

Estudio de la activación de carbón mesoporoso para la adsorción de metales estratégicos procedentes de baterías de ion de litio

N. Conte, J.M. Gómez

Grupo Catálisis y Procesos de Separación, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España

nconte@ucm.es

Palabras clave: activación química, carbón mesoporoso, adsorción, metales estratégicos.

Introducción

En el contexto de la Transición Energética y la descarbonización de los medios de transporte para alcanzar los objetivos de la Agenda 2050, ciertos metales estratégicos, como el cobalto y el litio, cobran una enorme importancia por sus propiedades únicas en la fabricación de baterías de ion de litio [1]. Se espera que la demanda de estos metales crezca enormemente en el futuro, a lo cual se añade sus bajas tasas de reciclado actuales [2]. Por ello, el concepto de Minería Urbana surge como alternativa para recuperar los metales como el cobalto, litio, níquel y manganeso, presentes en las baterías gastadas [3]. Entre las diferentes tecnologías aplicables para la recuperación, la adsorción destaca para la recuperación final de estos metales, a concentraciones bajas, y la purificación de aguas residuales procedentes de lixiviados del vertido incontrolado de estas baterías de ion litio. En este trabajo se profundiza en la activación de un carbón mesoporoso como adsorbente selectivo de Co^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} y Mn^{2+} .

Experimental

La activación física del carbón mesoporoso se realizó con una corriente de O_2 al 5% a 450 °C, mientras que la activación química se llevó a cabo empleando como reactivos oxidantes el H_2O_2 y el NaClO_2 en condiciones suaves (25°C y presión atmosférica). La nomenclatura seleccionada para los carbonos se presenta en la tabla 1. Los experimentos de adsorción se han llevado a cabo en discontinuo, en un agitador orbital con control de temperatura. La separación de fases se ha llevado a cabo mediante filtración. La concentración de las muestras se ha analizado mediante espectroscopia de absorción atómica. Para la caracterización de los adsorbentes se han empleado técnicas como el análisis FTIR, titración conductimétrica, termogravimetría y determinación de propiedades texturales mediante isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

Tabla 1. Nomenclatura y descripción de los adsorbentes

Carbón	MCO1SA	MCO1AF	MCO1AQ	MCO1AFQ
Descripción	Carbón mesoporoso, sin activar	Carbón mesoporoso activado físicamente	Carbón mesoporoso activado químicamente	Carbón mesoporoso activado físicamente y reactivado químicamente

Resultado y discusión

Tanto el análisis FTIR como la titración conductimétrica, probaron que la activación química, especialmente aplicada al carbón previamente activado físicamente, permite obtener una mayor presencia de ácidos carboxílicos en la superficie, formados en los bordes de los planos basales y en la superficie exterior, obtenidos a partir de la oxidación de otros grupos de menor carácter ácido como los fenólicos o los carbonilos. Estos grupos destacan por su mayor densidad de carga negativa (observada mediante análisis de potencial Z), lo que aumenta su potencial para la adsorción de metales pesados.

Los experimentos de adsorción monometálica de Co^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} y Mn^{2+} demostraron que el carbón MCO1AFQ adsorbió de forma selectiva los cationes divalentes, con tasas de eliminación superiores al 80% y capacidades de adsorción superiores a 20 mg/g, mientras que para el Li^+ únicamente se adsorbió un 20% ($q_{\text{Li}} = 4.5 \text{ mg/g}$). La tendencia fue similar con el resto de los carbonos, pero con capacidades de adsorción entre 2 y 5 veces inferiores al MCO1AFQ. Por ello, fue el carbón empleado en la adsorción con disoluciones multimetálicas (Figura 1), alcanzándose el equilibrio en los primeros 15 minutos debido a su estructura mesoporosa. El tamaño de poro, varias veces superior a los radios iónicos hidratados de los cationes, facilita una rápida adsorción. Se observó (Figura 1) adsorción competitiva ($\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$), con una escasa adsorción de litio (<5%). Esta elevada diferencia se debió a las interacciones electrostáticas más fuertes producidas por los cationes divalentes, con una mayor fuerza impulsora (selectividad hacia cargas +2). La recuperación de los metales

adsorbidos se llevó a cabo empleando H_2SO_4 como desorbente ácido. Reduciendo el volumen de ácido a la cuarta parte con respecto al volumen de la adsorción, se logró preconcentrar el Co, Ni y Mn adsorbidos hasta el doble de su concentración inicial ($C_f = 400 \text{ ppm}$).

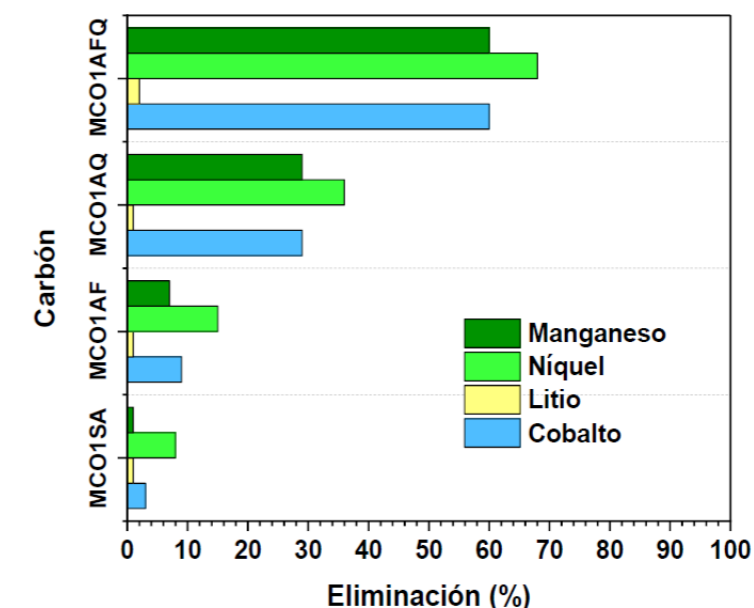


Figura 1. Adsorción multimetálica de cobalto, litio, níquel y manganeso en diferentes carbonos activados.

Conclusiones

Se ha demostrado la eficacia de combinar los procesos de activación física y reactivación química para maximizar la cantidad de grupos carboxilos en la superficie del carbón mesoporoso. Se logra eliminar selectivamente y en menos de 15 min más del 60% del Co, Ni y Mn inicial, logrando su recuperación y preconcentración con H_2SO_4 .

Agradecimientos

Los autores agradecen al CAI de Espectroscopia y Correlación por la ayuda en la caracterización de las muestras y a la compañía Minería Urbana S.L. por proporcionar muestras de masa negra.

Referencias

- [1] D. L. Thompson, J. M. Hartley, S. M. Lambert, M. Shiref, G.D. J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K. S. Ryder, L. Gaines, A. P. Abbott, The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review, Green Chemistry. 22 (2020) 7585–7603. <https://doi.org/10.1039/D0GC02745F>.
- [2] G. Blengini, C. Latunussa, U. Eynard, C. Matos, K. Georgitzikis, C. Pavel, S. Carrara, L. Mancini, M. Unguru, D. Blagoeva, F. Mathieux, D. Pennington, Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) Final Report, 2020. <https://doi.org/10.2873/11619>.
- [3] K.C. Michaels, The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions, in: 2021: p. 7.