

## RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE PILAS Y BATERÍAS AGOTADAS

Carla Marcoccia, María V. Gallegos, Miguel A. Peluso, Jorge E. Sambeth, Horacio J. Thomas.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco” CINDECA (UNLP – CCT La Plata)

Planta Piloto Multipropósito – PlaPiMu-Laseisic (UNLP-CICPBA)

Email de correspondencia: apelu@quimica.unlp.edu.ar

### Introducción

En los últimos 30 años, el consumo de baterías ha aumentado debido al desarrollo de la industria electrónica de productos para el confort humano [1]. La eliminación de pilas y baterías usadas representa un problema cada vez mayor para el medio ambiente debido al contenido metálico, siendo considerado como residuo peligroso.

Las baterías de ion-Li (LIBs) han sido las preferidas como fuente de energía para notebooks y teléfonos celulares. Las LIBs están constituidas por un cátodo que suele ser un óxido de litio ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) y un ánodo generalmente de carbono grafito [2].

Las pilas alcalinas y las de Zn/C son usadas en radios portátiles, juguetes, controles remotos, relojes, etc. Estas pilas se agotan rápidamente y son descartadas. Poseen un contenido de Zn y Mn de entre 12-28% y 26-45%, respectivamente [3].

Debido a las crecientes regulaciones ambientales se han desarrollado procesos para el reciclado de pilas y baterías. Uno de los métodos más empleados es hidrometalúrgico, donde las baterías, una vez abiertas son lixiviadas con un ácido inorgánico, tales como HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HNO}_3$  junto a un agente reductor como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para solubilizar los metales y posteriormente recuperarlos mediante precipitación química, electrolisis o extracción con solventes.

Las bacterias del género *Acidithiobacillus thiooxidans* son quimioautótrofas y acidófilas extremas, obteniendo su energía de la oxidación de compuestos reducidos de azufre. Producto de este metabolismo se forman especies químicas oxidantes, reductoras y ácidas. Estas especies son capaces de reaccionar con los compuestos presentes en pilas agotadas estabilizando los cationes en solución acuosa ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) de donde es factible recuperarlos.

El objetivo de este trabajo es estudiar la alternativa biohidrometalúrgica para la lixiviación de pilas alcalinas y baterías de ion-Li agotadas utilizando ácido sulfúrico biogenerado, para la posterior recuperación del manganeso, cinc, litio y cobalto.

### Experimental

Como fuente de baterías de ion-Li, se utilizó la batería de una notebook, la cual estaba compuesta por 6 celdas cilíndricas, recubiertas por plástico. Se separó la cubierta plástica de cada celda y luego se abrió cada una de ellas mediante un corte transversal realizado con una sierra sobre la cubierta metálica. Posteriormente se retiró y separó el material del interior conformado por láminas de plástico, aluminio y cobre y por un barro conteniendo los materiales de electrodos.

Las pilas alcalinas y de Zn/C son cortadas transversalmente en una máquina especialmente diseñada para tal fin y separados los componentes, quedando un barro conteniendo óxidos de manganeso y de cinc y carbono grafito.

El barro de las baterías de ion-Li como de las pilas alcalinas y de Zn/C, se calcinó a 750 °C durante 3 horas, con el objetivo de eliminar el carbón. Luego de la calcinación se

observó una pérdida de masa del 38%, atribuida a la descomposición del carbón de la muestra. Los barros son caracterizados mediante DRX y SEM-EDS.

Los ensayos de lixiviación se realizaron utilizando 3 gramos de barro calcinado y 100ml de ácido sulfúrico biogenerado de pH=0,80. El ácido utilizado se produce en un biorreactor tipo air-lift, relleno con azufre donde se inocula una cepa de *Acidithiobacillus thiooxidans*. Se estudio el efecto del tiempo y de la temperatura de lixiviación.

Una vez completada la etapa de lixiviación los metales disueltos son recuperados mediante precipitación química. Los metales en solución son medidos mediante espectroscopia de AA. Del lixiviado de pilas alcalinas se recupera primeramente el Mn mediante precipitación con  $\text{KMnO}_4$  y luego se precipita  $\text{ZnCO}_3$  mediante el agregado de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Del lixiviado de baterías de ion-Li se precipita primeramente el Co mediante agregado de ácido oxálico y luego el Li mediante agregado de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## Resultados y Discusión

Luego del desarmado de las pilas y baterías, además de los barros conteniendo los materiales de electrodos, se recupera Cu y Al en forma de laminas metálicas, y carcasas de Fe.

Mediante DRX se determinó que el barro obtenido (calcinado a 750 °C) de baterías de ion-Li presenta la fase  $\text{LiCoO}_2$ , mientras que el que se obtiene de pilas alcalinas de Zn/C contiene  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y un óxido mixto de Mn y Zn.

Analizando el efecto del tiempo de lixiviado se observa en general un aumento en la concentración de metales disueltos con el tiempo. En general se produce un aumento de alrededor el 10% en la lixiviación de metales al pasar de 30 a 120 minutos de lixiviación.

Considerando los ensayos realizados usando ácido sulfúrico biogenerado a 25 y 60 °C, se observa un aumento de alrededor un 10% en la lixiviación de los metales.

Luego de la lixiviación quedan los metales en solución y un barro remanente que no fue lixiviado. La eficiencia de la lixiviación a 60 °C y 120 min fue del 41% para Co y 70% para Li en el caso de baterías de ion-Li y del 50% para Mn y 97% para Zn.

La precipitación con  $\text{KMnO}_4$  recupera el 90% del Mn en solución, y produce un óxido identificado mediante DRX como  $\alpha\text{-MnO}_2$ . El posterior agregado de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  precipita el  $\text{ZnCO}_3$ , que luego de ser calcinado genera la fase  $\text{ZnO}$  con estructura de wurzita.

De las baterías de ion-Li, el cobalto es recuperado como  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ , que luego de ser calcinado a 500 °C genera el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El litio es recuperado en la forma de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Nuevos desarrollos están siendo llevados a cabo en el laboratorio para mejorar por un lado la eficiencia de la lixiviación (mediante el agregado de aditivos o elevando la temperatura) y en la recuperación y purificación de los metales.

## Conclusiones

Las pilas alcalinas y de Zn/C agotadas pueden ser usadas como materia prima para la síntesis de  $\text{MnO}_x$  y  $\text{ZnO}$ , mientras que las baterías de ion-Li pueden ser recicladas para recuperar Cu, Al y Co en forma de óxido y Li como carbonato.

## Referencias

- [1] De Souza C., Oliveira D., Tenorio J., J. Power Sources 103 (2001) 120-126.
- [2] Gratz E., Sa Q., Apelian D., Wang Y., J. Power Sources 262 (2014) 255-262.
- [3] Sayilgan, E., Kukrer, T., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., Hydrometallurgy 97(2009) 73–79.