

Metodología de superficie de respuesta aplicada al proceso hidrometalúrgico de extracción de Li y Co desde LIBs usando ácido tartárico y glucosa.

Surface response methodology applied to the extraction hydrometallurgical process of Li and Co from LIBs using tartaric acid and glucose

Barufaldi M. A.
Pinna E. G.
Drajlin D. S.
Suarez, D. S.
Rodriguez M.

Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UNCuyo, Padre Contreras 1300, CP 5500 Mendoza, Argentina.

Correo electrónico: mabarufaldi@gmail.com



RESUMEN

El consumo creciente de teléfonos móviles contribuye sustancialmente al problema de los desechos electrónicos, generando graves consecuencias en el medio ambiente y en la salud humana. En particular, se estima que en la ciudad de Buenos Aires cada año son descartados 40 millones de pilas y baterías, siendo su gestión y disposición final un inconveniente para las autoridades locales. Por otro lado, estos módulos desechados son una fuente importante de diferentes metales, cuyos contenidos (en peso) son similares o más altos que los encontrados en minerales naturales, con lo cual el reciclaje y la separación de la basura electrónica se han convertido en una importante fuente de ingresos.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, este trabajo tiene como finalidad desarrollar un proceso hidrometalúrgico novedoso y ambientalmente amigable, para la recuperación de litio y cobalto a partir de baterías de ion-litio agotadas (LIBs). En esta investigación se utilizó la metodología de superficie de respuesta con el objetivo de optimizar los parámetros de lixiviación de litio y cobalto, tales como concentraciones de los agentes lixiviantes ($H_6C_4O_6$) y reductor ($H_{12}C_6O_6$) y el tiempo y temperatura de lixiviación, manteniendo fijas la relación sólido-líquido y la velocidad de agitación. Los resultados obtenidos indican que el incremento de la concentración de $H_6C_4O_6$ y $H_{12}C_6O_6$, el tiempo y la temperatura de lixiviación aumentan la disolución del $LiCoO_2$. Las condiciones de máxima disolución del óxido de litio y cobalto, fueron: 80°C, 100 minutos, $H_6C_4O_6$ 0,5 M y $H_{12}C_6O_6$ 0,03 M.

Palabras Clave: hidrometalurgia, litio, cobalto, LIBs.

ABSTRACT

The growing consumption of mobile phones contributes substantially to the problem of electronic waste, leading to serious consequences for the environment and human health. In particular, it is estimated that 40 million batteries are discarded every year in Buenos Aires city, and their management and final disposal are an inconvenience.

nient for local authorities. Nevertheless, these discarded modules are an important reservoir of different metals, whose contents (in weight) are similar or higher than those found in natural minerals, becoming recycling and separation of electronic wastes an important source of income.

According to the above, this work aims to develop a novel and environmentally friendly hydrometallurgical process for the recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs). In this research the response surface methodology was performed with the objective of optimizing lithium and cobalt leaching parameters, such as concentrations of leaching ($H_6C_4O_6$) and reducing ($H_{12}C_6O_6$) agents, and leaching time and temperature, keeping fixed solid-liquid ratio and agitation speed. The obtained results indicate that the increase of $H_6C_4O_6$ and $H_{12}C_6O_6$ concentrations, leaching time and temperature, increases the dissolution $LiCoO_2$. The conditions of maximum dissolution for lithium and cobalt oxide, were: 80°C, 100 minutes, $H_6C_4O_6$ 0.5 M and $H_{12}C_6O_6$ 0.03 M.

Keywords: hydrometallurgy, lithium, cobalt, LIBs.

INTRODUCCIÓN

Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) contienen materiales considerados tóxicos, siendo riesgosos para la salud y el ambiente, frente a una inadecuada gestión [1,2]. Por este motivo, muchos países han adoptado medidas especiales para disminuir los riesgos; no obstante, Argentina no cuenta con una infraestructura de gestión aunque existen varias instituciones que reciben estos productos, los reciclan y finalmente los donan a ONGs e instituciones educativas [3]. En particular, las LIBs conforman un segmento relativamente pequeño de la basura electrónica mundial, pero a pesar de ello constituyen la corriente de mayor aporte de compuestos con características de peligrosidad. En este contexto, se hace necesario el desarrollo urgente de nuevas tecnologías que siendo amigables con el ambiente permitan mitigar esta acumulación creciente de desechos.

En la bibliografía se reportan varias tecnologías que pueden ser

usadas para la recuperación de materiales a partir de LIBs entre las que destacan los procesos hidrometalúrgicos, a partir de los cuales es posible recuperar algunos o todos los elementos que a continuación se detallan: Cu, Al, Fe, Co, Ni, Mn, C y plásticos [4].

En este trabajo se propone una novedosa vía de recuperación hidrometalúrgica con el objetivo de conocer las mejores condiciones para llevar a cabo la disolución del LiCoO_2 contenido en cátodos de las LIBs de teléfonos celulares, con la finalidad de desarrollar un proceso alternativo de extracción de Li y Co, económicamente viable y ambientalmente amigable.

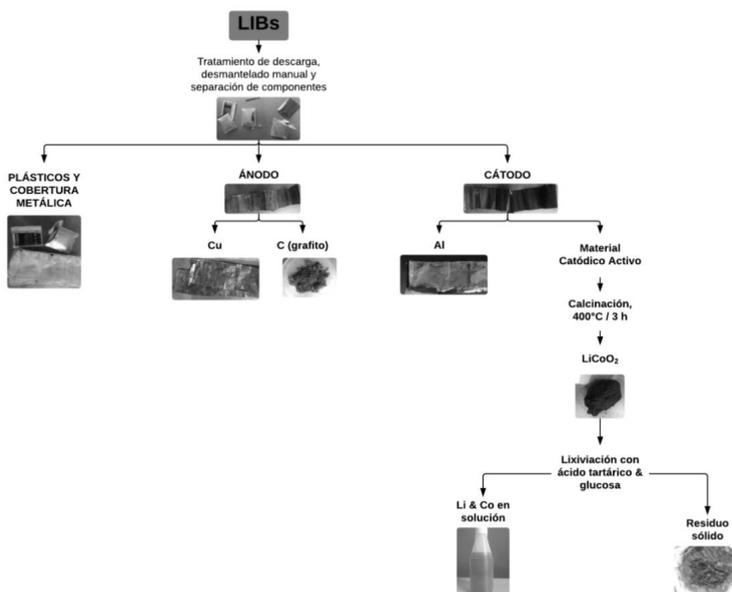
PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizaron 219 LIBs de teléfonos móviles de varias marcas y modelos provistas por el centro de acopio de la Municipalidad de Godoy Cruz, Mendoza. Las mismas fueron sometidas a un pretratamiento de descarga para evitar la autoignición, posteriormente se desmantelaron de forma manual. Una vez realizada esta etapa, los materiales catódicos y anódicos se separaron de sus respectivas láminas soporte, permitiendo la recuperación de Al y Cu en su forma metálica. Por último, el material catódico activo fue calcinado a 400°C en una mufla durante 3 horas para eliminar el pegamento y los solventes residuales, Figura 1. Posteriormente la muestra fue caracterizada mediante difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, con radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni, $\lambda=0,15418$ nm y por microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante un microscopio LEO 1450 VP.

El diseño experimental se realizó por la metodología multivariable usando el Software Design-Expert 7.0.0 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, EE. UU.), con la finalidad de optimizar el proceso y realizar un análisis estadístico. Luego de determinadas las condiciones óptimas de disolución del LiCoO_2 por vía multivariable, estas fueron corroboradas por el método univariable, llevando a cabo experimentos en los puntos cercanos a la zona óptima, usando el mismo procedimiento experimental para cada uno de estos ensayos.

En los ensayos de lixiviación se utilizaron ácido tartárico (AT)

y glucosa (G) como agentes lixiviante y reductor, respectivamente, ambos reactivos de uso alimenticio. Los experimentos se realizaron usando 200 mL de solución de AT y G a una velocidad de agitación de 300 rpm y una relación S:L= 8 g/L de LiCoO_2 . Las concentraciones de AT y G se variaron de 0,3 a 0,6 M y de 0 a 0,06 M, respectivamente. El rango de temperatura de lixiviación ensayado fue entre 25 y 80°C, usando un baño María. Después de la lixiviación, la solución se filtró y el sólido fue lavado con agua destilada y luego secado en estufa hasta peso constante. El porcentaje de disolución (%D) fue determinado por diferencia de masa.



Caracterización del óxido mixto de litio y cobalto proveniente de LIBs

En la Figura 2.a se observa el difractograma del material catódico calcinado a 400°C, en esta es posible identificar los picos de LiCoO_2 (ICDD 01-077-1370). La Figura 2.b muestra una imagen de SEM, en la que la morfología del material catódico se identificó como irregu-

lar con bordes redondeados y bien definidos, presentando diferentes tamaños.

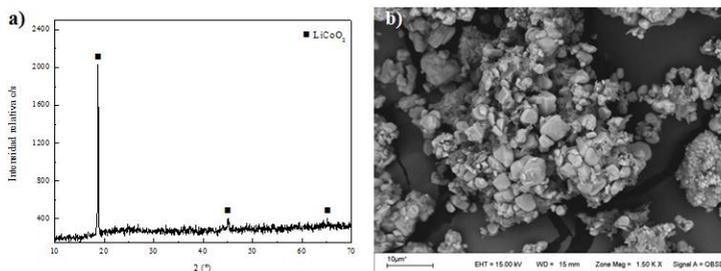


Figura 2: Caracterización del polvo del cátodo por a) DRX y b) MEB

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis multivariable del sistema LiCoO_2 -AT/G

Los resultados del análisis multivariable del sistema LiCoO_2 -AT/G, mostraron que las condiciones de mayor disolución son: temperatura 80°C , velocidad de agitación 300 rpm, tiempo de reacción 100 min, relación S:L = 8 g/L y concentraciones de AT y G de 0,5 y 0,03 M, respectivamente. El modelo obtenido de este análisis indicó que el proceso de disolución está fuertemente influenciado por la temperatura, como así también por el conjunto tiempo-concentración de agente lixivante y por el conjunto tiempo-temperatura. Sin embargo, esto sólo se cumple en un rango acotado de dichos parámetros operativo, debido a que a intervalos más amplios de los mismos, se dificulta la medida de la respuesta de estas variables operativas de forma confiable, a causa de la aparición de precipitados generados por la reacción entre LiCoO_2 -AT/G. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 3. Además, se llevó a cabo un estudio univariable alrededor de los valores de mayor porcentaje de disolución (%D) obtenidos por el método multivariable, con la finalidad de corroborar los resultados de este último.

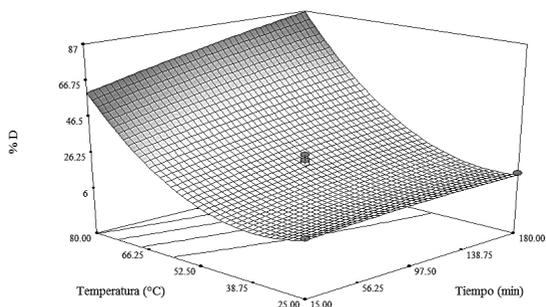


Figura 3. Efecto de la temperatura y el tiempo en el % D de LiCoO_2 , usando AT y G.

Análisis univariable del sistema LiCoO_2 -AT/G

Efecto del tiempo de lixiviación

El efecto del tiempo en la eficacia de disolución se investigó entre 60 y 150 minutos manteniendo constantes los siguientes parámetros: relación S:L, 8 g/L; temperatura, 80°C; velocidad de agitación, 300 rpm; concentración AT 0,5 M y G 0,03 M. Los resultados se muestran en la Figura 4; en ellos se puede observar que el %D del material catódico aumenta levemente con el tiempo de lixiviación, de 72 a 73%. A partir de ello, se seleccionó 100 minutos como tiempo óptimo de lixiviación.

Efecto de la concentración de ácido tartárico

Los experimentos de lixiviación se realizaron utilizando soluciones de AT a concentraciones que variaron de 0,3 a 0,6 M durante 100 min con 0,03 M de G y una relación S/L=8 g/L de LiCoO_2 a 80°C como se observa en la Figura 5. Los resultados obtenidos muestran que el %D se incrementa rápidamente a 72% con el aumento de concentración de AT a 0,5 M. Luego, un aumento adicional en la concentración de ácido desde 0,5 a 0,6 M, disminuyó levemente el %D del material catódico en comparación con las soluciones más diluidas de AT en presencia del agente reductor. Esto se comprobó por la aparición de un precipitado rosado producto de la reacción.

Efecto de la concentración de glucosa

El efecto de la concentración de G sobre la disolución del material catódico de las LIBs, por AT 0,5 M, se estudió en el rango de 0 a 0,06 M, Figura 6. Los resultados obtenidos muestran que el aumento en la concentración de G, hasta 0,03 M afecta levemente el %D. Luego, el %D, disminuye bruscamente hasta un valor del 20%, esta disminución se puede explicar a partir de la formación de precipitados de color rosado.

Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura sobre la disolución de material catódico de las LIBs fue realizado en el rango entre 70 y 90°C, los otros parámetros de operativos se mantuvieron constantes en los siguientes valores: AT, 0,5 M; relación S:L, 8 g/L; velocidad de agitación, 300 rpm; concentración G, 0,03 M, tiempo de reacción, 100 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. En ésta puede observarse que el %D alcanza su máximo valor, del 72%, a los 80°C y luego decae rápidamente al 36%. Esta disminución es debida a la formación de producto sólido de color rosado con lo cual, los datos obtenidos ilustran que la eficiencia de la lixiviación se ve afectada significativamente por la temperatura.

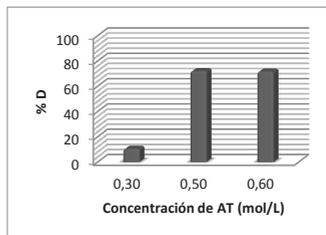
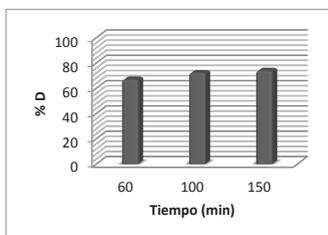


Figura 4. Efecto del tiempo de lixiviación Figura 5. Efecto de la concentración de AT.

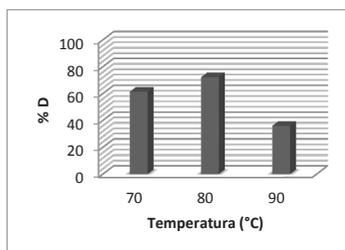
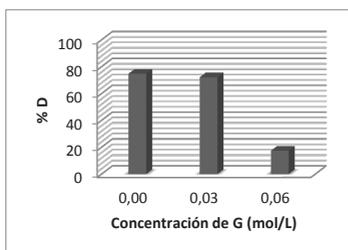


Figura 6. Efecto de la concentración de G. Figura 7. Efecto de la temperatura de reacción.

Efecto de la relación S:L

El efecto de la relación S:L del LiCoO_2 sobre el %D se estudió usando solución de AT 0,5 M y 0,03 M de G, para un tiempo de reacción de 100 min y 80°C, Figura 8. Los resultados obtenidos indican que el aumento en la relación S-L afecta levemente el %D de la muestra hasta el valor de relación S:L=8 g/L de LiCoO_2 . A partir de este valor de S-L la disolución disminuye, ello se debe a que la cantidad de agente lixivante disponible para reaccionar con el óxido mixto, es menor.

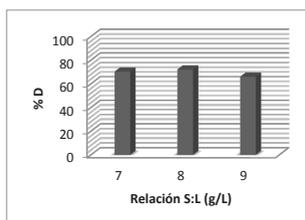


Figura 8. Efecto de la relación S:L.

CONCLUSIONES

En este trabajo ha sido posible establecer un procedimiento para disolver, con solución de AT, el material catódico proveniente de las LiBs de dispositivos móviles. A partir de la aplicación de la metodología multivariable fue posible conocer las condiciones óptimas para la disolución del 72% de muestra de material catódico, siendo éstas: temperatura, 80°C; relación S:L= 8 g/L; tiempo de reacción, 100 min; velocidad de agitación, 300 rpm y concentraciones de AT de 0,5 y G

0,03 M, respectivamente. Además, dichas condiciones fueron corroboradas por el método univariable.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado de la Universidad Nacional de Cuyo, por el soporte financiero brindado para la ejecución de este trabajo

REFERENCIAS

1. INTI, Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina. 2016.
2. F. Magalini, R. Kuehr, and C. P. Baldé, “eWaste en América Latina,” *eWaste en Am. Lat.*, pp. 1–38, 2015.
3. I. Hartmann, “Qué hacer con los productos electrónicos y las pilas,” *Diario Clarín*, pp. 15–16, 2018.
4. X. Zeng, J. Li, and N. Singh, “Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 10, pp. 1129–1165, 2014.