

RECUPERACIÓN DE METALES DE BATERÍAS DE NOTEBOOK AGOTADAS

Carla Marcoccia, Miguel A. Peluso, Jorge Sambeth

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco” CINDECA (CONICET CCT La Plata – UNLP) 47 Nro 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

marcocciacarla@hotmail.com

RESUMEN: El reciclado de baterías de ion-Li agotadas para la extracción de metales es necesario en vista de la protección del medio ambiente y la exploración de nuevos recursos alternativos. El presente trabajo estuvo orientado a optimizar variables operativas de recuperación de metales a partir de baterías de notebook agotadas. Se estudió la lixiviación de los metales utilizando ácido sulfúrico biogenerado y a continuación la precipitación de los metales recuperados en solución. Se realizaron distintos ensayos de lixiviación que permitieron estudiar la cinética, el efecto de la temperatura y el agregado de agentes reductores. A partir de los resultados obtenidos se observó que el agregado de agentes reductores es necesario para obtener buenos porcentajes de recuperación de metales.

PALABRAS CLAVE: Batería, reciclado, litio.

Las baterías de ion-Li (LIBs) han sido las preferidas como fuente de energía para pequeños dispositivos portátiles, en particular ordenadores personales y teléfonos celulares, debido a que son livianas y compactas, presentan potenciales de trabajo entre 3.2 y 4 V y una energía específica entre 100 y 150 WhKg⁻¹ [1].

Las baterías de litio están constituidas por: un cátodo que suele ser un óxido de litio de la forma LiMO₂; un ánodo generalmente de carbono grafito; un colector de corriente de ánodo de cobre; un colector de corriente de cátodo de papel de aluminio; un electrolito de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) con un disolvente orgánico; un separador de polipropileno (PP) o polietileno (PE); una cubierta metálica y piezas de sellado [2].

La primera generación de baterías de ion-litio utilizaba LiCoO₂ como cátodo. Sin embargo, actualmente se utilizan como materiales catódicos una amplia variedad de compuestos de litio, tales como LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC), LiNi_xCo_yAl_zO₂ (NCA) y LiFePO₄ [2]. La parte más cara de las baterías son los materiales del cátodo.

El crecimiento del uso de estas baterías lleva a un elevado número de residuos por lo que es importante el reciclado de las mismas para la preservación del medio ambiente, la recuperación de recursos de valor, y la provisión de materias primas ya que los metales recuperados podrían reutilizarse en la fabricación de nuevas baterías.

En la práctica se han desarrollado varias tecnologías para recuperar los metales de las LIBs, generalmente conteniendo LiCoO₂ como cátodo, tales como procesos mecánicos, tratamientos térmicos, procesos químico-metalúrgicos, electroquímicos y biológicos. El proceso hidrometalúrgico es el más utilizado.

El presente trabajo estuvo orientado a optimizar variables operativas de recuperación de metales a partir de baterías de notebook agotadas. Como metodología para la recuperación de los metales se estudió la lixiviación de los metales utilizando ácido sulfúrico biogenerado proveniente de bacterias inmovilizadas en azufre elemental y a continuación la precipitación de los metales recuperados en solución.

La batería estudiada fue desmantelada y sus componentes fueron separados. El material de los electrodos obtenido fue calcinado para eliminar el carbono y caracterizado mediante DRX, SEM-EDS y DRIFT, lo

cual permitió determinar la presencia de Li, Ni, Mn y Co en el material catódico.

A continuación, con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para la lixiviación de los metales, se realizaron distintos ensayos de lixiviación que permitieron estudiar la cinética de lixiviación, tomando muestras del lixiviado cada 30 minutos; el efecto de la temperatura y el agregado de agentes reductores de los cuales se analizaron Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, y H₂O₂. Todos los ensayos se realizaron utilizando 3g del material calcinado y 100ml de ácido sulfúrico biogenerado de pH 0,80 durante 2 horas. En la Tabla 1 se muestran los distintos ensayos realizados. Luego de la lixiviación la concentración de metales en solución obtenida fue medida mediante espectroscopía de absorción atómica y espectroscopía de emisión atómica.

Tabla 1. Ensayos de lixiviación.

Nº	Lixivante	Tiempo de lixiviación
1 (blanco)	Acido sulfúrico comercial y agua oxigenada 5%(p/v). Temperatura 60°C	2 horas
2	Acido sulfúrico biogenerado	2 horas: muestras a 30, 60, 90 y 120 minutos
3	Acido sulfúrico biogenerado y Na ₂ S ₂ O ₃ 5%(p/v)	2 horas: muestras a 30, 60, 90 y 120 minutos
4	Acido sulfúrico biogenerado y Na ₂ SO ₃ 5%(p/v)	2 horas: muestras a 30, 60, 90 y 120 minutos
5	Acido sulfúrico biogenerado. Temperatura (60-70°C)	2 horas: muestras a 30, 60, 90 y 120 minutos
6	Acido sulfúrico biogenerado y H ₂ O ₂ 5%(p/v)	2 horas: muestras a 30, 60, 90 y 120 minutos

Una vez obtenidos los metales en solución se ensayó la recuperación de los metales de interés mediante precipitación. Se realizó por un lado la precipitación conjunta de Ni, Mn y Co mediante el agregado de NaOH al lixiviado, realizando un paso previo para retirar posibles impurezas como Al, Cu y Fe antes de precipitar los metales de interés aprovechando la diferencia de solubilidad de los hidróxidos de los distintos metales a distinto pH. Se obtuvo entonces un sólido con las posibles impurezas al aumentar el pH hasta pH 5 y luego por mayor agregado de NaOH hasta

pH 11 precipitaron los metales de interés como hidróxidos. A continuación se realizó la precipitación de Li como Li_2CO_3 mediante el agregado de Na_2CO_3 . Los sólidos obtenidos fueron analizados mediante las técnicas de DRX. El hidróxido de Ni, Mn y Co obtenido fue luego calcinado y analizado mediante DRX, SEM-EDS y DRIFTS.

A continuación, a fines comparativos, se estudió la recuperación de Li y Co de una batería de notebook en la cual el componente del cátodo era LiCoO_2 . Con el barro obtenido de esta batería se realizó un ensayo de lixiviación utilizando Na_2SO_3 como agente reductor manteniendo las mismas condiciones utilizadas para la otra batería. A partir de la solución obtenida se ensayó la recuperación de Co como CoC_2O_4 mediante el agregado de ácido oxálico y a continuación la recuperación de Li como Li_2CO_3 mediante el agregado de Na_2CO_3 .

A partir de la caracterización de los barros obtenidos se pudo concluir que la batería estudiada está compuesta por celdas cuyo material catódico es un compuesto del tipo $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC). Mediante EDS se observó la presencia de Ni, Mn y Co en grandes proporciones en el barro calcinado y mediante la técnica de DRX se pudieron identificar señales relacionadas con fases del tipo $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. Se identificó también la presencia de carbono proveniente del material anódico pero sólo en el material original previo a su calcinación ya que este proceso produjo la descomposición del carbono como CO_2 .

Por otro lado se midió la concentración de Ni, Mn y Co en las muestras de los distintos ensayos de lixiviación mediante espectroscopía de absorción atómica y de Li mediante espectroscopía de emisión atómica. En la Figura 1 se muestran gráficos de porcentaje de recuperación de cada metal en función del tiempo para las distintas condiciones de lixiviación y para los distintos metales. Analizando el efecto del tiempo de lixiviado se observó en general un aumento en la concentración de metales disueltos con el tiempo. También se observó que el lixiviado realizado a mayor temperatura permite obtener mejores resultados que el lixiviado realizado a temperatura ambiente. Analizando el efecto del agregado de agentes reductores ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 o H_2O_2) en la lixiviación, se puede observar un notable aumento en la concentración de metales en solución y consecuentemente en el porcentaje de recuperación de metales, ya sea Mn, Ni, Co o Li. En cuanto a la especie reductora agregada, se observó que luego de 30 minutos de lixiviación, la mayor concentración de metales disueltos se obtiene utilizando sulfito de sodio como agente reductor. Sin embargo, luego de 120 minutos de lixiviación, el porcentaje de metales recuperado es similar ya sea utilizando Na_2SO_3 o H_2O_2 .

Además, las concentraciones de metales en solución obtenidas en el ensayo de biolixiviación que utiliza sulfito de sodio son cercanas a las obtenidas en el ensayo realizado como "blanco", en el cual se utiliza ácido sulfúrico comercial y H_2O_2 a una temperatura de 60°C , por lo tanto, se puede realizar una biolixiviación, utilizando ácido sulfúrico biogenerado y un agente reductor, y obtener resultados similares que al realizar un proceso de lixiviación tradicional, sin necesidad de hacer uso de ácido sulfúrico comercial el cual es un reactivo costoso económicamente y que genera contaminación ambiental en su proceso de producción.

En conclusión las condiciones óptimas para la biolixiviación de los metales son utilizando ácido sulfúrico biogenerado en conjunto con un agente reductor de los cuales Na_2SO_3 y H_2O_2 son los más recomendables debido a su mejor rendimiento y menor costo económico. El Na_2SO_3 es el agente reductor que debería utilizarse si la lixiviación se desea realizar en tiempos menores a 90 minutos. Para obtener aún mejores resultados la lixiviación puede realizarse utilizando temperaturas mayores a la temperatura ambiente.

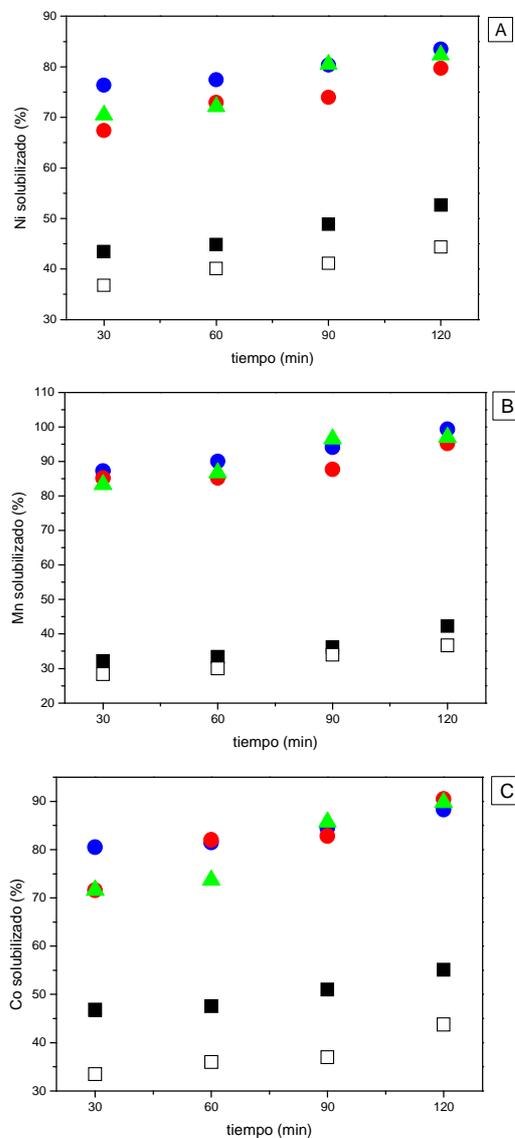


Figura 1. Porcentaje de recuperación de metales en función del tiempo: □ H_2SO_4 biogenerado; ■ H_2SO_4 biogenerado 60°C ; ● SO_3^{2-} ; ● $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; ▲ H_2O_2 . (A) Níquel, (B) Manganeso y (C) Cobalto.

REFERENCIAS

- [1] W. Howard, R. Spotnitz R. "Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries", *J. Power Sources*, 165, **2007**, 887–891.
- [2] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, Y. Wang, "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries", *J. Power Sources*, 262, **2014**, 255–262.