

Recuperación de litio desde baterías

Eliana G. Pinna⁽¹⁾, Daniela S. Suárez⁽¹⁾,
Norman Toro⁽²⁾ y Mario H. Rodríguez⁽¹⁾

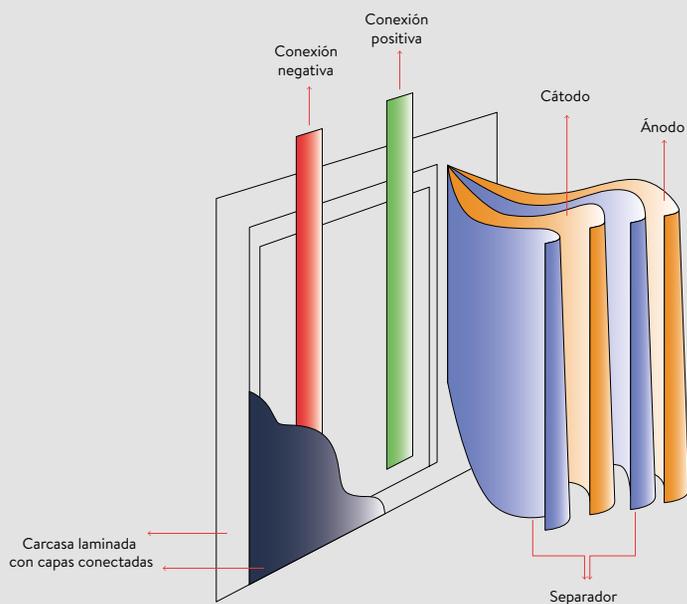
⁽¹⁾ Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB)-UNCuyo-CONICET-FCEN, Padre J. Contreras 1300, Parque General San Martín, Mendoza CP M5502JMA, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Arturo Prat, Iquique 1100000, Chile.

INTRODUCCIÓN

Las baterías ion litio son, actualmente, la principal fuente de energía de los aparatos electrónicos, tales como máquinas fotográficas, teléfonos celulares, computadoras personales, herramientas portátiles, filmadoras, vehículos híbridos y eléctricos, entre otros. Esta gran cantidad de aplicaciones se debe principalmente a sus características excepcionales, tales como:

- Alta densidad de energía.
- Alto voltaje 3,7 V.
- No poseen efecto memoria.
- Baja tasa de autodescarga.
- Larga vida útil.
- No necesitan mantenimiento.
- Amplio rango de temperatura de operación.



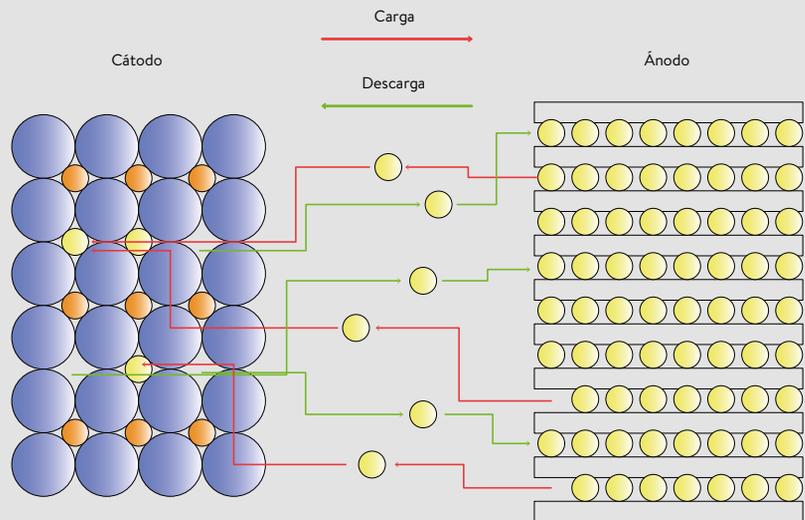
Batería ion litio.

COMPOSICIÓN DE LAS BATERÍAS ION LITIO

Las baterías ion litio (por sus siglas en inglés **Lithium Ion Batteries**, LIB) están compuestas por:

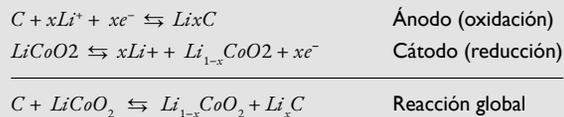
- Un **ánodo**, formado por una lámina de cobre recubierto con grafito en polvo; tiene la función de proporcionar electrones al circuito externo al oxidarse durante la reacción electroquímica.
- Un **cátodo**, consistente en una lámina de aluminio recubierta con óxido mixto de litio y cobalto (u otro metal similar), bajo la forma de LiMO_2 ; este electrodo acepta electrones del circuito externo y en él se produce la reacción de reducción.
- Un **pegamento termorresistente** como el fluoro-polivinildieno (PVDF), que hace que los sólidos de ambos electrodos se adhieran a sus respectivas láminas metálicas.
- Un **electrolito**, que permite la transferencia de la carga dentro de la celda entre ambos electrodos. El tipo de electrolito empleado depende de la marca y/o modelo de la batería; entre los más comunes están LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 y LiPF_6 , siendo este último el más usado.
- Un **film plástico permeable** al electrolito que permite mantener la conductividad iónica y su función es separar los electrodos entre sí.
- Además, las LIB poseen **circuitos metálicos** y, por último, **carcasas**, que son la cobertura externa de los materiales enumerados.

Las baterías ion litio son recargables; es decir, la reacción química que ocurre en ellas puede revertirse un número específico de veces al suministrársele energía eléctrica, haciendo que puedan funcionar un tiempo considerable. El proceso de carga y descarga de una LIB puede resumirse con el siguiente esquema.



Proceso de carga y descarga de una batería ion litio.

Los iones Li^+ migran entre los electrodos hacia el negativo en el proceso de carga y hacia el positivo en el proceso de descarga. Las reacciones químicas que se producen son:



Las LIB disminuyen su rendimiento gradualmente con el tiempo debido a reacciones químicas no deseadas que producen cambios físicos. Estos procesos generalmente no son reversibles y, eventualmente, resultan en una merma en el rendimiento. Entre dichos procesos podemos nombrar: pasivación, corrosión, pérdida

química a través de la evaporación, cambio en la morfología de los productos químicos, celdas en cortocircuito. Hoy es conocido que la vida media útil de estas baterías es de dos años, aproximadamente; por lo cual, es fácil comprender que su disposición final es una cuestión prioritaria.

Alrededor del mundo, hay diferentes legislaciones con respecto a esto:

- En la Unión Europea, se exige al fabricante o importador que se haga cargo de la recolección, tratamiento y valoración de todos los residuos electrónicos y eléctricos (RAEE), incluso en países como Austria, Dinamarca y Alemania, deben hacerse cargo las municipalidades.
- En los Países Bajos existe, desde 1995, una organización (STIBAT) encargada de la recolección y gestión final de las baterías.
- En California se exige que los vendedores de baterías recargables se hagan cargo (sin costo para el consumidor) de su gestión final.
- En otros estados de Estados Unidos y Canadá hay programas nacionales que se encargan de recolectar las baterías y enviarlas a una instalación de reci-

clado (informe gestión pilas y baterías Greenpeace). Los países de MERCOSUR (Brasil, Argentina, Uruguay y Paraguay, además de los vecinos países de Chile y Bolivia) consideran a las pilas y/o baterías como residuos especiales de generación universal, es decir que su generación se efectúa en forma masiva o universal, y, por sus consecuencias ambientales, características de peligrosidad, riesgo o potencial efecto nocivo para el ambiente, requieren una gestión adecuada y diferenciada de otros residuos. El Acuerdo de Gestión Ambiental de Residuos Peligrosos y Responsabilidad Post Consumo, fue firmado durante la "IV Reunión Extraordinaria de Ministros de Medioambiente del MERCOSUR". Los países del MERCOSUR se comprometieron a "incorporar patrones de producción y consumo sustentables con el fin de minimizar la cantidad y peligrosidad de los residuos generados". Como sabemos, esto último tiene cumplimiento muy dispar y, a veces, ningún tipo de gestión.

METALES CONTENIDOS EN LAS BATERÍAS ION LITIO AGOTADAS

Los tres metales contenidos en los cátodos de las LIBs (por sus siglas en inglés, spent Lithium Ion Batteries) son: aluminio metálico, cobalto y litio (bajo la forma de LiCoO_2 conocido también como LCO). Entre las aplicaciones de ellos, podemos mencionar:

Aluminio: forma aleaciones utilizadas como material estructural de aviones, automóviles, tanques, buques y bicicletas, en armazones de edificios y en carpintería metálica. El aluminio metálico es muy utilizado en la fabricación de envases para protección, almacenamiento y conservación de alimentos y bebidas. También se emplea en líneas eléctricas ya que, si bien su conductividad es tan solo el 60% de la del cobre, su mayor ligereza disminuye el peso de los conductores y permite una mayor separación de las torres de alta tensión, disminuyendo así los costos en infraestructura.

Cobalto: fabricación de superaleaciones Ni/Co/Fe termorresistentes utilizadas en máquinas y herramientas; aleaciones de multicomponentes llamadas Vitallium (de Co-Cr), las cuales por su elasticidad e inalterabilidad se emplean en prótesis dentales; catalizadores y pigmentos para vidrios, esmaltes, plásticos, cerámicas, pinturas y/o tejidos; imanes (Alnico, Ferrico, Cunico, Cunife) y cintas magnéticas.

Litio: elaboración de lubricantes; de aleaciones con aluminio, cadmio, cobre y manganeso, empleadas en la industria aeronáutica; de vidrios y materiales cerámicos. También se usa en depuradores de aire para naves espaciales y submarinos; en la síntesis de compuestos orgánicos; en desinfectantes y en agentes blanqueadores.

Además, en la industria farmacéutica se emplea en la síntesis de psicofármacos para tratar la depresión y la manía debido a su efecto sobre el sistema nervioso. La principal aplicación hoy en día es en las baterías ion litio.

Además de lo mencionado, a partir de las LIBs puede recuperarse cobre (de las láminas que componen el ánodo), plásticos y grafito.

Como puede advertirse, el proceso de reciclado de baterías ion litio constituye un inapreciable medio para obtener metales y materiales valiosos para numerosas industrias y/o aplicaciones diversas. Esta metodología, denominada Minería Urbana, encuentra cada día más adeptos alrededor del mundo, lo cual constituye un gran avance en el cuidado del ambiente y la protección de los ecosistemas ya que, por un lado, se evitan las explotaciones mineras, cada vez más resentidas en la población global y, por otro, minimiza la acumulación de RAEE que causa contaminación de agua, tierra y aire en todo el planeta.

RECICLADO DE BATERÍAS ION LITIO AGOTADAS

La bibliografía muestra una cantidad importante de trabajos destinados al estudio del reciclado de las LIBs, provenientes de diversos aparatos electrónicos portátiles. Estos trabajos se pueden agrupar según las diferentes vías metalúrgicas utilizadas: hidrometalurgia, pirometalurgia, electrometalurgia y biometalurgia, o combinaciones de ellas.

Sin embargo, hay un proceso que es común a casi todos los mencionados: el **pretratamiento**.

a) Procesos de pretratamiento

Entre los procesos de pretratamiento para la separación del LCO y grafito de las láminas de Al (cátodo) y Cu (ánodo), respectivamente, reportados en la bibliografía, se destacan el raspado mecánico, la disolución del adhesivo (PVDF) que une el sólido a la lámina metálica con N-metil-2-pirrolidona (NMP), pirólisis al vacío, calcinación o directamente por la disolución de la lámina de aluminio y/o cobre por acción de ácidos o álcalis.

En muchos procesos propuestos para el reciclaje de LIBs, el LCO se separa de la lámina de aluminio mediante la lixiviación del cátodo con soluciones diluidas de HNO_3 , H_2SO_4 o NaOH , mediante la cual se disuelve el Al de la lámina usando la propiedad anfótera del aluminio. Nan et al. (2005) propusieron un proceso de extracción del material catódico mediante el cual disolvieron el 98% del Al con solución de NaOH al 10%, 5 h a temperatura ambiente. Cuando se utiliza una solución NaOH para disolver la lámina de aluminio del cátodo, se lixivian

dos sustancias: la capa protectora que recubre la superficie (Al_2O_3) y el aluminio del colector, produciendo tetrahidroxialuminato de sodio.

Las ventajas de este método radican en su sencillez y su alta eficiencia de separación. Sin embargo, la recuperación de Al es difícil debido a la forma iónica de este. Además, las aguas residuales alcalinas (es decir, con la solución NaOH remanente) son muy perjudiciales para el ambiente. Los métodos que utilizan ácidos no solo disuelven el aluminio de la lámina sino también una pequeña parte del LCO.

Este último efecto es más pronunciado a medida que aumenta la concentración del agente químico, aunque se disminuye considerablemente el tiempo de reacción y aumenta la recuperación del LCO.

El adhesivo aglutinante PVDF usado para unir el LCO a la lámina de aluminio es muy difícil de eliminar durante el reciclaje de los componentes de las LIBs debido a su resistencia. En este sentido, el tratamiento ultrasónico con y sin agitación mecánica se considera un método eficaz para sacar el LCO debido a su efecto de cavitación. Li et al. (2012) descubrieron, por un lado, que la mayoría de los materiales catódicos continuaron adhiriéndose a la superficie de los colectores cuando se utilizó solamente agitación mecánica y, por el otro, cuando se usó el ultrasonido solo se separaron partes de estos materiales. Sin embargo, encontraron que, usando ambos métodos en forma conjunta, se podría ejercer mayor presión sobre los materiales insolubles y así todos estos podían ser extraídos de los colectores, en medio acuoso. Otros investigadores reportaron que el efecto de la cavitación (ultrasonido) aumenta la

separación del material catódico debido a la disolución del aglutinante. Los mejores resultados obtenidos, del 99%, fueron alcanzados con NMP, a 70°C, 240 W de potencia y 90 minutos de procesamiento. Además, el material obtenido exhibió un bajo grado de aglomeración, lo que facilitó los procedimientos metalúrgicos posteriores.

Los métodos de tratamiento térmico están basados en la descomposición del aglutinante PVDF debido a la alta temperatura (350°C), de manera de reducir la fuerza de unión entre las partículas del material catódico. Una alternativa a la calcinación tradicional es pirólisis al vacío mediante la cual tanto el aglutinante como el electrolito se evaporan o se descomponen reduciendo la adhesión entre el material activo del cátodo y el colector de energía. La eficiencia en la separación aumenta con el incremento de la temperatura. A 450°C los materiales del cátodo no se despegaban de los colectores, entre 500 y 600°C se logró la mejor separación y por encima de los 600°C la lámina de aluminio se volvió frágil, lo que dificultó la etapa de separación del material catódico del colector. Otros investigadores propusieron un proceso de tratamiento térmico-reductor, el cual modifica las estructuras moleculares de los materiales activos del cátodo, aglutinante y adhesivo para lograr la separación de los colectores de Al lo que facilita la lixiviación de metales en los pasos siguientes de lixiviación.

Las ventajas del tratamiento térmico son su fácil operación y su alto rendimiento en todas sus etapas. Sin embargo, su desventaja es que genera gases venenosos y contaminantes durante el tratamiento térmico por descomposición del aglutinante y los aditivos.

En general, los métodos mecánicos de pretratamiento son efectivos para tratar las LIBs. Estos métodos incluyen tamizado, trituración, separación magnética, entre otros. T. Zhang et al. (2014) encontraron que las LIBs manifestaron excelentes respuestas a la trituración selectiva. Los productos obtenidos se pueden separar en tres partes: una fracción enriquecida en Al (>2 mm), una

fracción enriquecida en Cu y Al (0,25–2 mm) y una fracción enriquecida en Co y grafito (<0,25 mm). Otro proceso para separar los metales de las LIBs combina trituración, tamizado y separación magnética, y se obtuvieron partículas enriquecidas de LiCoO₂ seguido de un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de metales.

La principal desventaja de los métodos mecánicos es que los componentes de las LIBs no pueden separarse completamente entre sí. Además, la descomposición de LiPF₆, DEC y PC durante los procesos mecánicos representa un riesgo de contaminación para el ambiente.



Batería recargable de litio desarrollada por Sony.

b) Procesamiento de baterías ion litio

1. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia involucra el proceso de transferencia del metal o de los metales de interés presentes en un mineral, un concentrado, un producto intermedio o un desecho, a una forma soluble en agua, seguido de su recuperación, que puede incluir tareas como separación y purificación, para obtener un producto altamente refinado. En ciertos casos, además, la hidrometalurgia es usada para remover residuos fácilmente solubles o ganga, quedando un concentrado insoluble. Esta metodología ofrece muchas opciones atractivas para la recuperación de metales a partir de minerales de bajo grado o complejos, además de residuos electrónicos en donde pueden estar en bajas concentraciones, pero igualmente aprovechables.

La hidrometalurgia aplicada al reciclado de baterías ion litio persigue, en general, la disolución del LCO y posterior recuperación de los metales como compuestos medianamente puros, mediante la utilización de ácidos inorgánicos y orgánicos.

Ácido inorgánicos

El ácido inorgánico más utilizado en las investigaciones realizadas es el sulfúrico. Su efecto sobre la disolución ha sido estudiado con y sin la presencia de un agente reductor. Como agentes reductores se han empleado H_2O_2 y $Na_2S_2O_3$. Las disoluciones en presencia de estos agentes reductores están entre 70 y 99,9% para el Co y entre 70 y 99,5% para el Li, dependiendo del tratamiento previo al que fue sometida la muestra.

Los estudios realizados empleando H_2SO_4 incluyen el análisis de la cinética de la reacción de disolución.

De este modo, Nayl et al. (2017) estudiaron la cinética de lixiviación de Li, Co, Mn y Ni presentes en la muestra y, a partir de sus resultados experimentales, propusieron que la disolución de todos los metales está controlada por la reacción química. De manera diferente Jha et al. (2013) proponen, en condiciones similares de trabajo, que la reacción de disolución está regida por un control químico para el Li y un control físico para el Co. Meshram et al. (2015a, 2015b) han estudiado la reacción de disolución de materiales catódicos mezclados del tipo $LiCoO_2$, $Li_2CoMn_3O_8$ y NiO_2 con ácido sulfúrico, en diferentes medios reductores, reportando que para temperaturas en un rango de 100-400°C los ΔG° del Li y Co son menores, lo que indicaría que es más probable que se lixivien Li y Co; además, proponen que el control de la reacción de disolución de los diferentes metales contenidos es difusional.

El estudio de la recuperación de Li y Co de la solución lixiviada con H_2SO_4 - H_2O_2 mediante precipitación química se realizó con diferentes agentes. Para Co, se estudiaron $(\text{NH}_2)_4\text{C}_2\text{O}_2$ y NaOH mientras que para Li se analizó solo el Na_2CO_3 .

Otro agente estudiado es el ácido nítrico; por ejemplo Lee & Rhee, (2002) investigaron el efecto de las variables operativas del proceso en medio reductor, obteniendo, en las mejores condiciones, valores de disolución del 85% tanto para el Co como para el Li. Además, volvieron a sintetizar el LiCoO_2 a partir de los lixiviados mediante el método de sol gel, empleando como agente precursor ácido cítrico y así obtuvieron un óxido con buenas características para ser usado como material activo para cátodos, con una capacidad de carga y descarga de 165 y 154 m Ah/g, respectivamente. Grasso et al. (2016) estudiaron la lixiviación de los cátodos de la LIBs con ácido nítrico. Sus resultados indican que el ácido nítrico es un buen agente lixivante, obteniéndose disoluciones del cátodo cercanas al 50% al trabajar a 330 rpm, 0,8% p/v de relación sólido líquido, 75°C, durante 60 minutos y con HNO_3 al 15% v/v.

Suárez et al. (2017) analizaron los pa-

rámetros operativos que influyen en la disolución del LiCoO_2 en HF y la posterior síntesis de Co_3O_4 y LiF. Ellos obtuvieron una recuperación de Co como Co_3O_4 y Li como LiF, del 98% y del 80%, respectivamente, con una pureza mayor al 94%. Además, lograron la eliminación de todo el HF remanente por la adición de CaCO_3 . En otro trabajo Pinna et al. (2019) estudiaron los aspectos termodinámicos y los parámetros operativos de la reacción de disolución del LCO con HF y HF- H_2O_2 encontrando que la extracción de Li y Co aumenta considerablemente cuando la lixiviación del LCO se realiza en presencia de un agente reductor, además, disminuye diez veces la concentración de HF y acorta a la mitad el tiempo de reacción.

En la bibliografía también se encontraron trabajos en los cuales se empleaba HCl para la disolución del LiCoO_2 . Este ácido posee la particularidad de que, además de disolver la muestra, produce una reacción de óxido reducción que involucra al anión cloruro que genera Cl_2 , por lo cual no precisa de la adición de un agente reductor, como es el caso de la mayoría de los otros ácidos, para obtener buenos valores de disolución. Con el HCl se ob-

tuvieron disoluciones de Li y Co cercanas al 100% para ambos metales. Suárez et al. (2014) estudiaron la cinética de reacción para la disolución del LiCoO_2 con HCl mediante el *software* Modelado®, encontrando que dicha disolución ocurre mediante “nucleación y crecimiento de los núcleos”, que el incremento en la temperatura y en el tiempo favorecen la reacción y que ella está controlada químicamente. Drailin et al. (2018) reportaron un estudio comparativo de la disolución de LiCoO_2 con HCl, con y sin presencia de agente reductor (H_2O_2). Ellos concluyeron que el uso de reductor disminuye a la mitad el tiempo de reacción y en más de diez veces la cantidad de agente lixivante necesario para lograr la disolución, con muy buenos resultados (93% de disolución de la muestra). Pinna et al. (2017) analizaron la disolución del LiCoO_2 con H_3PO_4 y la posterior recuperación de compuesto de Li y Co. Ellos concluyeron que el ácido fosfórico funciona mejor como disolvente, junto con un agente reductor, como es H_2O_2 , consiguiendo una disolución de, aproximadamente, el 99% de la muestra. Además, lograron la recuperación del

Li como Li_3PO_4 (98,3%) y del Co como CoC_2O_4). En otro trabajo, Pinna et al. (2020) analizaron el comportamiento cinético de la disolución del LCO obtenido de LIBs y comercial, utilizando ácido fosfórico como agente lixivante. En ambos casos dedujeron que la reacción de disolución muestra un control de tipo químico y la cinética de la reacción es de segundo orden.

Con respecto a la recuperación del Li y Co desde los lixiviados provenientes del tratamiento con HCl, se ha estudiado la vía de la precipitación química para Co mediante NaOH, obteniendo valores de recuperación iguales o superiores al 85% y, para Li, con Na_2CO_3 , reportando recuperaciones del 80%. Suárez et al. (2013) realizaron un estudio integral de la disolución del óxido mixto empleando diversos agentes lixivantes, tales como HCl, H_2SO_4 y HF; y de la recuperación de compuestos de Li y Co a partir de los lixiviados utilizando NaOH, EDTA, NH_4OH , ácidos orgánicos y CO_2 . Los resultados mostraron que el mejor agente disolvente fue el HCl y el mejor reactivo precipitante, el NaOH.

Trabajos consultados, con respecto al tratamiento de LIBs con ácidos inorgánicos.

Referencia	Estudio	Agentes	Muestra	Procedimiento experimental	Observaciones
Zhu et al., (2012)	Lixiviación y precipitación de Li y Co.	H_2SO_4/H_2O_2 , $(NH_4)_2C_2O_4$ y Na_2CO_3	LiCoO ₂	No especifica tratamiento previo de la muestra. Condiciones de lixiviación: $[H_2O_2]$ (2 M), T (60°C), t (180 min), R S/L (33 g/L) y VA (300-400 rpm). Variables de disolución: $[H^+]$ (0,5-2M) y potencia ultrasonido. Variables de precipitación: Co= T (20-60°C) y pH (1-5). Li (20 g/L) = T (20-60°C) y pH (4-12).	Lixiviación: Co 96% y Li 87%. Recuperación: Co 95% y Li 71%. Reporta pureza del oxalato de cobalto del 95%.
Nayl et al., (2017)	Lixiviación, cinética de la reacción y recuperación de metales.	NH_4OH H_2SO_4/H_2O_2 , Na_2CO_3 $NaOH$	Ánodo y cátodo	Disolución de Al y Cu con NH_4OH , 4 M a 60°C, durante 60 min. Disolución de los demás metales, variables: t (15- 180min), R S/L (2-20 g/L) y T (20-100°C). Cinética, variables: t (15-120 min) y T (20-70°C). Precipitación Mn, Ni y Li con Na_2CO_3 y Co con $NaOH$.	Propone ecuación de disolución. Disolución: 99% Li y Co. Recuperación (%): Li 90, Mn 94, Ni 91 y Co 95. Propone control químico, Ea entre 30 y 41 kJ/mol para los cuatro metales.
Kang et al., (2010)	Lixiviación reductora y extracción de los metales mediante solventes.	$H_2SO_4-H_2O_2$, Cyanex 242	LiCoO ₂	Lixiviación, variables: tamaño de partícula (8- 16 mesh), R S/L (50-100 g/L), T (60-85°C), $[H^+]$ (1-2 M) y $[H_2O_2]$ (0-20% vol). Extracción con solventes variables: [Cyanex] (0,03-0,54) y pH (4,5 - 7).	Propone ecuación de extracción. Disolución: Co 98 y Li 97%. Extracción Co 95-98%.
Shin et al., (2005)	Lixiviación reductora y efecto de la incineración de la muestra.	$H_2SO_4-H_2O_2$	Cátodo triturado	Trituración. Separación mecánica del Al por tamizado. Disolución, variables: $[H_2O_2]$ (0-20%), t (0-60min), tamaño de partícula (106-850 μm). Efecto de la incineración a 900°C.	Disolución para Li y Co cercana al 100%. Incineración: no afecta la disolución de Li pero sí la de Co con un incremento de alrededor del 40%.

J. Wang et al., (2012)	Lixiviación reductora.	H_2SO_4 - $Na_2S_2O_3$	Cátodo Li 3,70% Co 35,30%	Descarga con NaCl. Reducción de tamaño. Disolución alcalina a 80°C durante 24 h para la separación del Al. Disolución ácida variables: [H ⁺] (1-4 M), R S/L (6-20 g/L), t (0,5-3 h), T (70-100°C) y [Na ₂ S ₂ O ₃] (0-0,3 M).	Disolución: Co y Li cercanos al 100%. El Na ₂ S ₂ O ₃ es un buen agente reductor.
Jha et al., (2013)	Lixiviación y cinética.	H_2SO_4 - H_2O_2	LiCoO ₂ 74 μm Co 23,67% Li 2,87% Ni 0,26%	Desmantelado. Triturado. Tamizado. Disolución variables: t (0-80 min), [H ⁺] (1- 3M), R S/L (20-200g/L), T (50-80°C) y [H ₂ O ₂] (0-10% v/v).	Disolución: 99% Li y 70% Co. Propone control químico para Li y físico para Co, Ea 32,4 (Li) y 59,8 kJ/mol (Co).
Mantuano et al., (2006)	Lixiviación y extracción con solventes.	H_2SO_4 - H_2O_2 , Cyanex 242	Mezcla de baterías Ni-Cd, NiMH y ion litio	Desmantelado manual y separación de partes secadas durante 24 h a 60°C. Molienda 30 min (10-500 μm). Disolución variables: [H ⁺] (2-8% v/v), R S/L (1-10,1-50 g/mL), T (50-80°C) y [H ₂ O ₂] (0,2-4% v/v). Extracción con solventes a 50°C durante 20 min.	Extracciones superiores al 90% para todos los metales presentes.
Dorella & Mansur, (2007)	Lixiviación, extracción con solventes y precipitación.	H_2SO_4 - H_2O_2 , Cyanex 242, NH ₄ OH	Ánodo y cátodo	Desmantelado manual. Separación de partes. Secado durante 24 h a 60°C. Molienda 30 min. Disolución, variables: [H ⁺] (2-8%v/v), R S/L (1-10,1-50 g/mL), T (50-80°C) y [H ₂ O ₂] (0,2-4%v/v). Extracción con solvente a 50°C, 420 rpm durante 20 min.	Disolución: 55 Al, 80 Co y 95% Li. Extracción: 85% del Co extraído. Precipitación del Al con NH ₄ OH.

Swain et al., (2007)	Lixiviación, extracción con solventes y precipitación del Co y Li.	H_2SO_4 - H_2O_2 , Cyanex 242, Na_2CO_3	$LiCoO_2$ 83 μm Li 7,09% Co 60%	No se especifica tratamiento previo de la muestra. Disolución, variables: $[H^+]$ (0-4M), R S/L (10- 125 g/L), T (15-90°C) y $[H_2O_2]$ (0-25 volúmenes). Extracción con solvente pH (4-5) y [Cyanex] (0,5-2 M).	Disolución: Co y Li 99%. Extracción: 85,42% del Co. Precipitación: Li_2CO_3 no reporta pureza y $CoSO_4$ 99,9% de pureza.
Meshram et al., (2015a)	Lixiviación y cinética.	H_2SO_4 - $NaHSO_3$	$LiCoO_2$ Li_2CoMn_8	Desmantelado manual. Separación de partes. Secado durante 24 h a 60°C. Disolución, variables: $[H^+]$ (1 M), R S/L (20 g/L), T (368 K) y $[NaHSO_3]$ (0,075 M).	Disolución: Mn: 87, Li: 96, Co: 91 y Ni: 96%. Ea: Li:20,4, Co: 26,8 y Ni: 21,7 kJ/mol. Plantea control difusional.
Meshram et al., (2015b)	Lixiviación y cinética.	H_2SO_4	$LiCoO_2$ $Li_2CoMn_3 O_8$	Desmantelado manual. Separación de partes. Secado durante 24 h a 60°C. Disolución variables: $[H^+]$ (1M), R S/L (50 g/L), t (240 min) y T (368 K).	Disolución: Mn: 50%, Li: 93%, Co: 66% y Ni: 96%. Ea: Li:16, Co:7 y Mn: 18 kJ/mol. Plantea control difusional.
Nan et al., (2006)	Lixiviación y extracción con solventes.	$NaOH$, H_2SO_4 - H_2O_2 Cyanex 272 Acorga M5660	Batería ion litio y NiMH	Desmantelado manual y separación de las partes para calcinar los electrodos a 580-630°C durante 5 h. Disolución solo estudio tiempo de reacción. Extracción con solvente pH 0,4-1,6.	Disoluciones superiores al 94%.
Chen et al., (2011)	Lixiviación alcalina y ácida, extracción con solventes y precipitación. Estudia TG y DSC.	$NaOH$ H_2SO_4 - H_2O_2 , Cyanex 272, P507, $(NH_4)_2C_2O_2$	Ánodo y cátodo Li 3,34% Co 26,77% Al 5,95%	Desmantelado manual y separación de partes. Trituración del ánodo, cátodo y film cortados 1-5 mm. Calcinción 2-3 h a 150-200°C y molienda 10-500 μm . Disolución alcalina del Al durante 4 h a 25°C. Calcinción a 700- 800°C. Disolución ácida variables: $[H^+]$ (0,5-12 M), R S/L (1-10,1-50 g/mL), T (50-80°C) y $[H_2O_2]$ (0,2-4% v/v).	Disolución: Co 95%, Li 96%. Recuperación: Co 98%. Pureza 99%.

Lee & Rhee, (2002)	Lixiviación y síntesis de LiCoO_2 .	HNO_3 - H_2O_2 , ácido cítrico	LiCoO_2	Desmantelado y separación de las partes. Calcinación del óxido a 500-900°C, durante 0,5-2 h. Disolución, variables: $[\text{H}^+]$ (0,1-1M), R S/L (5- 40 g/mL), T (25-90°C), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (0-3,5% v/v), t (0-120 min). Síntesis emplea lixiviados y ácido cítrico como precursor.	Disolución: Co 40-85% y Li 75-85%.
Takacova et al., (2016)	Termodinámica y cinética de la disolución.	HCl y H_2SO_4	LiCoO_2 Co_3O_4 $\text{Li}_{0,45}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$.	Separación mecánica de partes. Cortado y lavado ultrasónico de ánodo y cátodo. Separación polvo. Condiciones: T 80°C, t 90 min y $[\text{H}^+]$ 2 M.	Ea: Etapa I y II HCl: Co:40 y 20, Li:17 y 9 kJ/mol Etapa I y II H_2SO_4 : Co:43 y 3, Li:16 y 6 kJ/mol.
Jinhui Li et al., (2009)	Lixiviación y precipitación del Co.	HCl, NaOH	Ánodo y cátodo	Separación mecánica de partes. Cortado y lavado ultrasónico de ánodo y cátodo. Separación polvo. Disolución, variables: $[\text{H}^+]$ (1-5 M), T (40- 100°C) y t (30- 180 min). Precipitación con NaOH.	Disolución: Co 99% y Li 97%. Recuperación 89% de Co.
Contestabile et al., (2001)	Lixiviación y precipitación del Co.	HCl, NaOH	LiCoO_2	Separación mecánica de partes. Cortado y lavado ultrasónico de cátodo con NMP a 100°C durante 1 h. Separación polvo. Disolución: $[\text{H}^+]$ 4M, T 80°C, durante 60 min. Precipitación de Co con NaOH 4 M.	No reporta valores de disolución ni de recuperación.
R.-C. Wang et al., (2009)	Lixiviación y precipitación del Li y Co.	HCl, NaOH, Na_2CO_3	LiCoO_2	No especifica tratamiento previo. Disolución, variables: $[\text{H}^+]$ (2-6 M), R S/L (0,02-0,1g/mL), T (60-80°C) y t 30-240 min).	Disolución (%): 99,9 Co y 99,5 Li. Recuperación (%): 95 Co y 80 Li.

Zhang et al., (1998)	Lixiviación.	HCl, H ₂ SO ₃ , NH ₂ OHCl	Cátodos baterías cilíndricas Sony	No específica tratamiento previo. Disolución, variables: [H ⁺] (1-6 M), T (25-80°C) y t (2,5-30 min).	Disolución (%): 99 Co y Li.
Pinna et al., (2020)	Modelado cinético de la disolución de LiCoO ₂ .	H ₃ PO ₄ -H ₂ O ₂	LiCoO ₂ de LIBs y comercial	No específica tratamiento previo. Disolución, variables: [H ⁺] (2% v/v), T (298- 348 K) y t (0,5-120 min)	Plantea un control de reacción de tipo químico y una cinética de segundo orden.
Suárez et al., (2014)	Estudio cinético de la lixiviación del LiCoO ₂ .	HCl	LiCoO ₂ de LIBs	No específica tratamiento previo. Disolución, variables: [H ⁺] (5% v/v), T (25-75°C) y t (0-120 min)	Plantea un control de reacción de tipo químico.
Drailin et al., (2018)	Lixiviación del LiCoO ₂ .	HCl y HCl- H ₂ O ₂	LiCoO ₂ de LIBs	No específica tratamiento previo. Disolución, variables: [H ⁺] (15% v/v); [H ⁺]-[H ₂ O ₂] (2 y 5% v/v), respectivamente; T (25-75°C) y t (30-120 min.).	El uso del agente reductor disminuye a la mitad el tiempo de reacción y en 10 veces la [HCl], para obtener disoluciones similares.
Grasso et al., (2016)	Estudio cinético de la lixiviación del LiCoO ₂ .	HNO ₃	LiCoO ₂ de LIBs	No específica tratamiento previo. Disolución, variables: [H ⁺] (5% v/v), T (30-70°C) y t (1-90 min)	Plantea un control de reacción de tipo mixto para Li (Ea=6,5 kcal/mol) y difusional a químico para Co (Ea=0,23 y 23,56 kcal/mol).



Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos generalmente requieren de un agente reductor para lograr obtener buenos valores de disolución.

Li Li et al. (2012) postulan que esto se debe a que agentes reductores como el peróxido de hidrógeno o el ácido ascórbico actúan reduciendo el Co (III) a Co (II), lo cual facilita su salida de la estructura del LiCoO_2 agilizando la salida del litio al modificarse la estructura.

El ácido orgánico más estudiado como agente lixivante, según la bibliografía consultada, es el ácido cítrico en medio reductor; con él se obtienen porcentajes de disolución de alrededor del 100% para Li y Co.

Por otro lado, Zeng et al. (2015) estudiaron la cinética de la reacción de disolución de LiCoO_2 , provenientes de LIBs y de una muestra comercial estándar de dicho compuesto puro, con ácido oxálico y reportan la disolución total de las mismas y la generación de CoC_2O_4 como producto, en ausencia de un agente reductor. Además, a partir de los datos experimentales, concluyeron que el control de la reacción es químico, independientemente de la muestra empleada. Además, destacaron que el LiCoO_2 estándar reaccionó con mayor facilidad de acuerdo a los valores de las constantes de velocidad de reacción reportados, ($0,067 \text{ s}^{-1}$) para la muestra estándar y ($0,034 \text{ s}^{-1}$) para la muestra proveniente de las LIBs.

Otra investigación referida a la cinética de la reacción entre LiCoO_2 y un ácido orgánico fue realizada por Li Li et al. (2018). Ellos emplearon ácido succínico en medio reductor para disolver la muestra y obtuvieron valores de disolución

cercanos al 100% para Li y del 90% para Co. A partir del análisis cinético propusieron que entre 0 y 10 min el control de la reacción era de tipo químico, mientras que al incrementar el tiempo entre 20 y 40 min, el control era de tipo difusional. Pinna et al. (2014) estudiaron la extracción de Li y Co desde el óxido mixto con la mezcla ácido tartárico-peróxido de hidrógeno. Ellos reportaron valores cercanos al 60% de disolución de la muestra. Barufaldi et al. (2018) emplearon glucosa como agente reductor, usando también $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ como lixivante, obteniendo una disolución del 72% de la muestra. Golmohammadzadeh et al. (2017) plantearon que la lixiviación del litio desde LiCoO_2 empleando un ácido orgánico como el cítrico depende de la cantidad de H^+ disponibles en la solución, a diferencia del cobalto que, además, depende del tipo de anión producido por la disociación del ácido seleccionado, lo cual ocurre debido a la formación de quelatos entre los iones cobalto y los aniones del ácido seleccionado cuando se disocia. Además, explican que la lixiviación de la estructura del óxido mixto del tipo LiCoO_2 (LCO) es más difícil que las del tipo LiMnO_2 (LMO) y $\text{LiNi}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM). En la primera estructura, la lixiviación de Co es lenta, lo que está relacionado con la conversión de Co^{3+} en Co^{2+} . Para las segundas estructuras, en la LMO la lixiviación del Li también es lenta debido a su interacción con los metales de transición, mientras que la disolución del Mn se acelera debido al efecto Jahn-Teller; en la estructura NCM, el Ni está presente en estado divalente, por lo que se lixivía fácilmente sin la reacción de reducción.

Trabajos consultados, con respecto al tratamiento de LIBs con ácidos orgánicos.

Referencia	Estudio	Agentes	Muestra	Procedimiento experimental	Observaciones
L. Li et al., (2012)	Lixiviación y TGA/DSC.	Ácido ascórbico/ H_2O_2	$LiCoO_2$	Lavado ultrasónico con NMP. Calcinción a 450°C, 1 h y 30 min de molienda. Variables: T (30- 90°C), t (5-50 min), R S/L (15-50 g/L), VA (300 rpm) y $[H^+]$ (0,3-15 M).	No reporta composición inicial de la muestra. Disolución: Li 98,5 y Co 94,8%.
Li Li et al., (2010)	Lixiviación.	Ácido Dmálico/ H_2O_2	$LiCoO_2$ / Co_2O_3 < 106 μm Li, 4,4% Co, 53,8%	Lavado ultrasónico con NMP. Calcinción a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Variables: T (20- 90°C), t (10-50 min), R S/L (16-33 g/L), VA (300 rpm), $[H^+]$ (0,3-3 M) y $[H_2O_2]$ (0-2,5% v/v).	Propone ecuación de disolución. Disolución: ~100% para Li y ~90% para Co.
Li Li et al., (2018)	Lixiviación.	Ácido cítrico/ H_2O_2	$LiCoO_2/Co_2O_3$ Li, 4,4% Co, 53,8% Mn, 0,97% Ni, 0,8%	Lavado ultrasónico con NMP. Secado 60°C durante 24 h. Calcinción a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Variables: T (30- 90°C), t (10-60 min), R S/L (10-40 g/L), VA (300 rpm), $[H^+]$ (0,3-1,5 M) y $[H_2O_2]$ (0-1,5% v/v).	Propone ecuación de disolución. Disolución: ~100% para Li y ~90% para Co.
Li Li et al., (2013)	Lixiviación y análisis medioambiental.	Ácido cítrico, málico y aspártico con H_2O_2	$LiCoO_2/Co_2O_3$ / Al	Cortado de cátodo y lavado ultrasónico con NMP a 100°C y 1 h. Calcinción a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Variables: T (25- 90°C), t (15-150 min), R S/L (5-30 g/L), VA (300 rpm), $[H^+]$ (0,5-2 M) y $[H_2O_2]$ (0-6% v/v).	El ácido menos eficiente es el aspártico. No reporta composición inicial de la muestra, da porcentajes de componentes de la batería. Disolución: ~100% de Li y ~90% de Co para los ácidos cítrico y málico.

Li Li et al., (2014)	Disolución asistida por ultrasonido.	Ácido cítrico y sulfúrico con H_2O_2 y HCl	$LiCoO_2/Co_2O_3$	<p>Cortado de cátodo y lavado ultrasónico con NMP a 100°C durante 1 h. Filtrado y lavado durante 24 h a 120°C.</p> <p>Calcinación a 700°C, 3 h y 2 h de molienda.</p> <p>Variables: T (20- 60°C), t (2-6 h), R S/L (25 g/L), VA (300 rpm), $[H^+]$ (0,5-2 M), $[H_2O_2]$ (0-6%v/v) y Potencia (60 -120 W).</p>	<p>Disolución de Co: 46% (H_2SO_4/H_2O_2), 76% (HCl) y 96% (ácido cítrico/H_2O_2),</p> <p>Disolución de Li: 97% (H_2SO_4/H_2O_2), 98% (HCl y ácido cítrico/H_2O_2).</p>
Li Li et al., (2015)	Estudio de la disolución y la cinética.	Ácido succínico/ H_2O_2	$LiCoO_2/Co_2O_3$ Li 6,76% Co 57,94% Mn 0,91% Ni 0,76%	<p>Cortado de cátodo y lavado ultrasónico con NMP a 100°C durante 1 h.</p> <p>Calcinación a 700°C, 5 h y 2 h de molienda.</p> <p>Variables: T (25- 90°C), t (15-150 min), R S/L (5-30g/L), VA (300 rpm), $[H^+]$ (0,25-2 M), y $[H_2O_2]$ (0-6% v/v).</p>	<p>Propone reacción de disolución y ecuación de velocidad.</p> <p>Disolución: ~100% de Li y ~90% de Co.</p>
Li Li et al., (2018)	Estudio de la disolución y su cinética. Resíntesis del óxido mixto y estudio electroquímico.	Ácido cítrico/ H_2O_2	$LiCoO_2$	<p>Cortado de cátodo y lixiviación alcalina para separar aluminio.</p> <p>Filtrado.</p> <p>Calcinación del material activo a 700°C, 5 y 2 h de molienda.</p> <p>Variables: T (30- 90°C), t (15-75 min), R S/L (10-50 g/L), $[H^+]$ (0,25-2 M), y $[H_2O_2]$ (0-3% v/v).</p>	<p>Plantea un control de reacción de tipo químico.</p> <p>Disolución: ~100% de Li, Mn, Co y Ni.</p> <p>Ea: Mn:45, Li:66, Co: 86, Ni:49 kJ/mol.</p>
Sun & Qiu, (2012)	Pirólisis al vacío. Lixiviación y precipitación del Co.	Ácido oxálico/ H_2O_2	$LiCoO_2-CoO$	<p>Pirólisis al vacío durante 30 min a 600°C y 1 kPa.</p> <p>Variables: T (40- 90°C), t (30-180 min), R S/L (10-90 g/L), VA (300 rpm), $[H^+]$ (0,5-2 M) y $[H_2O_2]$ (0-20% v/v).</p>	<p>La eficiencia de la lixiviación es del 98%, la adición de H_2O_2 no mejora la eficiencia.</p> <p>Disuelven el resto de $LiCoO_2$ de la lixiviación con agua regia.</p>
Zeng et al., (2015)	Lixiviación y precipitación de Li y Co. Estudio cinético y optimización del sistema.	Ácido oxálico	$LiCoO_2$ <1,43mm Li, 3,52 Co, 24,53 Cu 2,45 Al, 0,83 Fe, 0,25	<p>Variables: T (75- 95°C), t (60-180 min), R S/L (15-45 g/L), VA (300-400 rpm) y $[H^+]$ (0,5-2M).</p>	<p>Propone ecuación de disolución y precipitación.</p> <p>Disolución: 98% de Li y 97% de Co.</p>
Nayaka et al., (2015)	Lixiviación y precipitación de Li y Co.	Ácido cítrico/ ácido ascórbico	$LiCoO_2$	<p>Calcinación a 700°C, 5 h y 2 h de molienda.</p> <p>Lixiviación durante 6 h a 80°C, precipitación oxalato de cobalto y fluoruro de litio.</p>	<p>No reporta composición inicial de la muestra.</p> <p>El ácido cítrico actúa como agente quelante y el ácido ascórbico actúa como agente reductor.</p>

Nayaka et al., (2016a)	Lixiviación y precipitación del Co.	Glicina y ácido ascórbico	LiCoO ₂	Cortado de cátodo y lavado ultrasónico con NMP a 100°C, 1 h. Calcinación a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Lixiviación durante 6 h a 80°C glicina 0,5 M y ácido ascórbico 0,02 M, precipitación oxalato de cobalto.	No reporta composición inicial de la muestra. La glicina actúa como agente quelante y el ácido ascórbico actúa como agente reductor.
Nayaka et al., (2016b)	Lixiviación y precipitación de Li y Co.	Ácido iminodiacético y málico/ Ácido ascórbico	LiCoO ₂	Lixiviación durante 6 h a 80°C, [H ⁺] 1 M y [ácido ascórbico] 0,02 M. Precipitación oxalato de cobalto y fluoruro de litio.	No reporta composición inicial de la muestra. Disolución: 100% de Li y 97% de Co, con ácido maleico y, 99% de Li y 91% de Co, con ácido iminodiacético.
Golmohammadzadeh et al., (2017)	Lixiviación estudio cinético y optimización del sistema.	Ácido málico, cítrico, oxálico y acético/ H ₂ O ₂	LiCoO ₂ / Co ₃ O ₄	Calcinación a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Variables: T (60°C), R S/L 30 g/L, t (120 min), [H ₂ O ₂] 1,2% v/v y [H ⁺] (2 M).	No reporta valores de Ea pero postula que el control de la reacción es de tipo difusional. Disolución: 92% de Li y 81% de Co.
Zhang et al., (2015)	Estudio de la disolución y la cinética.	Ácido tricloroacético/ H ₂ O ₂	LiCo _{1/3} Mn _{1/3} Ni _{1/3} O ₂	Calcinación a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Variables: T (60°C), t (30 min), [H ₂ O ₂] 4% v/v y [H ⁺] (3 M).	Ea: Mn:43, Li:28, Co:44, Ni:44 kJ/mol Plantea un control de reacción de tipo químico. Disolución: 89% de Mn, 99% de Li, 91% de Co y 93% de Ni.
Zhang et al., (2014)	Estudio de la disolución y la resíntesis del óxido.	Ácido tricloroacético/ H ₂ O ₂	LiCo _{1/3} Mn _{1/3} Ni _{1/3} O ₂	Calcinación a 700°C, 5 h y 2 h de molienda. Variables: T (60°C), t (30 min), [H ₂ O ₂] 4%v/v y [H ⁺] (3 M).	Disolución: 89% de Mn, 99% de Li, 91% de Co y 93% de Ni.
Pinna et al., (2014)	Extracción de Li y Co.	C ₄ H ₆ O ₆ - H ₂ O ₂	LiCoO ₂ de LIBs	Calcinación a 400°C, 3 h. Variables: T (15-90°C); t (0-300 min); [H ₂ O ₂] (0-10% v/v); [H ⁺] (1-15% v/v); R-S/L: (0,2-2% p/v)	Condiciones óptimas de extracción, 60%, a: 75°C, 330 rpm, 20 min, R-S/L 0,8% p/v [C ₄ H ₆ O ₆] 5% v/v y [H ₂ O ₂] 2% v/v.
Barufaldi et al., (2018)	Metodología de superficie de respuesta aplicada a la extracción de Li y Co desde LiBs.	C ₄ H ₆ O ₆ - C ₆ H ₁₂ O ₆	LiCoO ₂ de LIBs	Calcinación a 400°C, 3 h. Variables: T (25-80°C), t (30-120 min), [H ₂ O ₂] 4% v/v y [H ⁺] (0,3-0,6M); C ₄ H ₆ O ₆ (0-0,06 M).	Condiciones óptimas de disolución, 72%, Método multivariable: T, 80°C; relación R- S/L= 8 g/L; t, 100 min; 300 rpm; C ₄ H ₆ O ₆ =0,5 M y C ₆ H ₁₂ O ₆ =0,03 M.

2. Pirometalurgia

La pirometalurgia es la metodología más antigua utilizada por el hombre para la recuperación de metales desde minerales y para la purificación de dichos metales. Generalmente, estos procesos utilizan altas temperaturas consumiendo gran cantidad de energía.

Actualmente, el uso de la pirometalurgia está destinado a los procesos de extracción de metales a partir de minerales. Esto podría deberse a: altas velocidades de reacción; temperaturas moderadas de trabajo; variedad y disponibilidad de agentes químicos; propiedades físicas y químicas favorables para la efectividad de estos procesos; alta solubilidad de muchos compuestos generados; variedad de estados de oxidación y facilidad para separarlos.

Un proceso pirometalúrgico típico utilizado para reciclar metales valiosos de LIBs se fundamenta en la función reductora de la alta temperatura. En este proceso, las LIBs se colocan directamente en un horno de fundición, sin realizarles ningún tratamiento previo. Los plásticos, solventes orgánicos y grafito presentes en las baterías proporcionan calor durante la combustión, mientras que los componentes metálicos se reducen y forman una aleación. Luego, las aleaciones obtenidas se trituran y se disuelven generalmente con ácido sulfúrico (H_2SO_4). La etapa de recuperación se realiza mediante la extracción con disolvente para obtener los óxidos de cobalto y el hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$). Aunque, como se mencionó, este proceso no requiere

tratamiento previo, resulta en la pérdida casi total de Li. Una alternativa a él, para minimizar la pérdida de Li, es el reportado por Georgi-Maschler et al. (2012); en este método de fundición/reducción el contenido metálico es convertido en una aleación, incluidos Fe, Co, Ni y Mn, en la cual el litio forma parte de la escoria o del polvo y luego, se lixivía con H_2SO_4 . Otro proceso propuesto extrae el Li de las LIBs mediante evaporación selectiva al vacío usando un gas portador inerte. Este método se realiza a altas temperaturas ($>1.400^\circ C$), lo cual demanda un alto consumo de energía. Jia Li et al. (2016) calcinaron $LiCoO_2$ y grafito a $1.000^\circ C$ durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose carbonato de litio, carbono y Co; estos productos se disolvieron en agua y se separaron magnéticamente.



Foto: iStock.

Horno de fundición de metales utilizado en procesos pirometalúrgicos.

Si bien la concentración de litio en el lixiviado fue de 337,4 mg/L; es necesario concentrarla por evaporación para su solidificación (Li_2CO_3). Una alternativa al método anterior fue propuesta por Hu et al. (2017), en el cual trabajaron a 650°C, 3 h en atmósfera de argón y 19% en carbono. Los productos obtenidos fueron Li_2CO_3 , Ni, Co y óxido de manganeso (II) (MnO). Posteriormente, estos productos se disolvieron en agua y se carbonataron con CO_2 para pasar el Li_2CO_3 insoluble a LiHCO_3 . Luego, recuperaron el Li_2CO_3 sólido por un proceso de cristalización/ evaporación.

Aunque reciclar los metales valiosos de LIBs a través de pirometalurgia es simple, estos procesos no son ecológicos debido a su alto consumo de energía y contaminación secundaria. Además, la pérdida de Li durante el proceso de reciclaje dificulta su aplicación a escala industrial.

En la bibliografía se encuentran publicadas varias patentes sobre los procesos utilizados para la recuperación de metales valiosos contenidos en las LIBs, algunas han sido diseñadas específicamente con este fin y otras fueron adaptadas para ello. Entre las más importantes podemos mencionar:

El proceso TOXCO, diseñado para cualquier residuo peligroso que contenga litio; en este proceso el residuo se enfría en nitrógeno líquido a -185°C aproximadamente, luego se tritura mecánicamente y se mezcla con agua para producir hidróxido de litio. Varias industrias tales como TOXCO Inc., Estados Unidos; BDC Inc., Canadá; Sony Corp., Japón; SNAM, Francia; Umicore, Bélgica, y tecnología AEA, Reino Unido, reciclan LIBs u otras

baterías, aunque la recuperación de litio es muy baja. Como se informa en la literatura, debido a la alta reactividad del litio en el aire o la humedad, las LIBs son procesadas industrialmente por TOXCO Inc. y BDC Inc., utilizando plantas de reciclaje de procesos a baja temperatura solo en Canadá y Estados Unidos. El proceso TOXCO puede reciclar la mayoría de los tipos y tamaños de las baterías desechadas, incluyendo las baterías alcalinas, de iones de litio, mercurio, NiCd, plomo.

En el caso particular del procesamiento de las LIBs mediante este proceso, el material se somete a trituración criogénica. Luego de triturar los materiales, se separan algunas partes de los mismos por tamizado. El material en polvo se mezcla con agua, donde el litio se disuelve como hidróxido de litio y produce hidrógeno, que se quema por encima del líquido de reacción. Mediante este proceso, el producto principal es el hidróxido de litio, seguido de cobalto, níquel u otros metales.

Las LIBs que se reprocesan en Francia (SNAM) o en el Reino Unido (baterías con tecnología AEA) tienen principalmente el objetivo de recuperar electrolitos y metales valiosos del ánodo. En la tecnología de reciclaje de baterías AEA, el electrolito se puede extraer sumergiéndolo en un solvente adecuado durante algunas horas. Después de la separación de los sólidos residuales, por evaporación a presión reducida, el disolvente puede recuperarse mediante condensación y el electrolito puro sobrante puede recogerse sin purificación adicional. Se usan varios líquidos como solventes de extracción, los cuales deben cum-

plir los siguientes requisitos principales: (i) el punto de ebullición del disolvente, a presión reducida, debe estar por debajo de la temperatura de descomposición de la sal de litio (80°C), y (ii) el disolvente debe estar en un estado anhidro. En este proceso, los electrodos son sumergidos en el disolvente con agitación y calor, a aproximadamente 50°C, de manera de separar los electrolitos de los componentes residuales de cobre, aluminio, acero y plástico. Luego, la mezcla se filtra para separar las partículas del electrodo de la solución que contiene el aglutinante. Las partículas residuales del electrodo son óxido de litio y cobalto y diferentes tipos de carbono. Una forma de evitar el agregado de otros productos químicos al sistema es reducir la mezcla electroquímicamente. Es decir, a medida que el cobalto (III) se reduce a cobalto (II), el litio se libera de la estructura sólida. Aunque la recuperación industrial de litio desde las baterías es limitada, varios autores han informado que la misma es posible. Kim et al. (2004) reportaron un estudio sobre la recuperación de litio usando un tratamiento hidrotérmico del LCO contenido en el cátodo de las LIBs. Este método consiste en la separación simultánea, en un simple paso, del LCO del colector de corriente (lámina de Al), carbono conductor, el aglutinante y el separador utilizando una solución concentrada de LiOH a 200°C sin ningún procedimiento de raspado. Träger et al. (2015) informaron un proceso de reciclaje para LIBs automotrices, dicho proceso consta de dos tecnologías de tratamiento metalúrgico: la evaporación directa al vacío de Li seguida de la recu-

peración de Li metálico por destilación, y una evaporación selectiva de gas de arrastre de Li seguida de la recuperación de óxido de litio.

Otra metodología empleada para reciclar las LIBs es por combinación de algunos de estos procesos: hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, hidrotermales y/o electroquímicos. Myoung et al. (2002) extrajeron el cobalto de los residuos del LiCoO₂ de los cátodos por medio de la combinación de un proceso hidrotermal que utiliza ácido nítrico con una transformación potencioestática de los iones de cobalto, para formar hidróxido de cobalto (II) que por deshidratación se transforma en óxido de cobalto (II). Paulino et al. (2008) proponen dos rutas en su investigación, en una realizan la fusión de los electrodos con KHSO₄ obteniendo una solución coloreada, luego la lixivian con NaOH y la filtran separando en el precipitado formado, Co(OH)₂. Al filtrado incoloro remanente, se le adiciona una solución saturada de KF precipitando LiF. En esta ruta se reportó una recuperación del 99% de Co y del 50% del Li, como hidróxido de cobalto y fluoruro de litio, respectivamente. En la otra vía, se calcinan los electrodos, después se lixivian dicho residuo con H₂SO₄ y H₂O₂. Finalmente, se agrega KF extrayendo el 94% del cobalto y el 90% del litio, bajo la forma de sulfato y fluoruro, respectivamente. Myoung et al. (2002) informaron un proceso electroquímico en el que los iones cobalto, extraídos del residuo de LCO mediante el uso de una solución de lixiviación de ácido nítrico, se transforman potencioestáticamente en hidróxido

de cobalto en un electrodo de titanio y el óxido de cobalto se obtiene a través de un procedimiento de deshidratación. En la voltamperometría de barrido lineal, se observa un pico de corriente catódica distinta, esto indica que los iones de hidróxido se forman cerca del electrodo a través de electroreducción del oxígeno disuelto y los iones de nitrato dan lugar a un aumento en el pH de la superficie local del titanio. Bajo condiciones de pH apropiadas, el hidróxido de cobalto en forma de isla se precipita sobre el sustrato de titanio y el tratamiento térmico del hidróxido de cobalto da como resultado la formación de óxido de cobalto. Shen, (2002) investigó el proceso de recuperación de cobalto de las LIBs mediante lixiviación con ácido sulfúrico consiguiendo la disolución casi total del cobalto. Luego, purificó el filtrado por electrodeposición a una densidad de corriente 235 A/m², logrando una recuperación neta de cobalto de más del 93%. Este proceso electroquímico fue estudiado con la idea de su aplicación futura a escala industrial; con el que se logra una recuperación de cobalto superior al 93%. La ventaja de este proceso sobre los demás es que mediante la electrólisis se pueden obtener compuestos de cobalto de alta pureza. Sin embargo, este proceso posee la desventaja de un alto consumo de electricidad. En comparación con otros procesos hidrometalúrgicos para reciclar metales de las LIBs, el proceso de electrólisis puede lograr un compuesto de cobalto de muy alta pureza, a partir de estas LIBs, ya que no introduce otras sustancias y, por lo tanto, evita la introducción de im-

purezas. Sin embargo, este proceso tiene la desventaja de consumir demasiada electricidad.

La National Technical Systems reporta un método de reciclado de LIBs, en el que primero se descargan las baterías y luego se las congela a -180°C . Posteriormente, se cortan y separan las partes para incinerarlas a 650°C . Después, se tratan estos residuos con NaOH y/o Na_2CO_3 , los precipitados formados se filtran y lavan obteniendo como producto final el Li_2CO_3 y/o LiOH , de acuerdo al agente químico utilizado.

El proceso patentado por RECUPYL, que en la actualidad es empleado en plantas de reciclado en Estados Unidos, Singapur y España, cuenta con una etapa de lixiviado del material conteniendo litio, para su posterior precipitación mediante el agregado de H_3PO_4 para producir fosfato de litio. Luego, la mezcla de óxidos que queda sin disolver, se vuelve a lixiviar con H_2SO_4 , obteniéndose Li_2SO_4 , el cual es recuperado por filtración. Finalmente, el cobalto se extrae del filtrado por electrólisis de la solución obtenida en la etapa anterior. En esta patente se hace mención al proceso presentado por Sony-Sumitomo, en el cual las celdas de las LIBs se incineran a 1.000°C en un horno. Luego, se cortan las baterías, se separan las partes y después se recupera el cobalto por medio de procesos hidrometalúrgicos.

Por todo lo expuesto anteriormente, se pone de manifiesto la importancia del tratamiento de las LIBs. Actualmente, hay una tendencia global a implementar una legislación que regule la emisión, tratamiento y reutilización de residuos

electrónicos. A pesar de esto muy pocos países, salvo los integrantes de la UE, poseen una legislación vigente (2006/66/EC). Hasta la fecha, Latinoamérica no cuenta con una legislación sobre estos temas, aunque, nuestro país posee un proyecto de ley esperando ser tratado por el Poder Legislativo.

3. Biohidrometalurgia

Desde tiempos remotos, los microorganismos han desempeñado un papel relevante en diferentes procesos de interés para la humanidad, desde su intermediación en la producción de alimentos y bebidas hasta su participación en las enfermedades infecciosas, pero recién hace aproximadamente 150 años la ciencia ha permitido comprender, al menos parcialmente, la naturaleza de la acción microbiana. Obviamente, tampoco la minería es completamente ajena a la intervención de microorganismos; sin embargo, solo en el último medio siglo y, a partir del aislamiento de una bacteria en una explotación minera (específicamente en las minas de Río Tinto, Huelva, España), se ha comprendido la importancia de su participación originándose, de este modo, una nueva especialidad, la biominería, la cual describe, esencialmente, la tecnología de explotación de minerales utilizando la acción de microorganismos. Dentro de la biominería, se designa como biolixiviación al proceso de catálisis, directo o indirecto, que producen ciertos microorganismos sobre el proceso de solubilización de algunos componentes de una matriz insoluble, tal cual es el caso de un mineral, de un desecho electrónico o de cualquier material susceptible a tal acción. El término es suficientemente amplio para incluir un vasto espectro de sustratos que pudieran recuperarse, pero, sin duda, la reacción más estudiada hasta el presente es la recuperación de metales a partir de minerales sulfurados de baja ley, el cual consiste básicamente en la transformación de sulfuros insolubles en sulfatos solubles. Si bien se han

utilizado múltiples cultivos bacterianos para los experimentos de biolixiviación, el género más estudiado y que ha demostrado ser el más eficiente en esta metodología es *Acidithiobacillus*. El mismo, ha sido citado para recuperar Zn, Cu y U desde desechos mineros, degradar el cianuro remanente en la minería del oro y extraer Cu, Ag, U, As, V, entre otras aplicaciones. Este método de recuperación es utilizado sobre fuentes minerales, generalmente de baja ley, que no serían aprovechables por otras metodologías. Otros microorganismos que también han sido estudiados para su utilización en biolixiviación son diversos géneros de hongos, a fin de determinar su eficacia en estos procesos. Uno de los más reportados en bibliografía es *Aspergillus niger*, para la extracción de Cu, Cd y Ni, así como metales preciosos. También se han encontrado trabajos que usan *Penicillium*, *Rhizopus* y *Mucor* para dilucidar los mecanismos por los cuales dichos microorganismos extraen metales desde diversas fuentes.

Los procesos biohidrometalúrgicos están ganando terreno gradualmente en el reciclado de baterías ion litio debido a su mayor eficiencia, menores costos y pocos requisitos industriales. En estos tratamientos se utilizan bacterias quimiolitotróficas acidófilas del género *Thiobacillus* así como de los géneros *Acidithiobacillus*, *Alicyclobacillus* y *Sulfobacillus*, mientras que algunos trabajos utilizan bacterias nativas. El comportamiento bacteriano en la biolixiviación de LIBs se estudia en cultivos aislados puros o combinando varias especies encon-

trando que, generalmente, la disolución se realiza por un proceso biolixivante indirecto, el Co se disuelve más rápido que el Li y que hay diversos metales, como Fe y Cu, que pueden usarse como catalizadores a fin de mejorar esta recuperación.

Si bien los hongos son menos utilizados en biolixiviación, desde hace algunos años ya se reportan trabajos empleándolos en el reciclado de pilas y baterías. Estos microorganismos utilizan varios mecanismos para la disolución de los metales. En general, se procesa toda la pila o batería recuperándose los metales de interés en variada proporción, estando su recuperación influenciada por el pH inicial de los medios de cultivo, por el agregado o no de algunos nutrientes y por el nivel de inóculo, mencionando la importancia de la adaptación previa de estos hongos al medio de cultivo que contiene la muestra a tratar.

c) Procesos de recuperación

Luego de lograda la lixiviación de los componentes del cátodo de las LIBs, comienza el proceso de recuperación de los materiales disueltos en los filtrados provenientes, principalmente, de procesos hidrometalúrgicos. Las metodologías utilizadas, en general, son la precipitación química y la extracción con solventes.

Estos procesos incluyen etapas de separación de los metales contenidos en los lixivios de las LIBs, los agentes químicos más utilizados fueron: NaOH, Dowex IX, Cyanex 272, Na_2CO_3 y P_5O_7 , para la recuperación del Li; Cyanex 272, D_2EHTA , P_5O_7 , Acorga M5640, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_3 , NaOH y PC-88 para separar el Co y, Cyanex 272 e NaOH para separar el Al. Se obtuvieron valores de extracción cercanos al 98%, con los extractantes Cyanex 272, D_2EHTA , P_5O_7 , Acorga M5640, P_5O_7 y Dowex IX. Los solventes extractantes tienen la desventaja de ser caros y su uso a escala industrial no es viable económicamente, lo cual no sucede cuando se usan agentes precipitantes como NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_3 o Na_2CO_3 , los cuales además de permitir valores de recuperación superiores al 50%, son más económicos. Estos procesos tienen varias ventajas como bajo consumo de energía y buena separación de los componentes, pero su fabricación y el reciclado de reactivos son de alto costo. La precipitación química es una operación más simple en que se logra una recuperación mayor de los metales de interés presentes en las baterías y se obtiene un producto de alta pureza y muy buena calidad. Además, si se seleccionan adecuadamente los agentes precipitantes, disminuye el costo de reciclaje. Éste método de la precipitación química consiste en utilizar agentes químicos para precipitar metales valiosos como el cobalto. Contestabile et al. (2001) estudió un proceso de laboratorio destinado al tratamiento y reciclaje de LIBs que se compone de clasificación, trituración y separación selectiva de los materiales activos; disolución de litio y cobalto, y precipitación de hidróxido de cobalto. El cobalto disuelto en la solución clorhídrica se recuperó como hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ mediante la adición de un volumen equivalente de una solución de NaOH. La precipitación del hidróxido de cobalto comienza con un valor de pH de 6 y puede considerarse que se completó a un pH 8. La precipitación de $\text{Co}(\text{OH})_2$ podría obtenerse usando una solución de amoníaco, una base débil, que forma una solución tampón a pH 9, pero el amoníaco forma complejos estables con el cobalto causando la disolución parcial del hidróxido y evitando así una recuperación cuantitativa. Por lo tanto, el NaOH, que es una base fuerte y permite trabajar con pequeños volúmenes de solución, sigue siendo la mejor opción. A escala industrial, esto puede controlarse usando un sensor de pH adecuado. El precipitado de $\text{Co}(\text{OH})_2$ puede separarse fácilmente de la solución por filtración, para luego reciclarse. Este proceso es más simple y se recupera más metal que con el método de extracción con solvente. Además, puede obtenerse un producto de alta pureza que cumpla con los requisitos generales de los productos químicos y su costo de reciclaje será bajo si se elige eliminar la impureza o purificar los productos recuperados en el proceso de reciclaje de las LIBs. La clave es elegir agentes de precipitación química apropiados.