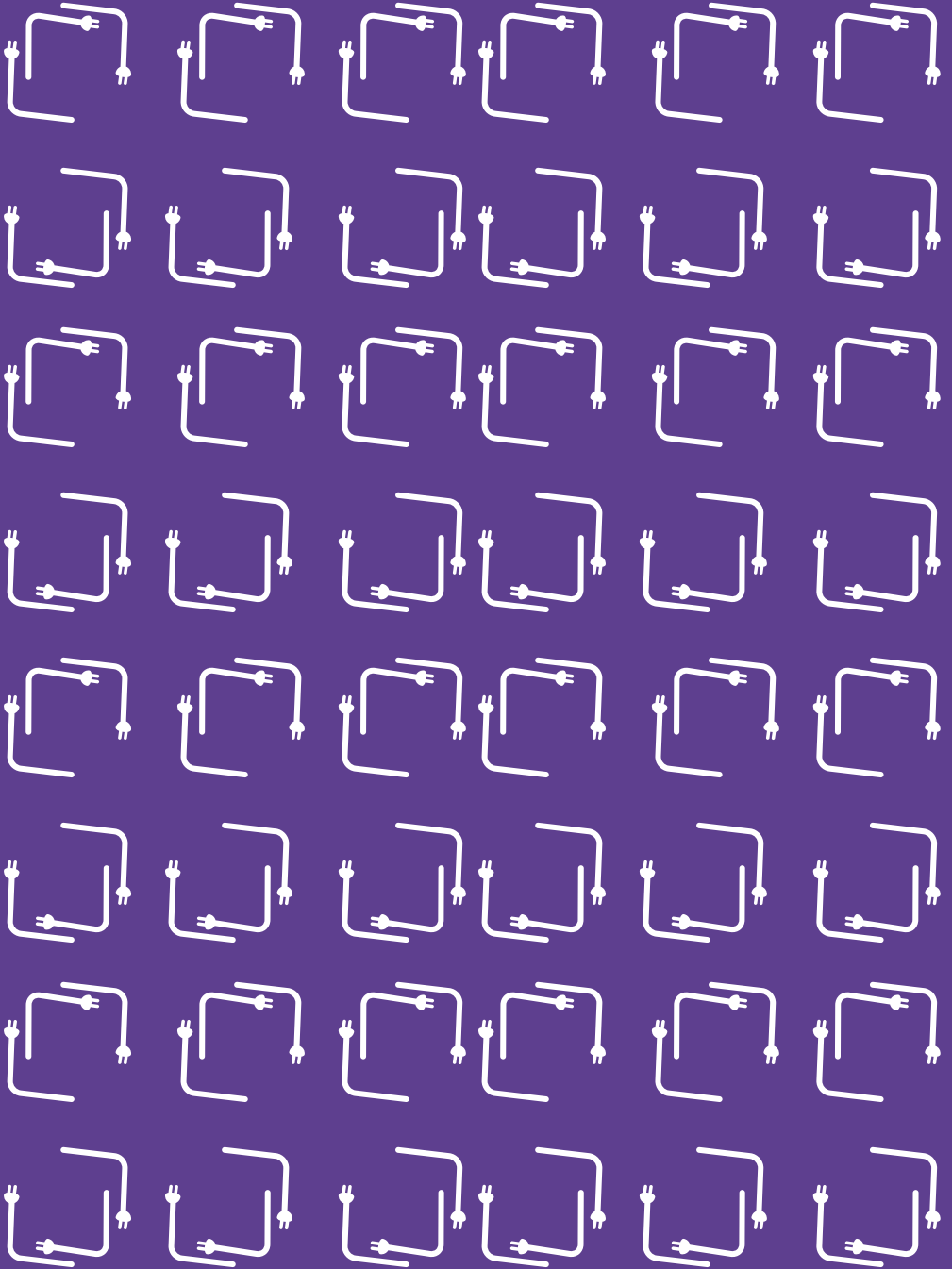
Baterías que se usan en computadores y baterías de motos o autos

NCM - Fabricadas en relaciones porcentuales de níquel, de cobalto, de manganeso y de litio - $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{2(1-x)})\text{O}_2$.

En su mayoría, son fabricadas bajo la proporción: 60% de níquel, 20% de cobalto y 20% de manganeso. Sin embargo, los actuales fabricantes pretenden bajar estas relaciones con el objetivo de disminuir los costos de producción, aportar mayor densidad energética y aumentar la autonomía de los dispositivos eléctricos en un 25%.

La principal característica de esta nueva composición es la disminución en la cantidad de cobalto, uno de los minerales más escasos y complicados de encontrar en la actualidad, lo que abarataría el costo final dejando el kilovatio por debajo de los 100 dólares.



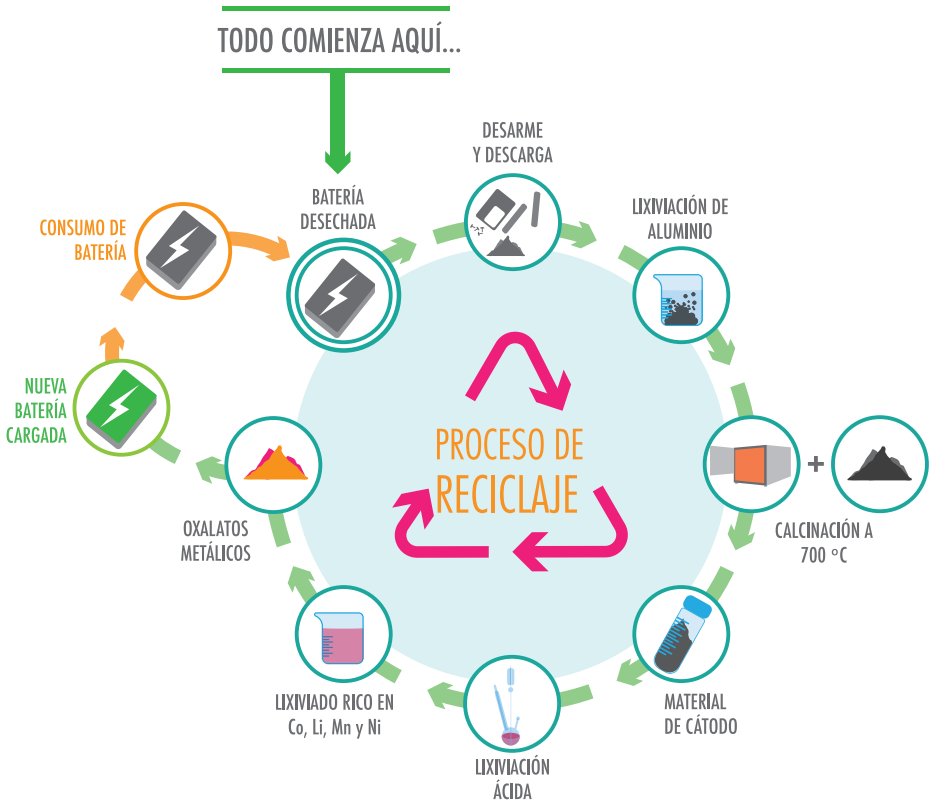


CAPÍTULO 4



METODOLOGÍA DE LA RECUPERACIÓN DEL LITIO





RECEPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE BATERÍAS DESECHADAS

Primero que todo, solo se consideraron las baterías de litio —de celulares, tablets y computadores portátiles— desechadas de 2010 en adelante. Estas fueron proporcionadas, principalmente, por Degraf y Midas, empresas que se dedican al reciclaje de productos eléctricos y electrónicos.

Los paquetes de baterías de litio tienen distintas presentaciones (forma y tamaño), pero en su interior todas se parecen. Por lo mismo, como primera medida, lo que debemos hacer es clasificarlas por tipo, marca, modelo, potencial eléctrico y año.



A partir de 2010, encontramos mayoritariamente dos tipos de baterías, las que se diferencian entre sí por la composición de su cátodo: LCO Óxido de cobalto de litio (LiCoO_2). Las encontramos en tablet y celulares.

NCM Fabricadas en relaciones porcentuales de níquel, cobalto, manganeso y litio. Se encuentran en baterías de computadores portátiles, motocicletas y automóviles.

DESCARGA Y DESARME

El proceso de descarga de las baterías fue imprescindible para el desarrollo de este proyecto. Debido a los valores de potencial eléctrico que presentan estas baterías usadas, si, al momento del desensamblaje, no se hubiera realizado la descarga casi completa de las baterías, el ion Li^+ podría haber reaccionado y provocar incendios o explosiones.

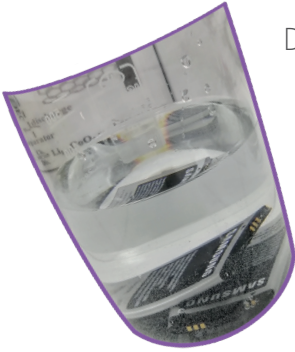
El electronvoltio (eV) es una unidad de energía que representa la variación de energía cinética que experimenta un electrón al moverse desde un punto de potencial V_a hasta un punto de potencial V_b .

Unidades básicas del SI: $1 \text{ eV} = 1.602\ 177 \times 10^{-19} \text{ Joule}$

Tras la clasificación, se mide la carga. Las baterías usadas de celular presentan una carga aproximada de 2,4 V, mientras que al descargar llegan a 0,2 V. Por su parte, las baterías usadas de computadores tienen una carga cercana a los 10,4 V la que, al momento de descarga, alcanza un potencial aproximado de 0,71 V.



DESCARGA DE BATERÍAS ION LITIO



De este modo, como primera medida, es necesario asegurarse que las baterías estén en el rango de carga seguro (por debajo de los 0,2 V) para ser manipuladas. Para ello, las baterías se sumergen en una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl 1 Molar) por 24 horas. Como las baterías de computadores portátiles poseen mayor carga (9,8 electronvoltio) suelen tardar más en descargar y, por seguridad, se dejan bajo la solución 24 horas más.

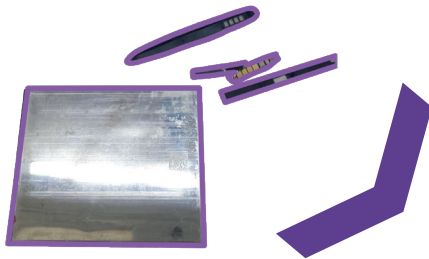
Descarga de baterías ion litio



SEPARACIÓN



Gracias al uso de un medidor de corriente (tester), se mide la carga. Una vez que se asegura la descarga, comienza el desensamblaje de las baterías.



Separación de la celda desde su contenedor de aluminio

Separación del chip de obsolescencia



ELECTRODOS

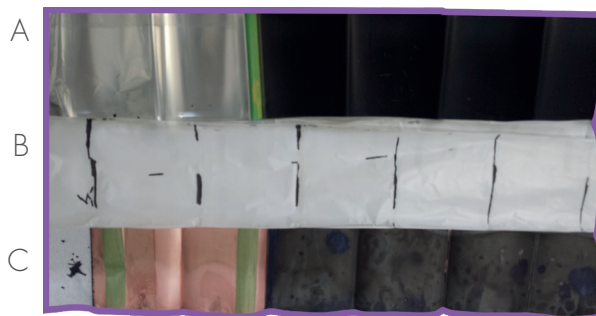
Primero, se aísla la celda de su contenedor de aluminio y del plástico, para luego proceder a manipular los electrodos (ánodo y cátodo).



LÁMINAS

Una vez abierta y totalmente desplegadas las láminas, encontramos:

- (a) Ánodo de cobre con cobertura de grafito.
- (b) Separador permeable de polímeros plástico. Corresponde al 3,5% del total de la batería.
- (c) Cátodo compuesto por una lámina de aluminio cubierta por óxido metálico compuesto.



Ahora, que está todo totalmente separado, se puede dar paso a la recuperación de materias primas.

ÁNODO

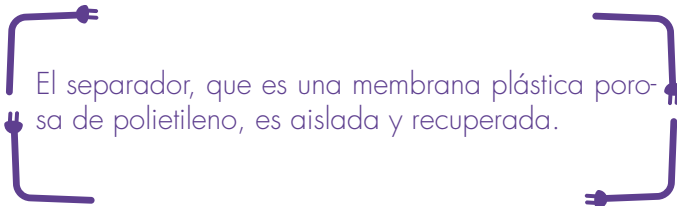
El ánodo se sumerge en agua con agitación y se observa como el grafito (en forma de polvo fino) cae al fondo del vaso precipitado y deja una lámina de cobre limpia lo que permite su separación completa. Luego, el grafito se filtra, se seca y se obtiene un polvo negro y puro.



Separación de cobre y grafito



Láminas de cobre obtenidas

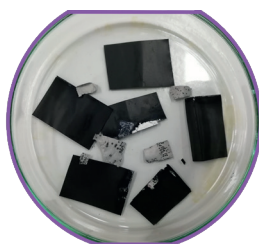


CÁTODO · LIXIVIACIÓN DEL ALUMINIO

El cátodo, compuesto de una lámina de aluminio cubierta por óxido metálico que varía según el tipo de batería (LCO y NCM), se sumerge en hidróxido de sodio (NaOH 2 Molar) lo que provoca la disolución completa del aluminio (lixiviación) y posibilita la decantación del material de cátodo que, tras ser filtrado y lavado, queda listo para ser tratado.



NaOH lixiviando aluminio del cátodo



Detalle del proceso de lixiviación de aluminio



Lixiviación: tratar una sustancia (como un mineral) con una disolución o disolvente adecuado, para separar las partes solubles de las insolubles.

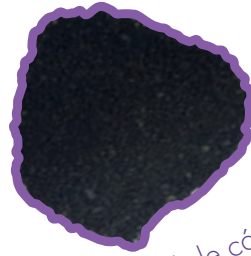
Del hidróxido de aluminio sólido $\text{Al}(\text{OH})_3$ se pueden recuperar dos productos. Precipitándolo cuidadosamente a baja temperatura ($5\text{ }^\circ\text{C}$), por la adición de ácido hasta pH 6, se obtiene hidróxido de aluminio puro. Por otro lado, si el $\text{Al}(\text{OH})_3$ se calcina, esto deriva en la obtención de alúmina (Al_2O_3) de alta pureza.

CALCINACIÓN DEL MATERIAL DE CÁTODO

El material de cátodo se seca a 110 °C por 24 horas y luego se calcina en una mufla (horno de alta temperatura) a 700 °C por 5 horas. De esta forma, se eliminan los componentes orgánicos presentes (solventes y restos de separador).



Material de cátodo
obtenido



Material de cátodo



El material de cátodo fue tratado con diferentes ácidos y con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) —proceso que se conoce como «lixiviación ácida»— en distintas condiciones de temperatura, concentración, tiempo, densidad de pulpa y pH. Estos parámetros se relacionan a reportes bibliográficos.

Se probaron ácidos orgánicos como el cítrico, el tartárico, el oxálico, el acético y el fórmico, y ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico (utilizados comúnmente por la industria minera).

De estas pruebas, se determinó que el ácido cítrico es el más apropiado para la lixiviación de los materiales de cátodo, capaz de disolver prácticamente todo el material en las condiciones que se indican en la tabla 3 y cuyos datos corresponden a las condiciones óptimas para este proceso:

PARÁMETROS	RESULTADO
Concentración de ácido cítrico	1 Molar
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	3%
Tiempo de reacción	60 minutos
Temperatura	90 °C
Densidad de pulpa	20 (g/L) (2 g de material de cátodo en 100 mL de solución)
pH	Entre 2,2 a 4,5

Tabla N.º3 | Obtención de oxalatos y su respectivo contenido de metales [%] precipitados con ácido oxálico.

Es interesante destacar que el ácido cítrico es amigable con el medio ambiente, lo que hace el proceso más sustentable.

Tipo de Material de Cátodo	Masa inicial (g)	Ácido cítrico (g)	H ₂ O ₂ 30% (mL)	Masa residual final (g)	Rendimiento (%)
LCO 1	20,001	210,14	100	1,388	93,07
LCO 2	20,000	210,14	100	1,577	92,12
NCM 1	20,000	210,14	100	1,056	94,72
NCM 2	20,000	210,14	100	1,350	93,25

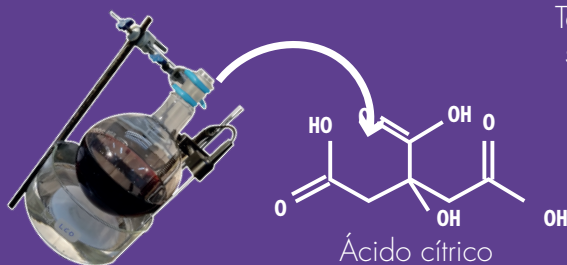


Tabla N.º 4 | Condiciones de síntesis a escala de 10 veces para la lixiviación con ácido cítrico.

El contenido de metales en los lixiviados fue analizado por espectroscopía de absorción atómica (AAEs) como muestra la Tabla N.º 5.

	Co (g/L)	Li (g/L)	Mn (g/L)	Ni (g/L)
LCO ácido cítrico de 1M	9,780	2,120	0,0129	0,0054
NCM ácido cítrico de 1M	1,860	0,870	2,2400	3,7200

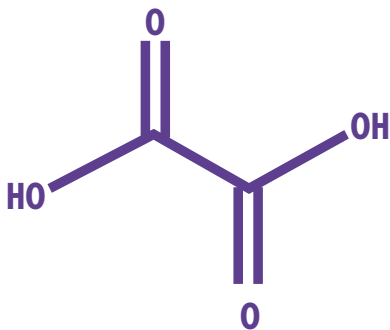
Tabla N.º 5 | Contenido de metales en los lixiviados obtenidos a través del uso de ácido cítrico para los dos tipos de baterías.



Líquidos obtenidos a partir de la lixiviación.

OXALATOS METÁLICOS

Tras la lixiviación, lo que queda es una solución ácida, de color burdeos y rica en metales (cobalto y litio para la batería tipo LCO y níquel, cobalto, manganeso y litio para la NCM). Lo que viene, entonces, es añadir ácido oxálico, en una cantidad equivalente a los metales presentes en la solución, para que precipiten los oxalatos de cobalto, de níquel y de manganeso. El rendimiento obtenido es de 98% para la batería LCO y 97% para la batería NCM.



Ácido oxálico

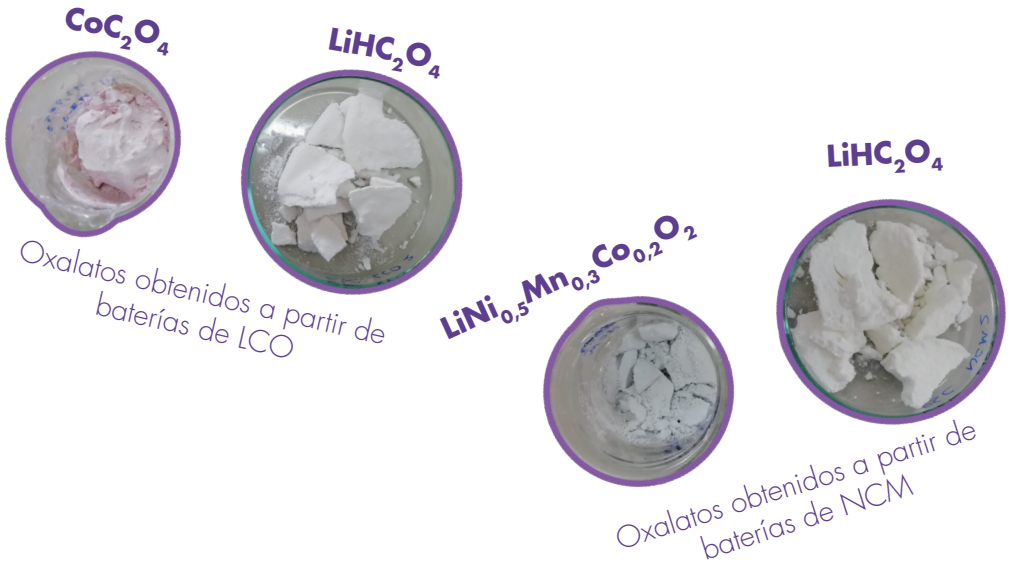
Solución líquido-sólida rica en metales luego de sumar el ácido oxálico.

Para corroborar que los metales de interés precipitan como oxalatos, las soluciones fueron analizadas mediante espectroscopía de absorción atómica, como se grafica en la siguiente tabla.

	Co (g/L)	Li (g/L)	Mn (g/L)	Ni (g/L)
LCO CITR A	0,003	4,040	0,035	0,0004
NCM CITR B	0,001	3,225	0,021	0,0040

Tabla N.º 6 | Contenido de metales [g/L] en los líquidos lixiviados tras su precipitación con ácido oxálico para ambos tipos de materiales de cátodo (LCO y NCM).

Como conclusión, podemos indicar que, aproximadamente, el 95% del cobalto, el 80% del manganeso y el 95% del níquel se logran precipitar con ácido oxálico. Sin embargo, en el caso del litio, queda en solución como oxalato de litio, por lo que debe ser precipitado. Para recuperar el litio se debe concentrar la disolución evaporando el 80% del agua. Luego, la disolución concentrada se enfría y precipita un sólido de color blanco que corresponde al oxalato de litio.



Para confirmar la obtención de oxalatos se realizaron medidas de absorción atómica (tabla N.º 7 y N.º 8) y cristalografía de rayos X, la que nos indicará si la estructura de la molécula corresponde a la fase cristalina de oxalatos metálicos.

SÓLIDOS	Co (%)	Li (%)	Mn (%)	Ni (%)	Total (%)
Oxalato Co	29,39	0,1	1,20	1,33	32
Oxalato Ni-Mn-Co	6,89	0,21	8,73	13,85	30

Tabla N.º 7 | Obtención de oxalatos y su respectivo contenido de metales [%] precipitados con ácido oxálico.

SÓLIDOS	Co (%)	Li (%)	Mn (%)	Ni (%)	Total (%)
Oxalato Li (LCO)	0,09	5,57	0,03	0,02	5,71
Oxalato Li (NCM)	0,019	6,00	0,041	0,009	6,069

Tabla N.º 8 | Contenido de oxalato de litio [%] para materiales de cátodo de LCO y NCM.

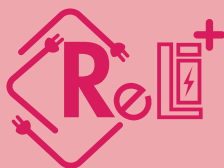
NUEVAS BATERÍAS

Después de todo el proceso, en este punto ya hemos recuperado las materias primas de las baterías para poder reutilizarlas en nuevos procesos de fabricación de baterías. Ahora debemos tomar los oxalatos, tratarlos químicamente, mezclarlos en las proporciones correctas y realizar una pirólisis, a 900 °C durante 14 horas, para obtener materiales de cátodo listos para volver usarse.



Pirólisis: descomposición de un compuesto químico por acción del calor.

La guía educativa *Reciclaje de baterías de litio: una oportunidad para la sustentabilidad de Chile* busca informar a la comunidad, de forma sencilla y didáctica, la propuesta del proyecto *Valorización de desechos electrónicos (baterías de litio) para la competitividad industrial del reciclaje electrónico en la Región Metropolitana*, desarrollado por investigadores e investigadoras de la Universidad Autónoma de Chile y de la Pontificia Universidad Católica de Chile gracias al financiamiento del Fondo de Innovación para la Competitividad Regional (FIC-R, convocatoria 2017) del Gobierno Regional Metropolitano.



CHILE LO
HACEMOS
TODOS

