

Reciclado de baterías de ión-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados

Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso

Resumen

En vista de las crecientes regulaciones ambientales, en este trabajo se presenta un método amigable con el medio ambiente para la recuperación de metales a partir de baterías de ion-Li agotadas de computadoras portátiles. Se llevó a cabo la lixiviación de los metales del material catódico de la batería, utilizando como agente lixivante ácido sulfúrico biogenerado con una relación a S/L = 30 g L⁻¹, 2 h, y 5 % v/v de H₂O₂. La producción de ácido sulfúrico biogenerado tiene múltiples ventajas, ya que elimina la manipulación del ácido sulfúrico concentrado, la contaminación de su producción industrial y los costos de transporte. Antes de la lixiviación, el polvo se calcinó a 750 °C y se caracterizó por DRX, DRIFT y SEM-EDS. Se logró extraer en un solo paso, 99% Li, 91% Mn, 84% de Ni y 91% de Co. Después de la lixiviación, se obtuvo un hidróxido mixto Mn-Ni-Co de composición Ni_{0.43}Mn_{0.28}Co_{0.29}(OH)₂ mediante co-precipitación con NaOH. El producto precipitado se hizo reaccionar con Li₂CO₃ para re-sintetizar un cátodo de la forma LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC).

Palabras clave: Baterías; Ion-Li; Reciclado; Lixiviado; Cobalto; "Recuperación de metales".

Abstract

A biogenerated sulfuric acid was used to leach the electrode active materials of spent lithium-ion batteries (LIBs) from laptops. Biogenerated sulfuric acid production has multiple advantages, since it eliminates the manipulation of concentrated sulfuric acid, the pollution of its industrial production and the transport costs. Before leaching the powder was calcined at 750 °C and characterized by XRD, DRIFT and SEM-EDS. Using a S/L = 30 g L⁻¹, 2 h, 5 vol% H₂O₂, at 30 °C and in one step, 93-99% Li, 90-91% Mn, 80-84% Ni and 88-91% Co was extracted. After leaching, a mixed Mn-Ni-Co hydroxide with composition Ni_{0.43}Mn_{0.28}Co_{0.29}(OH)₂ was obtained by co-precipitation with NaOH. The precipitated product was reacted with Li₂CO₃ to re-synthesize a LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC) cathode.

Keywords: Batteries; Ion-Li; Recycling; Lixiviation; Cobalt; "Metal recovery".

1. 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]. Las baterías de ion-Li (LIBs) han sido las preferidas como fuente de energía para pequeños dispositivos portátiles, en particular notebooks y teléfonos celulares, debido a que son livianas y compactas, presentan potenciales de trabajo entre 3,2 y 4 V y una energía específica entre 100 y 150 Wh Kg⁻¹ [2, 3]. Las ventas totales de LIBs en el 2015 fueron cerca de 5600 millones de celdas, representando unos 16,7 billones de dólares en ventas [4]. Las baterías de litio están constituidas por: un cátodo; un ánodo generalmente de carbono grafito; un colector de corriente de ánodo de cobre; un colector de corriente de cátodo de papel de aluminio; un electrolito de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) con un disolvente orgánico; un separador de polipropileno (PP) o polietileno (PE); una cubierta metálica y piezas de sellado [5].

La parte más cara de las baterías son los materiales del cátodo, y su composición puede variar considerablemente a medida que se desarrollan nuevas tecnologías para producir baterías de ion-litio de bajo costo y alta densidad energética.

La primera generación de baterías de ion-litio utilizaba LiCoO₂ (LCO) como cátodo. Sin embargo, actualmente se utilizan como materiales catódicos una amplia variedad de compuestos de litio, tales como LiMn₂O₄ (LMO), LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC), LiFePO₄ (LFP) o LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ (NCA) [6].

En la Tabla 1 se presenta los porcentajes y las cantidades en toneladas de cada tipo de cátodos vendidos en el año 2015 [4]. Basado en una serie de estimaciones [7], se espera que el mercado de materiales activos catódicos crezca a partir de aproximadamente 140.000 toneladas en 2015 hasta cerca de 400.000 toneladas en 2025. La tasa de crecimiento más alta se espera para los cátodos de tipo NMC.

	2015		2025		Crecimiento
	%	Toneladas (x 1000)	%	Toneladas (x 1000)	
LCO	26	37	16	64	1,7
NMC	29	40	48	192	4,8
LFP	23	32	16	64	2,0
LMO	12	17	10	40	2,4
NCA	10	14	10	40	2,9
Total	100	140	100	400	2,9

Tabla 1. Porcentajes y toneladas vendidas de los diferentes tipos de cátodos en el año 2015 y su proyección para el año 2025 [4].

Entre los materiales catódicos del tipo NMC más comúnmente comercializados se encuentran LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂, LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂ y LiNi_{0,42}Mn_{0,42}Co_{0,16}O₂. Las baterías de las computadoras portátiles están compuestas por 4, 6 o 9 celdas cilíndricas individuales de 18 mm de diámetro y 65,0 mm de longitud. La Comisión Internacional de Electrotécnica (IEC) designa estas celdas como 18650, teniendo en cuenta el diámetro y el largo de las mismas [8].

Debido al incremento cada vez mayor de las baterías de ion-Li especialmente en los sectores de automoción y almacenamiento de energía, y teniendo en cuenta que la vida útil de estas baterías es de aproximadamente 3 años, el crecimiento de su uso lleva a un elevado número de residuos [9, 10]. Es importante resolver esta cuestión por dos motivos: por un lado, porque la disposición de los materiales de las baterías en rellenos sanitarios resulta perjudicial para el ambiente y para la salud debido a la presencia de elementos o compuestos inflamables y tóxicos, y por otro, porque la obtención de las materias primas para la fabricación de las mismas implica el consumo de recursos naturales no renovables y de alto costo económico. Los metales lixiviados de los LIB pueden exhibir diversos grados de toxicidad para los humanos, atacar diferentes órganos y tener diferentes mecanismos de acción [11]. El litio se dirige principalmente al sistema nervioso central y el cobalto es potencialmente cancerígeno para los humanos. Por otro lado, cobre, hierro y níquel han sido implicados en la generación de especies reactivas de oxígeno, que se sabe que causan daño al ADN [11].

Plantear la recuperación de los metales de LIBs es una actividad no sólo beneficiosa para el medio ambiente sino también un potencial negocio. La recuperación de cobalto y litio es uno de los objetivos primarios en el reciclado de los LIBs agotadas ya que el cobalto es un metal raro y precioso [12] y es un material relativamente caro en comparación con los otros constituyentes de los LIBs. Asimismo, el litio también es de vital importancia en muchas aplicaciones industriales. Ambos metales son considerados como metales estratégicos para países como Estados Unidos y Japón. El valor expresado en \$USD por tonelada de los metales presentes en las baterías de ion-Li según datos de Mayo de 2020 del sitio London Metal Exchange (LME) se presenta en la Tabla 2.

Adicionalmente a los beneficios de la recuperación del material catódico, las láminas de aluminio tienen un potencial uso como precursores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con características superficiales superiores a la alúmina comercial [13].

Metal	Precio (USD x tonelada)
Co	29500
Ni	12120
Al	1515
Cu	5332
Li (Li₂CO₃)	7500
Li (LiOH)	9750

Tabla 2. Valores expresados en USD x tonelada de metales contenidos en las LIBs. Datos de mayo de 2020 en London Metal Exchange (LME) [14].

1.1. Reciclado de LIBs

El reciclaje de LIBs es un proceso complejo que se ve obstaculizado por la ausencia de un producto estandarizado en todo el mercado de LIBs, el cual presenta una amplia variedad de productos químicos y formatos de estas baterías. Además, surgen complejidades adicionales de la necesidad de desmantelar y pretratar grandes cantidades de baterías para alcanzar tamaños compatibles con el proceso de reciclaje. Existen diferentes tipos de tecnologías de reciclaje [15]: procesos mecánicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y combinación de piro e hidrometalúrgicos.

El tratamiento mecánico incluye la trituración y la separación física de los componentes y la recuperación de un barro, que contiene metales valiosos como cobalto, níquel, manganeso, litio, etc. [15]. En los procesos pirometalúrgicos las LIBs agotadas se procesan a alta temperatura sin ningún tratamiento mecánico previo. Este proceso recupera cobalto, níquel, cobre y hierro en forma de una aleación. Metales como aluminio, manganeso y litio se pierden en la escoria y el plástico y otros componentes orgánicos se incineran [15].

Los procesos hidrometalúrgicos son los más utilizados. Estos incluyen un pretratamiento mecánico y recuperación de metales de los electrodos mediante lixiviación, precipitación, extracción con solventes, resinas de intercambio iónico y biolixiviación [15, 16]. Además de cobalto, níquel, cobre y hierro, los procesos hidrometalúrgicos permiten la recuperación de litio con alta pureza. Un proceso hidrometalúrgico a menudo va precedido de un paso de pretratamiento térmico para eliminar compuestos orgánicos y grafito que afectan negativamente los pasos de lixiviación y separación sólido-líquido del proceso de reciclaje [15].

En general la lixiviación es producida usando ácidos inorgánicos como H_2SO_4 , HCl, HNO_3 y H_3PO_4 junto con un agente reductor, el cual es adicionado para reducir el Co y el Mn a estado 2+ [17–21]. Para evitar el uso de ácidos inorgánicos se han utilizado como agentes lixiviantes una variedad de ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, DL-maleico, ascórbico, L-aspártico y oxálico [12, 22]. Como alternativa a la lixiviación ácida, se ha desarrollado un proceso de lixiviación con amoníaco que es capaz de lixiviar el cobalto, el cobre y el níquel de los cátodos de metales mixtos, dejando sin lixiviar manganeso y aluminio [23, 24].

Gallegos y col. [25] utilizaron un ácido biogenerado para la lixiviación de pilas alcalinas y de Zn-C agotadas, de donde se recuperó Zn y Mn. El medio ácido se produce utilizando bacterias del género *Acidithiobacillus thiooxidans* inmovilizadas sobre azufre elemental, las cuales producto de su metabolismo forman especies químicas oxidantes, reductoras y ácidas (SO_4^{2-} , H^+ , $S_n(SO_3)_2^{2-}$). Estas especies son capaces de reaccionar con los metales presentes en baterías y estabilizar los cationes en solución acuosa de donde es factible recuperarlos. Los metales recuperados de las pilas pueden ser reinsertados a la industria para la confección de nuevas pilas, o bien para otras aplicaciones como catalizadores de oxidación, cerrando así el ciclo de vida de las pilas.

En ese sentido, Marcoccia y col., [26] obtuvieron un óxido de cobalto a partir de baterías de ion-Li agotadas cuyo cátodo estaba compuesto por $LiCoO_2$. Este óxido mostró una excelente performance como catalizador de oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

En función de los Principios de la Química Verde o Sustentable y teniendo en cuenta las propuestas del Plan Argentina 2020 en cuanto a la adopción y adaptación de tecnologías apropiadas y la incorporación de actividades de recuperación y reciclaje de recursos, este trabajo de I+D propone el reciclado de residuos y su transformación en nuevos materiales sin dejar de lado la potencial transferencia productiva como fuente de nuevas tecnologías y el desarrollo de nuevos empleos.

2. Experimental

2.1. Desarmado de la batería y lixiviación del material catódico

En este trabajo se utilizaron LIBs agotadas procedentes de computadoras portátiles. Las baterías de notebook están compuestas por 6, 8 o 9 celdas cilíndricas, recubiertas por plástico. Las mismas fueron recolectadas en el Campus de la CIPBA en la Ciudad de La Plata, Argentina. La carcasa de plástico que contiene las celdas 18650 se retiró manualmente. Luego se

procesaron para poder reciclarlas. Primero, las celdas se descargaron por completo para evitar cortocircuitos por inmersión en una solución electrolítica (NaCl al 5%, p / v) durante 24 h y luego se lavaron con agua desionizada y se secaron a 90°C durante 12 h. Posteriormente, se abrieron manualmente haciendo un corte transversal en la cubierta metálica. Se separaron por un lado acero por otro plástico, láminas de aluminio conteniendo el cátodo y láminas de cobre conteniendo los ánodos. El material catódico activo en forma de polvo se separó de las láminas de aluminio calentándolas a 250–300°C durante 30 minutos, lo que facilitó el desprendimiento del polvo. Luego se calcinó a 750 °C durante 2 h para eliminar posibles restos de carbono. El polvo recuperado se molió por molienda y se tamizó para obtener un tamaño de malla de menos de 200 µm.

Para el lixiviado de los metales del material catódico se utilizó H₂SO₄ de pH = 0,7 generado a partir de un proceso biohidrometalúrgico [27], y H₂O₂ (100 vol.) como agente reductor. Se utilizó una relación sólido/líquido de 30 g L⁻¹ y H₂O₂ al 5%v/v, manteniendo agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas.

2.1.1. Recuperación de Metales

Los metales presentes en el cátodo de las baterías estudiadas fueron Mn, Ni, Co y Li. La recuperación fue realizada en dos etapas: primero la co-precipitación de Ni, Mn y Co mediante la adición de NaOH a la solución lixiviada y luego la precipitación de Li como Li₂CO₃ por el agregado de Na₂CO₃ a la solución remanente. Un diagrama completo del proceso se muestra en la Fig. 1.

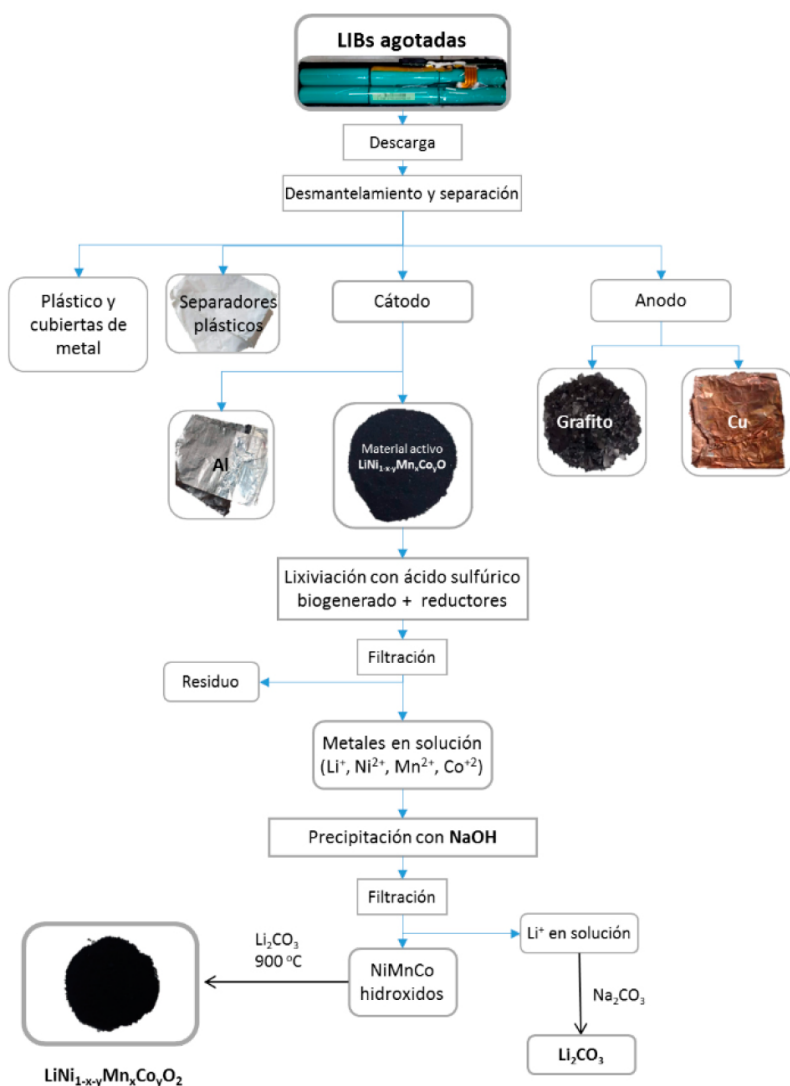
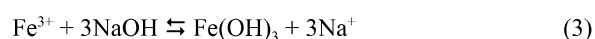
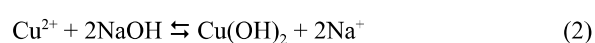
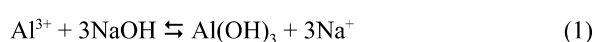


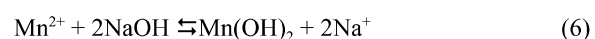
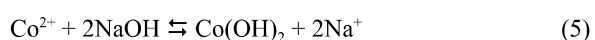
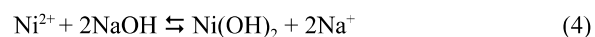
Figura 1. Diagrama de flujo del proceso recuperación de Co a partir de LIBs agotadas.

Se optó por la recuperación conjunta de Ni, Mn y Co mediante precipitación, debido a los elevados costos de los reactivos orgánicos empleados en el proceso de extracción con solventes[19, 28].

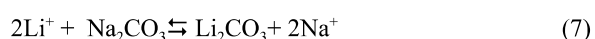
Por lo tanto, con el objetivo de recuperar Ni, Mn y Co de la solución obtenida luego de realizar el lixiviado, se siguió un procedimiento descrito por Gratz y col. [5] que utiliza NaOH para depositar los metales provenientes del cátodo de las baterías y considera un paso previo para retirar posibles impurezas (Al, Cu, Fe) antes de precipitar los metales de interés aprovechando la diferencia de solubilidad de los hidróxidos de los distintos metales a distinto pH. Las impurezas precipitan en su mayoría a pH menores a 5 y los metales provenientes del cátodo (Ni, Co y Mn) comienzan a precipitar a pH mayores a 8. A la solución obtenida, luego de separar el barro residual, se le agregó primero granallas de NaOH (Cicarelli), agitando y controlando el pH hasta llegar a pH 5 para separar posibles impurezas (Al, Cu, Fe) que se depositan a dicho pH siguiendo las reacciones de precipitación que se muestran a continuación:



El sólido obtenido se filtró. A continuación se siguió agregando NaOH a las aguas madres hasta llegar a pH 11 para precipitar hidróxidos de los metales allí presentes como $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$, como se muestra en las ecuaciones (4)-(6):



Nuevamente se filtró la solución para separar el sólido obtenido. Ambos sólidos, obtenidos a pH 5 y a pH 11, fueron secados en estufa a 100 °C por 24 hs. Al filtrado remanente, conteniendo Li, se le agregó Na_2CO_3 con el objeto de precipitar Li_2CO_3 según la ecuación (7):



Para tal fin se agregó una masa de Na_2CO_3 sólido (Parafarm) en una relación molar $\text{Li}^+/\text{CO}_3^{2-}$ de 1:2 [29] y se concentró la solución a mitad de volumen calentando y agitando. Finalmente, el precipitado fue filtrado y secado en estufa.

Para sintetizar el cátodo $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, el precursor $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ fue mezclado con Li_2CO_3 en relación molar 1:1 en un molinó de bolas. La mezcla fue calcinada a 900 °C en aire durante 12 h.

2.2. Caracterización

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron utilizando un equipo Philips PW 1390 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540589 \text{ \AA}$) con filtro de níquel y realizando un barrido para valores de 2θ entre 5° y 70° con incrementos de 2°/min. Las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un Microscopio Philips SEM 505. Las muestras fueron previamente cubiertas con una capa delgada de oro. Las medidas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un equipo Bruker Vertex 70, con pastilla de BrK y detector DLaTGS que opera a temperatura ambiente. Se tomaron 50 scans con una resolución de 4 cm^{-1} .

3. Resultados

3.1. Baterías

Las diferentes partes de una batería típica de ordenadores portátiles se muestran en la Tabla 3, mientras que los componentes de cada celda individual 18650 se presentan en la Tabla 4.

(8)

Componentes	Peso (g)	p/p (%)
Plástico externo	32,4	10,7
6 celdas	262,1	86,8
Circuitos eléctricos	6,6	2,2
Otros	0,9	0,3

(9)

Tabla 3. Composición de una batería típica de ion-Li procedente de una computadora portátil (302,0 g total).

Componentes	p/p (%)
Electrodos	53
Láminas de Al y Cu	20
Cubierta	19
Plásticos	3
Otros	5

Tabla 4. Componentes de una celda 18650 individual.

Luego del desarmado manual de las baterías y la separación de los componentes, de una batería conteniendo 6 celdas se recuperaron 28,8 g de Cu y 18,0 g de Al en forma de láminas metálicas, y 14,4g de láminas plásticas.

El polvo resultante luego de la calcinación del cátodo a 750°C contenía 29,7 p/p % de Ni; 12,0 p/p % de Co; 10,7 p/p % de Mn y 3,3 p/p% de Li, junto con trazas de Al, Cu y Fe.

Se puede ver que el Ni es el metal más abundante en el polvo, seguido de Co y Mn, por lo que podemos suponer que el cátodo es de tipo NMC, de la fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,22}\text{Co}_{0,23})\text{O}_2$ [30].

El diagrama de difracción de rayos X y la micrografía SEM del cátodo calcinado se presentan en la Fig. 2. Las líneas de difracción observadas corresponden principalmente a una fase $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ [5]. La ausencia de picos de carbono en el material calcinado indica que el proceso de calcinación elimina la mayoría de los residuos de carbono.

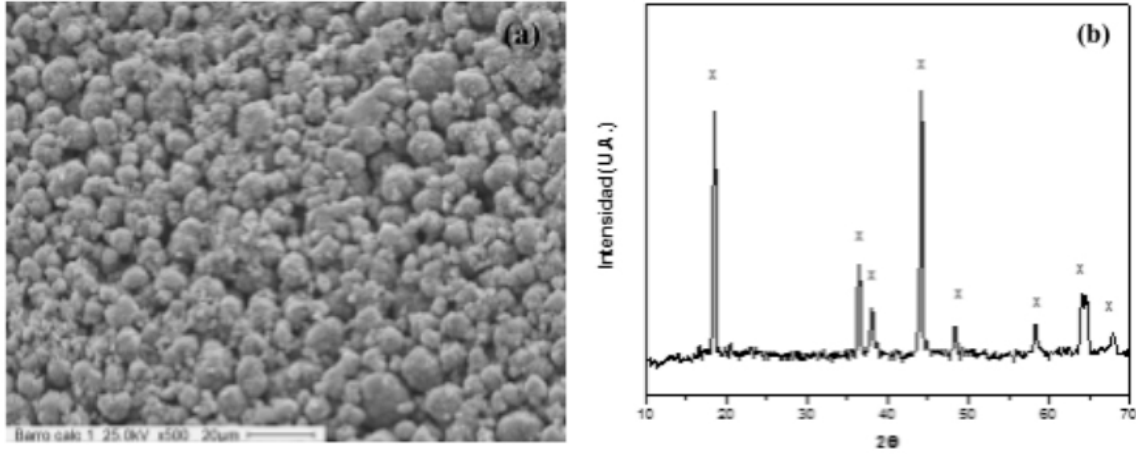
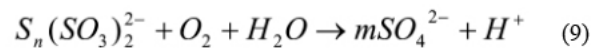
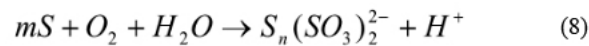


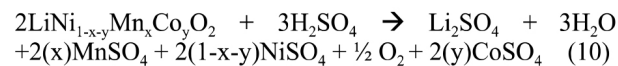
Figura 2. Micrografía SEM (a) y diagrama de difracción de rayos X (b) del material catódico calcinado a 750 °C. (x) $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$.

3.2. Lixiviación

Tal como describe Falco y col. [27], 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:

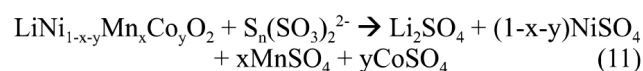


En el cátodo $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, las valencias de Li, Ni, Co y Mn son +1, +2, +3 y +4 respectivamente [31]. Por lo tanto, la disolución de los metales con ácido sulfúrico procedería de acuerdo a la siguiente reacción:

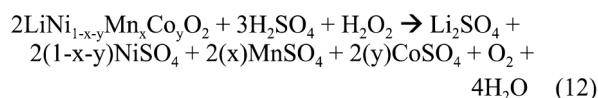


Donde el oxígeno del óxido mixto es oxidado a O_2 gaseoso, reduciendo la eficiencia de la lixiviación de Co y Mn.

La disolución del cátodo implica la reducción de Mn^{4+} a Mn^{2+} y de Co^{3+} a Co^{2+} [32]. En consecuencia, para aumentar la eficiencia de la lixiviación, es requerido un agente reductor. Con el uso del ácido sulfúrico biogenerado, la disolución de $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ procedería según la siguiente ecuación:



La reacción entre ácido sulfúrico y $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, en presencia de H_2O_2 puede ser representada mediante la siguiente ecuación:



3.3. Recuperación de metales

Los metales se recuperaron después de la lixiviación utilizando ácido sulfúrico biogenerado y 5% v/v de H_2O_2 . Después de agregar NaOH a la solución lixiviada hasta pH= 5, se obtuvo un precipitado verde. El patrón XRD de este sólido verde (figura no mostrada) revela la presencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Después de agregar NaOH hasta pH = 11 a la solución restante, se obtuvo un precipitado negro.

En el patrón XRD del sólido obtenido que se muestra en la Fig. 3 (a), se puede distinguir una señal a $2\theta = 19.8^\circ$, característica de los hidróxidos de metales de transición de la fórmula $\text{M}(\text{OH})_2$ [33]. El espectro DRIFT de la muestra precipitada a pH 11 (Fig. 3(b)) muestra bandas a 478, 524 y 675 cm^{-1} que podrían asignarse a las vibraciones de enlace Metal-O o Metal-OH. Las bandas observadas a cerca de 1600 cm^{-1} y por debajo de 3000 cm^{-1} corresponden a vibraciones de H_2O . La composición determinada del hidróxido mixto fue $\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}(\text{OH})_2$, con una pureza del 90 %.

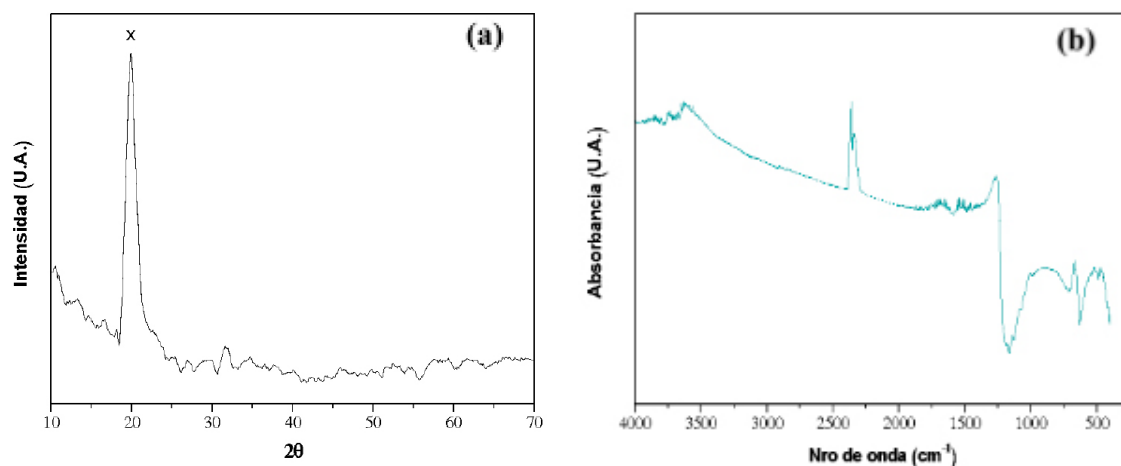


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos X (a) y espectro DRIFT (b) del hidróxido mixto recuperado.

Después de recuperar Ni, Co y Mn, se añadió Na_2CO_3 en exceso a la solución restante para recuperar litio en forma de Li_2CO_3 de acuerdo con la ecuación (7). Con el objetivo de precipitar Li_2CO_3 tanto como sea posible, el filtrado se condensó al 50% (v / v). Se obtuvo un precipitado blanco, con una pureza de Li_2CO_3 del 95%.

Después de las reacciones de precipitación, la concentración de metal en la solución restante se midió por ICP. El análisis indicó que el 3% de Ni, el 2% de Mn, el 2% de Co y el 6% de Li de la lixiviación original permanecieron en el residuo final.

En general, los materiales del cátodo se preparan con reactivos químicos puros relativamente caros. Por lo tanto, el reciclaje de baterías gastadas podría ser beneficioso no solo desde un punto de vista económico sino también medioambiental.

De acuerdo con la relación de níquel, manganeso y cobalto, el óxido de litio metálico sintetizado obtenido usando baterías LIB usadas como materias primas tiene una composición $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$.

La Fig. 4 (a) muestra el patrón XRD del material sintetizado $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$. Los picos observados se indexaron en base a una estructura hexagonal $\beta\text{-NaFeO}_2$ (grupo espacial R-3 m) y no se detectó ninguna fase de impureza en los picos XRD. La división máxima observada de (018) / (110) indica que el compuesto comprendía una estructura en capas [34].

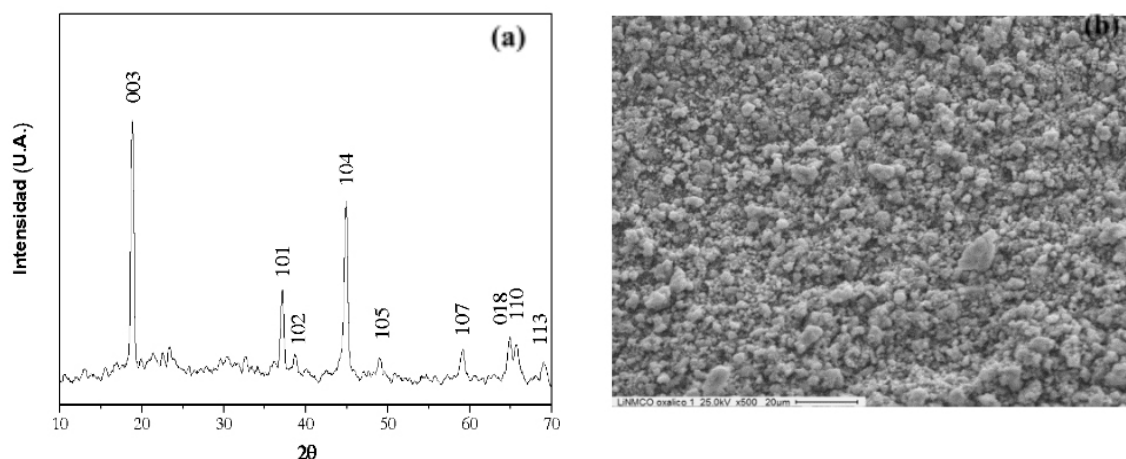


Figura 4. Diagrama de rayos X (a) y micrografía SEM (b) del material sintetizado, $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$.

Se informa que una relación de intensidad de los picos (003) a (104) superiores a 1.2 [35] indica una fase bien cristalizada. La relación de intensidad de los picos (003) a (104) para el material del cátodo sintetizado en este trabajo fue de 1,35, lo que indica una cristalinidad satisfactoria del material.

La micrografía SEM del producto $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$ (Fig. 4 (b)) exhibió una morfología irregular con un diámetro medio de partícula de 10 μm.

Conclusiones

Las baterías agotadas de iones de litio son perjudiciales para el medio ambiente y también podrían ser una valiosa fuente de materiales. Por lo tanto, el reciclaje de baterías promete importantes beneficios ambientales y económicos. En este trabajo se ha propuesto una ruta biohidrometalúrgica para recuperar Mn, Co, Ni y Li de las baterías agotadas de iones de litio. La eficiencia de disolución de Li, Mn, Co y Ni fue del 99%, 91%, 88% y 83%, respectivamente, en un solo contacto utilizando ácido sulfúrico biogenerado con una relación S/L de 3 g L⁻¹, durante 120 minutos, a 30 °C y con 5% en volumen de H₂O₂. Después de la lixiviación, se precipitó una mezcla de hidróxido de Mn-Co-Ni con NaOH. El sólido recuperado $\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}(\text{OH})_2$ se usó para producir nuevo material $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, que podría usarse como cátodo para nuevas baterías de litio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET y a la UNLP (Argentina), al Lic. P. Fetsis y a la Lic. M. Theiller. Este trabajo fue financiado gracias a CONICET (PIP 942), CICPBA y ANPCyT (PICT 2012-2366).

Referencias

- [1] C. C. B. M. De Souza and J. A. S. Tenório, "Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing," *J. Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 191–196, 2004.
- [2] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, and G. Ceder, "Unlocking the Potential of Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries," *Science (80)*, vol. 343, no. 6170, pp. 519–522, Jan. 2014.
- [3] T. Zhang, Y. He, F. Wang, L. Ge, X. Zhu, and H. Li, "Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 6, pp. 1051–1058, 2014.
- [4] N. Lebedeva, F. Di Persio, and L. Boon-Brett, Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe, vol. EUR 28534. 2016.
- [5] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, and Y. Wang, "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 255–262, Sep. 2014.
- [6] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 512–527, Mar. 2008.
- [7] C. Pillot, The worldwide rechargeable battery market 2015-2025,. Avicenne Energy, 2016.
- [8] T. Reddy, *Linden's Handbook of Batteries*, 4th ed. New York, 2011.
- [9] Z. Niu, Y. Zou, B. Xin, S. Chen, C. Liu, and Y. Li, "Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration.," *Chemosphere*, vol. 109, no. 2014, pp. 92–8, Aug. 2014.
- [10] P. P. Axel Thielmann, Ralf Isenmann, Martin Wietschel, "Product roadmaP Lithium-ion Batteries 2030," *Fraunhofer Inst. Syst. Innov. Res. ISI.*, p. 20, 2013.
- [11] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, "A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, no. November 2017, pp. 263–277, 2018.
- [12] L. Li et al., "Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment," *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 180–189, 2013.
- [13] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, M. McLaren, F. Laffir, P. Nockemann, and D. Rooney, "A Facile Green Synthetic Route for the Preparation of Highly Active γ -Al₂O₃ from Aluminum Foil Waste," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [14] "London Metal Exchange." [Online]. Available: www.lme.com.
- [15] A. Chagnes and J. Swiatowska, Eds., *Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [16] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 388–403, 2017.
- [17] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, and S. M. Shin, "Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 168–171, 2010.
- [18] M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, and B. D. Pandey, "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 9, pp. 1890–1897, Sep. 2013.
- [19] R.-C. Wang, Y.-C. Lin, and S.-H. Wu, "A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3–4, pp. 194–201, Nov. 2009.
- [20] C.-K. Lee and K.-I. Rhee, "Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes," *Hydrometallurgy*, vol. 68, no. 1–3, pp. 5–10, Feb. 2003.
- [21] X. Chen, H. Ma, C. Luo, and T. Zhou, "Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 77–86, 2017.
- [22] L. Sun and K. Qiu, "Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries.," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1575–82, Aug. 2012.
- [23] H. Ku et al., "Recycling of spent lithium-ion battery

cathode materials by ammoniacal leaching," *J. Hazard. Mater.*, vol. 313, no. February, pp. 138–146, 2016.

[24] X. Zheng et al., "Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 680–688, Feb. 2017.

[25] M. V. Gallegos, L. R. Falco, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. J. Thomas, "Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 6, pp. 1483–1490, 2013.

[26] C. G. Marcoccia, M. A. Peluso, and J. E. Sambeth, "Synthesis, characterization and catalytic properties of cobalt oxide recovered from spent lithium-ion batteries," *Mol. Catal.*, vol. 481, no. April, p. 110223, Feb. 2020.

[27] L. R. Falco, A. Martinez, M. Di Nanno, H. Thomas, and G. Curutchet, "Study of a pilot plant for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries with biological sulphuric acid and polythionate production," *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 44, pp. 123–129, 2014.

[28] A. Chagnes and B. Pospiech, "A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 7, pp. 1191–1199, Jul. 2013.

[29] S. Zhu, W. He, G. Li, X. Zhou, X. Zhang, and J. Huang, "Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 9, pp. 2274–2281, Sep. 2012.

[30] S.-W. Cho and K.-S. Ryu, "Sulfur anion doping and surface modification with LiNiPO₄ of a LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ cathode," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 533–540, Aug. 2012.

[31] X. Zhang et al., "A closed-loop process for recycling LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 150, pp. 186–195, 2015.

[32] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 418–427, 2015.

[33] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, and V. V. Kaichev,

"Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition," *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 735–740, 2007.

[34] C.-C. Yang, Z.-Y. Lian, S. J. Lin, J.-Y. Shih, and W.-H. Chen, "Preparation and application of PVDF-HFP composite polymer electrolytes in LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ lithium-polymer batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 134, pp. 258–265, Jul. 2014.

[35] Z. Chang et al., "Synthesis and characterization of high-density non-spherical Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ cathode material for lithium ion batteries by two-step drying method," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 20, pp. 5927–5933, 2008.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Franco Dubois

47 N.257

La Plata - Argentina

francodubois13@gmail.com

<http://www.cindeca.química.unlp.edu.ar>

Jorge E. Sambeth

47 N.257

La Plata - Argentina

sambeth@quimica.unlp.edu.ar

<http://www.cindeca.química.unlp.edu.ar>

Miguel A. Peluso

47 N.257

La Plata - Argentina

apelu@quimica.unlp.edu.ar

<http://www.cindeca.química.unlp.edu.ar>

Prof. Adjunto D/S, Cátedra de Introducción a la
Química y Química General, Fac. Cs. Exactas,
UNLP.
Investigador Independiente CONICET.