



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Maestría en Ciencias de los Materiales

“RECUPERACIÓN DE LITIO Y ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE BATERÍAS GASTADAS”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de los Materiales

Presenta:

L. Q. Miguel Ángel González López

Bajo la dirección de:

Dra. Leticia Esperanza Hernández Cruz

Dr. Alejandro R. Alonso Gómez (CONACyT-UAM-A)

Mineral de la Reforma, Hidalgo 2016

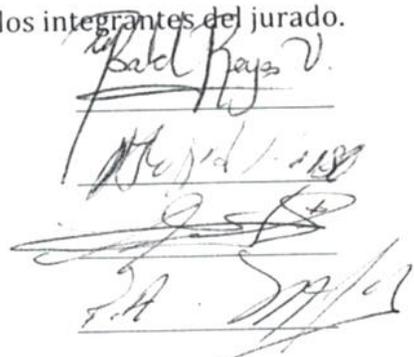


M. en A. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar
 PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Miguel Ángel González López**, con número de cuenta 162696, quien presenta el trabajo de tesis titulado **"RECUPERACIÓN DE LITIO Y ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE BATERIAS GASTADAS"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

- PRESIDENTA: Dra. María I. Reyes Valderrama
- SECRETARIO: Alejandro R. Alonso Gómez
- VOCAL: Dra. Leticia E. Hernández Cruz
- SUPLENTE: Isauro Rivera Landero



Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Minera de la Reforma, Hidalgo, 9 de mayo del 2016.


Dr. Orlando Avila Pozos
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



Agradecimientos

A ti, por apoyarme en todo momento, por estar presente en las malas, en las buenas y en las mejores. Por aguantarme en mis ratos de estrés y convertirlos en momentos de júbilo. Por acompañarme en todas mis locuras.

A mis padres y hermanos, por alentarme a continuar en este camino y permitirme seguir aprendiendo de ustedes. Por enseñarme que la familia es lo más importante.

A mi asesora de Tesis, Dra. Leticia Hernández, por su paciencia, persistencia y motivación para realizar este trabajo. Por los regaños merecidos y los que no lo eran.

A mi co-asesor, Dr. Alejandro Alonso, por su orientación y sus sabios consejos para el desarrollo de este trabajo.

A mi comité tutorial por los consejos, las sugerencias y correcciones necesarias.

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la extracción de litio y elementos de tierras raras a partir de baterías gastadas, del tipo ion-Li y NiMH, respectivamente. La extracción de los iones metálicos anteriormente mencionados comenzó con una lixiviación, por separado, de las baterías arriba descritas. Esto se realizó con una solución de ácido cítrico 1 M e Hidracina 0.5 M, variando el tiempo de reacción y la cantidad de sólido. Posterior a cada una de las lixivitaciones de las baterías, se determinó por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica la cantidad de litio obtenida en solución: 195 mg/L en 5 horas de reacción. Y por medio de la Espectroscopia de Inducción de Plasma Acoplado, la cantidad de tierras raras: lantano (360 $\mu\text{g/L}$), cerio (210 $\mu\text{g/L}$), neodimio (600 $\mu\text{g/L}$), europio (310 $\mu\text{g/L}$) y praseodimio (1590 $\mu\text{g/L}$), esto también durante 5 horas de reacción. Posterior a la etapa de lixiviación de las baterías ion-Li, se realizó una comparación en la extracción con D2EHPA y CYANEX 272 para eliminar iones contaminantes como níquel y cobalto. Al realizar un tratamiento con D2EHPA se extrajo hasta un 85% de los iones metálicos mencionados. Por otro lado, al utilizar Cyanex 272 se logró extraer únicamente un 13% y 15% de cobalto y níquel, respectivamente. Una vez realizada la extracción con solventes, se precipitó la sal de litio (Li_2CO_3 , caracterizada mediante Difracción de Rayos X), mediante la adición de una solución saturada de Na_2CO_3 . Para el caso de las baterías tipo NiMH, se estudiaron dos métodos de separación, el primero consistió en una extracción con D2EHPA, posterior a la etapa de lixiviación, con el fin de separar a los elementos tierras raras. Con este proceso se logró extraer más del 90% de La^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} y Pr^{3+} . Y el segundo método consistió en llevar a cabo la precipitación de los mismos elementos mediante la adición de una solución saturada de NaOH a los licores de lixiviación. Mediante estos métodos de separación fue posible extraer Li_2CO_3 de los licores de lixiviación de baterías gastadas del tipo ion-Li, y diversas especies que contienen tierras raras a partir de los licores de lixiviación de las baterías de NiMH. Asimismo, del licor de las baterías NiMH se lograron extraer elementos de tierras raras como La^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} y Pr^{3+} , mediante la adición de D2EHPA.

Abstract

In this work it was achieved the extraction of lithium and rare earth elements from spent batteries, ion-Li and NiMH respectively. The extraction of the metal ions mentioned above started with a leaching process, separately, of the batteries. This was done with a solution of citric acid (1 M) and hydrazine (0.5 M), evaluating the reaction time and the amount of solid. After every leaching process, the amount of lithium in the solution was determined through Atomic Absorption Spectroscopy: 195 ppm in 5 hours of reaction. And through Inductively Coupled Plasma, the amount of rare earths were determined: lanthanum (360 $\mu\text{g/L}$), cerium (210 $\mu\text{g/L}$), neodymium (600 $\mu\text{g/L}$), europium (310 $\mu\text{g/L}$) and praseodymium (1590 $\mu\text{g/L}$), this was in 5 hours of reaction as well. After the leaching step of the lithium batteries, a solvent extraction with D2EHPA and CYANEX 272 was carried out in order to separate the cobalt and nickel ions. With the D2EHPA treatment was achieved until 85% separation of the metallic ions. On the other hand, with the CYANEX solution only 13% and 15% of cobalt and nickel, respectively, was separated. After the solvent extraction, the lithium was precipitated as Li_2CO_3 (characterized by X-Ray diffraction), through the addition of Na_2CO_3 . In the case of the NiMH batteries, two separation methods were studied, the first was an extraction with D2EHPA, after the leaching process, in order to separate the rare earth elements. With this process more than 90% of La^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} y Pr^{3+} was separated. The second method was the precipitation of the rare earths through the addition of a NaOH saturated solution to the leaching liquors. With these separation methods was possible the extraction of Li_2CO_3 from the leaching liquors of the spent lithium ion batteries, and a variety of species with rare earths from the leaching liquors of the NiMH batteries. Likewise, from the leaching liquors of the NiMH batteries, it was possible to extract rare earth elements as La^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} and Pr^{3+} , through the addition of D2EHPA.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Abstract.....	iv
Lista de figuras	ix
Lista de Tablas.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo	2
Objetivos específicos	2
CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	4
1.1 Pilas y baterías	4
1.2 Litio.....	6
1.2.1 Usos del litio.....	7
1.2.2 Proceso de extracción	8
1.3 Tierras raras	9
1.3.1 Usos de las tierras raras	12
1.3.2 Métodos de extracción.....	12
1.4 Lixiviación	12
1.5 Precipitación	13
1.5.1 Condiciones de precipitación y disolución.....	13
1.5.2 Precipitación selectiva o fraccionada	14
1.6 Extracción con solventes	14
1.6.1 Reparto simple.....	15
1.6.2 Extracción por pares iónicos.....	16
1.6.3 Extracción por solvatación	17

1.6.4	Extracción por formación de complejos tipo quelato	17
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES		19
2.1	Estudios sobre recuperación de litio a partir de baterías gastadas	19
2.2	Estudios sobre recuperación de tierras raras a partir de baterías gastadas.....	22
2.3	Estudios de recuperación de metales mediante extracción con solventes	23
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		27
3.1	Diagrama de desarrollo experimental	27
3.2	Material y reactivos	28
3.3	Pruebas de lixiviación de baterías.....	30
3.3.1	Pilas tipo AA	30
3.3.2	Baterías ion-Li	32
3.3.3	Baterías Ni-MH	34
3.4	Pruebas de extracción con solventes.....	35
3.4.1	Baterías ion-Li	35
3.4.2	Baterías Ni-MH	35
3.5	Precipitación de metales	38
3.5.1	Baterías ion-Li	38
3.5.2	Baterías Ni-MH	39
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		40
4.1.	Estudio termodinámico de las especies en las soluciones de la etapa de lixiviación.....	40
4.1.1.	Diagramas de las especies contenidas en el sistema de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li.....	40
4.1.2.	Diagramas de zonas de predominio de las especies contenidas en el sistema de lixiviación de baterías del tipo NiMH.....	43
4.2.	Resultados del tratamiento de las baterías del tipo ion-Li	45

4.2.1. Lixiviación de baterías ion-Li.....	46
4.2.2. Extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías ion-Li.....	49
4.2.2.1. Cálculo del coeficiente de reparto (<i>D</i>) de las pruebas de extracción con solventes de las baterías del tipo ion-Li	51
4.2.3. Precipitación de litio.....	52
4.3. Resultados del tratamiento de las baterías NiMH.....	53
4.3.1. Lixiviación de baterías NiMH	55
4.3.2. Extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.....	57
4.3.2.1. Efecto de la velocidad de agitación y la concentración del solvente.....	59
4.3.2.2. Cálculo del coeficiente de reparto y constante de extracción para los sistemas de extracción con solventes de las baterías del tipo NiMH.	63
4.3.3. Precipitación de tierras raras contenidas en las baterías NiMH	66
4.4. Comparación entre los resultados de precipitación y extracción con solventes de las TR.....	68
CONCLUSIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA	72
APÉNDICE I. Solventes orgánicos utilizados en el desarrollo experimental.....	75
a) D2EHPA.....	75
b) CYANEX 272.....	76
APÉNDICE II. Técnicas de caracterización utilizadas	77
a) Difracción de rayos X de polvos (DRX).	77
b) Espectroscopía de absorción atómica (AA).....	77
c) Espectroscopía por inducción de plasma acoplada (ICP).....	78
d) Microscopía electrónica de barrido.....	79

APÉNDICE III. Tablas de cálculo de “D” y *Kext* de los iones metálicos extraídos mediante los sistemas de extracción con solventes **80**

Lista de figuras

Núm.	Pág.
1.1 Reserva total de litio en el mundo	7
3.1. Diagrama de desarrollo experimental	28
3.2. Pila tipo AA desmantelada	31
3.3. Parte catódica.....	31
3.4. Parte anódica.....	31
3.5. Lixiviación de pila AA	31
3.6. Batería ion-Li desmantelada	33
3.7. Parte anódica y catódica	33
3.8. Rodaja de batería ion-Li	33
3.9. Lixiviación de batería ion-Li con el sistema Ácido cítrico/Hidracina.....	33
3.10. Batería de celular del tipo Ni-MH	34
3.11. Lixiviación de batería del tipo Ni-MH	34
3.12. Sistema de extracción con 25% D2EHPA en keroseno a 700 rpm	37
3.13. Sistema de extracción con 50% D2EHPA en keroseno a 700 rpm	37
3.14. Separación de fases del despojo con HCl del sistema de 25% D2EHPA a 700 rpm	38
3.15. Cambio de coloración y sólido obtenido de la precipitación de metales mediante la adición de hidróxido de sodio a los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH	39

4.1 Diagrama de zonas de predominio para las especies de litio en una solución de ácido cítrico	41
4.2 Diagrama de zonas de predominio de las especies níquel en una solución de ácido cítrico	42
4.3 Diagrama de zonas de predominio para las especies de cobalto en una solución de ácido cítrico.....	43
4.4 Diagrama de zonas de predominio de las especies de lantano en una solución de ácido cítrico.....	44
4.5 Diagrama de zonas de predominio para las especies de europio en una solución de ácido cítrico.....	45
4.6. Difractograma de los polvos de batería del tipo ion-Li sin procesar (materia prima)	46
4.7. Iones metálicos lixiviados a partir de 10 gramos de batería ion-Li durante 3 horas de reacción utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C	47
4.8. Iones metálicos lixiviados a partir de 20 gramos de batería ion-Li utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C.....	48
4.9. Iones metálicos lixiviados a partir de 5 gramos de batería ion-Li utilizando 100 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C.....	49
4.10. Difractograma del sólido resultante de la precipitación de litio como Li_2CO_3	53
4.11. Difractograma de los polvos sin procesar (materia prima) de baterías del tipo NiMH.....	54
4.12. Espectro de EDS del análisis de los polvos de batería del tipo NiMH sin procesar (materia prima).	54

4.13. Iones metálicos lixiviados a partir de 3.75 gramos de batería NiMH con un sistema de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M, durante 5 horas de reacción a 25°C	56
4.14. Porcentaje final de TR lixiviadas a partir de 3.75 gramos de batería NiMH con un sistema de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M, durante 5 horas de reacción a 25°C. ...	56
4.15. Influencia del pH en la extracción de elementos metálicos de licores de lixiviación de baterías del tipo NiMH. Gráfica tomada de Fang, et al. [20]	58
4.16. Extracción de iones metálicos de soluciones de lixiviación de baterías NiMH. Gráfica tomada de Scott & Tzanetakis [30]	58
4.17. Comparación de los sistemas de extracción con D2EHPA para la recuperación de TR de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH	61
4.18. Gráfica comparativa de los sistemas de despojo con HCl de la extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH	62
4.19. Soluciones de despojo (HCl) de cada uno de los sistemas trabajados en la extracción con solventes	63
4.20. Comparación de las constantes de extracción de los sistemas utilizados para la extracción con D2EHPA, durante 2.5 horas, de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.....	65
4.21. Comparación de las constantes de extracción de los sistemas utilizados para la extracción con D2EHPA, durante 2.5 horas, de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH	65
4.22. Difractograma del sólido obtenido de la precipitación de los licores de lixiviación, de un pH de 0.6 hasta 14, mediante la adición de una solución saturada de NaOH	67
4.23. Difractograma del sólido obtenido de la precipitación de los licores de lixiviación, incrementando el pH de 0.6 hasta 1.5 mediante la adición de una solución saturada de NaOH.....	68

AI.1. Estructura del ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA).....	75
AI.2. Estructura del ácido di(2,4,4-trimetilpentil)fosfórico (CYANEX 272)	76

Lista de Tablas

Núm.	Pág.
1.1. Clasificación y características de pilas primarias y secundarias.....	5
1.2. Abundancia de los lantánidos [2].....	10
1.3. Algunos minerales de tierras raras	11
2.1. Sistemas empleados en lixiviación de baterías del tipo NiMH	23
2.2. Extractantes utilizados en recuperación de metales	24
3.1. Material y reactivos utilizados en el desarrollo experimental	29
3.2. Sistemas utilizados en la lixiviación de polvos de baterías del tipo ion-Li	32
3.3. Sistemas utilizados para la extracción de tierras raras con solventes orgánicos.....	36
4.1. Iones metálicos contenidos en la solución madre y después de realizar extracción con solventes orgánicos	50
4.2 Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 25% D2EHPA en keroseno con 40 minutos de contacto	57
4.3. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm	59
4.4. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm	60
4.5. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm	60
4.6. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm	61

AIII.1. Cálculo de D para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm	80
AIII.2. Cálculo de D para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm	80
AIII.3. Cálculo de D para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm	80
AIII.4. Cálculo de D para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm	80
AIII.5. Cálculo de K_{ext} para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm	81
AIII.6. Cálculo de K_{ext} para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm	81
AIII.7. Cálculo de K_{ext} para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm	81
AIII.8. Cálculo de K_{ext} para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm	81

INTRODUCCIÓN

El uso de aparatos electrónicos es cada vez más común en la vida cotidiana, vivimos en una etapa en la que dependemos prácticamente de la tecnología y de los nuevos dispositivos inteligentes, por tanto el uso de éstos va en aumento y de igual forma las baterías con las que trabajan, ya que la gran mayoría de estos dispositivos tecnológicos funcionan a base de pilas o baterías, las cuales al terminar su vida útil son almacenadas y/o desechadas, en el mejor de los casos en el basurero, sin recibir un tratamiento adecuado.

Las pilas y las baterías son unidades de almacenamiento de energía electroquímica y diferenciando a cada una de ellas, una pila consiste en una celda de almacenamiento única, mientras que las baterías constan de varias celdas interconectadas. Clasificándolas en función de su duración se puede observar dos tipos, las primarias (no recargables) y las secundarias (recargables) [1].

Dado que en su interior se puede encontrar una gran variedad de metales como litio, hierro, zinc, níquel, tierras raras, entre muchos otros [1] [2], y que la generación y acumulación de estas baterías es cada vez mayor, suponen una extensa fuente rica en metales que pueden ser aprovechados para su correcto estudio y recuperación.

El litio ha tenido un creciente uso para almacenar energía en pilas de teléfonos, cámaras, y automóviles, además, debido a la gran preocupación mundial de dejar de depender de energías fósiles, este metal se ha convertido en uno de los de mayor interés y clave para el futuro energético y minero [3].

En el caso de las tierras raras, su uso también ha ido en aumento, siendo de los principales la catálisis y refinación del petróleo, como elementos constitutivos de las pantallas planas de dispositivos electrónicos (celulares, laptops), anillos permanentes, baterías recargables de dichos dispositivos, de automóviles y un gran número de aparatos médicos [2] [4].

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se presenta un estudio para la recuperación de metales de interés tecnológico como el litio y ciertos elementos de tierras raras, para lo cual se propusieron los siguientes objetivos, general y específicos.

Objetivo

Recuperar selectivamente litio y elementos de tierras raras a partir de baterías gastadas mediante su lixiviación y posterior extracción con solventes y/o precipitación, con la finalidad de evitar su desperdicio y promover su reutilización.

Objetivos específicos

- Separar físicamente los elementos constitutivos de una batería gastada y encontrar los parámetros adecuados que permitan su lixiviación y a partir de ellas obtener Li y tierras raras.
- Caracterizar y analizar químicamente los licores y sólidos provenientes de la lixiviación de baterías gastadas, mediante espectrometría de plasma por acoplamiento inducido (ICP), espectroscopia de absorción atómica (AA) y difracción de rayos-X (DRX).
- Efectuar pruebas de SX para recuperar selectivamente Li y tierras raras provenientes de los licores de la lixiviación de los componentes de baterías gastadas.
- Determinar las condiciones de precipitación de Li y tierras raras.
- Comparar los resultados obtenidos al usar SX y precipitación, con la finalidad de proponer el método más adecuado para la recuperación selectiva de litio y elementos de tierras raras.

Siguiendo los objetivos planteados, el desarrollo de la investigación se presenta de la siguiente forma:

Dentro del Capítulo uno, consideraciones teóricas, se muestran los conceptos esenciales del tema a seguir, tales como la definición de una batería, la descripción de los elementos

constitutivos de éstas: el litio, las tierras raras, entre otros. Se incluyen también los métodos de extracción utilizados como la lixiviación ácida, la extracción con solventes y la precipitación de ciertos metales.

En el capítulo de antecedentes, se describe la bibliografía más relevante consultada para la realización de este proyecto, la cual sirvió como punto de partida para llevar a cabo la investigación. Aquí se muestran también los métodos utilizados por otros investigadores, haciendo una comparación de los sistemas utilizados por los mismos. El tercer capítulo, titulado: desarrollo experimental, describe la ruta de trabajo empleada, mostrando primeramente un diagrama de flujo con el desarrollo general del procedimiento seguido.

Posteriormente se muestra detalladamente los distintos métodos utilizados para la extracción de metales, indicando en cada parte las condiciones de trabajo, los reactivos y materiales utilizados. Dentro del cuarto capítulo se detallan los resultados obtenidos al realizar el desarrollo experimental. Finalmente se describen las conclusiones a las que se llegaron después de completar el desarrollo experimental e interpretar los resultados obtenidos de la extracción de elementos metálicos de interés.

CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

En este capítulo se darán a conocer los conceptos esenciales para el desarrollo del presente trabajo, los cuales se describen a continuación.

1.1 Pilas y baterías

A partir de estudios oficiales la SEMARNAT estima que el consumo de pilas en México ha incrementado en 13 veces desde el año 1996 hasta el 2007, ya que de consumir 2500 toneladas se llegó a la cantidad de 32900 toneladas. El incremento es notorio también en consumo per cápita, pasando de 5.2 pilas por habitante a 12.6.

Las pilas o baterías son unidades de almacenamiento de energía electroquímica que puede ser liberada en forma de electricidad cuando son acopladas a un circuito externo. Pueden diferenciarse debido a que una pila consiste en una celda única de almacenamiento mientras que las baterías contienen una serie de celdas interconectadas. Existen muchas presentaciones comerciales de pilas y baterías dependiendo de su aplicación en artículos específicos. Es importante mencionar que en México no existe restricción en cuanto a la importación y comercialización de pilas y baterías, además tampoco existen normas oficiales para establecer los límites máximos permisibles de metales pesados totales en pilas comercializadas en territorio nacional, únicamente la NOM-052-SEMARNAT-2005, la cual establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

El contenido de las pilas y baterías es muy variado, ya que pueden contener una gran cantidad de metales, ya sea como componentes o impurezas, tales como cadmio, litio, manganeso, hierro, mercurio, plata, plomo y zinc. Dependiendo del tipo de baterías pueden contener metales como níquel y ciertos elementos de tierras raras. Incluyen también un medio conductor de corriente eléctrica, que puede ser un electrodo de carbón o un electrolito a base de hidróxido de potasio o sodio. Por último, contienen papel, plástico y una carcasa metálica con la función de darle protección y recubrimiento a la pila o batería.

Estos dispositivos pueden ser clasificados de acuerdo a su capacidad de carga en primarias (no recargables) y secundarias (recargables). La mayoría de aparatos electrónicos portátiles y eléctricos, que no requieren del suministro de corriente alterna, pueden funcionar con pilas primarias o secundarias.

Si se clasifican con base a su tecnología y componentes principales se puede encontrar que las pilas primarias se dividen en pilas de carbón-zinc, alcalinas, de óxido de mercurio, de zinc-aire, de óxido de plata o de litio. Mientras que las secundarias pueden clasificarse en pilas de níquel-cadmio, de níquel-hidruro metálico, acumuladores, pilas selladas de plomo-ácido y pilas de ión-litio (Tabla 1.1) [1].

Tabla 1.1. Clasificación y características de pilas primarias y secundarias.

Grupo	Tecnología	Presentación comercial	Usos
Primarias (desechables, no recargables)	Carbón-zinc	AA, AAA, C, D, 9V, 6V, botón.	Radios, juguetes, relojes, controles remotos.
	Alcalinas		
	Óxido de mercurio	Botón de varios tamaños.	Aparatos auditivos, relojes, equipo fotográfico, sistemas de alarma.
	Zinc-aire		
	Óxido de plata		
Litio	AA, AAA, C, D, 9V, botón.	Relojes, calculadoras, cámaras.	
Secundarias (recargables)	Níquel-cadmio	AA, AAA, C, D	Herramientas portátiles, aspiradoras, teléfonos celulares, cámaras, lámparas, aplicaciones de video.
	Níquel-hidruro metálico		
	Ión-litio	Variado	Celulares, computadoras, cámaras de video.

Como puede observarse, las pilas y baterías pueden encontrarse en distintas presentaciones comerciales, siendo las más comunes las pilas cilíndricas de tamaños AA, AAA, C, D, de seis y nueve voltios y de botón, que se encuentran en una gran variedad de tamaños.

Como se mencionó anteriormente, los elementos constitutivos de una pila o batería son muy variados y debido a que hay una gran cantidad de metales presentes en ellas, en los apartados siguientes se describe la importancia de los que son el punto de interés de este proyecto de investigación: el litio y algunos elementos de tierras raras.

1.2 Litio

Debido a su creciente uso en el almacenamiento de energía en pilas de una gran variedad de aparatos electrónicos como cámaras, teléfonos e incluso automóviles, aunado a la gran preocupación mundial por dejar de depender de la energía fósil, el litio se ha convertido en uno de los metales de mayor interés para el sector extractivo.

La palabra “litio” proviene del griego *lithos*, que significa *piedra*. Es un metal blando plateado que tiende a oxidarse rápidamente con agua o aire, como la mayoría de los metales alcalinos. Tiene una masa atómica de 6.941 g/mol, número atómico 3, su punto de ebullición es 1,342°C, punto de fusión de 181°C y densidad de 0.53 g/cm³ [5]. Entre los metales sólidos, éste es el más ligero, con una densidad exactamente igual a la mitad del agua. Este metal existe en distintas formas de yacimiento y se encuentra principalmente en los minerales amblygonita, lepidolita, petalita y espodumeno; o en salmueras naturales.

Geográficamente, estudios muestran que los mayores depósitos de litio en el mundo se encuentran en el salar de Atacama (Chile), el salar del Hombre Muerto (Argentina), salar de Uyuni (Bolivia), en Silver Peak, Nevada (EU), el lago Taijianaier, Qinghai (China) y en el lago Zhabuye (Tibet) (Figura 1).

El proceso de extracción por salmuera es el preferido por ser el más económico. Mediante este proceso se obtiene carbonato de litio, que luego puede ser transformado a hidróxido de litio y cloruro de litio. Para la obtención de litio metálico, butil-litio y derivados orgánicos e inorgánicos, se manejan otros procesos especiales [3].

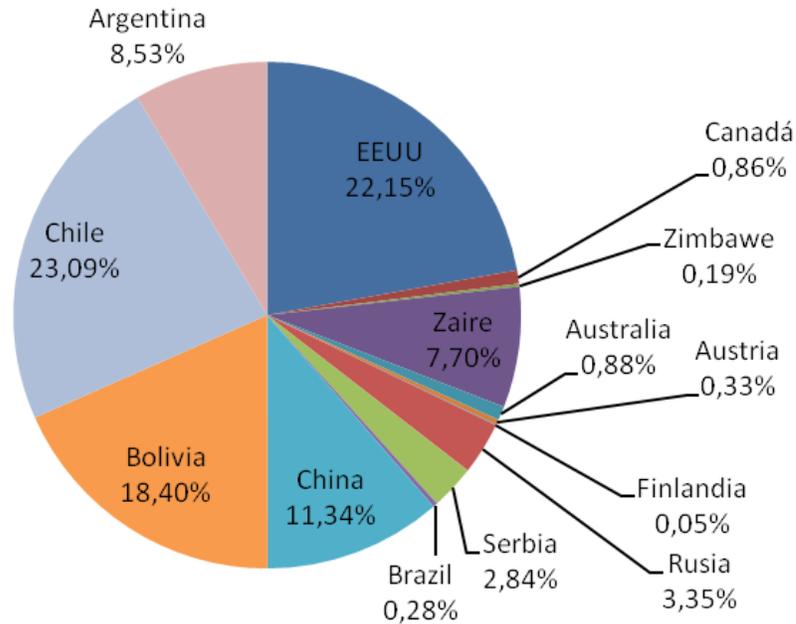


Figura 1.1 Reserva total de litio en el mundo [3].

1.2.1 Usos del litio

Hoy en día, el uso principal del litio (25%) es para la fabricación de celulares, computadoras personales, reproductores mp3, agendas electrónicas y automóviles eléctricos. Siendo este último sector el que va en fuerte aumento para un adecuado abastecimiento. Este gran uso que tiene el litio es gracias a su gran densidad de energía, es por ello que las baterías son adecuadas para aparatos portátiles, pudiéndose recargar de manera cómoda; aunado a esto, la gran adaptabilidad y eficiencia del elemento para su función, se presta a la tendencia tecnológica de producir aparatos cada vez más pequeños.

Dentro de los grandes usos del litio se puede encontrar que el 18% corresponde a la industria del vidrio y la cerámica, el 12% para grasas lubricantes, 7% para uso farmacéutico (trata la depresión, la pérdida de memoria, estabiliza el estado de ánimo, entre otros) y 6% para aire acondicionado. A su vez, la industria del aluminio utiliza el litio para darle una mayor elasticidad al metal y asimismo reducir su peso específico gracias a la densidad tan pequeña del litio [3][5].

1.2.2 Proceso de extracción

Como ya se ha comentado el litio está presente en las salmueras y en minerales, existiendo diversas formas de extraerlo para su uso comercial. La extracción a partir de salmueras es la más económica y la más común en la producción del mineral. Existen varios métodos de extracción utilizando las salmueras, dependiendo de la cantidad de otros elementos presentes en el depósito que se está explotando. Comúnmente se encuentra junto al litio elementos como el sodio, magnesio, calcio, boro, bromo, cloro, nitratos, potasio, cloruros, hierro, sulfatos y carbonatos. Estos minerales, así como sus concentraciones, varían dependiendo del salar y la ubicación del mismo.

Para la extracción de la salmuera, se usan bombas que la extraen de perforaciones y la colocan en pozas, de las cuales se evapora el agua para obtener de forma sólida una variedad de sales. Posteriormente es necesario realizar una separación de elementos como sulfatos, sales de magnesio, potasio y magnesio. Quedando en su mayoría litio en la solución, se realiza una extracción con solventes y se agrega carbonato de sodio para obtener carbonato de litio.

El proceso de extracción utilizado en el salar de Atacama en Chile, es un ejemplo de los procesos más económicos, siendo la concentración de litio en las salmueras de las más altas del mundo, llegando al 0.16%. Además, posee condiciones climáticas óptimas para la evaporación.

Otra forma de extraerlo es directamente de la piedra, proceso que se utiliza en el oeste de Australia. Allí existen grandes yacimientos de piedras de pegmatita, en las que hay una importante concentración de litio. En estos depósitos se obtiene además litio como subproducto de la extracción de tantalio. En Canadá y Estados Unidos existen minas de las que se extrae litio a partir de espodumeno $[\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2]$.

Debido a que la extracción de litio a partir de la piedra es más costosa y la concentración por lo general es baja, este proceso de extracción no ha recibido una inversión importante. Por esto, en 1995 la producción de litio provenía 65% del mineral y únicamente 35% de la

salmuera. En 2007 el porcentaje se invirtió, siendo un 86% del litio proveniente de las salmueras [3].

1.3 Tierras raras

Los elementos de tierras raras, también llamados lantánidos, son un grupo de elementos químicamente similares formado por lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio (que no existe en la naturaleza debido a su corto período de vida media), samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio con número atómico que va desde el 57 hasta el 71. En la actualidad se incluyen también al itrio y escandio, elementos que no se encuentran dentro de este número atómico, pero presentan propiedades similares a los lantánidos.

Los 14 elementos que van del cerio al lutecio constituyen la primera serie de transición interna de la tabla periódica; en ella, los electrones que distinguen un elemento de otro de la serie se encuentran en una capa muy interna, por lo que ejercen poco efecto sobre las propiedades del grupo, gracias a ello, todos los elementos tienden a presentarse juntos, sin embargo, las diferencias en sus propiedades son suficientemente significativas como para tener aplicaciones industriales específicas, las cuales son cada vez mayores. El factor que determina principalmente las propiedades de los lantánidos es el radio iónico, el que, al contrario de los del resto de los elementos de la tabla periódica, disminuye al aumentar el número atómico, ya que en la cantidad creciente de protones en el núcleo incrementa la atracción sobre las órbitas electrónicas externas, que no varían en número de electrones; a este fenómeno se le conoce como *contracción de los lantánidos*. De acuerdo con sus propiedades se dividen en dos subgrupos:

1. Subgrupo de los lantánidos ligeros o del cerio. Formado por la serie del lantano al europio.
2. Subgrupo de los lantánidos pesados o del itrio. Integrado por la serie del gadolinio al lutecio.

Las propiedades electromagnéticas son mayores en los elementos del segundo subgrupo. El gadolinio, por ejemplo, ha sido utilizado desde hace tiempo para obtener temperaturas cercanas al cero absoluto utilizando electroimanes.

En cuanto al carácter geoquímico de los lantánidos, su comportamiento es litófilo, por lo que comúnmente se presentan formando sales oxigenadas, principalmente fluorocarbonatos y fosfatos, en asociación con silicatos. Por su escasez en la naturaleza (>0.1%) se clasifican como elementos traza. Los minerales más comunes a los que se incorporan los lantánidos son: alanita, esfena, apatita, granate y zircón. Como resultado de tal dispersión la concentración común de los lantánidos no es alta, a diferencia de elementos como zinc, plomo, cobre y plata, que en conjuntos son más escasos (138 ppm) que los lantánidos en conjunto (184 ppm), pero que forman, en cambio, depósitos de concentraciones mayores. El hecho de que los elementos del subgrupo del itrio tiendan a cristalizar primero que los del subgrupo del cerio, aunado a su menor abundancia con respecto a éstos, hace que sus minerales propios sean más escasos (Tabla 1.2). De hecho, el único mineral comercial del subgrupo del itrio es la xenotima, que se presenta acompañando a la monacita en cantidades generalmente escasas, a pesar de que el itrio es el segundo de los lantánidos en abundancia [2].

Tabla 1.2. Abundancia de los lantánidos [2].

Núm. At.	Nombre	Símbolo	ppm	Núm. At.	Nombre	Símbolo	ppm
39	Itrio	Y	33	64	Gadolinio	Gd	5.4
57	Lantano	La	30	65	Terbio	Tb	0.9
58	Cerio	Ce	60	66	Disproso	Dy	3
59	Praseodimio	Pr	8.2	67	Holmio	Ho	1.2
60	Neodimio	Nd	28	68	Erbio	Er	2.8
61	Prometio	Pm	-	69	Tulio	Tm	0.48
62	Samario	Sm	6	70	Iterbio	Yb	3
63	Europio	Eu	1.2	71	Lutecio	Lu	0.5

- No se ha detectado en la naturaleza

Subgrupo cerio=133.4 ppm. Subgrupo itrio=50.28. Total lantánidos=183.68 ppm.

Las tierras raras son constituyentes esenciales de más de 100 especies minerales y están presentes en muchos otros. Aun así, únicamente tres minerales, monacita, bastnaesita y xenotima, son explotados continuamente por su contenido de tierras raras (Tabla 1.3) [2].

A pesar de que los lantánidos se conocían desde 1794, su explotación a gran escala se dio hasta el año 1895, en las playas de Brasil, y en 1910, la producción se centró en las playas de la India. A partir de esta fecha se marcó el inicio de la era industrial de los lantánidos.

El descubrimiento de la energía atómica cambió radicalmente el estado de la industria de los lantánidos debido a que la mayoría de los países prohibieron la exportación de minerales como la monacita por su contenido de torio. En 1967 las playas del occidente de Australia se convirtieron en el principal productor de monacita y a partir de 1980 China surgió como un productor importante tanto en bastnaesita como en monacita [2].

Tabla 1.3. Algunos minerales de tierras raras.

Comercialmente explotados	
Bastnaesita	(Ce, La) (CO ₃) (F, OH)
Monacita	(Ce, La, Y, Th) (PO ₄ , SiO ₄)
Xenotima	YPO ₄
Otros	
Alanita	(Ce, Ca, Y) ₂ (Al, Fe ²⁺ , Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ OH
Branerita	(U, Ca, Ce) (Ti, Fe) ₂ O ₆
Cerianita	(Ce ⁴⁺ , Th)O ₂
Cerita	(Ce, Ca) ₉ (Mg, Fe ²⁺) (Ti, Fe ³⁺) ₂₀ (O, OH) ₃₈
Florencita	Ce Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
Fergusonita	(Y, Er) (Nb, Ta) O ₄

1.3.1 Usos de las tierras raras

Anteriormente la producción de lantánidos en el mundo había sido atraída principalmente por tres grandes ramas de la industria:

- a) Refinación del petróleo
- b) Siderurgia
- c) Cerámica y vidrio

Cada una de las cuales consumía el mismo porcentaje que las otras dos, sin embargo, a partir de 1980 se comenzó a tener grandes avances en el área de los artículos magnéticos y eléctricos, rama que comenzó a crecer con notoriedad, entre los que destacan los imanes permanentes de Sm-Co y de Nd-Fe-B, estos últimos de peso y tamaño reducidos. Otros campos que se abrieron son en el ámbito óptico, agricultura y aparatos electrónicos [2].

1.3.2 Métodos de extracción

La Metalurgia Extractiva posee varias ramas entre las que se encuentra la Hidrometalurgia, la cual involucra la tecnología de extraer metales, desde los materiales que los contienen a través de medios físico-químicos acuosos.

En general, la Hidrometalurgia se desarrolla en tres etapas físico-químicas secuenciales:

- Disolución selectiva de los metales contenidos en los sólidos de partida mediante una solución acuosa, también conocido como *Lixiviación* (LX).
- Procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos que purifiquen y/o concentren estos metales, aún en solución acuosa.
- Recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso.

1.4 Lixiviación

En este proceso intervienen, además del material sólido de origen, un agente lixivante (disolvente) que se encuentra normalmente disuelto en la solución acuosa, y

ocasionalmente un agente externo que actúa como oxidante o reductor, participando en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción.

Este proceso puede llevarse a cabo a presiones distintas a la atmosférica, en condiciones de vacío y temperaturas inferiores o superiores a las del ambiente, manteniendo únicamente el requisito de realizarse en medio acuoso.

La purificación y/o concentración comprende procesos de adsorción con carbón activado, y los procesos de extracción comprenden la precipitación, el uso de resinas de intercambio iónico o resinas líquidas, también conocido esto último como extracción con solventes (SX) [6].

1.5 Precipitación

El fenómeno de precipitación puede definirse como la aparición de un sólido en el seno de un líquido, ya sea por la adición de un reactivo que vuelva insoluble algunos de los iones de la solución o por la concentración del propio líquido hasta pasar la saturación. El producto obtenido se denomina precipitado. Y para que se forme este precipitado intervienen los equilibrios químicos heterogéneos entre la fase sólida y la líquida. Una de las principales aplicaciones de la precipitación es la de la separación de productos de interés [7].

En la precipitación se pueden distinguir los métodos de cristalización, que hace uso de las propiedades de saturación de las soluciones; los de desplazamiento galvánico (cementación), utilizando otro metal de menor nobleza; los de precipitación por reducción con gases a presión; y los de precipitación electrolítica, también conocidos como procesos electro-obtención o electrodeposición [6].

1.5.1 Condiciones de precipitación y disolución

Ya que el producto de solubilidad rige el equilibrio que se establece en una solución saturada, es necesario sobrepasar dicho producto con las concentraciones de los iones para producir la precipitación. Es decir $[A^-][B^+] > K_s$, donde K_s es la constante o producto de solubilidad.

Si se considera un ion A^- que puede precipitar con el ion B^+ para dar AB como producto y se añade progresivamente dicho ion B^+ a la disolución, la precipitación comienza cuando se alcance el producto de solubilidad del compuesto, descrito en la ecuación 1.1.

$$[B^+] = \frac{K_s}{[A^-]_{inicial}} \quad (1.1)$$

No es posible hablar de un final de la precipitación debido a la adición continua de B^+ , sin embargo, puede considerarse el final cuando la cantidad de A^- disminuye considerablemente,

$$[A^-]_{final} = 10^{-3}[A^-]_{inicial} \quad (1.2)$$

1.5.2 Precipitación selectiva o fraccionada

Esta técnica permite separar iones capaces de precipitar con un reactivo común, precipitando un ion primero mientras que los otros permanecen en solución. La condición principal para la precipitación selectiva es que se tenga una diferencia significativa (en sus valores de K_{ps}) en las solubilidades de las sustancias. Siendo la clave de esta técnica la adición de manera lenta del reactivo precipitante. A partir de los productos de solubilidad es posible predecir el orden en el que precipitarán los iones presentes y deducir si es posible separar cuantitativamente los iones uno de otro [7].

1.6 Extracción con solventes

La extracción líquido-líquido o extracción con solventes es una de las técnicas más usadas para la separación y purificación de los metales. Consiste en poner en contacto una mezcla de metales, disueltos en fase acuosa, con una fase orgánica conteniendo un extractante específico y un solvente como tolueno, queroseno, cloroformo, entre muchos otros [8] [9]. Existen varios equilibrios por los cuales un soluto puede repartirse en una o más fases; algunas veces es necesario un factor externo como el pH, o la interacción de diversas sustancias externas, en otras ocasiones la especie a repartirse no necesita de algún otro agente [9]. En este punto es posible clasificar los tipos de reparto de acuerdo al tipo de agente extraíble o a los procesos necesarios para lograrlo.

De acuerdo al proceso que permite la extracción de una especie desde una fase líquida hasta una segunda fase (orgánica), se pueden clasificar en los siguientes:

1.6.1 Reparto simple

En este caso un soluto A que se encuentra en una fase 1 se distribuye a una fase 2, la cual es inmisible o parcialmente miscible con la fase 1, sin cambiar su estructura química. Para este caso el reparto del soluto depende únicamente de su solubilidad en una u otra fase, de la temperatura y la presión. Es decir, no presenta dependencia de alguna otra especie.

Si se caracteriza el soluto disuelto en la fase 1 como A y al que se encuentra en la fase 2 como \bar{A} es posible plantear el equilibrio como

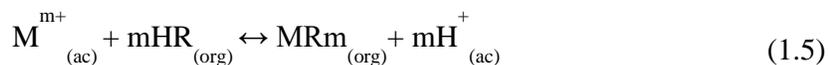


Y la ley de acción de masas que le corresponde será la ecuación representada como (1.4).

$$D = \frac{[\bar{A}]}{[A]} \quad (1.4)$$

La constante D es denominada coeficiente de reparto y muestra una relación de la actividad o la concentración molar de A en ambas fases, si se trata de concentraciones molares se denomina cociente de actividad $(D)_A$.

Para un caso general la reacción de extracción por solventes se puede escribir como:



Donde:

$M_{(ac)}^{m+}$ es la concentración de metal en la fase acuosa

$mHR_{(org)}$ es la concentración de protones en fase orgánica

$MRm_{(org)}$ es la concentración del metal en fase orgánica
 $mH^+_{(ac)}$ es la cantidad de protones en la fase acuosa

La constante termodinámica que representa la reacción de extracción se puede expresar en función de la concentración de la siguiente manera (ecuación 1.6).

$$K_{ext} = \frac{[MRm]_{org}[H^+]_{aq}^m}{[HR]_{org}^m[M^{+m}]_{aq}} \quad (1.6)$$

Remplazando la ecuación 1.5 en la 1.6 se obtiene:

$$K_{ext} = D \frac{[H^+]_{aq}^m}{[HR]_{org}^m} \leftrightarrow \log D = \log K + mpH + m \log [HR]_{org} \quad (1.7)$$

En donde K es una característica del sistema y depende solo de la temperatura y al observar la última ecuación se relaciona el coeficiente de distribución con el pH de la solución, la naturaleza de extracción y el metal acuoso [10].

1.6.2 Extracción por pares iónicos

Si se tiene un catión en solución que se desea extraer a una segunda fase de baja constante dieléctrica, la extracción implica que la especie que contiene al catión en la segunda fase se encuentre en su forma neutra, esto con el objeto de que el reparto se lleve a cabo. Para esto se tienen dos posibilidades: que el contraion del catión de estudio se encuentre al principio del proceso en la fase acuosa, o actuando como extractante en una fase orgánica. A estos contraiones hidrófobos que se encuentran en forma líquida se les conoce como intercambiadores líquidos aniónicos. Estos se combinan con la especie metálica que se encuentren normalmente complejada con algún anión.

Una gran cantidad de metales pueden ser extraídos como complejos de fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros o tiocianatos. Con base en esto resulta posible la separación selectiva de especies debido a la secuencia de facilidad de formación de complejos siguiente: $F^- > Br^- > I^- > Cl^- > SCN^-$.

En estos casos la eficiencia que se logra en la extracción por pares iónicos depende en gran medida de la acidez de las soluciones acuosas, misma que determina la estructura y la concentración del complejo metálico. De la misma manera, la eficiencia de la extracción depende de la habilidad coordinante del disolvente orgánico utilizado, siendo la secuencia la siguiente: cetonas > ésteres > alcoholes > éteres [11].

1.6.3 Extracción por solvatación

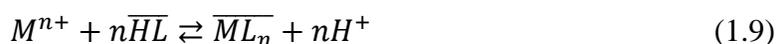
Este tipo de extracción involucra la coordinación de moléculas de disolvente (S) al átomo central de la especie extraíble, o a través de una molécula de agua, formando especies solubles en la segunda fase, de modo que



Algunos disolventes como los alquil ésteres de ácido fosfórico y óxidos de fosfina se emplean para extraer metales por solvatación [11].

1.6.4 Extracción por formación de complejos tipo quelato

Para extraer quelatos de una solución deben ser formados en forma neutra, es decir obtener quelatos sin carga. Para esto es necesario que el reactivo actúe como ácido débil para participar (como anión) en la neutralización de carga del catión metálico, y contener además grupos hidrofóbicos que reduzcan la solubilidad del complejo en agua. Quedando la reacción general de la siguiente manera



Existen ligantes hidrófobos que forman compuestos con metales capaces de extraerse a la fase orgánica. Los más comunes son los ésteres dialquil fosfóricos, como el DEHPA, que se conocen como líquidos intercambiadores catiónicos, los cuales extraen iones metálicos mediante un efecto doble de quelación y solvatación, tomando el valor de pH una gran importancia [11]. En el Apéndice I se describen los solventes orgánicos utilizados en el desarrollo experimental (D2EHPA y CYANEX 272).

Una vez desarrollados los elementos esenciales para la comprensión del presente trabajo, en el siguiente capítulo, titulado “Antecedentes”, se describen los trabajos más destacados en relación con el punto de partida de este proyecto de investigación.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Numerosos investigadores han propuesto rutas hidrometalúrgicas para la recuperación de metales valiosos a partir de baterías de desecho, siendo las más comunes aquellas que se componen de cuatro etapas: 1) la descarga de las baterías para remover la energía remanente, 2) el desmantelamiento de las baterías para remover las carcasas plásticas y metálicas, 3) el proceso de lixiviación con soluciones concentradas de ácidos fuertes y 4) la separación de los metales de interés. En la literatura revisada hasta el momento se han encontrado distintos resultados sobre la lixiviación de baterías, así como la recuperación de un gran número de metales, entre ellos litio y tierras raras, los cuales son de ayuda para la realización del presente proyecto de investigación, presentando en este capítulo los más significativos.

2.1 Estudios sobre recuperación de litio a partir de baterías gastadas

El tratamiento de las baterías del tipo ion-litio (LIBs) ha sido estudiado utilizando una gran variedad de ácidos fuertes, entre los que destacan el ácido sulfúrico (H_2SO_4) [12][13][14], el ácido clorhídrico (HCl) [13] y el ácido nítrico (HNO_3) [15], como agentes lixiviantes, seguido de una etapa de procesamiento de los ácidos y la disposición final de los residuos.

En 1997, Zhang [13] y colaboradores realizaron la lixiviación de la parte anódica de baterías de iones de litio utilizando tres agentes reductores para su estudio: H_2SO_3 , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y HCl, con el fin de examinar el efecto que tendría cada uno de ellos, además de variar sus concentraciones, la temperatura de trabajo, el tiempo y la relación S:L. Sus resultados muestran que para el caso de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y HCl entre concentraciones de 2 a 6M, fue posible lixiviar entre un 95 a 97% de los metales; sin embargo, para el caso del H_2SO_3 el porcentaje no fue mayor a 65%. En el caso de la temperatura, demostraron que la lixiviación se ve altamente afectada por este factor siendo que en el caso del ácido sulfuroso al elevar de 60 a 80°C los porcentajes de metales como litio y cobalto disminuyen debido a la evaporación de SO_2 a elevadas temperaturas. Caso contrario para los otros dos agentes lixiviantes, los cuales mostraron un mayor porcentaje de extracción a mayor temperatura. Con el factor del tiempo, los tres agentes mostraron mejores resultados a

mayor tiempo de reacción. Y por último demostraron que aumentando el volumen de la solución sin aumentar la cantidad de sólido, al realizar la lixiviación, se observó un mayor porcentaje de extracción, a excepción del HCl, el cual no mostró variación con las distintas relaciones S:L. El litio lixiviado fue posteriormente precipitado mediante la adición de carbonato de sodio a una temperatura cercana a los 100°C y lavado con agua caliente para remover la solución madre residual [13].

Por otra parte, Nan, Han y Zuo [14] describieron un proceso de recuperación de metales de valor a partir de baterías de ion-litio (LIBs). Primero realizaron un desmantelamiento de la batería y la sometieron a un proceso de lixiviación con una solución alcalina, posteriormente disolvieron los residuos con una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄). El cobalto contenido fue químicamente depositado como un oxalato (cerca del 90%) y con ayuda de soluciones Acorga M5640 y Cyanex272 se extrajeron las pequeñas cantidades de cobre (98%) y cobalto (97%), respectivamente. El litio presente fue recuperado mediante precipitación en forma de carbonato de litio. Además, el material del electrodo positivo, LiCoO₂, fue sintetizado usando compuestos recuperados de cobalto y litio como precursores.

En el 2001, Lee y colaboradores [15] propusieron un método para lixiviar LiCoO₂ a partir de baterías gastadas de iones de litio. En su trabajo muestran que la eficiencia del lixiviado aumenta al incrementar la temperatura y la concentración de HNO₃, pero también al disminuir la relación S/L del sistema. Estos investigadores utilizaron, además, un 1.7% v/v de H₂O₂ como reductor.

En México se han realizado estudios de recuperación de metales como el litio a partir de LIBS; en 2008, Medina Velázquez [16] formuló una ruta hidrometalúrgica con la cual fue capaz de extraer Li en forma de carbonato. La ruta descrita en su trabajo de investigación incluyó la separación física del material electródico y la lixiviación con agua desionizada a 85°C mediante reflujo durante 2 horas. Posteriormente se realizó el filtrado y la precipitación del metal mediante la adición de NaCO₃ a un pH mayor a 9.5 y temperaturas

cercanas a los 100°C. Bajo estas condiciones obtuvieron un 90% de recuperación de Li como Li_2CO_3 .

Se han propuesto también rutas en las que se utilizan soluciones alcalinas como primer paso, seguido de una solución ácida con el fin de separar los diferentes elementos metálicos contenidos en baterías del tipo NiMH. Como es el caso de Ferreira y colaboradores [17], ellos propusieron el tratamiento de la parte catódica con una solución de NaOH para lograr la disolución selectiva del aluminio contenido, variando la concentración de la solución desde 0.25 hasta 3.75M, a temperaturas que variaban de 30 a 70°C. Posteriormente realizaron el tratamiento del sólido remanente con una solución de H_2SO_4 y H_2O_2 (0-2% v/v), en un rango de temperatura de 40 a 80°C con una concentración de H_2SO_4 de 0.75 hasta 1.5M. Mediante estas condiciones lograron lixiviar elementos metálicos como litio y cobalto. Por último realizaron la separación de cobalto mediante cristalización como CoSO_4 . El litio fue recuperado como un precipitado formado por especies del tipo $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Asimismo, se han utilizado ácidos más amigables con el medio ambiente, como el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [18], el cual ha sido utilizado también para remover Pb y PbO a partir de pastas de chatarra de baterías [19]. Este ácido ha sido usado debido a su fácil disolución en agua y a su rápida degradación en condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas, de esta forma las baterías pueden ser tratadas con relativa facilidad. Utilizando ácido cítrico y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en 2010, Fang y colaboradores [20] propusieron un método de recuperación de cobalto y litio (en forma de citratos) a partir de LIBs. Para esto, posterior al desmantelamiento de las baterías, separaron la parte anódica y catódica y la sometieron a un tratamiento con N-metilpirrolidona (NMP) a 100°C por una hora. De esta manera lograron separar la parte catódica del sustrato que le da soporte y en el mismo proceso recuperaron el cobre y aluminio del mismo. Posteriormente a este tratamiento realizaron la lixiviación de la parte catódica de la batería con una solución 1.25M de ácido cítrico y el 1% de H_2O_2 , obteniendo, a 90°C un porcentaje de recuperación de cobalto del 90% y cerca del 100% del litio contenido.

2.2 Estudios sobre recuperación de tierras raras a partir de baterías gastadas

En el tema de la industria, grandes compañías como *The Molybdenum Corporation of America* han extraído europio y otras tierras raras a partir de licores de lixiviación de la bastnasita. El proceso llevado a cabo fue el secado de la solución y su calentamiento posterior en condiciones oxidantes para obtener óxidos de tierras raras. Después de calentado a altas temperaturas, el producto calcinado fue lixiviado en una solución al 30% de ácido clorhídrico, lo que solubilizó todas las tierras raras excepto el cerio [9].

Borges y Oliveira [21] evaluaron un método para separar elementos de tierras raras, cobalto y níquel de baterías del tipo NiMH. Esto lo hicieron mediante la lixiviación del níquel y el cobalto con ácido sulfúrico, determinando además que la temperatura no jugaba un papel importante en el proceso. Posteriormente separaron una mezcla de tierras raras mediante precipitación con una solución de NaOH. Y finalmente realizaron una extracción con D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) seguido por Cyanex 272 (ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfónico) para separar el cadmio, cobalto y níquel del licor de lixiviación.

Innocenzi y Vegliò [22] presentaron un proceso hidrometalúrgico para recuperar tierras raras y metales base de polvos (industrialmente obtenidos) de baterías gastadas de NiMH. Los principales metales presentes fueron níquel (29% p/p), manganeso (13% p/p), cinc (8% p/p) y tierras raras (lantano y cerio) (5% p/p), hierro (1% p/p), potasio y cobalto (2.5% p/p). Los resultados obtenidos mostraron que fueron necesarias etapas secuenciales de lixiviación para disolver casi completamente el lantano y el cerio presentes en la muestra, dando como resultado una recuperación del 100% para manganeso, cobalto, cinc y tierras raras, mientras que para el níquel fue de un 99%. Finalmente obtuvieron el 99% de recuperación de tierras raras después de una precipitación selectiva con hidróxido de sodio a pH menor a 2, condiciones en las que se obtienen sulfatos de lantano y cerio.

Asimismo, Pietrelli et al. [23], utilizaron un método similar a los anteriores, usando H_2SO_4 2M a 20 °C como solución lixivante en las baterías del tipo NiMH y posteriormente precipitando las tierras raras como sales sulfatadas ($\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), mediante la adición de una solución de NaOH hasta alcanzar un $\text{pH} < 1.5$ para evitar la precipitación de

hidróxido férrico, la cual ocurre a partir de pH 2.5 – 3. Estos autores mostraron que la solubilidad de estas sales decrece al incrementar la temperatura, lo que concuerda con lo dicho por Mellor [24]. Estos autores mostraron un 80% de recuperación de tierras raras.

Estudios recientes [25], muestran un método alternativo de recuperación de elementos de interés como las tierras raras, donde involucra el proceso de electrorecuperación para tal fin. En este estudio se realiza la lixiviación de baterías de Ni-MH con distintos reactivos y a diferentes temperaturas (mostrados en la Tabla 2.1). Además, adiciona elementos reductores u oxidantes para evaluar su acción en el medio lixivante.

Tabla 2.1. Sistemas empleados en lixiviación de baterías del tipo NiMH.

Compuesto	Concentración			Reductor	Complejante	Oxidantes	
	0.5M	1M	2M	Hidracina	EDTA	CuSO ₄	O ₃
H ₂ SO ₄	X	X	X			X	X
Ácido Cítrico	X		X	X			
Ácido Oxálico	X		X	X			
Ácido Acético			X	X			
				X			
					X		
				X	X		

2.3 Estudios de recuperación de metales mediante extracción con solventes

El uso de extractantes tanto en la industria como en la investigación ha crecido durante los últimos años, siendo usados para la hidrometalurgia, la petroquímica, la industria alimenticia, la farmacéutica, entre otras [26]. Algunos de los extractantes más utilizados se muestran en la Tabla 2.2.

Hablando de la recuperación de tierras raras contenidas en licores ácidos, se ha reportado que la extracción de lantano a partir de una serie de soluciones ácidas se ha realizado con D2EHPA. Numerosas investigaciones han mostrado que la extracción de las tierras raras

con D2EHPA incrementa con respecto al número atómico, pero es limitada cuando la concentración del metal en la fase del solvente es demasiado grande. Sin embargo, cuando la concentración de estos metales es grande en la fase acuosa, la formación de un gel pudo ser prevenida mediante una extracción de alta acidez. A partir de soluciones de ácido clorhídrico, la extracción del metal hacia la fase orgánica incrementó conforme aumentaba el número atómico de éste. No obstante, al final de la serie de los lantánidos, las tierras raras extraídas fueron más difíciles de despojar y se requirió HF para lograrlo. La extracción y separación de pares de tierras raras fue más efectiva a partir de soluciones con cloruros que de soluciones con nitratos. A mayores niveles de acidez, los factores de separación disminuyeron [9].

Tabla 2.2. Extractantes utilizados en recuperación de metales.

Nombre	Metales que extrae
<i>Extractantes ácidos</i>	
D2EHPA	Co, Ni, Zn, Cu, Ca, RE
OPPA	U
EHEHPA	RE
PC88A	Zn, Th, RE
Cyanex 272	Co, Ni, RE
LIX 254	Cu, Ni
Cyanex 301	Zn, Fe, RE
<i>Extractantes básicos</i>	
Primene JMT	Th, U, RE
Adogenn 283	Th, U, Cr, Cd, Mo
TiOA/Adogenn 381	U, V, W Cu, RE
Aliquat 336	U, Mo, V, W
<i>Extractantes solvatantes</i>	
TBP	U, Zr, Fe, RE
TOPO	U
Cyanex 473	Ag, Cu, Pd, Pt

MIBK	Ta, Nb, Co, Zn, Au, Li
LIX 64	Cu, Ni
LIX 70	Cu,
Cyanex 923	Nb, Ta

En 2009 Li y colaboradores [27] desarrollaron un método de separación y recuperación de níquel, cobalto y tierras raras a partir de baterías gastadas del tipo Ni-MH. En este proceso, los electrodos se fundieron y lixiviaron con H_2SO_4 3M a 95 °C. El 94.8% de tierras raras fue separado de los demás metales debido a la baja solubilidad de los compuestos de tierras raras ($RESO_4$) a relativas altas temperaturas. El 5.2% restante está formado por hierro, cinc, manganeso y el restante de tierras raras; el níquel y cobalto fue casi totalmente separado mediante extracción con 20% de P_2O_4 . Las tierras raras contenidas en la fase orgánica fueron recuperadas por medio del despojo con HCl 2 M después de depurar la mezcla de Zn y Mn. La mayor parte de los sulfatos de tierras raras remanentes en los residuos de lixiviación fueron transformados en $RE(OH)_3$ mediante tratamiento con NaOH y posteriormente redissueltos de la torta de filtración mediante extracción con 20% de Cyanex 272; el cobalto puro y los sulfatos de níquel fueron recuperados a partir de la evaporación del licor de despojo y refinados respectivamente. Finalmente, el polvo de hidróxido de níquel esférico fue sintetizado de sulfato de níquel puro, el cual es una materia prima importante para las baterías del tipo Ni-MH. La eficiencia global de recuperación de tierras raras, cobalto y níquel excedió el 98%.

En el 2014, Binnemans y Vander Hoogerstraete [28] describieron un proceso de extracción con solventes para recuperar tierras raras y separarlas de níquel o cobalto, para lo cual usaron el líquido iónico: nitrato trihexil(tetradecil)fosfónico, el cual es amigable con el medio ambiente debido a que no utiliza diluyentes volátiles o inflamables. Estos autores obtuvieron porcentajes de extracción de más del 99% para las tierras raras y después de una etapa de lavado, la purificación de éstas en la fase cargada de líquido iónico fue de 99.9%. Realizaron además el despojo completo y la regeneración del líquido iónico usando únicamente agua pura.

Los antecedentes hasta ahora revisados, dan una idea de los reactivos que se pueden utilizar para efectuar la lixiviación y los procesos de recuperación que se han utilizado y propuesto hasta la fecha en la recuperación de los metales presentes en las baterías, los cuales sentaron las bases para establecer la metodología experimental.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente estudio se realizó el desmantelamiento de diferentes tipos de baterías de dispositivos electrónicos, caracterizando su contenido mediante técnicas como espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP), espectroscopia de absorción atómica (AA) y difracción de rayos X (DRX), con la finalidad de extraer elementos metálicos de interés como el litio y elementos de tierras raras mediante una lixiviación con diferentes soluciones ácidas. El procedimiento realizado se describe en primer lugar mediante un diagrama de flujo general y posteriormente se desarrollan cada uno de los pasos llevados a cabo.

3.1 Diagrama de desarrollo experimental

En la Figura 3.1 se puede apreciar la ruta seguida para la extracción de metales a partir de baterías gastadas.

Como puede apreciarse, el proceso inicia con la recolección de pilas y baterías, de las cuales el tipo que más fácil se obtuvo fue el AA, debido a que es la más comercial, aun así, se recolectaron de los tipos AAA, 9V, NiMH, botón Li, entre otros. Como segundo punto, para poder darles el tratamiento propuesto fue necesario realizar una disminución de tamaño y una separación de los componentes de las baterías, con el fin de llegar a las partes de interés.

Posteriormente se seleccionaron los reactivos posibles para realizar el proceso de lixiviación, en esta etapa se propuso y evaluó una serie de ácidos para llevar a cabo la lixiviación de los polvos de baterías mencionadas anteriormente. Posterior a la etapa de lixiviación se observó el resultado mediante la caracterización de la materia prima, los sólidos resultantes y los licores de lixiviación.

En el siguiente punto, se seleccionaron los reactivos para la precipitación y extracción con solventes de los metales de interés, y se llevaron a cabo los procesos propiamente dichos.

Como últimos puntos se caracterizaron los productos finales y se analizaron los resultados con el fin de proponer una ruta de recuperación de metales a partir de baterías gastadas.

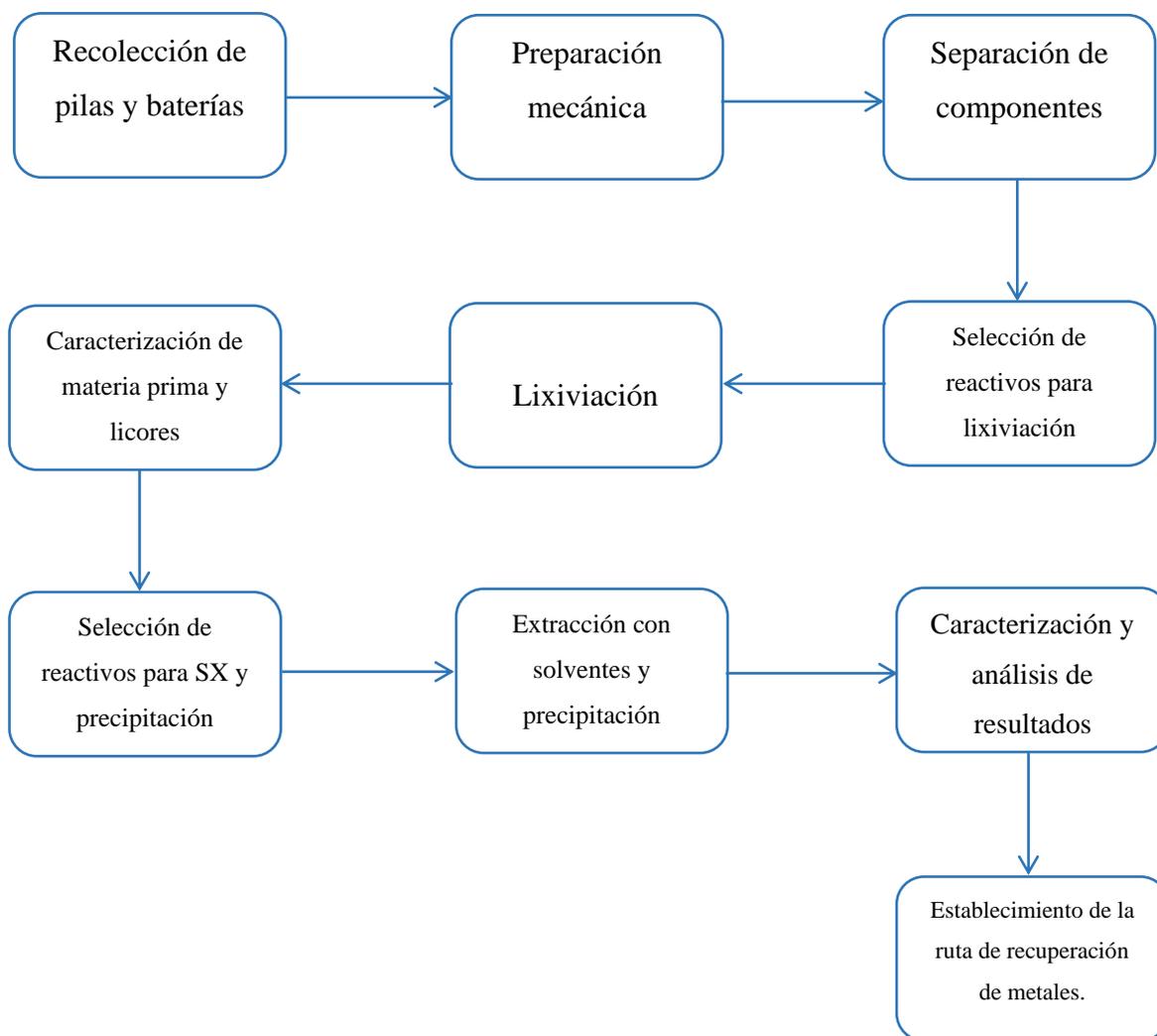


Figura 3.1. Diagrama de desarrollo experimental.

3.2 Material y reactivos

En la Tabla 3.1 se muestran los materiales y reactivos utilizados en el desarrollo experimental, en ella se describen las concentraciones, las capacidades manejadas, la pureza y marca de los reactivos y se indica el proceso en el que fueron utilizados cada uno de ellos.

Tabla 3.1. Material y reactivos utilizados en el desarrollo experimental.

Material/Reactivo	Descripción	Observaciones	Proceso en el que se utilizó
Matraz volumétrico	100 mL		Preparación de soluciones
Vidrio de reloj	Distintos tamaños		Preparación de soluciones
Espátula de acero inoxidable	Distintos tamaños		Preparación de soluciones
Pizeta	250 mL		Preparación de soluciones
Vaso de precipitados	Distintas capacidades		Preparación de soluciones - Lixiviación
Parrilla de agitación magnética			Lixiviación
Bala magnética	Mediana		Lixiviación
Jeringa de plástico	5 mL		Toma de muestras
Filtro de plástico	Pequeño		Filtrado de muestras
Embudo Büchner	Mediano		Filtrado de licor de lixiviación
Pipetas volumétricas	Distintas capacidades		Preparación de soluciones
Probeta	50 mL		Preparación de soluciones
Ácido cítrico	1 M	J.T. Baker	Lixiviación
Hidracina	0.5 M	Sigma-Aldrich	Lixiviación
Ácido clorhídrico	Concentrado	Sigma-Aldrich 37%	Lixiviación
Ácido nítrico	Concentrado	J.T. Baker 65.5%	Lixiviación

Material/Reactivo	Descripción	Observaciones	Proceso en el que se utilizó
Agua desionizada			Preparación de soluciones
Na ₂ CO ₃	Concentrado		Precipitación
D2EHPA	0.29 M		Extracción
CYANEX 272	10 %		Extracción
Queroseno	Concentrado		Extracción
Decanol	Concentrado		Extracción

3.3 Pruebas de lixiviación de baterías

Se trabajó con diferentes tipos y marcas de pilas, eligiendo primeramente el tamaño AA como el principal, debido a que fue el tipo que se recolectó con mayor facilidad. Las marcas seleccionadas fueron: Sony, Panasonic, Tectron y Eveready. Asimismo, se recolectaron baterías gastadas del tipo ion-Li (hp) y del tipo Ni-MH (ZTE), ambas obtenidas de aparatos electrónicos como computadoras portátiles y teléfonos celulares.

3.3.1 Pilas tipo AA

Se desmanteló la pila tipo AA (Figura 3.2) con unas pinzas mecánicas, retirando la carcasa de aluminio, la cubierta plástica y demás componentes para tener acceso a las partes de interés (ánodo y cátodo) (Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente). El ánodo y cátodo se separaron y molieron con un mortero de ágata. Posteriormente, 0.2 gramos de los polvos molidos se lixiviaron con 50 mL de agua regia durante 2 h a temperatura ambiente (ver Figura 3.5) y los licores resultantes de la lixiviación se analizaron mediante espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP). Tanto los polvos molidos como los resultantes de la lixiviación se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DR-X).



Figura 3.2. Pila tipo AA desmantelada.



Figura 3.3. Parte catódica.

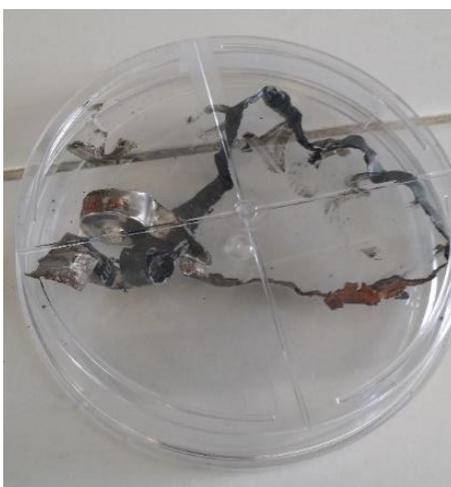


Figura 3.4. Parte anódica.



Figura 3.5. Lixiviación de pila AA.

3.3.2 Baterías ion-Li

Se desmanteló la batería (ver Figura 3.6) utilizando unas pinzas mecánicas, retirando la carcasa plástica y demás componentes para tener acceso a las partes de interés (ánodo y cátodo) (Figura 3.7). Al ánodo y cátodo se les desprendió manualmente la parte plástica y con ayuda de una prensa de banco y un serrucho se obtuvieron rodajas de material tanto anódico, como catódico (ver Figura 3.8), los cuales se lixiviaron con distintas soluciones ácidas. Los sistemas utilizados se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Sistemas utilizados en la lixiviación de polvos de baterías del tipo ion-Li.

Sistema	Cantidad de solución lixivante (mL)	Concentración de solución lixivante	Cantidad de polvo de batería (g)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
Agua Regia 3HCl/HNO ₃	150	112.5 mL/37.5 mL	5	2	100
Ácido cítrico/Hidracina	200	1 M/0.5 M	10	3	25
Ácido cítrico/Hidracina	200	1 M/0.5 M	20	3	25
Ácido cítrico/Hidracina	200	1 M/0.5 M	5	5	25

Para el primer sistema se utilizaron 5 gramos de batería en 150 mL de solución de agua regia durante un periodo de 2 horas a temperatura de ebullición, aproximadamente 100 °C. Mientras que a partir del segundo sistema se utilizó una solución de 200 mL de ácido cítrico (1 M) e hidracina (0.5 M) (Figura 3.9), variando la cantidad de sólido utilizado: 10, 20 y 5 gramos de batería respectivamente, a temperatura ambiente. Los licores obtenidos se analizaron mediante ICP/AA y los polvos resultantes se caracterizaron mediante DR-X.



Figura 3.6. Batería ion-Li desmantelada.



Figura 3.7. Parte anódica y catódica.



Figura 3.8. Rodaja de batería ion-Li.



Figura 3.9. Lixiviación de batería ion-Li con el sistema Ácido cítrico/Hidracina.

3.3.3 Baterías Ni-MH

Para el tratamiento de este tipo de baterías se comenzó su desmantelamiento, el cual consistió en desprender las carcasas plásticas para llegar a los cilindros que contienen el ánodo y cátodo (Figura 3.10), que son las partes de interés ya que en su interior se encuentran los óxidos de tierras raras y demás metales.



Figura 3.10. Batería de celular del tipo Ni-MH.

Para su lixiviación se utilizaron 3.75 g de polvo de batería en una solución de 100 mL de ácido cítrico (1 M) e hidracina (0.5 M), (Figura 3.11). Esto se realizó durante 5 horas a temperatura ambiente, con el fin de desestabilizar los óxidos metálicos contenidos en dichas baterías y lograr su solubilización.



Figura 3.11. Lixiviación de batería del tipo Ni-MH.

3.4 Pruebas de extracción con solventes

Una vez llevada a cabo la lixiviación se realizaron pruebas de extracción con solventes con la finalidad de separar elementos contaminantes que dificultan la obtención de los elementos de interés, o con el fin de obtener directamente dichos elementos.

3.4.1 Baterías ion-Li

Una vez obtenido el licor de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li, se realizó una extracción con dos solventes orgánicos con la finalidad de separar metales que dificultan la precipitación del litio, como lo son el níquel y cobalto. Para ello se trabajó con el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) y el ácido di(3,4,4-trimetilpentil)fosfínico (CYANEX 272).

En el caso del D2EHPA, se preparó una solución 0.29M en queroseno y se puso en contacto con el licor de lixiviación en una relación 2.2:1 O:A, durante un tiempo de contacto de 20 minutos.

Al utilizar el CYANEX 272 se preparó al 10% en una solución de queroseno/decanol, y se puso en contacto con la solución de lixiviación en una relación 1:1 O:A, durante 20 minutos.

3.4.2 Baterías Ni-MH

Nuevamente, al obtener la solución de lixiviación de las baterías del tipo Ni-MH, se llevó a cabo una extracción con solventes orgánicos para separar los metales de interés, como las tierras raras. Con este fin se utilizó un sistema de di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) diluido en keroseno, con una proporción de 3:1 O:A, a distintas concentraciones del solvente orgánico, rpm y tiempo de contacto. Asimismo, se utilizaron diversos sistemas de despojo de los metales. En la Tabla 3.3 se muestran las condiciones de trabajo en cada uno de los sistemas.

Tabla 3.3. Sistemas utilizados para la extracción de tierras raras con solventes orgánicos.

Solvente	Concentración	Rpm	Tiempo de contacto (h)	Sistema de despojo	Tiempo de contacto para despojo (h)
D2EHPA	25% en keroseno	500	2.5	HCl 2M	2.5
D2EHPA	50% keroseno	500	2.5	HCl 2M	2.5
D2EHPA	25% en keroseno	700	2.5	HCl 200 g/L	2.5
D2EHPA	50% keroseno	700	2.5	HCl 200 g/L	2.5

Como lo muestra la tabla anterior, el primer sistema utilizado fue de 30 mL de fase orgánica y 10 mL de fase acuosa. La fase orgánica fue preparada con 25% D2EHPA en keroseno y se mantuvieron en contacto con agitación constante de 500 rpm durante 2.5 horas. Para la etapa de despojo se utilizó HCl 2M durante 2.5 horas de contacto. El segundo sistema fue bastante similar, se cambió únicamente la concentración de la fase orgánica utilizada a 50% D2EHPA en keroseno, las demás condiciones se mantuvieron constantes.

Para el tercer sistema se utilizó una solución de 25% D2EHPA en keroseno y se mantuvieron en contacto durante 2.5 horas a una velocidad constante de 700 rpm. En este caso la solución de despojo utilizada fue HCl en una concentración de 200 g/L, durante 2.5 horas. El cuarto sistema comparte las condiciones anteriores, modificando la concentración del D2EHPA a 50% en keroseno, manteniendo las demás condiciones constantes. Los sistemas anteriormente descritos pueden apreciarse en las Figuras 3.12 – 3.14.

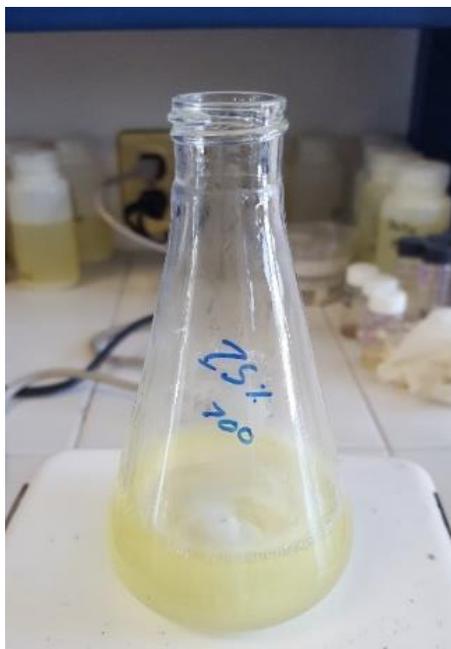


Figura 3.12. Sistema de extracción con 25% D2EHPA en keroseno a 700 rpm.



Figura 3.13. Sistema de extracción con 50% D2EHPA en keroseno a 700 rpm.



Figura 3.14. Separación de fases del despojo con HCl del sistema de 25% D2EHPA a 700 rpm.

3.5 Precipitación de metales

A continuación, se describe el desarrollo experimental utilizado para extraer, mediante precipitación química, metales como litio y tierras raras, dependiendo del tipo de batería utilizado.

3.5.1 Baterías ion-Li

Una vez filtrado el licor de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li y extraídos los metales que dificultan la precipitación del litio, (Ni, Co), se preparó una solución saturada de Na_2CO_3 y tanto la solución de lixiviación como la de Na_2CO_3 se llevaron a una temperatura cercana a 100°C . Posteriormente se agregó poco a poco la suficiente solución de Na_2CO_3 hasta observar un precipitado de color blanco, característico de la sal de Li_2CO_3 . Realizando lavados de agua caliente para evitar su solubilización, se separó el sólido blanco mediante filtración a vacío y a continuación se llevó a cabo su caracterización.

3.5.2 Baterías Ni-MH

Una vez concluida la reacción de lixiviación, se filtraron los licores y se llevó a cabo la precipitación de tierras raras mediante la adición de una solución saturada de hidróxido de sodio. En la primera etapa de precipitación se añadió suficiente solución de hidróxido para llegar de un pH inicial de 0.6 hasta pH 14, con la finalidad de evaluar el efecto que tenía el pH con la precipitación de los metales. Como segundo punto se añadió a un nuevo licor de lixiviación la suficiente solución de hidróxido para alcanzar un pH de 1.5, punto óptimo de precipitación de tierras raras, evitando así la contaminación con los precipitados de otras especies metálicas. Los licores y sólidos resultantes en las distintas etapas de lixiviación y precipitación fueron analizados mediante ICP y DRX.

La Figura 3.15 muestra en el lado izquierdo la solución madre de los licores de lixiviación de las baterías de NiMH, por su parte en el lado derecho de la misma figura se muestra el cambio de coloración y sólido resultante de la adición de la solución saturada de NaOH a dicho licor de lixiviación.

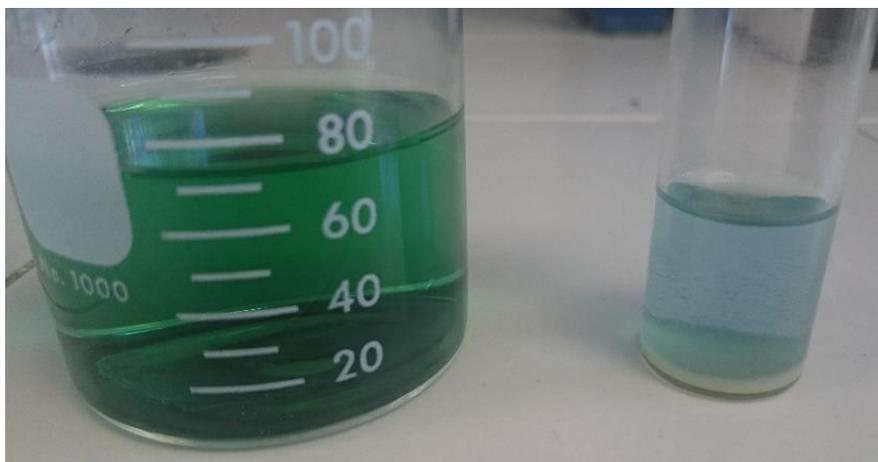


Figura 3.15. Cambio de coloración y sólido obtenido de la precipitación de metales mediante la adición de hidróxido de sodio a los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

Durante el desarrollo de la parte experimental se realizó la caracterización y análisis tanto de la materia prima como de los productos resultantes de cada una de las etapas experimentales, mismos que son mostrados en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en las distintas etapas del desarrollo experimental. En la sección 4.1 se muestra el estudio termodinámico realizado para las especies que se encontraron presentes en la etapa de lixiviación. Posteriormente en las secciones siguientes se muestran los resultados obtenidos de la lixiviación, extracción con solventes y precipitación de los elementos de interés y su caracterización mediante las distintas técnicas utilizadas. Cabe mencionar que las cartas para la identificación de las especies en los difractogramas adquiridos mediante DRX se obtuvieron del software MATCH!®, y en el Apéndice II se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas.

4.1. Estudio termodinámico de las especies en las soluciones de la etapa de lixiviación

Para realizar el estudio termodinámico de las especies en la etapa de lixiviación se construyeron diagramas de zonas de predominio (DZP) con ayuda del software Medusa© (Puigdomenech, 2010). Dicho programa se basa en la escala de predicción de reacciones de Charlot (1967) y cuenta con una base de datos (HYDRA) de constantes de equilibrio, con lo cual fue posible construir diagramas bidimensionales de la variación de dos componentes. En los siguientes apartados se muestran los diagramas bidimensionales de las baterías del tipo ion-Li y NiMH, debido a que estos dos tipos son los de mayor interés en este estudio.

4.1.1. Diagramas de las especies contenidas en el sistema de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li.

En las figuras siguientes se muestran las especies de los iones metálicos encontrados en la etapa de la lixiviación de las baterías de litio con una solución de ácido cítrico e hidracina. Se muestran las especies de litio, cobalto y níquel en las condiciones de trabajo para la lixiviación de las baterías.

En la Figura 4.1 se observan las zonas de predominio de tres especies de litio, de las que una está formando un complejo con el ion citrato, otra se encuentra en forma de catión y la última como hidróxido. Se puede apreciar que en la mayor parte del rango de pH se encuentra el litio en forma catiónica a no ser por la presencia del citrato a concentraciones mayores a 0.04M. Puede verse también que la especie formada por el hidróxido se obtiene a valores de pH extremadamente elevados, cambiando una vez más por la presencia del citrato.

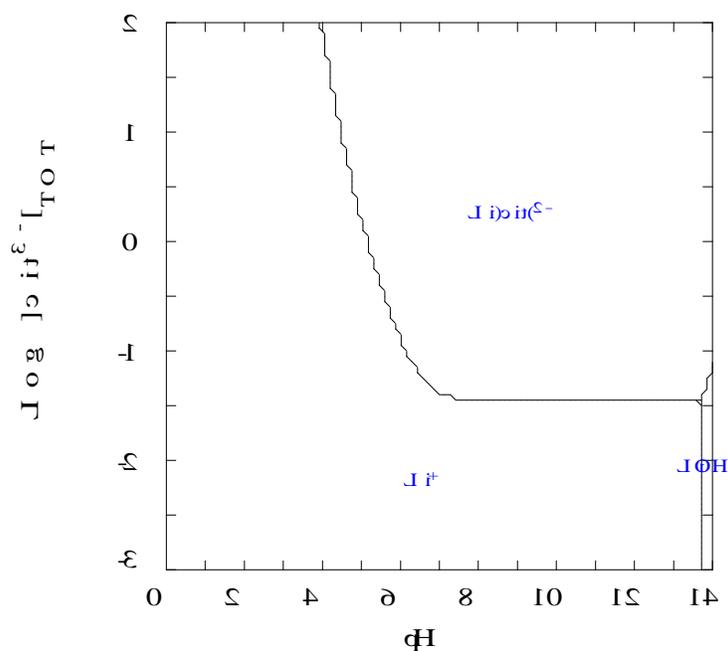


Figura 4.1 Diagrama de zonas de predominio para las especies de litio en una solución de ácido cítrico.

Por su parte en la Figura 4.2 se observan las especies de níquel en las condiciones de lixiviación de las baterías de litio. En este diagrama se observa una gran cantidad de especies de níquel. Una en forma catiónica, cinco especies más formando un complejo con el ion citrato y dos especies en forma de hidróxidos. De las especies que forman complejos con el ion citrato, las que se encuentran en intervalos de pH ácidos, tienden a formar complejos protonados, ya que a partir de pH 6 se forma el complejo sin protonaciones. La especie de níquel catiónica muestra una dependencia del pH, ya que aún a concentraciones altas de citrato, tiene predominancia el catión sin formar el complejo níquel-citrato. Lo

mismo ocurre para las especies que forma el níquel con el hidróxido, a partir de pH 8 predominan estas especies aun cuando existe una elevada concentración de citratos.

En la figura 4.3 se observan las zonas de predominio de cinco especies de cobalto en una solución de ácido cítrico. Se puede apreciar que tres de ellas forman un complejo con el citrato, una especie es el catión metálico y la última es el hidróxido correspondiente. De las tres especies complejadas con citrato, dos de ellas se encuentran en forma protonada debido al intervalo de pH en el que se encuentran. Se observa además que el cobalto es dependiente del pH, ya que a valores de pH bajos predomina la especie catiónica, por encima de las especies complejadas, sin importar la elevada concentración del citrato. Ocurre el mismo efecto con la especie formada por el hidróxido, a partir de pH 8.5 aproximadamente, se forma un hidróxido cristalino.

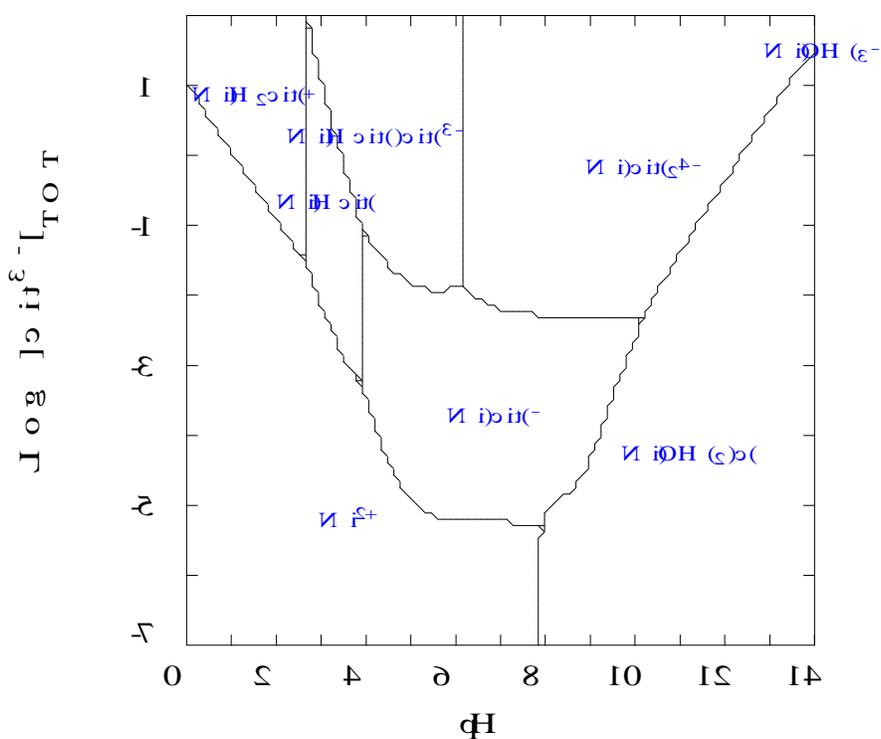


Figura 4.2 Diagrama de zonas de predominio de las especies níquel en una solución de ácido cítrico.

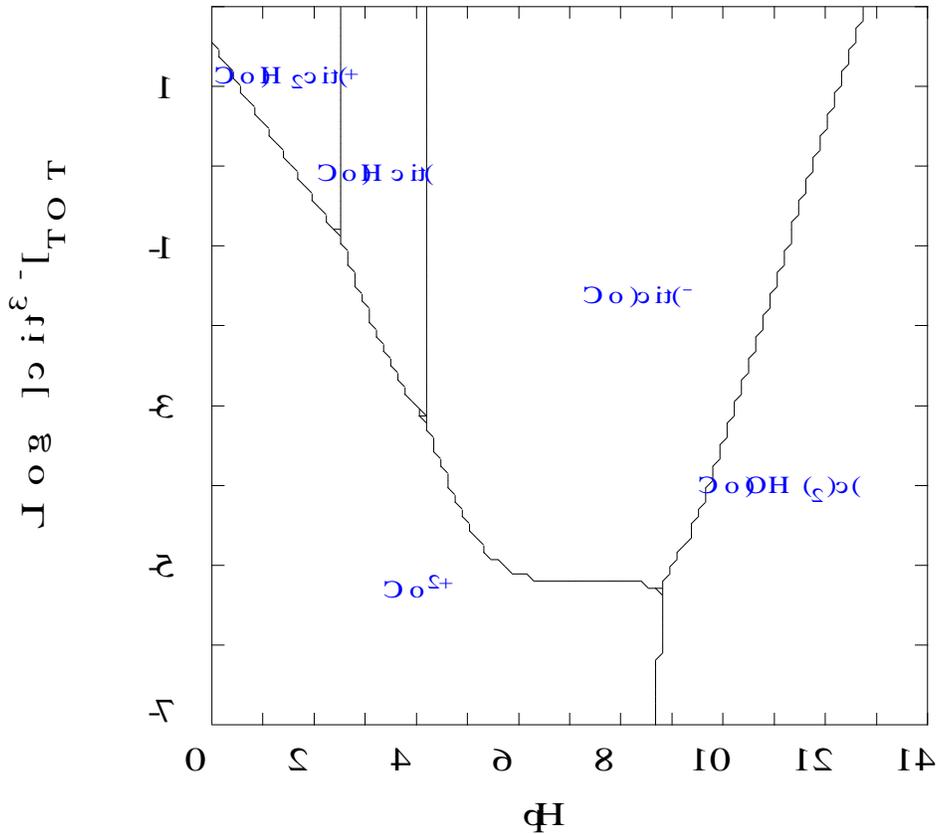


Figura 4.3 Diagrama de zonas de predominio para las especies de cobalto en una solución de ácido cítrico.

4.1.2. Diagramas de zonas de predominio de las especies contenidas en el sistema de lixiviación de baterías del tipo NiMH.

En las Figuras siguientes (4.4 y 4.5) se muestran las especies de los iones metálicos encontrados en solución al lixiviar baterías del tipo NiMH con una solución de ácido cítrico e hidracina, dentro de los que destacan el lantano y europio, elementos representativos de las tierras raras. Cabe mencionar que se muestran únicamente estos dos elementos debido a la gran similitud que presentan las tierras raras en estos diagramas de zonas de predominio.

La Figura 4.4 muestra las zonas de predominio de las especies de lantano en una solución de ácido cítrico. Aquí se observan tres especies de dicho elemento, la primera es el catión metálico, el cual hasta un pH 4 predomina, aunque las concentraciones de citrato sean

elevadas. La especie complejada con el citrato se forma predominantemente en un rango de pH intermedio, ya que a pH básico predomina la especie cristalina formada con hidróxido.

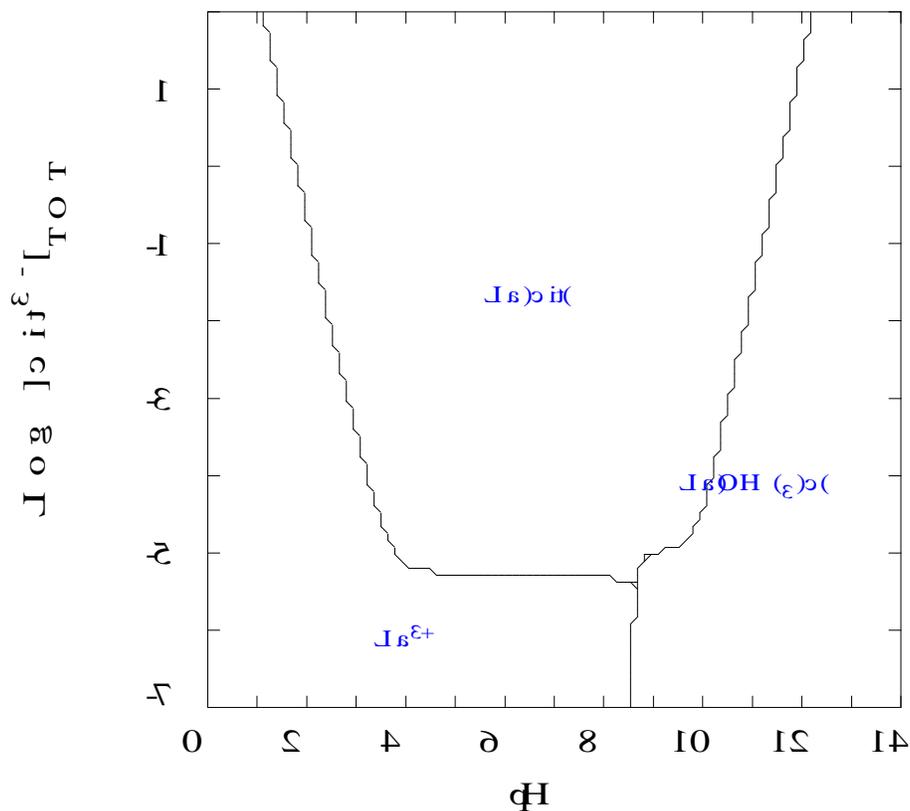


Figura 4.4 Diagrama de zonas de predominio de las especies de lantano en una solución de ácido cítrico.

En la Figura 4.5 se observan las especies de europio en una solución de ácido cítrico. Como puede observarse, el comportamiento tiene gran similitud con el presentado con lantano. En el cual se aprecia una especie complejada con el citrato, la cual predomina en un rango de pH intermedio. Mientras que a valores de pH ácidos predomina la forma catiónica del metal y a rangos de pH básicos se observa la predominancia de la especie cristalina de hidróxido de europio.

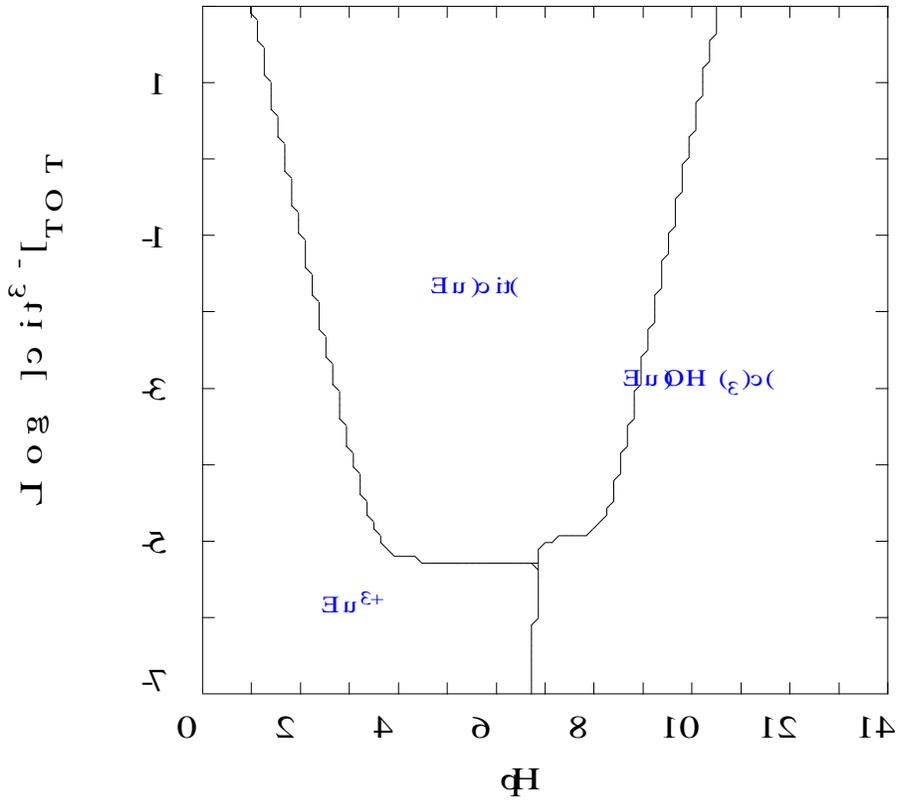


Figura 4.5 Diagrama de zonas de predominio para las especies de europio en una solución de ácido cítrico.

4.2. Resultados del tratamiento de las baterías del tipo ion-Li

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos en las diferentes etapas del desarrollo experimental planteado para el tratamiento de las baterías del tipo ion-Li. Como primer punto, al desmantelar las baterías de litio se caracterizaron los polvos de materia prima mediante DRX, cuyo difractograma se muestra en la Figura 4.6.

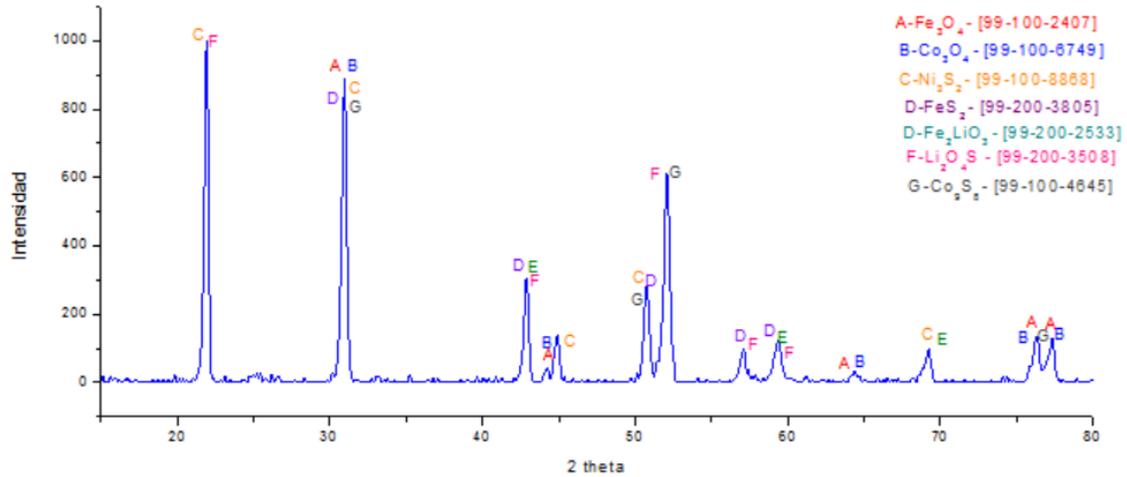


Figura 4.6. Difractograma de los polvos de batería del tipo ion-Li sin procesar (materia prima).

En la figura anterior se puede observar que las baterías del tipo ion-Li contienen una gran variedad de especies metálicas, no únicamente de litio sino níquel, cobalto y hierro, en formas de óxidos y/o sulfuros. Se puede apreciar también que el litio presente en dichas baterías está asociado algunas veces a estos elementos, lo que convierte en un desafío la separación y extracción del elemento de interés: el litio.

4.2.1. Lixiviación de baterías ion-Li

Posterior al desmantelamiento, las baterías se sometieron a distintos procesos de lixiviación con sistemas de agua regia, ácido cítrico e hidracina, descritos en el apartado 3.3.2 del desarrollo experimental. En dicha etapa de lixiviación los polvos resultantes se caracterizaron mediante DRX y las soluciones mediante AA.

A continuación de manera gráfica se muestra la cantidad de iones metálicos extraídos (Li, Co, Ni) en los diferentes sistemas trabajados con la batería de litio. La Figura 4.7 muestra los iones metálicos extraídos al lixiviar 10 gramos de una batería del tipo ion-Li durante 3 horas de reacción utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C. En ella se aprecia que la cantidad máxima de litio extraída fue de 35 ppm (12%).

Mientras que para cobalto se obtuvieron 106 ppm. Siendo el níquel el metal que se obtuvo en mayor medida con 160 ppm.

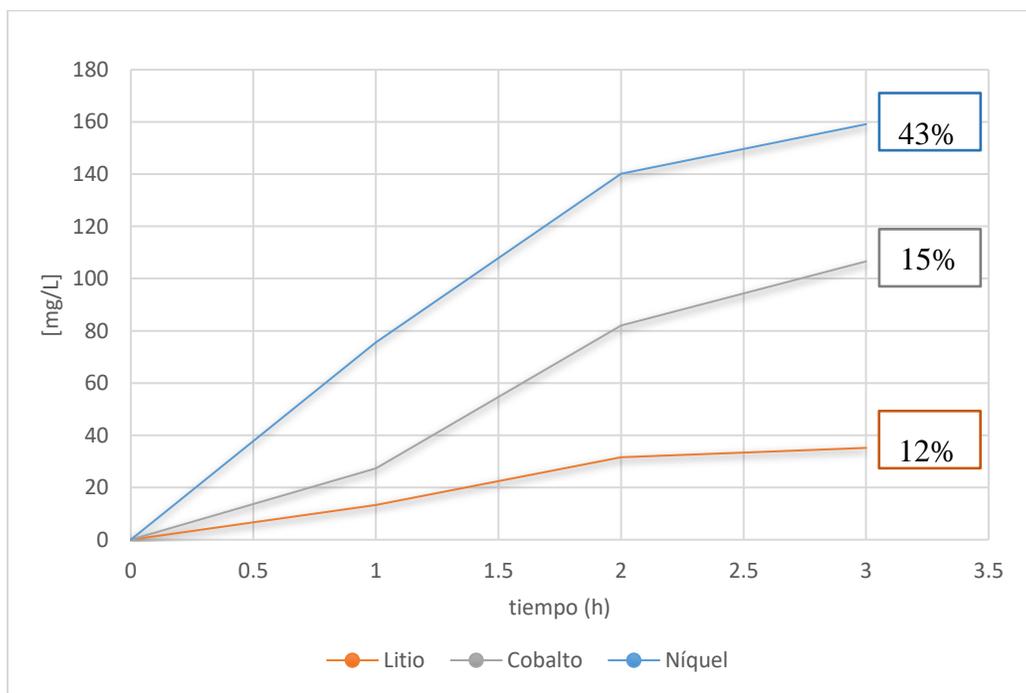


Figura 4.7. Iones metálicos lixiviados a partir de 10 gramos de batería ion-Li durante 3 horas de reacción utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C.

Al obtener los datos anteriores con la lixiviación de 10 gramos de batería, se incrementó la cantidad de sólido para evaluar el efecto en la cantidad de iones metálicos lixiviados. Es por esto que en la siguiente gráfica (Figura 4.8) muestra los iones metálicos extraídos al realizar la lixiviación de 20 gramos de batería ion-Li durante 3 horas utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C. En ella se observa que la cantidad de litio extraído disminuye considerablemente, ya que se obtuvieron únicamente 22 ppm (8%). La cantidad de cobalto disminuyó también, extrayendo 92 ppm (13%). Por otro lado, se observa que el níquel extraído aumentó, lixiviando hasta 248 ppm (67%). Lo que hace pensar que, al aumentar la cantidad de polvo para la lixiviación, únicamente aumentaría la

cantidad de níquel extraído, ya que es el metal que se encuentra en mayor cantidad dentro del tipo de baterías estudiadas.

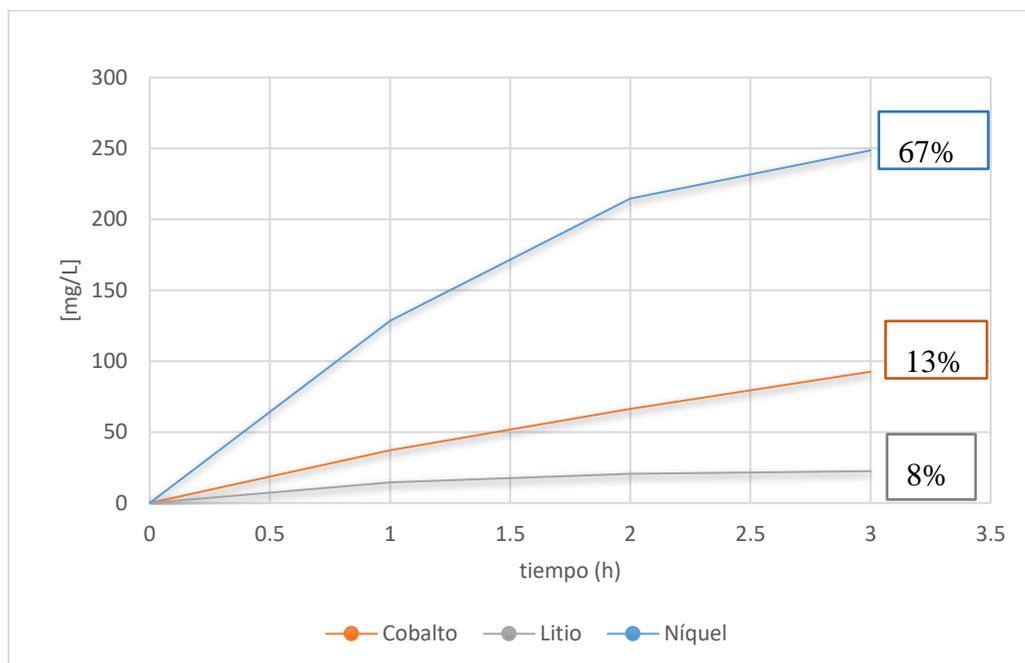


Figura 4.8. Iones metálicos lixiviados a partir de 20 gramos de batería ion-Li utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C.

Debido a los resultados de las figuras anteriores (4.7 y 4.8), donde se observó que al incrementar la cantidad de sólido en la lixiviación no incrementaba la cantidad de litio extraído, se optó por trabajar con la menor cantidad de sólidos por lo que en la Figura 4.9 se muestra la cantidad de iones metálicos extraídos al lixiviar ahora sólo 5 gramos de batería ion-Li, pero durante 5 horas de reacción, utilizando 200 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C. En ella se observa que la cantidad de litio aumenta considerablemente, y que, a pesar de haber incrementado el tiempo de reacción de 3 a 5 h, si se comparan las cantidades extraídas durante las 3 primeras horas se aprecia un aumento en comparación con los otros dos sistemas trabajados (10 y 20 gramos). A diferencia de los resultados mostrados en las figuras 4.7 y 4.8, durante esta lixiviación se logró extraer hasta 195 ppm de litio (69%) y 621 ppm de cobalto (89%). Esto puede deberse a que, al disminuir la cantidad de sólido en la reacción, disminuye la cantidad de níquel, que es el

metal que consume la mayor parte del lixiviante, y favorece la extracción de los demás metales en el sistema (como litio y cobalto). Además de que, al existir una menor cantidad de sólido, ocurre una mejor agitación, la cual se hizo con una pastilla magnética.

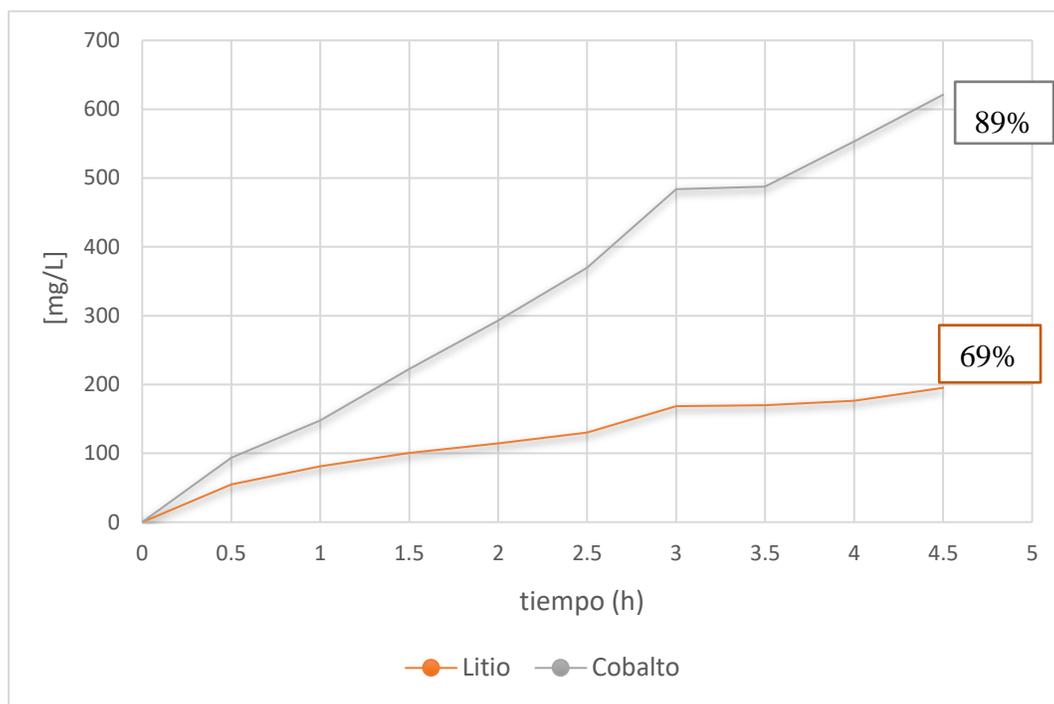


Figura 4.9. Iones metálicos lixiviados a partir de 5 gramos de batería ion-Li utilizando 100 mL de solución de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M a 25°C.

4.2.2. Extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías ion-Li.

Después de la etapa de lixiviación se realizó una extracción con solventes (D2EHPA y Cyanex 272), para eliminar los iones metálicos contaminantes (Ni y Co). En el caso del D2EHPA, se preparó una solución 0.29M en keroseno y se puso en contacto con el licor de lixiviación en una relación 2.2:1 O:A, durante un tiempo de contacto de 20 minutos. Mientras que al utilizar el CYANEX 272 se preparó al 10% en una solución de queroseno/decanol, y se puso en contacto con la solución de lixiviación en una relación 1:1

O:A, durante 20 minutos [14]. Dichos procesos fueron descritos en la etapa 3.4.1 del desarrollo experimental.

Los resultados obtenidos mediante AA se muestran en la Tabla 4.1. En dicha tabla se observa que la cantidad de cobalto y níquel en un principio eran 1897 y 5089.8 ppm, respectivamente. Al realizar un tratamiento con D2EHPA se extrajo hasta un 85% de los iones metálicos mencionados, quedando únicamente 300 ppm de cobalto y 805 ppm de níquel en la solución. Por otro lado, al utilizar Cyanex 272 se logró extraer únicamente un 13% y 15% de cobalto y níquel, respectivamente. Quedando en solución 1647 ppm de cobalto y 4154 ppm de níquel. Por esta razón se eligió al D2EHPA como solvente para extraer los iones metálicos que dificultan la recuperación de litio.

Tabla 4.1. Iones metálicos contenidos en la solución madre y después de realizar extracción con solventes orgánicos.

Muestra/Solvente	[mg/L] Co (II)	[mg/L] Ni (II)
Licores de lixiviación	1897	5089.8
Fase acuosa /D2EHPA	300.29	805.66
Fase Orgánica cargada/D2EHPA	1596.71	4284.14
Fase acuosa/Cyanex 272	1647.9	4154.7
Fase orgánica/ Cyanex 272	249.1	935.1

Cabe aclarar, que el contenido de Co (II) y Ni (II) en las fases orgánicas se determinó mediante un balance de masa.

4.2.2.1. Cálculo del coeficiente de reparto (D) de las pruebas de extracción con solventes de las baterías del tipo ion-Li

En este apartado se muestran los cálculos realizados para determinar el coeficiente de reparto (D) de los sistemas de extracción con solventes. En el caso de las baterías ion-Li, se estudiaron dos sistemas distintos, el primero con D2EHPA y el segundo con CYANEX 272, ambos sistemas con la finalidad de extraer cobalto y níquel, debido a que los iones metálicos mencionados dificultaban la precipitación del elemento de interés: el litio. Dichos sistemas fueron descritos en la sección 3.4.1 del desarrollo experimental.

Según la ecuación 1.4 mostrada en la sección 1.6.1,

$$D = \frac{[\bar{A}]}{[A]}$$

Donde:

$[\bar{A}]$ es la concentración total del metal en la fase orgánica

$[A]$ es la concentración total del metal en la fase acuosa

Y sustituyendo los valores obtenidos de las lecturas de AA para la extracción de los iones metálicos (níquel y cobalto) con D2EHPA:

$$D_{D2EHPA-Ni} = \frac{[4284.1 \text{ mg/L}]}{[805.66 \text{ mg/L}]} = 5.31$$

$$D_{D2EHPA-Co} = \frac{[1596.71 \text{ mg/L}]}{[300.29 \text{ mg/L}]} = 5.31$$

Para el caso de la extracción con CYANEX 272, quedaría:

$$D_{CYANEX-Ni} = \frac{[935.1 \text{ mg/L}]}{[4154.7 \text{ mg/L}]} = 0.22$$

$$D_{CYANEX-Co} = \frac{[249.1 \text{ mg/L}]}{[1647.9 \text{ mg/L}]} = 0.15$$

En las ecuaciones anteriores se aprecia que los valores del coeficiente de reparto (D) para el solvente D2EHPA son significativamente mayores en comparación con los obtenidos para el caso del solvente CYANEX 272. Esto debido a que el D2EHPA presentó mejores resultados para la separación de tanto de níquel como cobalto de los licores de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li. Asimismo, una extracción puede ser considerada efectiva si el valor del coeficiente de reparto es mayor a 0.5; considerando factores como la relación de fases (O/A), la concentración del extractante, el pH y la concentración del ion metálico en la fase acuosa [29]. Por tanto, en este caso, la extracción de níquel y cobalto con D2EHPA puede considerarse efectiva, ya que el valor de D para ambos iones metálicos es de 5.31. Mientras que en el caso del CYANEX los valores de D no superan el 0.3.

4.2.3. Precipitación de litio

Una vez extraídos los iones metálicos que impedían la recuperación del litio, se realizó la precipitación del mismo en forma de carbonato. Tal y como fue descrito en la sección 3.5.1, una vez filtrado el licor de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li y extraídos los iones metálicos que dificultan la precipitación del litio, (Ni, Co), se preparó una solución saturada de Na_2CO_3 y tanto la solución de lixiviación como la de Na_2CO_3 se llevaron a una temperatura cercana a 100°C . Posteriormente se agregó poco a poco la suficiente solución de Na_2CO_3 hasta observar un precipitado de color blanco, característico de la sal de Li_2CO_3 . Realizando lavados de agua caliente para evitar su solubilización, se separó el sólido blanco mediante filtración a vacío. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante DRX y el difractograma obtenido se presentan en la siguiente figura:

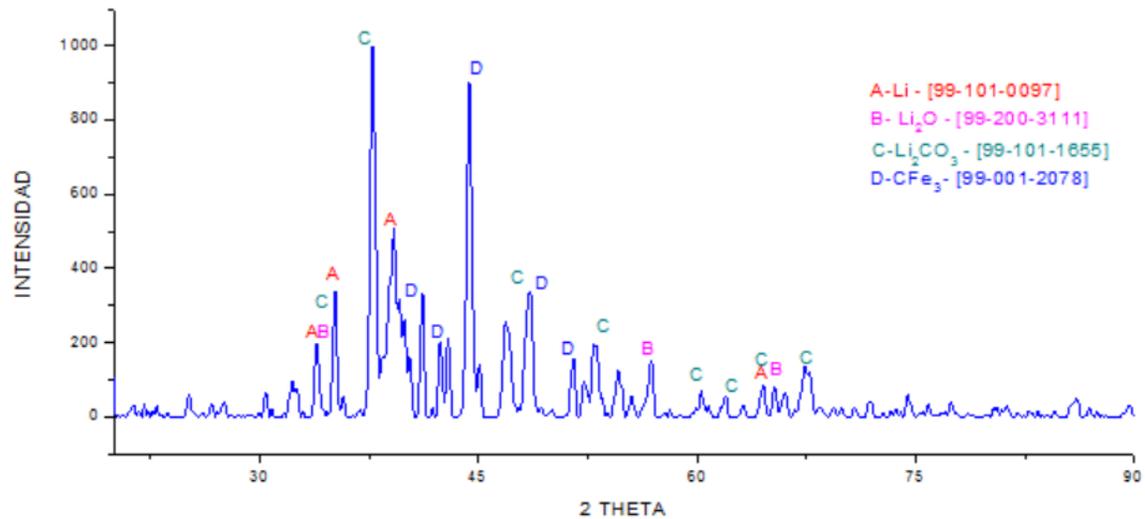


Figura 4.10. Difractograma del sólido resultante de la precipitación de litio como Li_2CO_3 .

En el difractograma anterior puede observarse la presencia de especies de litio, entre ellas el precipitado de Li_2CO_3 , resultado de la adición de la sal de Na_2CO_3 a los licores de lixiviación. Puede observarse también una especie de óxido de litio (Li_2O) presente en el sólido mencionado, y otra especie de hierro-carbono, lo cual se le atribuye a la presencia de estos elementos en las partes anódicas/catódicas de las baterías utilizadas.

4.3. Resultados del tratamiento de las baterías NiMH

Para comenzar con la lixiviación de este tipo de baterías fue necesario realizar el desmantelamiento de las mismas. Se muestra a continuación, en la Figura 4.11, el difractograma de los polvos sin procesar (materia prima), en el cual se observan únicamente especies que contienen níquel, hierro y azufre, tales como FeNiS_2 y Ni_3S_2 . A lo que se le atribuye que no existan señales que indiquen la presencia de TR es que la concentración de estos elementos en su interior es demasiado baja en comparación con el hierro, níquel y el azufre anteriormente mencionados.

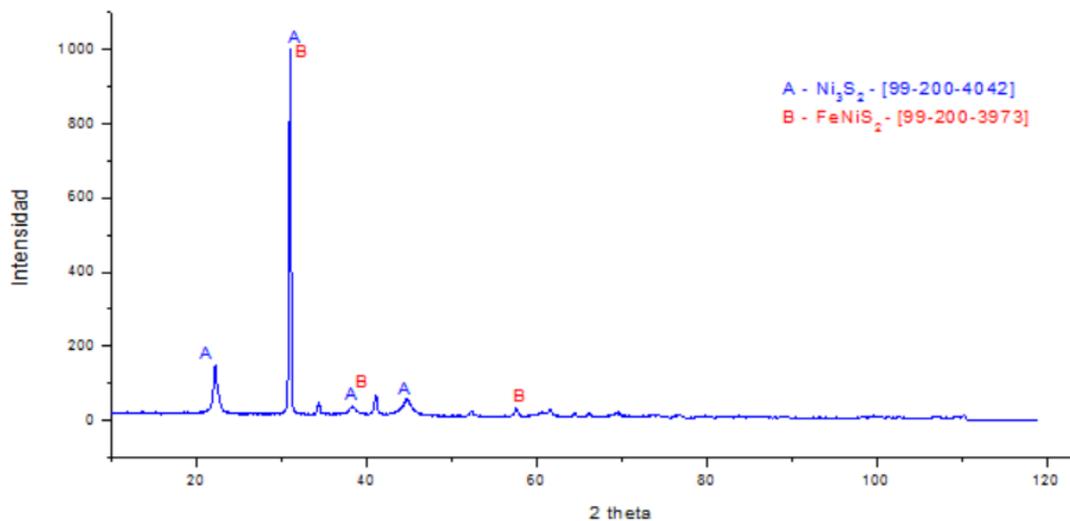


Figura 4.11. Difractograma de los polvos sin procesar (materia prima) de baterías del tipo NiMH.

Sin embargo, al analizar los mismos polvos de partida sin procesar de las baterías del tipo NiMH por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB EDS), se encontraron elementos representativos de las TR tales como lantano y praseodimio. Esto se muestra en la Figura 4.12.

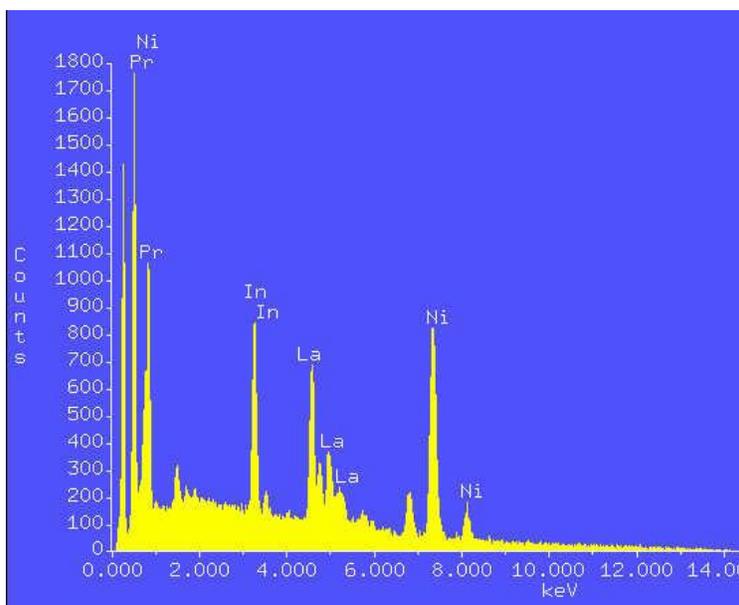


Figura 4.12. Espectro de EDS del análisis de los polvos de batería del tipo NiMH sin procesar (materia prima).

Al observar que este tipo de baterías contienen elementos de TR se procedió a lixiviar a los polvos obtenidos de su desmantelamiento para extraer dichas especies. En los siguientes apartados se describen los resultados obtenidos.

4.3.1. Lixiviación de baterías NiMH

Después del desmantelamiento, como se mencionó en la sección 3.3.3, se realizó la lixiviación los polvos de batería del tipo NiMH, en una solución de 100 mL de ácido cítrico (1 M) e hidracina (0.5 M). Esto se realizó durante 5 horas a temperatura ambiente. Los polvos obtenidos se caracterizaron también mediante DRX y las soluciones mediante ICP.

La Figura 4.13 muestra la cantidad de TR extraídas al lixiviar 3.75 gramos de batería del tipo NiMH durante 5 horas de reacción con una solución de 100 mL de ácido cítrico (1 M) e hidracina (0.5 M) a temperatura ambiente. En esta gráfica se observa que el elemento de TR que abunda en este tipo de baterías es el praseodimio, obteniendo después de la lixiviación hasta 1590 $\mu\text{g/L}$, sin embargo, al sumar la cantidad total de TR extraídas se observa que mediante el sistema utilizado se logró extraer hasta aproximadamente 3mg/L (94%, total de la mezcla) de los elementos tales como lantano (360 $\mu\text{g/L}$, 11.7%), cerio (210 $\mu\text{g/L}$, 6.8%), neodimio (600 $\mu\text{g/L}$, 10%), europio (310 $\mu\text{g/L}$, 19.5%) y praseodimio (1590 $\mu\text{g/L}$, 51.8%). Algunos autores [20] reportan hasta 2.5 g/L de una mezcla de TR, sin embargo, esto lo lograron al utilizar distintas soluciones de ácidos fuertes (clorhídrico, nítrico y/o sulfúrico), como solución lixiviante, a elevadas concentraciones y en algunas ocasiones a temperaturas cercanas a los 100°C. Cabe recalcar que, en su investigación, Fang, et al. [20] utilizaron 50 gramos de polvo de batería como materia prima, y en el presente trabajo de recuperación de especies de TR, se utilizaron únicamente 3.75 gramos.

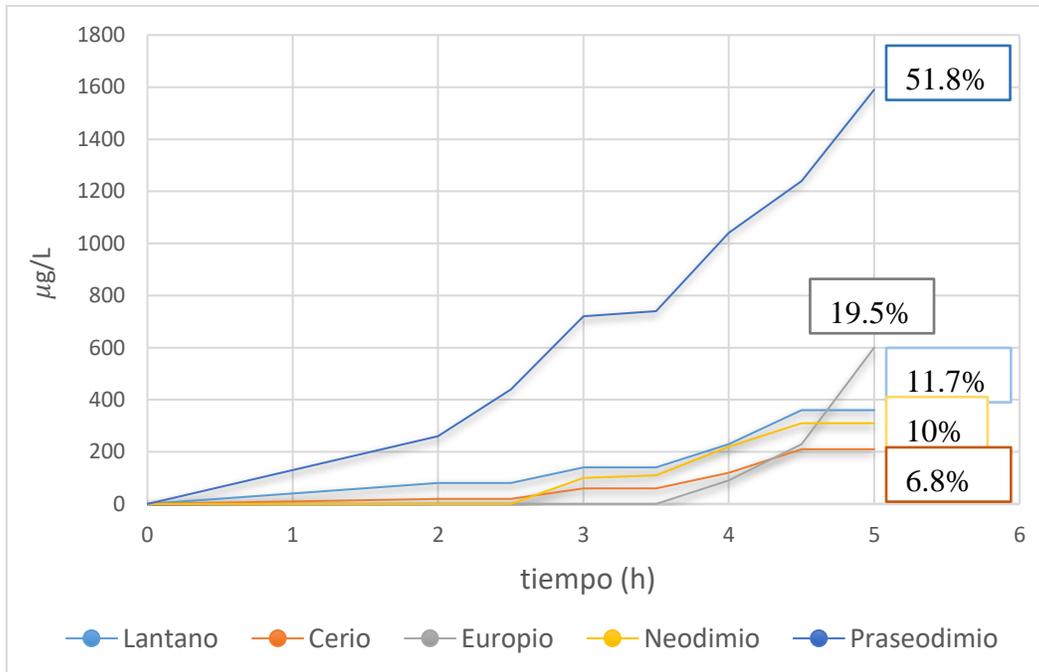


Figura 4.13. Iones metálicos lixiviados a partir de 3.75 gramos de batería NiMH con un sistema de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M, durante 5 horas de reacción a 25°C.

En la Figura 4.14 se muestra ahora la gráfica de la extracción del conjunto de TR con respecto al tiempo, indicando el porcentaje extraído al final de la etapa de lixiviación.

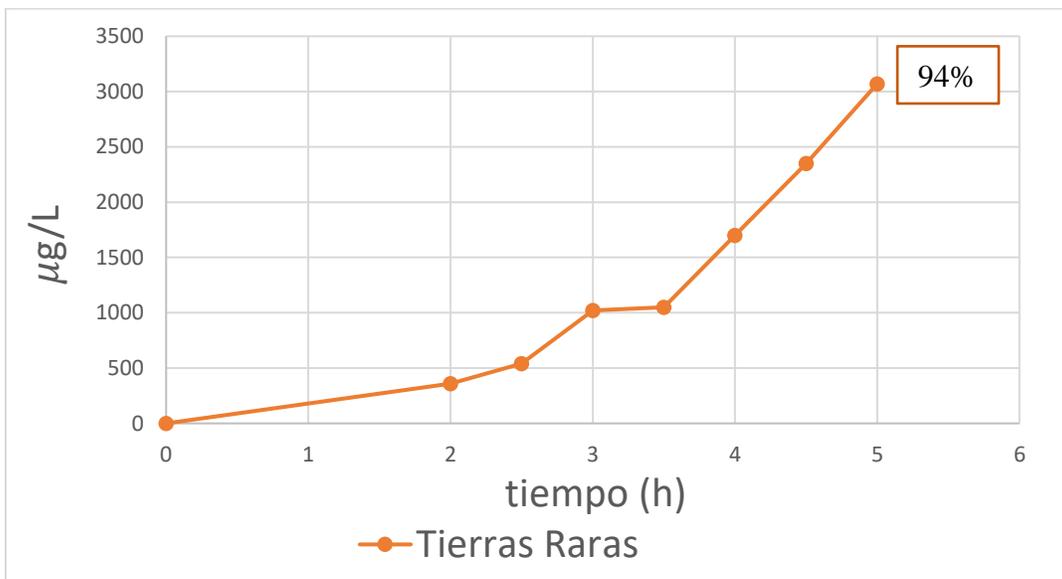


Figura 4.14. Porcentaje final de TR lixiviadas a partir de 3.75 gramos de batería NiMH con un sistema de ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M, durante 5 horas de reacción a 25°C.

4.3.2. Extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH

Una vez realizada la lixiviación de las baterías de NiMH se llevaron a cabo pruebas de extracción con solventes con la finalidad de separar las TR contenidas en el licor de lixiviación. Cabe mencionar que todas las pruebas de extracción se realizaron con una proporción de 3:1 O:A, tal y como lo reportan en su trabajo Zhang, et al. [13]. A continuación, se muestran los resultados de todos los sistemas de extracción con solventes orgánicos descritos en la sección 3.4.2 del desarrollo experimental.

En la Tabla 4.2 se muestran los porcentajes de elementos de TR extraídos con el sistema 25% D2EHPA en keroseno, con un tiempo de contacto de 40 minutos y 500 rpm a temperatura ambiente. Asimismo, se muestra en la tabla el porcentaje de despojo de los iones metálicos mediante una solución 2M de HCl. En dicha tabla se observa que el mayor porcentaje de extracción fue de 65% para el caso del europio y praseodimio, sin embargo, se observa que el neodimio no se extrajo con el sistema utilizado. En el caso del despojo con ácido clorhídrico, los únicos elementos recuperados al 100 % fueron europio y praseodimio.

Tabla 4.2 Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 25% D2EHPA en keroseno con 40 minutos de contacto.

Tierras raras	% de extracción	% de despojo
La ³⁺	44.44	0
Ce ³⁺	23.8	0
Eu ³⁺	65	100
Nd ³⁺	0	0
Pr ³⁺	64.78	100

Con la finalidad de mejorar el proceso de extracción con solventes, se optó por variar la velocidad de agitación y la concentración del solvente, ya que estos factores tienen gran influencia en los porcentajes de extracción. Los otros dos factores que también influyen

notablemente es en primer lugar el pH, pero este se mantuvo constante a pH = 2.5 debido a que a valores mayores existirá una competencia por parte del solvente hacia los demás valores metálicos en solución [20, 30], tal y como se muestra en las figuras siguientes tomadas de la literatura (4.15 – 4.16). En segundo lugar, se aumentó el tiempo de contacto a 2.5 horas, factor que se mantuvo constante tanto en la etapa de extracción como la de despojo.

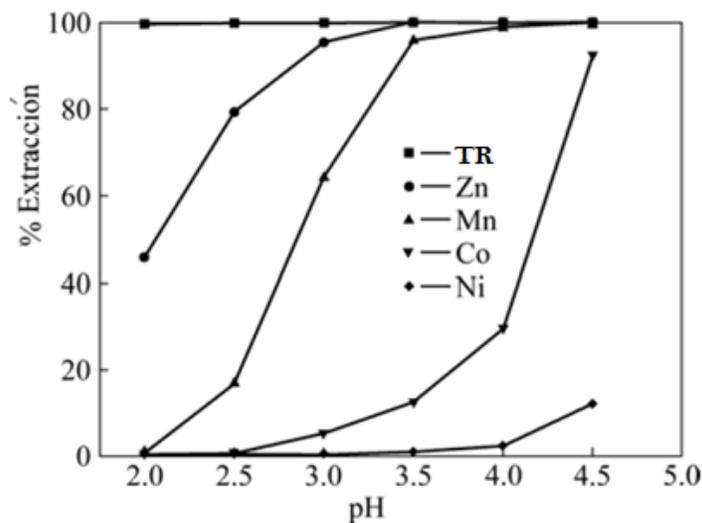


Figura 4.15. Influencia del pH en la extracción de elementos metálicos de licores de lixiviación de baterías del tipo NiMH. Gráfica tomada de Fang, et al. [20].

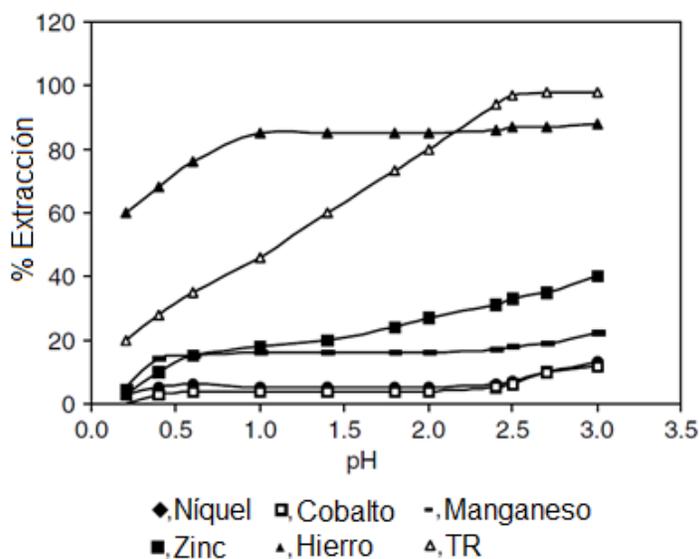


Figura 4.16. Extracción de iones metálicos de soluciones de lixiviación de baterías NiMH. Gráfica tomada de Scott & Tzanetakis [30].

En las figuras anteriores (4.14 y 4.15) se puede apreciar que la extracción de los demás elementos metálicos contenidos en los licores de lixiviación aumenta al incrementar el valor del pH. Sin embargo, al mantener la solución en un valor no mayor a 2.5, la extracción de TR es significativamente aceptable, mientras que los valores de los demás elementos metálicos se mantienen bajos.

4.3.2.1. Efecto de la velocidad de agitación y la concentración del solvente

Con el fin de evaluar el efecto que tenía la velocidad de agitación se evaluaron dos sistemas distintos con la misma concentración de solvente (D2EHPA), y se varió en, primer lugar, la velocidad de agitación.

Es por esto que en la Tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de extracción de TR con el sistema 25% D2EHPA en keroseno a 500 rpm a temperatura ambiente, con un tiempo de contacto de 2.5 horas. Se muestra también resultado de la etapa de despojo al utilizar una solución de HCl (2M), con la misma velocidad de agitación y durante 2.5 horas.

Tabla 4.3. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm.

Tierras raras	% de extracción	% de despojo
La ³⁺	66.66	45.83
Ce ³⁺	61.90	46.15
Eu ³⁺	63.33	47.36
Nd ³⁺	64.51	50
Pr ³⁺	70.44	53.37

Mientras que en la Tabla 4.4 se muestran los elementos de TR extraídos al utilizar un sistema de 25% D2EHPA en keroseno durante un tiempo de contacto de 2.5 horas, pero esta vez a 700 rpm. El sistema de despojo utilizado fue una solución de 200 g/L de HCl, la velocidad de agitación y el tiempo de contacto se mantuvieron constantes.

Tabla 4.4. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm.

Tierras raras	% de extracción	% de despojo
La ³⁺	94.44	97.05
Ce ³⁺	90.47	98.42
Eu ³⁺	91.66	99.09
Nd ³⁺	90.32	98.57
Pr ³⁺	94.33	99.13

Como segundo punto se aumentó la concentración del solvente, manteniéndola constante a 50% y se varió la velocidad de agitación nuevamente de 500 a 700 rpm. Debido a esto, en la Tabla 4.5 se muestran los elementos de TR extraídos mediante un sistema de 50% D2EHPA en keroseno a 500 rpm con un tiempo de contacto de 2.5 horas. Para la solución de despojo se utilizó HCl (2M) durante el mismo tiempo de contacto y la misma velocidad de agitación.

Tabla 4.5. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm.

Tierras raras	% de extracción	% de despojo
La ³⁺	41.66	46.66
Ce ³⁺	38.09	50
Eu ³⁺	41.66	44
Nd ³⁺	38.70	50
Pr ³⁺	43.39	49.27

Y en la Tabla 4.6 se muestran los resultados de la extracción con 50% D2EHPA en keroseno durante 2.5 horas, esta vez con una velocidad de agitación de 700 rpm. El sistema de despojo utilizado fue HCl 200 g/L con la misma velocidad de agitación y tiempo de contacto.

Tabla 4.6. Porcentajes de extracción y despojo de TR. Sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm.

Tierras raras	% de extracción	% de despojo
La ³⁺	47.22	64.70
Ce ³⁺	47.61	60
Eu ³⁺	50	60
Nd ³⁺	41.93	61.53
Pr ³⁺	51.57	57.31

Una vez evaluado los distintos resultados de los sistemas tanto de extracción como de despojo, en la Figura 4.17 se muestra una tabla comparativa con los datos mostrados en las tablas anteriores de los datos de extracción de los sistemas con 2.5 horas de contacto, ya que fueron los que mostraron mejores resultados.

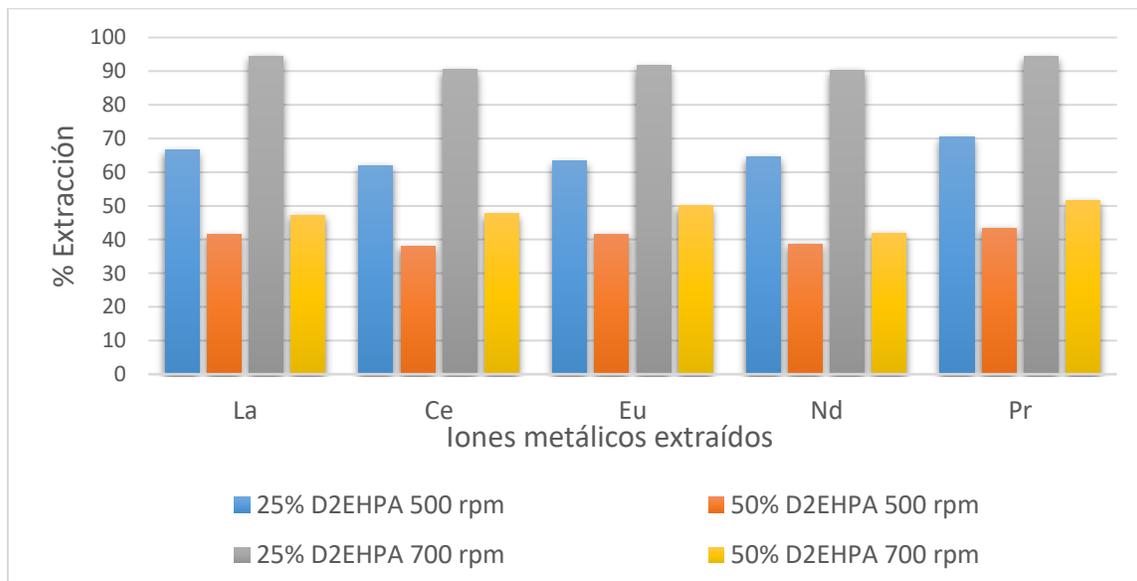


Figura 4.17. Comparación de los sistemas de extracción con D2EHPA para la recuperación de TR de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

Como puede apreciarse en la figura anterior, el sistema que mostró mejores resultados fue el de 25% D2EHPA en keroseno, con un tiempo de contacto de 2.5 horas a 700 rpm y pH =

2.5 a temperatura ambiente. Donde fue posible extraer más del 90% de todos los elementos de TR estudiados.

Por otra parte, en la Figura 4.18 se muestra una gráfica comparativa ahora de los sistemas de despojo utilizados en la etapa de extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

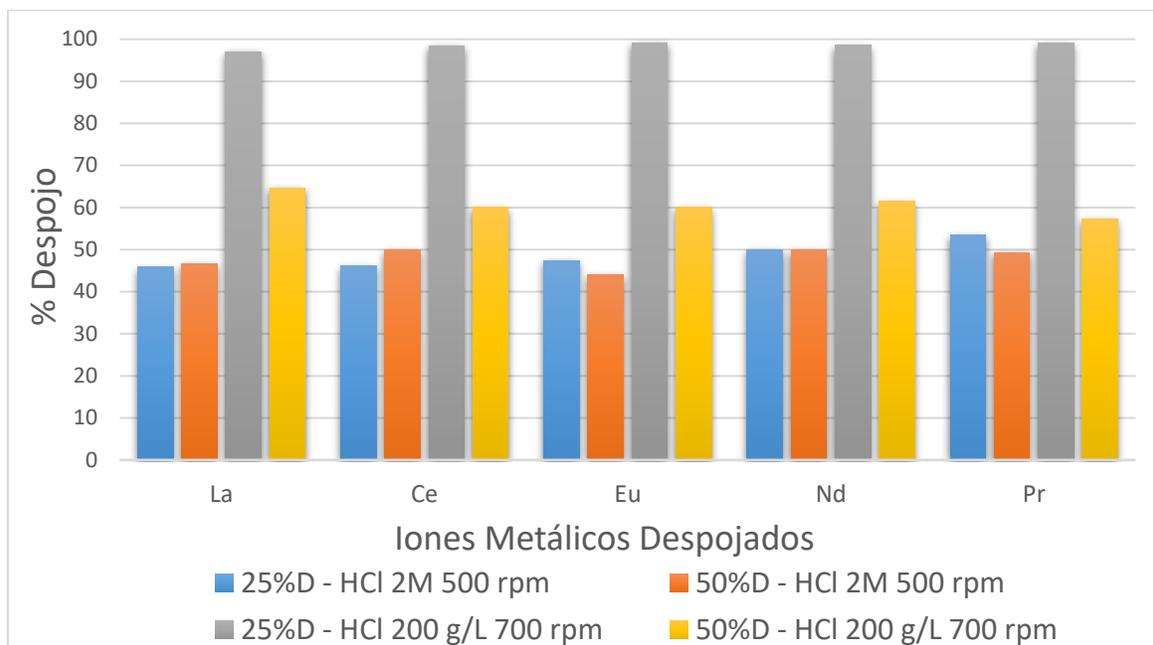


Figura 4.18. Gráfica comparativa de los sistemas de despojo con HCl de la extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

En la figura anterior se puede observar que el sistema de despojo que mostró los mejores resultados fue el de la solución de HCl de 200g/L durante 2.5 horas de contacto a 700 rpm, donde se obtuvo cerca del 100% de despojo en cada uno de los elementos de TR. Cabe mencionar que fue el único sistema que se coloreó notablemente al realizar el despojo de los iones metálicos trabajados, como lo muestra la Figura 4.19.

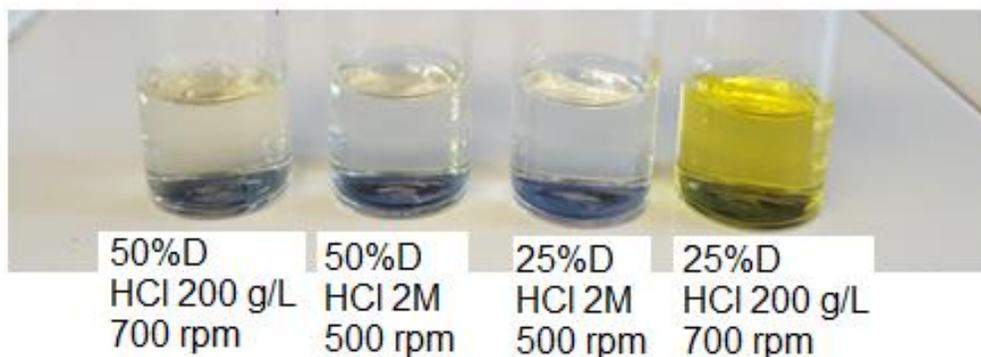


Figura 4.19. Soluciones de despojo (HCl) de cada uno de los sistemas trabajados en la extracción con solventes.

4.3.2.2. Cálculo del coeficiente de reparto y constante de extracción para los sistemas de extracción con solventes de las baterías del tipo NiMH.

Para las baterías del tipo NiMH se trabajó con una serie de sistemas de D2EHPA, a distintas concentraciones, tiempos de contacto y rpm, los cuales se describieron en el apartado 3.4.2 del desarrollo experimental. En los párrafos siguientes se ejemplifica el cálculo para el valor de D de uno de los sistemas utilizados en la extracción con solventes para los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

Según la ecuación 1.4 mostrada en la sección 1.6.1,

$$D = \frac{[\bar{A}]}{[A]}$$

Donde:

D es el coeficiente de reparto.

$[\bar{A}]$ es la concentración total del metal en la fase orgánica.

$[A]$ es la concentración total del metal en la fase acuosa.

Sustituyendo los valores obtenidos mediante ICP, se muestra el ejemplo del cálculo de D para lantano (La), y posteriormente se llenaron las siguientes tablas para cada uno de los iones metálicos en todos los sistemas trabajados.

Por lo tanto, para el cálculo de D del La en el sistema de 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm, se tendría:

$$D_{D2EHPA-La} = \frac{[240]}{[120]} = 2.0$$

En el Apéndice III se muestran las tablas (AIII.1 – AIII.4) con los resultados del cálculo de D para los iones metálicos de TR extraídos mediante los distintos sistemas utilizados.

Asimismo, para el cálculo de la constante de extracción de cada uno de los iones metálicos involucrados en los sistemas anteriormente mencionados, se siguió la ecuación 1.7, descrita en el apartado 1.6.1,

$$K_{ext} = D \frac{[H^+]_{aq}^m}{[HR]_{org}^m}$$

Donde:

D es la relación entre la concentración total del metal en la fase orgánica y la concentración total del mismo en la fase acuosa (coeficiente de reparto).

$[H^+]_{aq}^m$ es la concentración de iones H^+ en la fase acuosa.

$[HR]_{org}^m$ es la concentración de iones H^+ en la fase orgánica.

Sustituyendo los valores de extracción de lantano (La) para el primer sistema trabajado (25% D2EHPA en keroseno a 500 rpm durante 2.5 horas), quedaría:

$$K_{ext} = 2 \frac{[0.007]^3}{[0.020]^3} = 0.119$$

Los valores de cada uno de los iones metálicos extraídos en los distintos sistemas trabajados se obtuvieron mediante lecturas de ICP y el pH de trabajo, y son mostradas las tablas con los resultados de los cálculos de K_{ext} , en el Apéndice III, en las tablas AIII.5 – AIII.8.

En la siguiente Figura (4.20) se muestra la tabla comparativa con los valores del coeficiente de reparto para los sistemas de extracción con D2EHPA de 2.5 horas de contacto. Mientras que la Figura 4.21 muestra ahora una gráfica comparativa de los valores de la constante de extracción para los sistemas de extracción de 2.5 horas de contacto con D2EHPA.

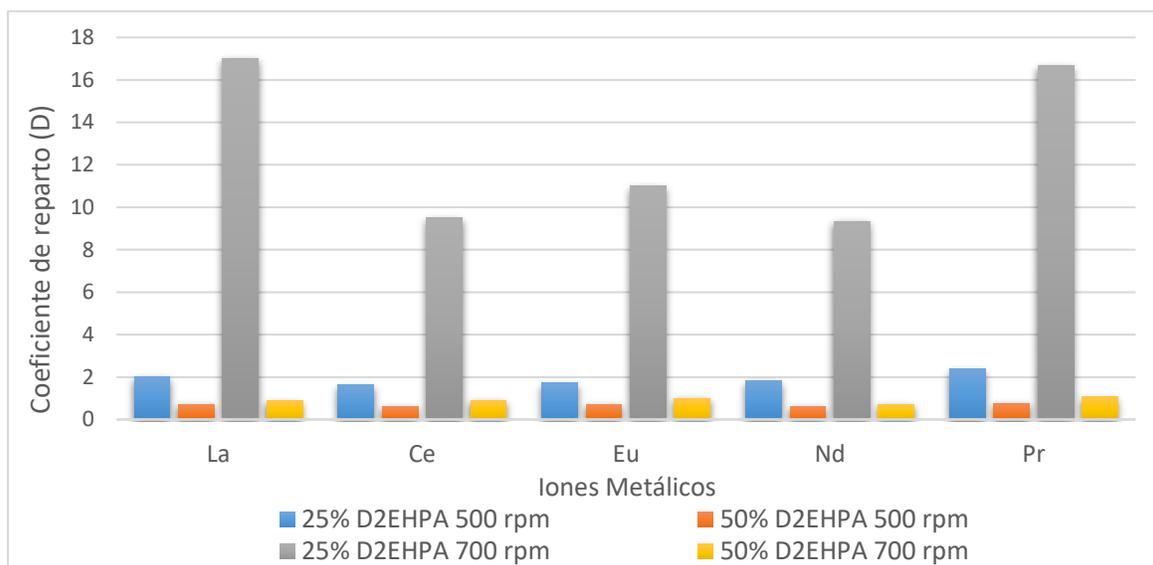


Figura 4.20. Comparación del coeficiente de reparto de los sistemas utilizados para la extracción con D2EHPA, durante 2.5 horas, de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

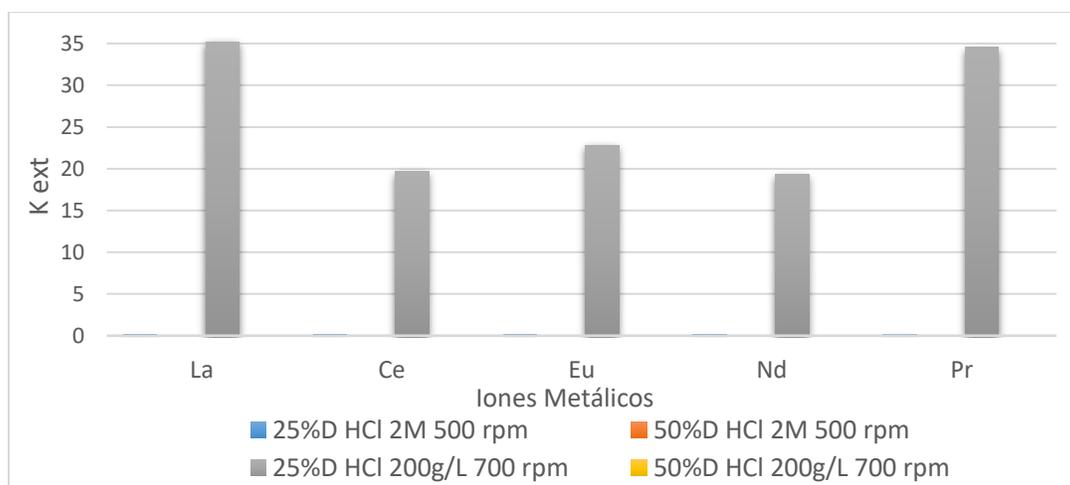


Figura 4.21. Comparación de las constantes de extracción de los sistemas utilizados para la extracción con D2EHPA, durante 2.5 horas, de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

Como puede observarse en las figuras anteriores (4.20 y 4.21), tanto el coeficiente de reparto " D " como la constante de extracción " K_{ext} " del sistema de 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm, mostraron mayores valores que los demás sistemas empleados. Esto debido a que fue el sistema que presentó mejores resultados, con extracciones de los iones metálicos en la solución cercanas al 100% y porcentajes de despojo, con HCl, arriba del 90% en todos los iones metálicos de TR. (En el caso de la Figura 4.16, los valores de las K_{ext} para los demás sistemas no son visibles debido a que sus valores son menores a 0.2).

La razón por la cual, un sistema con menor concentración de solvente orgánico (25% D2EHPA) funcionó de mejor manera que el de mayor concentración (50% D2EHPA) se atribuye a que a altas concentraciones de solvente (D2EHPA) aumenta la viscosidad de la fase orgánica hasta tal punto que dificulta la transferencia de masa de una fase a otra, como lo mencionan Wang y colaboradores [32].

4.3.3. Precipitación de tierras raras contenidas en las baterías NiMH

Posterior a la lixiviación, se llevó a cabo la etapa de precipitación de TR con NaOH, para ello se ajustó el pH a distintos puntos, añadiendo una solución concentrada de NaOH. Tal como fue descrito en la etapa 3.5.2 del desarrollo experimental: En la primera etapa de precipitación se añadió suficiente solución de hidróxido para llegar de un pH inicial de 0.6 hasta pH 14, con la finalidad de evaluar el efecto que tenía el pH con la precipitación de las sales metálicas. Como segundo punto se añadió a un nuevo licor de lixiviación la suficiente solución de hidróxido para llegar de un pH inicial de 0.6 a un pH de 1.5, ya que se ha demostrado que al no exceder el valor de pH 2, se considera un rango óptimo para la precipitación de tierras raras [22, 31]. Al llegar a los puntos de pH deseados se analizaron los polvos de precipitados obtenidos en la solución. Los difractogramas se muestran a continuación.

En la Figura 4.22 se muestra el difractograma obtenido de la precipitación de sales metálicas de los licores de lixiviación de las baterías NiMH mediante la adición de una solución saturada de NaOH, en un rango de pH de 0.6 hasta 14. En dicha figura se puede

apreciar que existe precipitación de tierras raras, aunque también se observa la presencia de una gran cantidad de especies que contienen metales como hierro y níquel, algunas veces asociado a las especies de tierras raras.

Por otra parte, en la Figura 4.23 se muestra el difractograma al incrementar el pH de 0.6 únicamente hasta 1.5. En esta figura se puede observar que existe un incremento en la cantidad de especies de tierras raras precipitadas y que al mantener el pH en un punto no mayor a 2 se evita la precipitación de algunas especies metálicas que contienen hierro y/o níquel lo que provoca cierta contaminación para los sólidos de tierras raras.

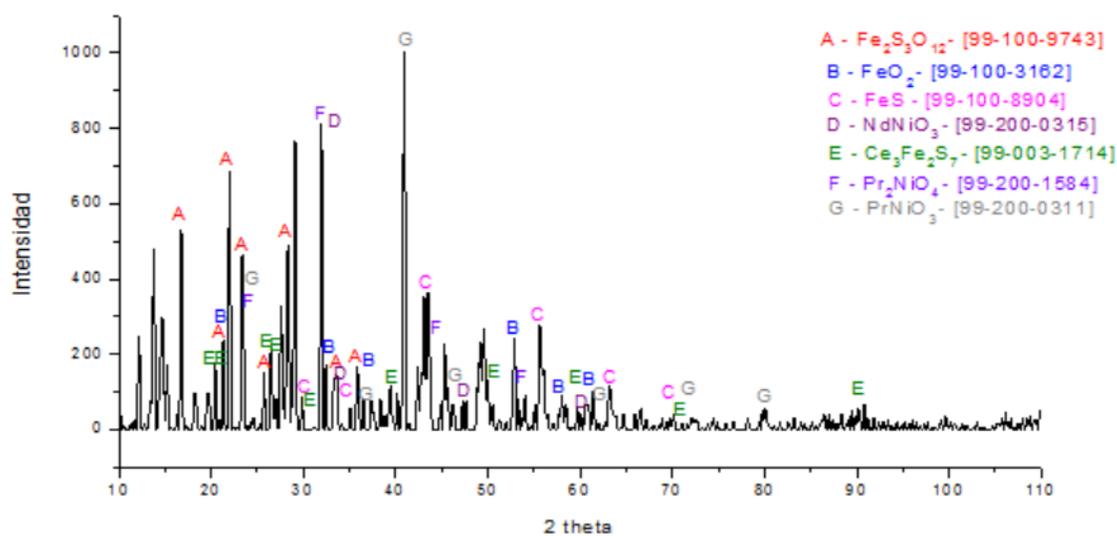


Figura 4.22. Difractograma del sólido obtenido de la precipitación de los licores de lixiviación, de un pH de 0.6 hasta 14, mediante la adición de una solución saturada de NaOH.

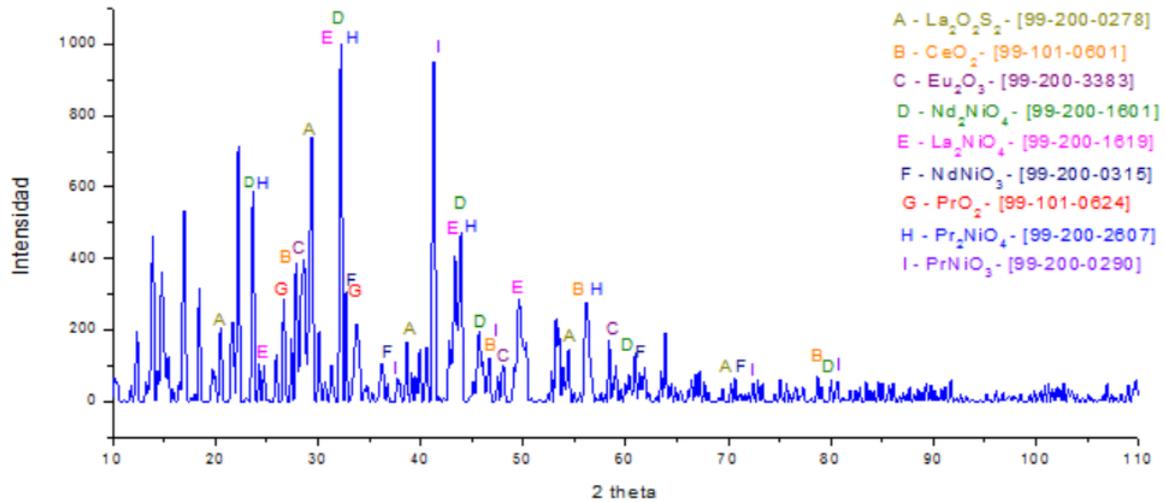


Figura 4.23. Difractograma del sólido obtenido de la precipitación de los licores de lixiviación, incrementando el pH de 0.6 hasta 1.5 mediante la adición de una solución saturada de NaOH.

4.4. Comparación entre los resultados de precipitación y extracción con solventes de las TR.

Una vez obtenidos los resultados tanto de la etapa de precipitación como los de la etapa de extracción con solventes, es posible asumir que el método de separación de los elementos de TR a partir de las baterías del tipo NiMH que mostró una extracción selectiva fue la extracción con solventes. Esto se puede señalar con base en que al utilizar la precipitación fue posible obtener especies que contienen TR tales como $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$, CeO_2 , Eu_2O_3 y PrO_2 . Sin embargo, también se obtuvieron especies de TR asociadas a elementos como níquel, tales como Nd_2NiO_4 , La_2NiO_4 , NdNiO_3 , Pr_2NiO_4 y PrNiO_3 . Esto puede ser debido a que, aunque se mantuvo un valor de pH que favoreciera la precipitación de elementos de TR, el níquel es el elemento principal de este tipo de baterías (NiMH) y se encuentra en gran cantidad desde los licores de lixiviación de las mismas.

Por otra parte, al utilizar el método de extracción con solventes fue posible recuperar únicamente a los elementos de TR estudiados: lantano, neodimio, cerio, europio y praseodimio, con una extracción y despojo cercanos al 100%.

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible recuperar Li y tierras raras de pilas del tipo ion-Li y NiMH, utilizando como agentes lixiviantes Ácido cítrico 1 M e Hidracina 0.5 M a temperatura ambiente

El sistema de lixiviación trabajado mostró resultados favorables y es considerado “amigable” para el medio ambiente, ya que aparte de no utilizar temperaturas mayores a los 25°C utiliza especies biodegradables como el ácido cítrico y sustancias como la hidracina que al contacto con el aire se descompone en vapor de agua y nitrógeno molecular. El sistema descrito mostró una extracción de litio del 69% en la solución de lixiviación de las baterías del tipo ion-Li. Mientras que para el caso de las baterías del tipo NiMH, el total de TR en conjunto, fue del 94%. Siendo las cantidades individuales las siguientes: lantano (360 $\mu\text{g/L}$), cerio (210 $\mu\text{g/L}$), neodimio (600 $\mu\text{g/L}$), europio (310 $\mu\text{g/L}$) y praseodimio (1590 $\mu\text{g/L}$).

Aunque fue posible extraer en solución los metales de interés, en dichas soluciones se extraían también otras especies metálicas que resultaban contaminantes. En el caso de las baterías de ion-Li, había presencia de grandes cantidades de elementos como níquel y cobalto, metales que dificultaban la separación selectiva de litio mediante precipitación, ya que el cobalto competía de forma directa con el litio al agregar Na_2CO_3 para formar el precipitado de litio deseado. Debido a esto, se realizaron pruebas de extracción con solventes orgánicos como el D2EHPA y el CYANEX 272. Los estudios realizados demostraron que con el sistema de 0.29M de D2EHPA en keroseno con una relación 2.2:1 O:A, fue posible la extracción del 85 % de níquel y cobalto. Una vez extraídos estos elementos de la solución, fue posible la precipitación de litio en forma de sal (Li_2CO_3), añadiendo una solución saturada de carbonato de sodio (Na_2CO_3).

Por otra parte, al lixiviar las baterías del tipo NiMH, se lograron obtener elementos de tierras raras en solución, pero también se extrajeron especies de otros metales como hierro, cobalto y níquel. Para lograr una separación selectiva de las tierras raras se recurrió a dos métodos en etapas distintas.

El primer método fue la precipitación de las tierras raras mediante la adición de una solución saturada de NaOH, y para esto se realizaron pruebas para llevar a cabo la

precipitación en un punto de pH que fuera favorable para obtener la menor cantidad de elementos contaminantes en el sólido resultante. De acuerdo a los difractogramas obtenidos fue posible establecer el pH 2.5 como punto óptimo de precipitación de tierras raras, manteniendo una contaminación de especies de hierro, níquel y cobalto al mínimo. Siendo que al aumentar el rango de pH para el desarrollo de la precipitación se observó una gran cantidad de especies de dichos metales contaminantes.

Como segundo método se optó por la separación con solventes orgánicos (D2EHPA). Después de realizar pruebas con distintas concentraciones de D2EHPA, a distinta velocidad de agitación y durante distintos tiempos de contacto, se eligió al sistema de 25% D2EHPA diluido en keroseno, durante 2.5 horas a 700 rpm. Dicho sistema fue el que mostró extracciones cercanas al 100% para el caso de elementos de tierras raras como lantano, neodimio, praseodimio, europio y cerio. Para el caso del despojo de los mismos se eligió el sistema de 200g/L de ácido clorhídrico con 2.5 horas de contacto a 700 rpm, siendo el sistema que mostró los mejores resultados de despojo, con valores cercanos al 100% para las tierras raras antes mencionadas.

Debido a los resultados obtenidos, se propuso la siguiente ruta de separación selectiva de litio y elementos de tierras raras a partir de baterías gastadas:

Para las baterías del tipo ion-Li:

Posterior al desmantelamiento de las baterías se realiza la lixiviación de las mismas con el sistema ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M. Una vez obtenidos los licores de lixiviación, se realiza una extracción con D2EHPA 0.29M en relación 2.2:1 O:A durante 20 minutos, para eliminar elementos contaminantes como níquel y cobalto. Por último, se le adiciona una solución saturada de Na_2CO_3 para obtener el precipitado de Li_2CO_3 .

Para las baterías del tipo NiMH:

Posterior al desmantelamiento de las baterías se realiza la lixiviación de las mismas con el sistema ácido cítrico 1 M e hidracina 0.5 M. Para obtener los elementos de tierras raras puede lograrse por dos métodos. El primero consiste en la precipitación de las mismas, mediante la adición de una solución saturada de NaOH hasta alcanzar un pH de 2.5. Mientras que el segundo método consiste en realizar una extracción con 25% D2EHPA

diluido en keroseno, durante 2.5 horas a 700 rpm en una relación de 3:1 O:A. Y el despojo con una solución de 200g/L de ácido clorhídrico con 2.5 horas de contacto a 700 rpm.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gavilán, A., Rojas, L., & Barrera, J. *Las pilas en México: Un diagnóstico ambiental*. México: Instituto Nacional de Ecología. (2009).
2. Gómez, A. *Estudios sobre tierras raras de México. Parte I. Los recursos de lantánidos de México*. México D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. (1990). pp. 4-23.
3. Aguilar, F., Zeller, L. *Litio. El nuevo horizonte minero, dimensiones sociales, económicas y ambientales*. Córdoba. Centro de derechos humanos y ambiente. (2012). pp. 6-7.
4. Humphries, M. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*. Congressional Research Service. (2010). pp. 1 – 7.
5. Sitando, O., Crouse, P. Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing* 102-103 (2012). 45 -50.
6. Domic, E. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago, Chile. (2001).
7. Burriel, F., et al. (1985). *Química Analítica Cualitativa*. España. Cengage Learning. pp. 138 – 152.
8. Binnemans, K., & Vander Hoogerstraete, T. *Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium nitrate: process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batteries*. *Green Chemistry*. (2014).
9. Ritcey, G., & Ashbrook, A. (1979). *Solvent extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy* (Vol. II). Amsterdam: ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY.
10. Hernández M. A., *Control de hierro en el circuito de extracción por solventes para la sociedad contractual minera el Abra*. Memoria para optar al título de ingeniero civil de minas, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería de Minas, Santiago de Chile. (2007)
11. Páez, M., Ranírez, M., Hernández R. (1997). *Temas selectos de extracción líquido-líquido para el análisis químico*. México. Universidad Autónoma Metropolitana.

12. Danuza, P., Germano, D., Renata, C., Marcelo, B. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources* 159 (2006) 1510–1518.
13. Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T.M., Inoue, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259–271.
14. Nan, J., Han, D., & Zuo, X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *Journal of Power Sources*, (2005). 278-284.
15. Lee, C.K., Rhee, K.I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, *Hydrometallurgy* 68 (2003) 5–10.
16. Medina, D. (2008). *Recuperación de litio a partir de pilas de desecho por métodos hidrometalúrgicos*. México.
17. Ferreira, D., et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 187 (2009) 238 – 246.
18. Saeki, S., Lee, J., Zhang, Q.W., Saito, F. Co-grinding LiCoO₂ with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product, *Int. J. Miner. Process.* 74S (2004) S373–378.
19. Sonmez, M.S., Kumar, R.V. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂, *Hydrometallurgy* 95 (2009) 53–60.
20. Fang, W. et al. *Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery*. China. ELSEVIER 19 (2009) 468 – 473.
21. Borges, M., & Oliveira, L. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries. *Journal of Power Sources* (2010). 3735-3741.
22. Innocenzi, V., & Vegliò, F. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *Journal of Power Sources*, (2012). 184-191.
23. Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D., & Montereali, M. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, (2002). 135-139.

24. Mellor, J.W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. 5. Longmans, Green and Co., London. 1960.
25. Pérez, E. (2014). *Recuperación de elementos de Tierras Raras a partir de baterías de desecho de Ni-MH*. Tesis, México, D.F.
26. Hernández, L., et al. Extracción líquido-líquido de Zn(II)-Fe(II) a partir de sulfatos en medio ácido empleando líquidos iónicos. Cátedra Nacional de Química CUMex, “Dr Mario Molina” (2012) 276-280.
27. Li, L., Xu, S., Ju, Z., & Wu, F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy* (2009) 41-46.
28. Binnemans, K., & Vander Hoogerstraete, T. Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium nitrate: process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batteries. *Green Chemistry*. (2014).
29. Hernández, L., Hernández, L. E., Legorreta, F. Revisión sobre la aplicación de Líquidos Iónicos como solventes orgánicos en la recuperación de metales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2013.
30. Tzanetakis, N., Scott, K., *Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals*. Reino Unido. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 (2004) 919 – 926.
31. Bertuol, D., et al. *Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals*. Brasil. *Journal of Power Sources* 193 (2009) 914 – 923.
32. Wang, L., et al. *Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid*. China. *Hydrometallurgy* 101 (2010) 41 – 47.
33. Vargas, F. (2007). *Extracción de metales desde soluciones acuosas ácidas mediante membranas líquidas emulsificadas y en microencapsulación de extractantes*. Chile. Universidad de Chile.
34. Skoog, D., et al. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning. Sexta Edición. México. (2008).

APÉNDICE I. Solventes orgánicos utilizados en el desarrollo experimental

En este apéndice se describen los solventes utilizados para la extracción de metales en este proyecto de investigación: D2EHPA y CYANEX 272.

a) D2EHPA

Corresponde al ácido di(2-etilhexil)fosfórico con fórmula molecular $C_{16}H_{35}O_4P$. Es un líquido incoloro, corrosivo, de peso molecular 322.48 g/mol y densidad de 0.96 g/cm^3 a 25°C . Se muestra su estructura en la Figura 2.

Es un extractante altamente efectivo usado para recuperar uranio, zinc, hierro, berilio, cobalto, algunos elementos de tierras raras, y otros metales valiosos. Puede ser usado en conjunto con otros extractantes o por sí solo.

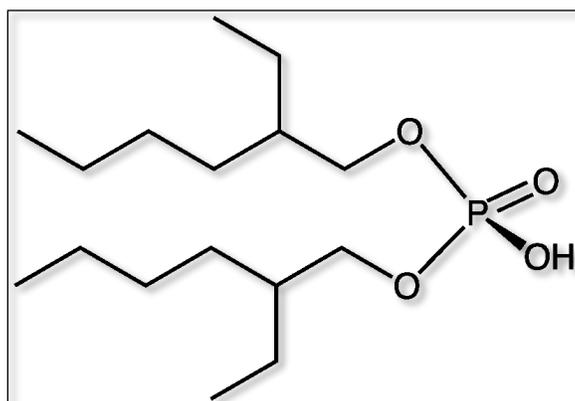


Figura AI.1. Estructura del ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA).

El D2EHPA puede sufrir una desprotonación para formar un anión:



Dicho anión, presente en la fase orgánica puede unirse con un catión proveniente de la fase acuosa, durante una extracción líquido-líquido, y el ión metálico será entonces soluble en la

dase orgánica [33]. Como se ve en la reacción anterior, el D2EHPA es un extractante dependiente del pH y de la valencia de los metales en solución.

b) **CYANEX 272**

Corresponde al ácido di(2,4,4-trimetilpentil)fosfórico cuya fórmula molecular es $C_{16}H_{35}O_2P$. Es un líquido incoloro de peso molecular de 290 g/mol, tiene una densidad de 0.97 a 25°C. Este extractante ha sido altamente usado para la separación de cobalto en presencia de níquel, aunque puede extraer una gran variedad de otros cationes dependiendo del pH de la solución de trabajo. De la misma manera que el D2EHPA, su mecanismo de reacción se rige por el intercambio catiónico, ya que el grupo reactivo del CYANEX 272 es un ácido fosfórico. Este extractante es totalmente miscible con diluyentes aromáticos comunes, así como alifáticos, además es extremadamente estable al calor y la hidrólisis. Su estructura se muestra en la figura 3 [33].

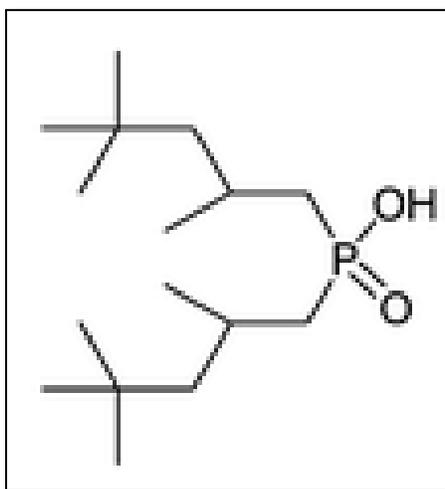


Figura AI.2. Estructura del ácido di(2,4,4-trimetilpentil)fosfórico (CYANEX 272).

APÉNDICE II. Técnicas de caracterización utilizadas

Tanto la materia prima como los sólidos y las soluciones obtenidas en el transcurso del desarrollo experimental se llevaron a caracterización mediante diferentes técnicas, dependiendo de cuál sea la más adecuada para cada uno de ellos. A continuación, se describen las utilizadas.

a) Difracción de rayos X de polvos (DRX).

Mediante esta técnica se caracterizaron los polvos de las baterías (materia prima), y los sólidos obtenidos de los procesos de precipitación. A continuación, se describe brevemente la técnica utilizada.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética con elevada energía y corta longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X se hace incidir en un material sólido, parte de este haz se disocia debido a los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto.

La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o policristalina que consta de muchas partículas de diminuto tamaño y orientadas al azar que son expuestas a una radiación de rayos X monocromática. Como cada partícula de polvo es un cristal y se tiene una gran cantidad de ellos en la muestra orientadas libremente, se asegura que algunas de esas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción [34].

b) Espectroscopía de absorción atómica (AA).

Los licores de lixiviación y las muestras obtenidas durante el intervalo de tiempo en el que se llevó a cabo la reacción, además de los licores obtenidos después de efectuar las pruebas de extracción con solventes se caracterizaron mediante la técnica de absorción atómica, la cual se describe en el apartado siguiente.

La espectroscopia de absorción atómica es un método utilizado para la detección y determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos. Se

fundamenta en la propiedad de los átomos de un elemento en absorber radiaciones de una determinada energía pasando a un estado excitado.

Para su estudio, los compuestos se tienen que romper en los átomos que los constituyen. Esto se realiza mediante pulverización en una llama a alta temperatura. El principio recae en que un rayo luminoso de cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara, se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro. Simultáneamente, la solución es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar a ésta, la solución es dispersada formando una niebla de gotas muy finas que se evaporan en la llama, dando al inicio una sal seca y posteriormente vapor de la sal, el cual se disocia en átomos del elemento que se desea determinar. Esta técnica podría estar exenta de interferencias, puesto que los elementos absorben radiación independientemente de la presencia de otros. Es por esto que en muchos casos es posible la determinación de un elemento sin tener que separarlo de otros [34].

c) Espectroscopía por inducción de plasma acoplada (ICP).

Las muestras y licores de lixiviación que no fue posible caracterizar mediante AA fueron caracterizados con ayuda de la técnica de ICP, el desarrollo de la técnica se menciona a continuación.

Un plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones. En el plasma de argón, los iones y electrones de argón son las especies conductoras principales, aunque los cationes de la muestra pueden estar presentes en cantidades pequeñas.

Las muestras se introducen en el plasma acoplado por inducción mediante un flujo de argón, las cuales pueden ser aerosol, vapor generado térmicamente o polvo fino. La alta velocidad del gas transportador divide al líquido en gotitas finas de varios tamaños que son transportadas hacia el interior del plasma. Debido a que las temperaturas alcanzadas en el plasma son mucho más elevadas que las utilizadas en los métodos espectroscópicos de llama, existe un menor riesgo de interferencia química [34].

d) Microscopía electrónica de barrido

Los polvos de las baterías utilizadas en el desarrollo experimental, tanto materia prima como residuos de lixiviación, fueron caracterizados mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB).

El MEB proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos que son generalmente opacos a los electrones, por medio de un haz de electrones, acelerado y focalizado, muy delgado que procede de un filamento. Dicho haz recorre la superficie y los detectores transducen las señales, transformándolas en corrientes eléctricas que se muestran como imagen en un monitor. Las señales que se generan en el sólido dependen del tipo de interacción que tiene lugar entre los electrones incidentes y el material. La muestra también emite rayos X, los cuales pueden ser analizados para obtener información sobre la composición del material de estudio [34].

APÉNDICE III. Tablas de cálculo de “D” y K_{ext} de los iones metálicos extraídos mediante los sistemas de extracción con solventes

Se muestran a continuación las Tablas (AIII.1 – AIII.4) con los resultados para el cálculo de D de los iones metálicos extraídos mediante los distintos sistemas utilizados en la etapa de extracción con solventes de los licores de lixiviación de las baterías del tipo NiMH.

Tabla AIII.1. Cálculo de D para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm.

	La^{3+}	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{3+}
D	2.0	1.62	1.72	1.81	2.38

Tabla AIII.2. Cálculo de D para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm.

	La^{3+}	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{3+}
D	0.71	0.61	0.71	0.63	0.76

Tabla AIII.3. Cálculo de D para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm.

	La^{3+}	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{3+}
D	17	9.5	11	9.3	16.6

Tabla AIII. 4. Cálculo de D para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm.

	La^{3+}	Ce^{3+}	Eu^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{3+}
D	0.89	0.90	1	0.72	1.06

Asimismo, se muestran los valores del cálculo de las K_{ext} en las Tablas AIII.5 – AIII.8 de cada uno de los iones metálicos extraídos en los distintos sistemas trabajados:

Tabla AIII. 5. Cálculo de K_{ext} para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm.

	La ³⁺	Ce ³⁺	Eu ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺
K_{ext}	0.119	0.096	0.102	0.108	0.141

Tabla AIII. 6. Cálculo de K_{ext} para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 500 rpm.

	La ³⁺	Ce ³⁺	Eu ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺
K_{ext}	0.016	0.014	0.016	0.014	0.018

Tabla AIII. 7. Cálculo de K_{ext} para el sistema 25% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm.

	La ³⁺	Ce ³⁺	Eu ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺
K_{ext}	35.22	19.68	22.79	19.33	34.53

Tabla AIII. 8. Cálculo de K_{ext} para el sistema 50% D2EHPA en keroseno con 2.5 horas de tiempo de contacto a 700 rpm.

	La ³⁺	Ce ³⁺	Eu ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺
K_{ext}	0.021	0.021	0.023	0.017	0.025