



## ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS RECARGABLES DE DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

Miguel González - López<sup>a</sup>, Leticia Hernández - Cruz<sup>a</sup>, Alejandro Alonso - Gómez<sup>b</sup>,

<sup>a</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hgo.,  
mgl\_k55@hotmail.com, lesperanza.hernandez@gmail.com

<sup>b</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, México D.F.  
iq\_alonso@yahoo.com.mx

### RESUMEN

Hoy en día el hombre utiliza cada vez más aparatos electrónicos para “facilitarse” la vida, dichos dispositivos funcionan a base de pilas y/o baterías, las cuales después de completar su período de vida útil, son arrojadas al basurero sin recibir un tratamiento adecuado. Es por ello que la generación y acumulación de pilas/baterías agotadas, han tenido un incremento considerable y los materiales contenidos en este tipo de desechos pueden ser aprovechados, mediante estudios sistemáticos, que permitan proponer sistemas de recuperación eficientes. Debido a esto, en el presente trabajo se realizó la lixiviación de baterías agotadas de tipo ion litio (de computadoras portátiles) y de litio, éstas últimas conocidas como baterías de botón, empleadas comúnmente en relojes de pulsera. El sistema lixivante que se utilizó fue de ácido cítrico/hidracina (agente complejante/agente reductor), con la finalidad desestabilizar los óxidos que forman los electrodos de las baterías, para así lograr la solubilización de los iones metálicos presentes en estos materiales. Los licores obtenidos fueron analizados mediante espectroscopia de absorción atómica (AA), identificando metales de interés como litio, níquel y cobalto, los dos últimos fueron recuperados mediante extracción por solventes (D2EHPA (ácido di-(2-ethylhexil) fosfórico) en una concentración de 0.29M en keroseno, utilizando una relación O:A 2.2:1 y 10 % de Cyanex 272 (bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfónico) diluido en keroseno/decanol con una relación O:A de 1:1. Ambos sistemas se trabajaron a pH 6 y un tiempo de contacto de 30 min., y el litio presente en la solución fue separado mediante precipitación con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

### 1. INTRODUCCIÓN

Algunos autores reportan que del total de metales presentes en las baterías, entre 15 y 29% son metales de tierras raras [1]. Por tanto, el creciente uso de baterías ha propiciado un aumento de la cantidad de dichos metales acumulados, sin aprovechar su re-uso potencial, por lo que se puede decir que las baterías gastadas son una fuente rica en diversos metales de interés tecnológico, como el litio y algunos elementos de tierras raras, entre otros, propiciando su estudio y re uso de estos por parte de varios investigadores.

En este sentido, Innocenzi y Vegliò [2] presentaron un proceso hidrometalúrgico para recuperar tierras raras y metales base de polvos (industrialmente obtenidos) de baterías gastadas de NiMH. Los principales metales presentes fueron níquel (29% p/p), manganeso (13% p/p), cinc (8% p/p) y tierras raras (lantano y cerio) (5% p/p), hierro (1% p/p), potasio y cobalto (2.5% p/p). Los resultados obtenidos mostraron que fueron necesarias etapas secuenciales de lixiviación para disolver casi completamente el lantano y el cerio presentes en la muestra, dando como resultado un 100% para manganeso, cobalto, cinc y tierras raras, mientras que para el níquel fue de un 99%. Finalmente obtuvieron el 99% de recuperación de tierras raras después de una precipitación selectiva con hidróxido de sodio a pH menor a 2, condiciones en las que se obtienen sulfatos de lantano y cerio.



Borges y Oliveira [3] evaluaron un método para separar elementos de tierras raras, cobalto y níquel de baterías del tipo NiMH. Esto lo hicieron mediante la lixiviación del níquel y el cobalto con ácido sulfúrico, determinando además que la temperatura no jugaba un papel importante en el proceso. Posteriormente separaron una mezcla de tierras raras mediante precipitación con una solución de NaOH. Y finalmente realizaron una extracción con D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) seguido por Cyanex 272 (ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfónico) para separar el cadmio, cobalto y níquel del licor de lixiviación.

Asimismo, Pietrelli et al. [4], utilizaron un método similar a los anteriores, usando ácido sulfúrico a 20 °C como solución lixivante en las baterías del tipo NiMH, posteriormente precipitaron las tierras raras como sulfatos, caracterizados mediante difracción de rayos-X. Estos autores muestran un 80% de recuperación de tierras raras.

Por otra parte, Nan, Han y Zuo [5] describieron un proceso de recuperación de metales de valor a partir de baterías de ion-litio (LIBs). Primero realizaron un desmantelamiento de la batería y la sometieron a un proceso de lixiviación con una solución alcalina, posteriormente disolvieron los residuos con una solución de ácido sulfúrico.

De acuerdo a la revisión bibliográfica se puede observar que los procesos para el reciclado de dichas baterías están basados en lixiviaciones ácidas a temperaturas de entre 30 y 90 °C. Razón por la cual, en este trabajo se muestra el tratamiento hidrometalúrgico que se le dio a baterías de tipo ion litio, las cuales contienen metales, tales como: litio, níquel y cobalto utilizando ácido cítrico/hidracina (agente complejante/agente reductor) pero a temperatura ambiente y comparando el tiempo de reacción, la cantidad de sólido utilizada y distintos solventes utilizados en la etapa de extracción combinada con la posterior precipitación de alguno de ellos.

## 2. TEORIA

Las pilas y las baterías son unidades de almacenamiento de energía electroquímica, la cual es liberada en forma de electricidad cuando se acoplan a un circuito externo. Una pila consiste en una celda única, mientras que las baterías constan de varias celdas interconectadas. Clasificando a las pilas en función de su duración podemos observar dos tipos, las primarias (no recargables) y las secundarias (recargables). El contenido de las pilas es variado, ya que pueden contener metales como cadmio, litio, manganeso, mercurio, níquel, plata, plomo y cinc, ya sea en forma de componente primario o como impureza. Incluyen también un electrodo de carbón o un electrolito a base de hidróxido (generalmente de potasio o sodio) y cloruro de sodio, que funcionan como medio conductor de corriente eléctrica; contienen además plástico, papel y lámina metálica, materiales que dan recubrimiento y protección a la pila [6].

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

- Procesamiento de baterías

Primeramente se desmantelaron las pilas/baterías con ayuda de unas pinzas mecánicas para retirar la cubierta plástica, la carcasa metálica y demás elementos constitutivos para tener acceso al ánodo y cátodo, las cuales son las partes esenciales ya que contienen los metales de interés.

- Lixiviación de baterías

Posteriormente las partes anódicas y catódicas de las baterías se lixiviaron (en un vaso de precipitados agitado mediante una pastilla magnética y colocado en una parrilla de agitación a temperatura ambiente) con un sistema de ácido cítrico (Hcit) (1M) /hidracina (0.5M) (agente complejante/agente reductor), con la finalidad desestabilizar los óxidos que forman los electrodos de las baterías, para así lograr la solubilización de los iones metálicos presentes en estos materiales. Los parámetros estudiados en este apartado fueron cantidad de sólido y tiempo de reacción. Para esto se realizaron lixiviaciones primeramente con 10 gramos de polvo de batería y 100 mL de la solución lixivante; posteriormente se repitió la reacción colocando ahora 20 gramos



de polvo y la misma cantidad de solución, y por último con 5 gramos de polvo, para evaluar el efecto que produce la relación sólido:líquido en la reacción. Por otra parte se estudió el efecto del tiempo en el desarrollo de la lixiviación, extendiendo de 3 horas que se realizó la reacción en un principio hasta 4.5 horas, tomando una muestra cada 30 min. Los licores obtenidos fueron analizados mediante espectroscopia de absorción atómica (AA) en un equipo marca Varian spectrAA, modelo 220.

- Extracción con solventes (SX)

Posterior a la etapa de lixiviación se realizaron pruebas de extracciones con solventes para retirar iones metálicos que interfieren con la etapa de precipitación de los metales de interés (Li). Los solventes utilizados fueron D2EHPA (ácido di-(2-ethylhexil) fosfórico) en una concentración de 0.29M en keroseno, utilizando una relación O:A 2.2:1 a un pH de 6. Con el Cyanex 272 (bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) se trabajó con una relación O:A de 1:1, el sistema utilizado fue 10% Cyanex 272 en Keroseno/Decanol. Ambos sistemas se trabajaron a pH 6 y un tiempo de contacto de 30 min. La solución acuosa (proveniente de los licores de lixiviación) se puso en contacto con el respectivo solvente, en las proporciones descritas previamente, en matraces Erlenmeyer con capacidad de 125mL, en un agitador ping-pong (Eberbach modelo 6000) a 90 rpm, durante 30 minutos a 25° C. Una vez pasado el tiempo de contacto, las fases fueron separadas utilizando un embudo de separación, para su posterior despojo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y análisis por AA.

- Precipitación de Li

Una vez obtenido el litio en solución y disminuido mediante SX la concentración de los iones metálicos que dificultan sus extracción (Ni, Co), se añadió al vaso de reacción una solución saturada de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 95°C [7], con el fin de obtener carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) precipitado, una vez obtenido se filtró a vacío con ayuda de un embudo Büchner y un matraz kitasato de 125 mL, realizando lavados de agua caliente.

#### 4. RESULTADOS

En las figuras siguientes se muestran los resultados obtenidos de las diferentes lixivitaciones llevadas a cabo, comparando la cantidad de sólidos utilizada y el tiempo de reacción. En la Figura 1 (sistema con 10 gramos de polvo y 100 mL de solución lixivante), se observa que después de 3 horas de reacción se logran extraer 35.156 mg/L de Li, 106.604 mg/L de Co y 159.145 mg/L de Ni. Por otra parte, se puede observar que utilizando un sistema de 20 gramos de polvo y 100 mL de solución lixivante (Figura 2), se extraen 22.41 mg/L de Li, 92.505 mg/L de Co y 248.55 mg/L de Ni, observando que aunque la cantidad de sólido aumenta, las concentraciones de metales extraídos disminuyen para el caso de Li y Co. En el tercer caso (Figura 3) se trabajó con 5 gramos de polvo y 100 mL de solución de lixiviación durante 4.5 horas, los resultados muestran una mejor extracción de metales, llegando a obtener hasta 195.19 mg/L de Li y 621.09 mg/L de Co. Para el caso de la lixiviación de la pila de tipo botón de Li (Figura 4), se realizó la lixiviación de 5 gramos de polvo con la misma concentración de lixivante, arrojando como resultados en la solución 65.405 mg/L de Li y 0.256 mg/L de Co en un tiempo de 3 horas de reacción. En ellas puede observarse que a mayor tiempo de reacción ocurre una mayor cantidad de metales lixivados, sin embargo al aumentar la cantidad de sólido en el sistema no implica una mayor cantidad de elementos metálicos extraída, posiblemente debido a que es demasiada la cantidad de polvo y el sistema de lixiviación sufre una saturación, terminándose los reactivos antes de poder lixiviar por completo el polvo en la reacción. Para el caso de la extracción de Ni y Co, iones que dificultan la precipitación del Li obtenido en solución, se utilizaron dos solventes, primeramente el D2EHPA (0.29M en Keroseno), logrando una extracción del 85% de Co y 85% de Ni. Posteriormente, en una nueva prueba, se utilizó Cyanex 272 (10% en Keroseno/Decanol) extrayendo únicamente un 13% de Co y 16% de Ni. Los resultados por tanto, mostraron una mayor acción de extracción para el caso del D2EHPA en el



sistema utilizado. Al despojar parte de los iones metálicos (Ni, Co) de la solución fue posible la precipitación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mediante la adición de una solución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dando como resultado un precipitado blanco en el sistema de reacción.

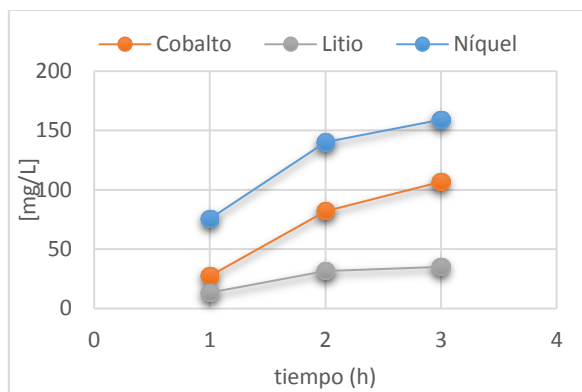


Figura 1. Extracción de Li, Co y Ni con respecto al tiempo, al trabajar con 10 g de sólido ([0.5M hidracina], [1M Hcit]) a 25 °C.

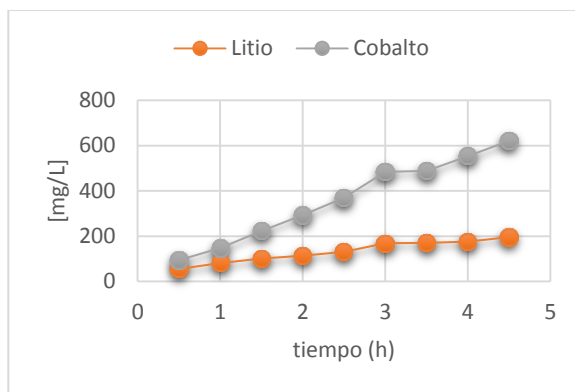


Figura 3. Extracción de Li y Co con respecto al tiempo, al trabajar con 5 g de sólido ([0.5M hidracina], [1M Hcit]) a 25 °C.

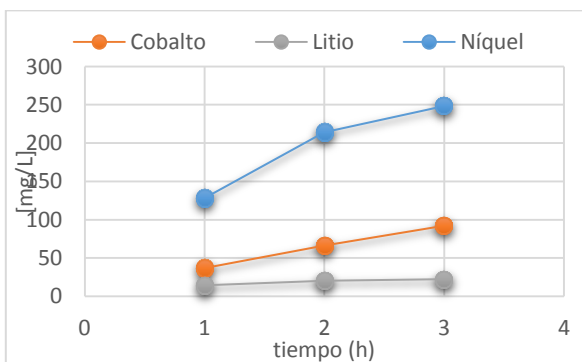


Figura 2. Extracción de Li, Co y Ni con respecto al tiempo, al trabajar con 20 g de sólido ([0.5M hidracina], [1M Hcit]) a 25 °C.

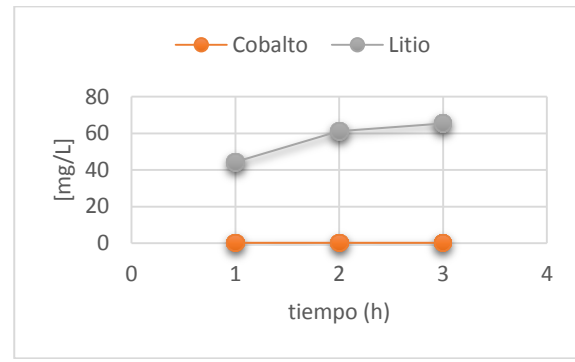


Figura 4. Extracción de Li y Co con respecto al tiempo, al trabajar con 5 g de sólido (pila tipo botón-Litio) ([0.5M hidracina], [1M Hcit]) a 25 °C.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la lixiviación de baterías recargables de dispositivos electrónicos. Con los resultados obtenidos fue posible diseñar una ruta de extracción de litio y su separación selectiva del Co y Ni. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observó que el tiempo de lixiviación influye en gran medida en la disolución de los polvos contenidos en los dispositivos estudiados, a mayor tiempo de reacción, mayor cantidad de metales lixiviados, pasando de extraer en 3 horas 35 mg/L de Li hasta 195 mg/L del mismo, en 4.5 horas. La cantidad de sólido lixiviada es un factor determinante a considerar en la reacción. Si se añade una gran cantidad de sólido no se obtendrá una buena disolución de los metales. Ya que al lixiviar 20 gramos de polvo de batería se extrae un máximo de 22 mg/L de Li, mientras que utilizando únicamente 5 gramos de logra extraer 195 mg/L de Li. De los dos solventes estudiados se observó que con el D2EHPA se logró separar hasta un 85% de Ni y Co, metales que dificultan la precipitación del litio, mostrando



mejores resultados que al usar Cyanex 272, con el cual solo se obtuvo 13% de Co y 16% de Ni. Finalmente, mediante precipitación fue posible separar selectivamente al Li de los otros metales contenidos en las baterías estudiadas.

#### **BIBLIOGRAFÍA**

1. M. Borges, L. Oliveira, "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries", *J. Pow. Sour.*, 2010, pp. 3735-3741.
2. V. Innocenzi, F. Vegliò, "Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations", *J. Pow. Sour.*, 2012, pp. 184-191.
3. M. Borges, L. Oliveira, "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries", *J. Pow. Sour.*, 2010, pp. 3735-3741.
4. L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M. Montereali, "Rare earths recovery from NiMH spent batteries", *Hydrometallurgy*, 2002, pp. 135-139.
5. J. Nan, et al., "Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction", *J. Pow. Sour.*, Vol. 152, 2005, pp. 278–284.
6. A. Gavilán, L. Rojas, J. Barrera, "Las pilas en México: Un diagnóstico ambiental", México: Instituto Nacional de Ecología, 2009.
7. P. Zhang, et al., "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries", *Hydrometallurgy*, Vol. 47, 1998, pp. 259-271.