

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Tratamiento de baterías de ion-litio agotadas utilizando
residuos lignocelulósicos como agentes lixiviantes.**

María Emilia Castelnovo Lopez de Heredia

Ingeniería Ambiental

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniera Ambiental

Quito, 18 de mayo de 2023

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Tratamiento de baterías de ion-litio agotadas utilizando residuos
lignocelulósicos como agentes lixiviantes.**

María Emilia Castelnovo Lopez de Heredia

Nombre del profesor, Título académico

Nicolas Vela, Ingeniero Ambiental

Quito, 18 de mayo de 2023

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: María Emilia Castelnuovo Lopez de Heredia

Código: 00207069

Cédula de identidad: 1718512054

Lugar y fecha: Quito, 18 de mayo de 2023

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

Las baterías de ion litio (BIL) son utilizadas en muchos dispositivos como laptops y celulares, lo que provoca que haya grandes cantidades de e-waste de las mismas. Sin contar con mecanismos de tratamiento eficientes y amigables con el medio ambiente para estos desechos, se produce contaminación ambiental, aparte de desperdiciarse recursos valiosos que podrían ser recuperados de los mismos. En este estudio se muestra una línea base y caracterización de los materiales que componen las BIL y sus respectivos impactos ambientales. En segundo lugar, se experimenta un método de tratamiento que busca fusionar la hidrometalurgia con la bio-metalurgia, para así reducir el impacto ambiental del método. En este caso se busca lixiviar los metales del material activo que contiene litio y cobalto mediante distintas soluciones. Para este se utiliza biomasa lignocelulósica residual, lo que se refiere a cáscaras de mandarina, naranjilla, plátano y pepino en este caso, por su potencial de lixiviación y reducción. Se hicieron tres experimentos distintos, cada uno con las cuatro cáscaras mencionadas anteriormente. El tercer experimento tuvo los mejores resultados y se pudo concluir que cuando esta biomasa se encuentra en presencia de un lixivante funciona como agente reductor. Para este experimento se preparó una solución que contiene agua destilada, ácido cítrico, peróxido de hidrógeno, biomasa y material activo, con la que se logró lixiviar más del 80% del litio y cobalto, siendo la cáscara de plátano la que presenta mejor rendimiento. Todos los experimentos se corrieron por un periodo de 8 horas, a 95°C en agitación a 400rpm. Por último, se describieron dos métodos de recuperación de los metales a partir del lixiviado.

Palabras clave: Baterías de ion litio, lixiviación, biomasa lignocelulósica, agentes reductores, e-waste, ánodo, cátodo.

ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIB) are used in many devices such as laptops and cell phones, which causes large amounts of e-waste. Without having efficient and environmentally friendly treatment mechanisms for these wastes, environmental pollution occurs, apart from wasting valuable resources that could be recovered from them. This study shows a baseline and characterization of the materials that make up the LIBs and their respective environmental impacts. Secondly, a treatment method that seeks to merge hydrometallurgy with bio-metallurgy is experimented, to reduce the environmental impact of these methods. In this case, the aim is to leach the metals from the active material that contains lithium and cobalt using different solutions. For this, residual lignocellulosic biomass is used, which refers to tangerine, naranjilla, banana and cucumber peels, due to its leaching and reduction potential. Three different experiments were carried out, each one with the four peels mentioned above. The third experiment had the best results, and it was possible to conclude that when this biomass is in the presence of a leaching agent, it works as a reducing agent. For this experiment, a solution containing distilled water, citric acid, hydrogen peroxide, biomass and active material was prepared, with which it was possible to leach more than 80% of the lithium and cobalt, with the banana peel presenting the best performance. All the experiments were run for a period of 8 hours, at 95°C with agitation at 400 rpm. Finally, there is a description of two methods of metal recovery from the resulting leachate.

Key words: Lithium-ion batteries, leaching, lignocellulosic biomass, reducers, e-waste, anode, cathode.

TABLA DE CONTENIDO

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 12 |
| 1.1. | Antecedentes | 12 |
| 1.2. | Justificación..... | 14 |
| 1.3. | OBJETIVOS | 18 |
| 2. | METODOLOGÍA | 19 |
| 2.1. | Línea base recursos necesarios baterías | 19 |
| 2.1.1. | Primera parte: | 21 |
| 2.1.2. | Segunda parte: | 21 |
| 2.2. | Método de lixiviación a partir de biomasa | 22 |
| 2.2.1. | Preparación de Biomasa: | 24 |
| 2.2.2. | Preparación de Baterías: | 26 |
| 2.2.3. | Desmantelamiento de las Baterías..... | 27 |
| 2.2.4. | Obtención del Material Activo | 28 |
| 2.2.5. | Fase experimental de Lixiviación..... | 30 |
| 2.2.6. | Análisis de las Muestras | 33 |
| 2.3. | Descripción de los mecanismos para la recuperación de metales del lixiviado | 35 |
| 3. | RESULTADOS..... | 36 |
| 3.1. | Línea base recursos necesarios dispositivos móviles | 36 |
| 3.1.1. | Primera parte | 36 |
| 3.1.2. | Segunda parte | 38 |
| 3.2. | Método de lixiviación a partir de biomasa | 40 |
| 3.2.1. | Preparación de Biomasa | 41 |
| 3.2.2. | Preparación de Baterías | 41 |
| 3.2.3. | Desmantelamiento de Baterías | 41 |
| 3.2.4. | Obtención del Material Activo | 42 |
| 3.2.5. | Fase experimental de Lixiviación..... | 46 |
| 3.2.6. | Análisis de las Muestras | 47 |
| 3.3. | Descripción de los mecanismos para la recuperación de metales del lixiviado | 54 |
| 4. | CONCLUSIONES | 55 |
| 5. | BIBLIOGRAFÍA..... | 57 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1: Ventajas y desventajas de los métodos de recuperación de metales | 16 |
| Tabla 2: Descripción del contenido de los diferentes tipos de baterías en kg/kWh. | 20 |
| Tabla 3: Biomasa utilizada. | 24 |
| Tabla 4: Diseño experimental..... | 31 |
| Tabla 5: Resumen de los impactos ambientales separado por partes de una sola BIL..... | 37 |
| Tabla 6: Contenido en peso de una sola BIL..... | 40 |
| Tabla 7: Resultados obtenidos para cada muestra por separado..... | 49 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Secado de la biomasa..... | 25 |
| Figura 2: Molienda de la biomasa | 26 |
| Figura 3: Tamizado y separación de la biomasa..... | 26 |
| Figura 4: Proceso de descarga de BIL..... | 27 |
| Figura 5: Desmantelamiento manual de BIL | 27 |
| Figura 6: Láminas recortadas introducidas en NMP | 29 |
| Figura 7: Proceso de separación del material activo en NMP..... | 29 |
| Figura 8: Proceso de lixiviación en contacto con calor. | 30 |
| Figura 9: Solución obtenida del proceso de lixiviación. | 32 |
| Figura 10: Fase sólida del proceso de lixiviación lista para el secado. | 33 |
| Figura 11: Proceso de digestión de las muestras con agua regia..... | 34 |
| Figura 12: Proceso de filtración de las muestras..... | 35 |
| Figura 13: BIL secas y listas para su desmantelamiento..... | 39 |
| Figura 14: Obtención de las partes de una BIL por separado..... | 39 |
| Figura 15: Fracción de la biomasa que se utilizó. | 41 |
| Figura 16: Láminas de aluminio y cobre separadas de BIL | 42 |
| Figura 17: Lámina recuperada de aluminio del cátodo | 42 |
| Figura 18: Lámina recuperada de cobre del ánodo | 43 |
| Figura 19: Solvente cátodo..... | 43 |
| Figura 20: Solvente ánodo..... | 44 |
| Figura 21: Solvente separado | 44 |
| Figura 22: Material activo sacado del horno. | 45 |
| Figura 23: Material activo en polvo. | 45 |
| Figura 24: Soluciones líquidas de la mandarina libres de sólidos..... | 46 |
| Figura 25: Soluciones líquidas de todas las muestras libres de sólidos. | 47 |
| Figura 26: Sedimentos sólidos separados del proceso de lixiviación..... | 47 |
| Figura 27: Muestras después del proceso con agua regia. | 48 |
| Figura 28: Muestra inicial y blancos después del proceso con agua regia. | 48 |
| Figura 29: Muestras adaptadas para ser analizadas en el ICP. | 49 |
| Figura 30: Muestras en el autosampler del ICP..... | 49 |

ÍNDICE DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1: Número de publicaciones que cubren cada implicación ambiental asociada con la extracción y el procesamiento de metales | 17 |
| Gráfico 2: Evaluación de ciclo de vida de la materia prima | 18 |
| Gráfico 3: Resumen de pasos de la metodología de lixiviación..... | 24 |
| Gráfico 4: Resultados del análisis de XRD..... | 46 |
| Gráfico 5: Resultados del experimento 1. | 51 |
| Gráfico 6: Resultados del experimento 2. | 52 |
| Gráfico 7: Resultados del experimento 3. | 53 |

ÍNDICE DE ECUACIONES

| | |
|---|----|
| Ecuación 1: Reacción química del óxido de litio cobalto con ácido cítrico, peróxido de hidrógeno y cáscara de naranja | 23 |
| Ecuación 2: Obtención del porcentaje de lixiviación..... | 34 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El uso de dispositivos electrónicos se ha vuelto indispensable para la sociedad moderna y su desarrollo. El Global “E-waste Monitor 2020”, informe técnico internacional, describe a detalle los desafíos globales con respecto a los residuos electrónicos, también conocidos como e-waste, señalando que en el 2019 se generaron 53.6 millones de toneladas métricas de estos residuos, lo que representa un aumento del 21% desde el 2014 [1]. En el continente americano se produjeron un total de 13.1 millones de toneladas métricas de e-waste y se proyecta que a nivel mundial se alcanzarán los 74 millones de toneladas métricas para 2030, lo que los convierte en el flujo de desechos de más rápido crecimiento en el mundo. Por otra parte, en este reporte se resalta que únicamente el 17% del e-waste genera en el 2019 fue correctamente colectado o reciclado, el resto fue simplemente desechado en vertederos o fue incinerado [1]. Además, dada la relativa facilidad para acceder a dispositivos más nuevos y avanzados hace que se acumulen grandes cantidades de e-waste en todo el mundo ya que éstos se reemplazan a un ritmo cada vez mayor. A medida que más y más productos electrónicos se vuelven obsoletos, la cantidad de e-waste que termina en vertederos o se incinera aumenta [2]. Entre los principales contaminantes que se pueden liberar del e-waste se encuentran metales pesados, toxinas provenientes de los plásticos y una gran variedad de compuestos químicos, siendo perjudiciales para el ambiente y/o la salud [3]. Entre estos compuestos químicos se encuentran contaminantes orgánicos persistentes, bifenilos policlorados, benceno, dioxinas, hidrocarburos poli aromáticos, entre otras afectando de manera directa al ecosistema [4]. Específicamente metales como el mercurio, utilizado en las pantallas de los dispositivos, las baterías y los botones de los equipos, puede convertirse en metilmercurio por la acción de microorganismos, el cual se acumula en los tejidos grasos

y puede causar problemas de salud como irritación en la piel, trastornos neurológicos, trastornos de memoria y debilidades cognitivas [4].

Un gran porcentaje de estos dispositivos electrónicos utilizan baterías para funcionar, siendo las baterías de ion litio (BIL) de las más comunes para implementar. Entre los dispositivos que las utilizan se encuentran celulares, laptops, autos eléctricos, entre otros. Los celulares y laptops son ampliamente utilizados por las personas para sus actividades diarias ya que generan mejoras en la vida de estas, por ejemplo, la conectividad, la posibilidad de trabajar de forma remota, acceso a todo tipo de información y aplicaciones ya sea con fines académicos o de entretenimiento y recreación. Las BIL están categorizadas como residuos peligrosos debido a los riesgos que representan para la salud y para el ambiente, principalmente por los metales pesados contenidos en estas [5]. Las BIL liberan emisiones a la atmosfera en forma de polvo, ácido fluorhídrico, vapores y gases. La contaminación al agua y al suelo se da por lixiviados, la degradación de la batería y por los aditivos que éstas contienen (*ej.* adhesivos, pegas, etc.). A pesar del riesgo que representa el uso de este tipo de baterías actualmente, son necesarias y se usan de manera amplia ya que, en comparación con otras baterías, como las de níquel-cadmio, níquel-metal hidruro o níquel-manganeso, las de litio presentan un menor riesgo, un tiempo de vida útil extendido, diseño compacto y ligero, mejor resistencia a descargarse de forma espontánea, mayor resistencia a temperaturas elevadas y mayor voltaje [6].

Por otro lado, para satisfacer la demanda exponencial del mercado, la industria tecnológica requiere de una variedad de recursos naturales renovables y no renovables para la producción de los dispositivos que emplean BIL, entre estos metales y minerales raros. La extracción de éstos tiene un impacto significativo en el ambiente haciendo que el proceso de producción no sea sostenible. Algunos de los metales y recursos utilizados

en el proceso incluyen: cobre, hierro, el estaño, el aluminio, el níquel, el plomo y la plata [7]. Además de los metales mencionados anteriormente también se necesitan ciertos recursos no metálicos como el vidrio, el silicio y el plástico. Específicamente en el caso de las BIL, se necesitan metales como litio, cobalto, aluminio, cobre y acero [8]

1.2. Justificación

El manejo inadecuado del e-waste resulta en la degradación y contaminación del ambiente, afectando a los distintos niveles como suelo, agua y aire. A su vez, al incorporarse los contaminantes en la cadena alimenticia estos pueden afectar a la salud humana [9]. Vale la pena mencionar que el e-waste, a pesar de ocupar solo entre 2 y 5% en el volumen de desechos sólidos, contribuye en más del 70% en términos de toxicidad [9].

Para reducir los impactos negativos de los e-waste es necesario gestionar adecuadamente los componentes de los dispositivos descartados. En la actualidad, existen varios métodos para el tratamiento del e-waste, aunque, debido a sus limitaciones, estos no siempre tienen los resultados esperados [10]. La hidrometalurgia es un proceso fisicoquímico en el que se emplea un medio líquido para extraer metales de los minerales y concentrado. En este proceso se realiza una disolución selectiva de los minerales y una separación posterior de los metales por medio de procesos de precipitación. Aunque ésta tiene algunas ventajas sobre otros métodos de tratamiento de e-waste, también tiene ciertas limitaciones [11]. Un ejemplo de estas limitaciones es la generación de grandes cantidades de remanentes líquidos que pueden contener sustancias tóxicas. También, se requiere altos niveles de energía para calentar y mezclar soluciones químicas [12].

Por otra parte, se encuentra el método de pirometalurgia que consiste en un proceso de extracción y refinación de metales que requiere de altas temperaturas para separar los metales de sus minerales y concentrados. Este proceso involucra la fusión del material mineral con un agente reductor, como carbón o coque, en un horno. Durante la fusión, los metales se separan de los minerales y se concentran en la fase líquida fundida [11]. La principal ventaja es que el e-waste no necesita un pretratamiento de descarga ni separación ya que se los somete a altas temperaturas. Una de las limitaciones más relevantes es la pérdida de metales valiosos, debido a que, este proceso es menos eficiente con metales con bajo punto de fusión, no es selectivo con la recuperación de metales y puede contaminar metales recuperados con otros metales. Además, produce emisiones de gases tóxicos como polvo que puede suponer un riesgo para la salud humana y el medio ambiente [13].

Finalmente, la bio-metalurgia emplea microorganismos y en comparación con la hidrometalurgia y pirometalurgia, es un proceso más ecológico y sostenible. Este método no produce gases de efecto invernadero ni otros contaminantes, y puede utilizarse para recuperar metales de materiales de desecho y residuos mineros. Sin embargo, el proceso de bio-metalurgia puede ser más lento y menos eficiente que otros métodos de recuperación, ya que requiere de condiciones específicas para que la biomasa funcione correctamente además de, las limitaciones en su escalamiento [13]. A continuación, en la Tabla 1, se describen en conjunto las ventajas y desventajas de los tres métodos mencionados y el impacto ambiental de los mismos.

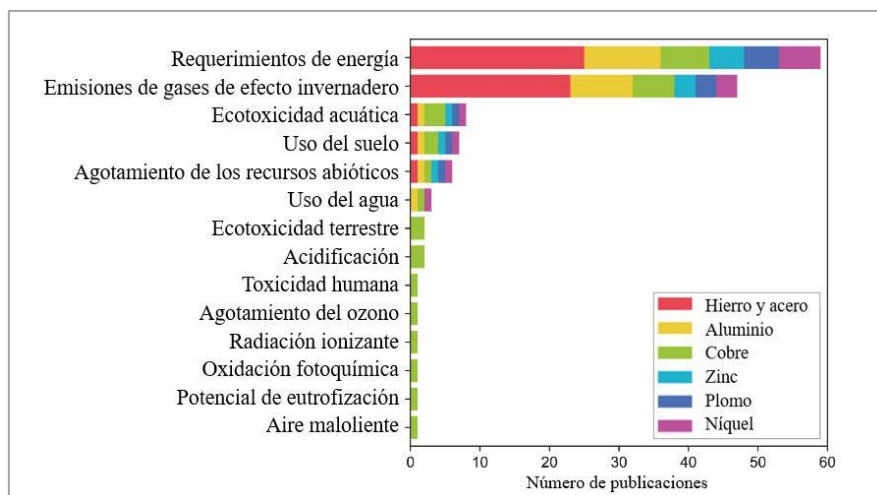
Tabla 1: Ventajas y desventajas de los métodos de recuperación de metales [13].

| Proceso | Ventajas | Desventajas | Problemas Ambientales |
|------------------------|---|--|------------------------------------|
| Hidrometalurgia | Elevado grado de separación. Alta pureza. | Grandes cantidades de metales en residuos. Generación de remanentes líquidos. Consumo de agentes químicos. | Residuos sólidos. Aguas residuales |
| Pirometalurgia | No necesita pretratamiento. Sistema en constante operación. Velocidad de reacción. | Consumo de energía y temperatura. Ineficiente para minerales pobres. | Emisiones de gases tóxicos. |
| Bio-metalurgia | Ecológico y sostenible. Bajo consumo de energía. Bajo consumo de agentes químicos. | Proceso más lento. Largo tiempo de reacción. Requiere de condiciones específicas | Agua residual |

Sin aplicar un método técnico para el reciclaje y posterior aprovechamiento de los materiales útiles de los dispositivos descartados conduce a que éstos deban ser obtenidos

desde cero nuevamente. La industria metalúrgica extractiva tiene distintos impactos ambientales, por lo que reusar y recircular materiales puede tener impactos positivos como reducir la demanda de materia prima, reducir el consumo de recursos, la creación de empleos y la reducción de los impactos negativos de la explotación y procesamiento de los recursos [14]. Además, los métodos de extracción implican un alto consumo de energía y de agua [15], modificación y uso del terreno y emisión de gases de efecto invernadero [16]. En la revisión de literatura de 70 publicaciones, proporcionada por Watari, Nansai y Nakajima se muestra la cantidad de publicaciones que abordan los requerimientos para la extracción de materiales (ver Gráfico 1). Se observa que mayor la preocupación está en el requerimiento de energía y en las emisiones de gases de efecto invernadero, sugiriendo gran preocupación sobre el cambio climático en relación con la obtención de metales [16].

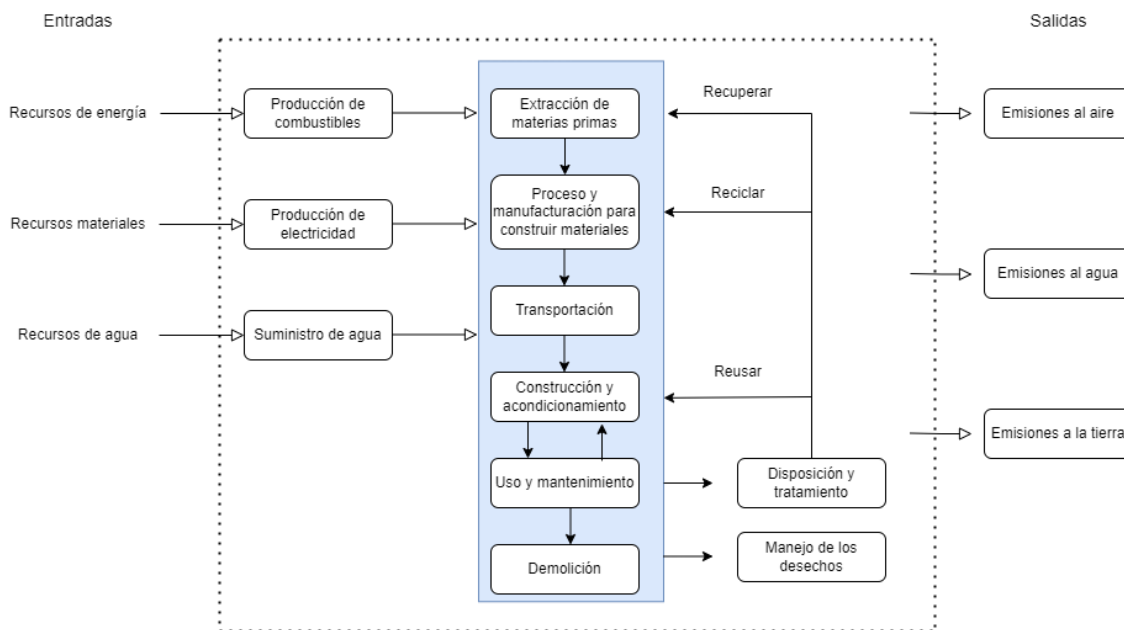
Gráfico 1: Número de publicaciones que cubren cada implicación ambiental asociada con la extracción y el procesamiento de metales [16].



La extracción y procesamiento de materia prima tiene distintos efluentes o flujos de salida, estos se dividen en emisiones al aire, vertidos al agua y al suelo. Los efluentes de esta industria extractiva son ácidos, que contienen restos de metales pesados disueltos y otras sustancias tóxicas que pueden ser perjudiciales [17], intensificándose la

problemática cuando las minas quedan abandonadas [18]. En el Gráfico 2 se observa un diagrama de flujo del proceso de extracción de materia prima, con sus influentes y efluentes para un mejor entendimiento de los recursos necesarios [18].

Gráfico 2: Evaluación de ciclo de vida de la materia prima [18].



Se realizó la presente investigación con el fin de comprender la contaminación ambiental relacionada al e-waste de las BIL, y recuperar metales valiosos del mismo diseñando un experimento de lixiviación empleando biomasa lignocelulósica residual (cáscaras de mandarina, naranja, pepino y plátano). Este trabajo cuenta con un enfoque mixto, tanto cualitativo como cuantitativo; ya que se pretende proponer una solución alternativa al creciente desperdicio de dispositivos electrónicos mediante la investigación y experimentación.

1.3. OBJETIVOS

Objetivo General:

Recuperar metales valiosos de las baterías de ion litio empleando biomasa

Objetivos específicos:

- Levantar una línea base de los materiales que se desechan y su impacto ambiental
- Diseñar un tratamiento alternativo, de lixiviación con biomasa residual
- Describir los mecanismos para la recuperación de metales precipitados del lixiviado resultante

2. METODOLOGÍA

En este apartado se muestra la metodología utilizada para alcanzar cada objetivo específico.

2.1. Línea base recursos necesarios baterías

La primera etapa de este estudio consistió en levantar una línea base de los materiales que componen los e-waste generados por baterías de ion litio, utilizadas en celulares y determinar su impacto ambiental. Los dispositivos celulares que utilizan BIL son utilizados por gran parte de la población. En Ecuador se estima que existen 15.9 millones de celulares que están suscritos a un plan de internet 3G o 4G, lo que representa al 88% de la población [27]. Si se considera que el consumidor promedio renueva su celular cada 15 meses [28], cada año y tres meses habrán 15.9 millones de BIL descartadas. Las BIL han tenido un gran avance durante el paso del tiempo, han mejorado en su ensamblaje, sus materiales de electrolitos y materiales físicos, así como también en la morfología de sus láminas. Todos estos compuestos trabajan en conjunto para almacenar y liberar energía eléctrica a través de sus iones de litio. En general, una sola batería de estas está compuesta de cuatro partes: un cátodo, un ánodo, una lámina de electrolitos y un material grueso y resistente [8]. Empezando por el cátodo, el cual es un material hecho a base de óxido de cobalto de litio (LiCoO_2) que generalmente está adherido en láminas de aluminio; a diferencia de otras baterías que contienen óxidos de

níquel de manganeso y cobalto (NMC), como el caso de las de automóviles eléctricos. Las baterías usadas en esta investigación son únicamente de litio y cobalto (LCO) como se puede ver en la Tabla 2. Por otro lado, el ánodo está compuesto por una lámina de cobre, cubierto en carbono en forma de grafito. Estos metales son atractivos debido a su alta densidad de energía, pero resultan riesgosos por su capacidad de formar dendritas a medida que cumple su ciclo de carga, lo que aumenta el riesgo de explosión [19].

La tercera parte, es una lámina de electrolitos que puede ser líquida o de gel usualmente a base de polímeros, que consiste en sales de litio disueltas solventes orgánicos. El electrolito es el medio que permite que los iones de litio se muevan entre el ánodo y el cátodo, produciendo energía [8]. Un ejemplo que se usa en estas baterías es el hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) disuelto en dietilo y etileno carbonato; la mezcla de solventes resulta mejor que cualquier solvente usado individualmente. Por último, la cuarta parte es un cobertor metálico grueso, por lo general hecho de aluminio o acero, que recubre la batería y la protege del exterior [8].

Tabla 2: Descripción del contenido de los diferentes tipos de baterías en kg/kWh.

| | Li | Co | Ni | Mn | C |
|---------|-------|-------|-------|-------|------|
| LCO | 0,113 | 0,959 | 0 | 0 | ~1.2 |
| NCA | 0,112 | 0,143 | 0,759 | 0 | |
| NMC-111 | 0,139 | 0,394 | 0,392 | 0,367 | |
| NMC-622 | 0,126 | 0,214 | 0,641 | 0,2 | |
| NMC-811 | 0,111 | 0,094 | 0,75 | 0,088 | |

LCO, óxido de litio y cobalto; NCA, óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio; NMC, óxido de litio, níquel,

manganeso y cobalto [19].

Para establecer la línea base se dividió la investigación en dos partes: primero, los materiales que componen las BIL y los impactos ambientales de dichos materiales; segundo, la caracterización experimental de los componentes contenidos en una sola batería para determinar los materiales valiosos presentes y sus cantidades que pueden ser recuperados, con el fin de obtener el porcentaje de recuperación conseguido después de realizar el proceso experimental de esta investigación.

2.1.1. Primera parte.

Tomando en cuenta las cifras arriba mencionadas, se empleó el método descriptivo para obtener la línea base de las BIL. Una vez identificados los materiales se procedió a investigar por separado los impactos ambientales de los mismos, tanto de su extracción como de su disposición.

2.1.2. Segunda parte.

Para la caracterización de una sola BIL, se utilizó una batería con 3.8 voltios y 9.88 watts hora, de tipo EB-BG530CBE. Para poder manipular las baterías es necesario primero descargarlas. Para la descarga se preparó una solución de electrolitos a base de Sulfato de sodio (Na_2SO_4) en una proporción de 10% peso/volumen [13]. Se sumergieron las baterías en la solución por 72 horas, a pesar de que en 24 ya se deberían descargar, para garantizar una descarga completa [7], evitando evitar accidentes o explosiones en caso de contacto entre el ánodo y el cátodo [13]. Después de descargar las baterías, estas fueron lavadas con agua destilada y secadas en el horno a 80 grados centígrados por un período de 12 horas para que se evapore cualquier resto líquido del proceso. Una vez seca y fría la BIL, se realizó el desmantelamiento manual de la misma, la clasificación de las partes según sus materiales y finalmente el pesaje de cada porción de material con el fin de obtener los porcentajes en peso de cada una de las partes de interés.

2.2.Método de lixiviación a partir de biomasa

El proceso de lixiviación experimentado en este caso es una combinación de hidrometalurgia con bio-metalurgia, ya que se busca reemplazar los reactivos comerciales por biomasa residual, con el fin de reducir los impactos ambientales del proceso. Para este primero se hace un pretratamiento para obtener el material activo del ánodo y el cátodo, y posteriormente se procede a la lixiviación de los metales contenidos en el material activo. Se le llama material activo a la materia negra adherida a las láminas metálicas de los conductores, en la cual se encuentran los metales que buscan recuperarse después de todo el proceso [13]. Al tratarse de BIL de tipo LCO (Tabla 2), en el material activo se espera encontrar litio, cobalto y compuestos de carbono como el grafito [13].

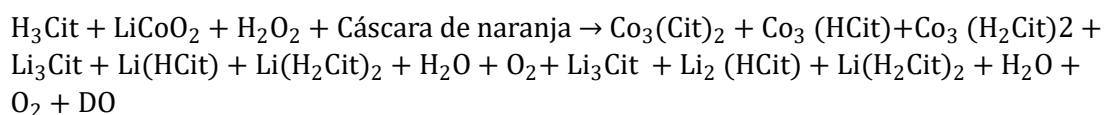
Para esto se emplea un agente lixivante y puede agregarse un agente reductor para optimizar el proceso. En este caso se probará el potencial como lixivante o reductor de cuatro cáscaras escogidas. Se sabe que las cáscaras de naranja pueden actuar como reductor en presencia de un lixivante, o como lixivante en ausencia de este [20]. Por lo tanto, se escogieron dos cáscaras cítricas (naranja y mandarina) ya que al compartir las propiedades de las de naranja se espera que actúen de la misma manera. Por otro lado, se escogieron dos cáscaras no cítricas, pepino y plátano, por su contenido de celulosa, hemicelulosa y antioxidantes, propiedades que hacen que la cáscara de naranja actúe como reductor [20].

En este caso se emplea ácido cítrico como lixivante y peróxido de hidrógeno como reductor [20]. La intención de utilizar un reductor es no necesitar concentraciones tan altas de ácido como lixivante. Se utiliza un ácido orgánico, en vez de uno inorgánico, para reducir los impactos ambientales [13]. En el caso de los residuos lignocelulósicos,

según los resultados de los experimentos se discutirá si estos se comportan como agente lixivante o reductor.

El reductor actúa principalmente sobre el cobalto y el litio por sus estados de oxidación, en el caso del litio +1 y en el del cobalto +3. Debido a estos estados de oxidación, los agentes reductores ayudan a que estos elementos puedan reducirse en formas solubles [13].

La reacción en la cual se basa el proceso se observa en la Ecuación 1, en esta se utiliza cáscara de naranja [13] y es el mecanismo que busca aplicarse para las otras cáscaras.

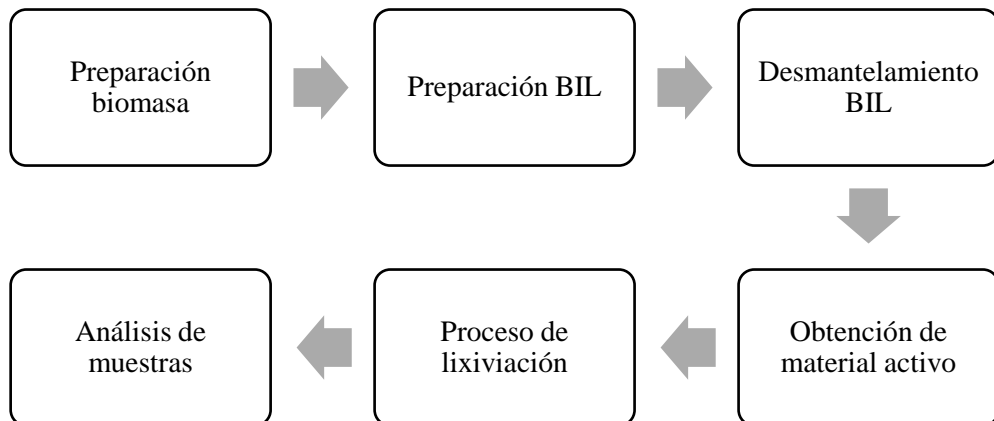


Ecuación 1: Reacción química del óxido de litio cobalto con ácido cítrico, peróxido de hidrógeno y cáscara de naranja [13].

En esta se puede observar que el peróxido de hidrógeno se transforma en H₂O y O₂, cuando está en presencia de ácido cítrico [20]. En este caso, el ácido cítrico reacciona con el litio y el cobalto del LiCoO₂ por separado, permitiendo que estos pasen a la solución [13]. Con la abreviación DO se nombran las derivaciones oxidativas que provienen de los compuestos reductores de la cáscara de naranja, y se espera el mismo comportamiento para las demás cáscaras [13].

Todo este proceso se dividió en seis pasos principales, los cuales se observan en el Gráfico 3:

Gráfico 3: Resumen de pasos de la metodología de lixiviación.



2.2.1. Preparación de Biomasa.

Se utilizó biomasa residual lignocelulósica húmeda, presentada en la Tabla 3.

Tabla 3: Biomasa utilizada.

| Fruta de la que proviene | Cantidad utilizada (unidad) |
|--------------------------|-----------------------------|
| Pepino | 9 |
| Plátano | 6 |
| Mandarina | 12 |
| Naranja | 8 |

Para acondicionar la biomasa primero se la secó en el horno a 55 grados centígrados por un periodo aproximado de 76 horas (Figura 1), se escogió esta temperatura para que no se desnaturalicen las propiedades de interés de las cáscaras. Para determinar el tiempo de secado se hicieron varias pruebas hasta que se determinó que en 76 horas se elimina la humedad de las cáscaras, dejándolas listas para el proceso de molienda. En la Figura 2, se puede ver como se procedió a moler los residuos secos

usando una licuadora ya que al utilizar un molino no se alcanzaba el tamaño de partícula deseado, el proceso demoraba mucho tiempo y se consumía más energía. El polvo resultante fue tamizado por filtros de 750 y 355 micrómetros. Los residuos secos, molidos y tamizados fueron almacenados en vasos de precipitación sellados hasta el momento de su utilización posterior. En la Figura 3, se muestra un ejemplo de este proceso únicamente de la naranjilla; en el vaso de precipitación A se observa la fracción correspondiente a las partículas de diámetro mayor de 750 micras; en el B la fracción que es de diámetro menor a 750 micras y mayor a 355 micras; y finalmente en el C se observa la fracción de diámetro menor a 355 micras.

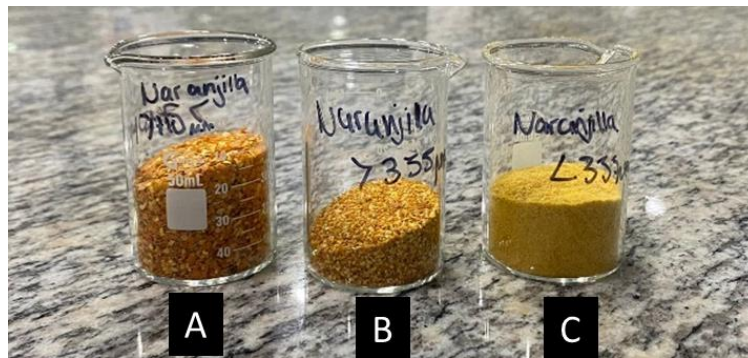
Figura 1: Secado de la biomasa



Figura 2: Molienda de la biomasa



Figura 3: Tamizado y separación de la biomasa



2.2.2. Preparación de Baterías.

Se procedió a descargar las BIL (Figura 4) siguiendo el proceso detallado en el apartado 3.1.2. Una vez descargadas y secas se procedió con el desmantelamiento manual de las mismas.

Figura 4: Proceso de descarga de BIL



2.2.3. Desmantelamiento de las Baterías.

Para el desmantelamiento de las BIL se utilizó una pinza, una tijera y un alicate. Primero se separó el metal grueso que cubre las baterías, el plástico y después el cátodo y ánodo, apartando el separador que se encuentra entre estos dos, garantizando que no se perjudiquen las láminas internas (Figura 5) [21].

Figura 5: Desmantelamiento manual de BIL



2.2.4. Obtención del Material Activo.

Una vez separadas las cuatro partes mencionadas, se procedió a obtener el material activo para la recuperación de metales, principalmente situados en el cátodo (lámina de aluminio). Para obtener el mayor porcentaje de recuperación posible se aplicó el proceso tanto a las láminas del cátodo como a las del ánodo [7]. Para separar el material activo de las láminas metálicas se utilizó N-metil-2-pirrolidona (NMP), un solvente orgánico que actúa como limpiador en la industria electrónica [13]. En un beaker con 150 mL de NMP se situaron 1.5g de las láminas metálicas del ánodo y cátodo por separado, cortadas en trozos como se observa en la Figura 6. El beaker fue colocado dentro de un baño de aceite en una plancha a 100 grados centígrados durante 12 horas en agitación a 120 revoluciones por minuto, este sistema contó con un condensador de reflujo para evitar pérdidas de la solución [13], como se observa en la Figura 7. Una vez que se retiró el solvente del baño de aceite se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió a sacar las láminas metálicas de la solución, obteniendo el aluminio y el cobre en forma metálica. Luego de este paso, se procedió a centrifugar la solución restante. Para el centrifugado se dividieron las dos soluciones en 8 tubos falcon, se utilizaron 4 para la solución correspondiente al ánodo y los otros cuatro para la del cátodo. Se dividieron las soluciones de forma equitativa, poniendo 25mL de solución en cada tubo para asegurar el balance de la centrífuga. Se centrifugó a 4000 rpm por un periodo de 1 hora con 30 minutos.

Figura 6: Láminas recortadas introducidas en NMP

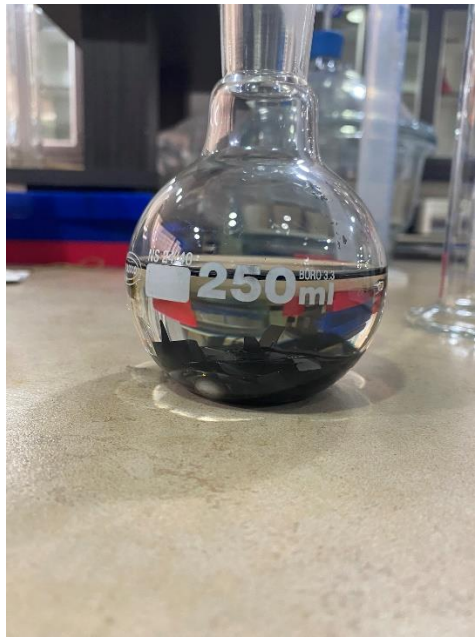


Figura 7: Proceso de separación del material activo en NMP



Luego de completar el proceso de centrifugado se separó el solvente (sobrenadante) del material activo sedimentado al fondo de los tubos. El NMP fue

almacenado en botellas de vidrio ámbar, ya que este puede volver a utilizarse, con el objetivo de que el proceso sea más sostenible [13].

El material activo y las láminas que se obtuvieron de este proceso de separación se llevaron a la mufla por separado, por un periodo de 4 horas a una temperatura de 500 grados centígrados. Después de la mufla se obtuvo el material activo en forma de polvo. Se procedió a analizar el contenido de metales del material activo para confirmar que los metales si están en la muestra mediante Difracción de Rayos-X (XRD). Este método de análisis es un método de prueba no destructivo para analizar la estructura de los materiales cristalinos, generalmente usado en minerales y metales para verificar su composición [22].

2.2.5. Fase experimental de Lixiviación.

La fase de lixiviación se llevó a cabo en experimentos de tipo batch contenidos en recipientes de tubos de plástico Nalgene. El montaje del experimento consistió en el recipiente sumergido en aceite sobre una plancha de calentamiento y agitación. Los experimentos se llevaron a cabo a 95 grados centígrados por 8 horas, en agitación a 400 revoluciones por minuto, como se muestra en la Figura 8.

Figura 8: Proceso de lixiviación en contacto con calor.



Se hicieron 12 experimentos con biomasa, adicionalmente se hicieron 3 blancos y una muestra inicial. En la Tabla 4 se puede observar el diseño experimental; en esta se

ven las muestras, sus abreviaciones y su contenido. Se muestra con una x los reactivos utilizados en cada solución, en las cantidades indicadas en la parte superior de la tabla. Para cada cáscara se realizaron los experimentos 1,2 y 3. Los blancos corresponden uno a cada experimento (1, 2 y 3), estos no contienen biomasa ni material activo. Para la muestra inicial solo se empleó material activo y agua destilada tipo 1, con el fin de saber las cantidades iniciales de metales del mismo.

Tabla 4: Diseño experimental.

| Experimento | Abreviación | Tipo de biomasa | Biomasa | Material activo | Agua destilada | Peróxido de | Ácido cítrico |
|------------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------------|----------------|-------------|---------------|
| Cantidades | | | 200 mg | 200 mg | 39.6 mL | 0.276 mL | 9.6 g |
| Muestra inicial | 0 | Muestra inicial | | x | x | | |
| Blancos | B1 | Blanco experimento 1 | | | x | | |
| | B2 | Blanco experimento 2 | | | x | x | |
| | B3 | Blanco experimento 3 | | | x | x | x |
| Experimento 1 | M1 | Mandarina | x | x | x | | |
| | N1 | Naranjilla | x | x | x | | |

| | | | | | | | |
|------------------|-----|-----------|---|---|---|---|---|
| | PE1 | Pepino | X | X | X | | |
| | PL1 | Plátano | X | X | X | | |
| | | | | | | | |
| Experimento 2 | M2 | Mandarina | X | X | X | X | |
| | N2 | Naranja | X | X | X | X | |
| | PE2 | Pepino | X | X | X | X | |
| | PL2 | Plátano | X | X | X | X | |
| | | | | | | | |
| Experimento 3 | M3 | Mandarina | X | X | X | X | X |
| | N3 | Naranja | X | X | X | X | X |
| | PE3 | Pepino | X | X | X | X | X |
| | PL3 | Plátano | X | X | X | X | X |

Posteriormente de este proceso se obtiene una solución que tiene una fase líquida y una fase sólida, como se muestra en la Figura 9.

Figura 9: Solución obtenida del proceso de lixiviación.



Después de cada experimento se centrifugó el contenido a 4000 rpm por 15 minutos y de este se obtuvieron las dos fases por separado. Por un lado, se obtuvo la fase

líquida (sobrenadante), la cual fue digerida posteriormente para analizar su contenido de metales; y por otro la fase sólida, la cual pasó al horno para secarse durante 48 horas a 75 grados centígrados, observado en la Figura 10.

Figura 10: Fase sólida del proceso de lixiviación lista para el secado.



2.2.6. Análisis de las Muestras.

Para el análisis de la fase líquida se tomaron 10 mL del líquido y se digirieron añadiendo 12 mL de agua regia, una solución que contiene ácido clorhídrico y ácido nítrico, en una relación de 3:1 respectivamente; el primero se usa como un potente oxidante para disolver una pequeña parte de los metales, mientras que el segundo aporta con iones de cloruro permitiendo que los metales se oxiden completamente [15]. El agua regia es normalmente usada para remover compuestos orgánicos de sus sustratos, así como también para disolver metales nobles como el oro, platino, litio, etc. [15]. En el presente experimento se añadieron 3 mL de ácido nítrico a 90 grados centígrados por un periodo de dos horas. Al cabo de las dos horas se añadieron 9 mL de ácido clorhídrico a la solución y se dejó en calentamiento a 70 grados centígrados por un periodo de 15 horas. En la Figura 11 se muestra todos los experimentos durante el proceso mencionado, incluyendo la muestra inicial y los tres blancos.

Figura 11: Proceso de digestión de las muestras con agua regia.

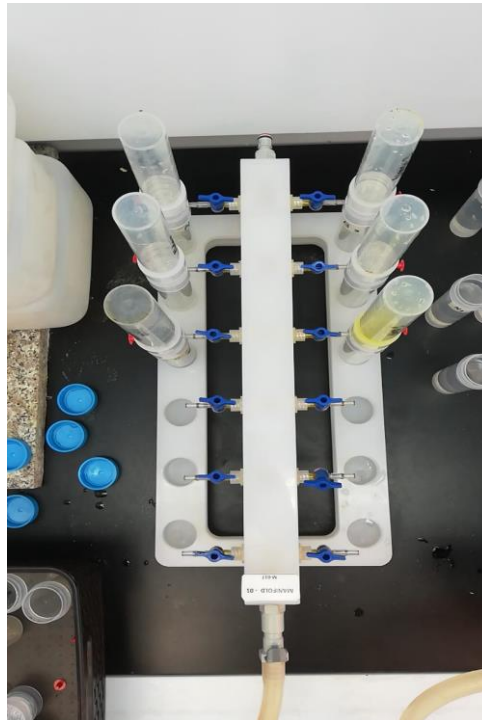


Una vez terminado el proceso de digestión, es necesario filtrar las soluciones resultantes. Para este paso se utilizaron filtros de 0.45 micrómetros de teflón hidrofílico con la ayuda de una bomba para filtrar múltiples muestras a la vez, demostrado en la Figura 12. Después de filtrar las 16 muestras, cada tubo fue aforado hasta 50 mL con ácido nítrico al 2% para estabilizar los metales para la dilución de las muestras, es decir se les añadió aproximadamente 30 mL a cada una. Para la curva de calibración se utilizaron 5 estándares de 1, 3, 5, 7, y 10 ppm respectivamente, del “ICP multi element standard solution VIII” en volúmenes de 25 mL, aforados con ácido nítrico al 2%. Después se pasaron las muestras y los estándares a los tubos correspondientes para ingresarlos a la máquina de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP por sus siglas en inglés) y determinar el porcentaje de remoción de metales en BIL [15]. El porcentaje de lixiviación fue calculado utilizando la Ecuación 2, esta es una relación entre la cantidad de metales que queda en el líquido y la cantidad de metales en la muestra inicial. Para estos cálculos se tomaron los valores de las concentraciones proporcionados por el ICP.

$$\% \text{ Lixiviación (Co, Li)} = \frac{\text{conc. (Co, Li) en el lixiviado}}{\text{conc. (Co, Li) muestra inicial}} \times 100\%$$

Ecuación 2: Obtención del porcentaje de lixiviación.

Figura 12: Proceso de filtración de las muestras.



2.3. Descripción de los mecanismos para la recuperación de metales del

lixiviado

Para lograr cerrar el ciclo de sostenibilidad en este proyecto, se investigaron algunas de las formas de recuperación de Cobalto y otros metales que permitan la generación de nuevas BIL. Se investigaron dos métodos de recuperación. El primero consiste en emplear bacterias mesofílicas potencialmente oxidantes de azufre [15], y el segundo mediante la precipitación inducida de hidróxido de sodio en dos pasos [21].

3. RESULTADOS

3.1. Línea base recursos necesarios dispositivos móviles

3.1.1. *Primera parte.*

La fabricación, uso y eliminación de una BIL puede tener varios impactos ambientales en cada una de estas etapas. En cuanto al cátodo, un estudio publicado en 2020 por la organización Earthworks y la Alianza para la Investigación en la Responsabilidad Social Empresarial (ASR) encontró que la extracción de cobalto a menudo se asocia a la contaminación del agua y la degradación del suelo [23]. Las actividades de extracción del cobalto y litio provocan destrucción de suelos naturales y la creación de nuevos “antrosoles” que presentan fuertes limitaciones químicas y físicas en la restauración de vegetación; así también como, la emisión de gases de efecto invernadero, como CO₂ y NO_x, principalmente por la energía requerida para producir y procesar los materiales que componen el cátodo [24].

Del mismo modo, al ánodo también se le asocian impactos ambientales. Un estudio publicado en 2019 en la revista "Journal of Cleaner Production" analizó los impactos ambientales de la producción de baterías de iones de litio en China y encontró que el grafito utilizado para la producción del ánodo tiene un gran impacto en términos de consumo de energía y emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente en compuestos orgánicos volátiles (VOCs), además de otras sustancias perjudiciales al medio ambiente [25]. Continuando esta línea, los impactos ambientales de los electrolitos que se encuentran en las baterías LCO, a pesar de ser menores, siguen siendo significativos. Debido a que, su formación es en base de sales de electrolitos con solventes orgánicos, la producción de electrolitos puede requerir grandes cantidades de energía y agua; también, se le asocia la emisión de gases de efecto invernadero, como los VOCs por la cantidad de solventes orgánicos que tiene [24].

En términos de disposición, los separadores de electrolitos también son un problema para el ambiente, ya que, una vez culminado el ciclo de vida de las baterías, estos pueden crear lixiviados en el suelo hasta contaminar las aguas subterráneas y acuíferos [25]. Finalmente, los metales gruesos también presentan impactos negativos en la calidad del aire, por las altas energías que se requieren y por las emisiones de óxidos de nitrógeno y otros contaminantes durante el proceso de producción; sin embargo, son los que menor impacto tienen en términos de disposición, porque estos pueden ser reciclados o reutilizados directamente sin ningún proceso químico adicional [23].

En la tabla 5 a continuación se muestra un resumen de los impactos ambientales causados por una BIL mencionados anteriormente.

Tabla 5: Resumen de los impactos ambientales separado por partes de una sola BIL

| PARTES DE BIL | METALES | IMPACTOS AMBIENTALES EXTRACCIÓN | IMPACTOS AMBIENTALES DISPOSICIÓN |
|---------------|----------|-------------------------------------|---|
| Cátodo | Cobalto | Contaminación del agua | Emisión de gases de efecto invernadero Contaminación de aguas subterráneas |
| | Litio | Degradación del suelo | |
| | Aluminio | Destrucción de suelo naturales | |
| Ánodo | Aluminio | Altos niveles de consumo de energía | Emisión de VOCs |
| | Grafito | Altos niveles de consumo de energía | |
| | Cobre | | |

| | | | |
|-----------------|---|---|---|
| | | Emisiones de gases de efecto invernadero | |
| Plástico | Sales de electrolitos Solventes orgánicos | Grandes cantidades de energía y agua | Creación de lixiviados Contaminación del agua Contaminación del aire Contaminación del suelo |
| Metales gruesos | Aluminio Acero inoxidable Titanio Magnesio | Liberación de gases tóxicos y productos químicos Deforestación y degradación del suelo Problemas de salud | Creación de lixiviados Contaminación del agua Pérdida de recursos Emisiones de gases de efecto invernadero t |

3.1.2. Segunda parte.

En la Figura 13 se muestra el resultado de las baterías después de ser lavadas y secadas. Independientemente de las características químicas de las baterías recargables,

estas comparten una estructura similar de almacenamiento de energía, por lo que se las separó en cuatro partes. La primera fue los metales gruesos que sirven como protección superficial de las baterías; la segunda fue el ánodo representado en las láminas de cobre; la tercera en cambio fue el cátodo representado en las láminas de aluminio; y, por último, la cuarta fue la cantidad de plástico que recubre la batería. En la Figura 14 se observa la batería desmantelada y separada en las partes mencionadas anteriormente, ordenadas de izquierda a derecha. En la Tabla 6 se observa el peso de cada parte en gramos junto a su respectivo porcentaje.

Figura 13: BIL secas y listas para su desmantelamiento.



Figura 14: Obtención de las partes de una BIL por separado.



Tabla 6: Contenido en peso de una sola BIL.

| Material | Peso (g) | Porcentaje (%) |
|--------------------|-----------------|-----------------------|
| 1. Metales gruesos | 6.67 | 16.15 |
| 2. Cátodo | 12.98 | 31.43 |
| 3. Ánodo | 17.5 | 42.37 |
| 4. Plástico | 4.15 | 10.05 |
| TOTAL | 41.3 | 100 |

El menor porcentaje le pertenece al plástico, seguido por los metales gruesos. El ánodo y el cátodo conforman casi el 74% de la batería. Tomando en cuenta que se pueden recuperar materiales del ánodo, cátodo y de los metales gruesos, solo el 10% de la batería no es recuperable. En el caso de los plásticos, luego de agotarse la batería estos se encuentran deteriorados y quemados, por lo que no se distingue que clase de plástico es, lo que hace difícil el proceso de reciclaje de estos [8].

3.2. Método de lixiviación a partir de biomasa

En esta sección se observan todos los resultados del proceso de lixiviación, divididos en los mismos apartados de la metodología. Para cada apartado se presenta el producto final del proceso.

3.2.1. Preparación de Biomasa.

Del proceso de preparación de biomasa se tomó la fracción más fina, correspondiente a un diámetro de partícula menor a 355 micrómetros. En la Figura 15 se puede observar la fracción que será utilizada en este experimento de cada cáscara procesada, de izquierda a derecha se observa el plátano, mandarina, pepino y finalmente naranjilla. Se escogió este tamaño de partícula para aumentar el área superficial de la biomasa, para hacer el proceso más eficaz [13].

Figura 15: Fracción de la biomasa que se utilizó.



Se puede observar que, en el caso de la naranjilla, la mandarina y el pepino se conserva el color original de las cáscaras. En el caso del plátano este pasó a tener un color marrón debido a la oxidación de la cáscara.

3.2.2. Preparación de Baterías.

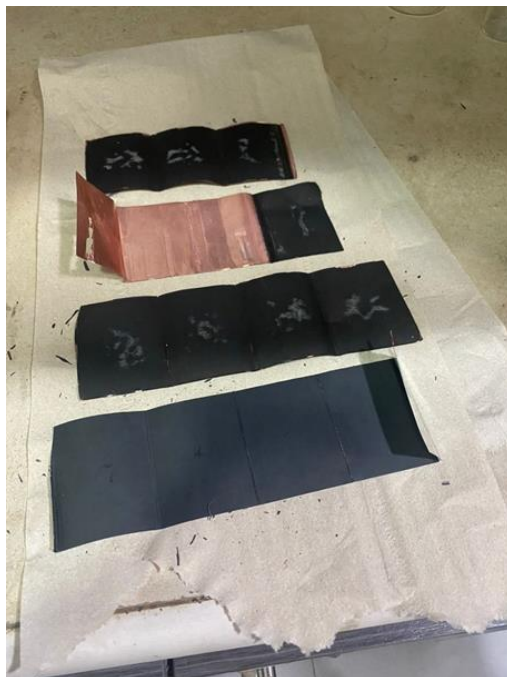
Al igual que en el apartado 4.1.2., del proceso de preparación de las baterías se obtienen las baterías descargadas y secas listas para el desmantelamiento.

3.2.3. Desmantelamiento de Baterías.

Al igual que en el apartado 4.1.2, se obtuvieron las distintas partes de las BIL. En este caso las secciones de interés son el ánodo y el cátodo, de los cuales se lograron

obtener las láminas enteras con la mayor cantidad de material activo adherido a las mismas. En la Figura número 16 se observan las láminas recortadas de cobre y aluminio [21].

Figura 16: Láminas de aluminio y cobre separadas de BIL



3.2.4. Obtención del Material Activo.

El proceso permitió separar las dos láminas completamente del material activo, estas láminas quedaron listas para su reciclaje y futuro uso (Figuras 17 y 18).

Figura 17: Lámina recuperada de aluminio del cátodo



Figura 18: Lámina recuperada de cobre del ánodo



Se puede observar que, para las láminas de aluminio, el NMP tomó un color amarillento (Figura 19), mientras que el de las láminas del ánodo tomó un color anaranjado debido al color del cobre que fue procesado (Figura 20); esta coloración no afecta en la reutilización del solvente. Es así como, este proceso resulta exitoso para la separación del material activo tanto de las láminas de aluminio, como las de cobre.

Figura 19: Solvente cátodo

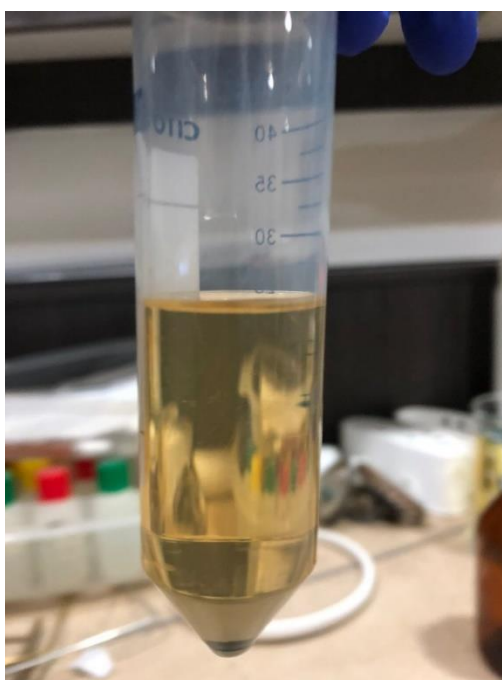
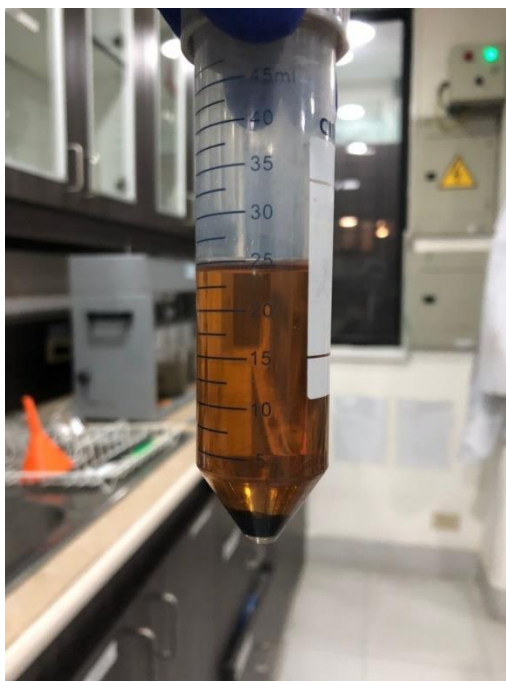
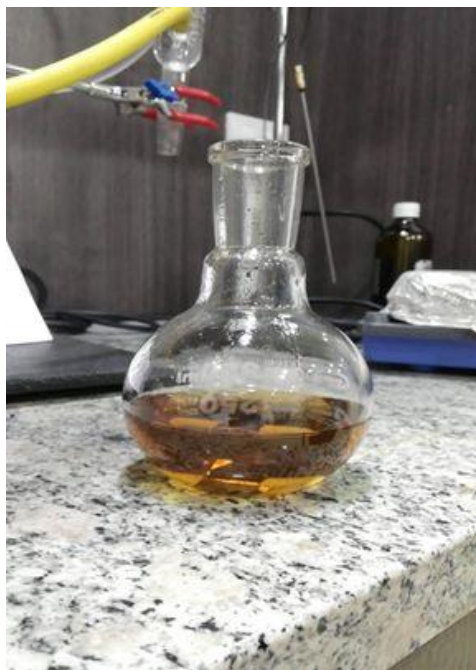


Figura 20: Solvente ánodo



En la Figura número 21 se muestra el NMP que se utilizó para separar las láminas quedó totalmente libre de material activo.

Figura 21: Solvente separado



A continuación, en la Figura 22 y Figura 23, se muestra el material activo obtenido en forma de polvo.

Figura 22: Material activo sacado del horno.

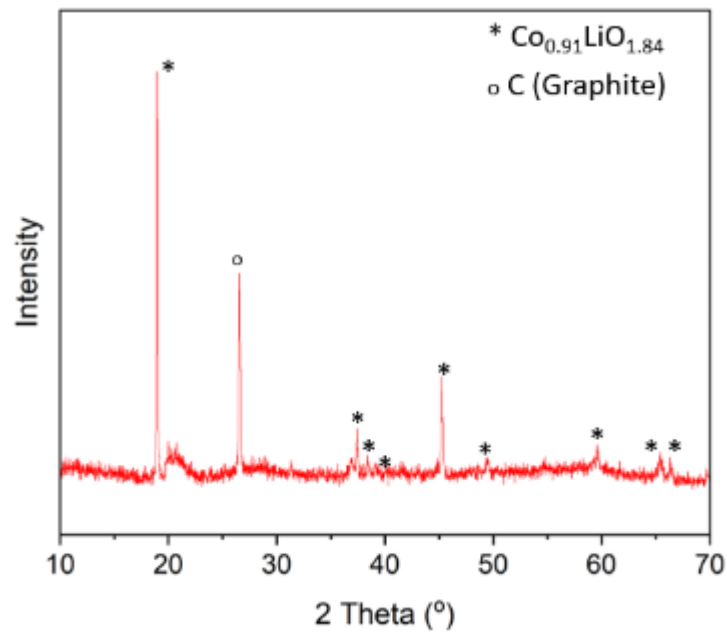


Figura 23: Material activo en polvo.



Después del análisis de XRD, se observó que efectivamente el material activo contiene los metales de interés, detectando picos en cobalto, litio y grafito. Posteriormente para determinar la cantidad de grafito que contiene la muestra, se la colocó en la mufla a 700 grados centígrados para eliminar cualquier forma de carbono. Y, mediante diferencia de peso, se obtuvo que el 30% de su composición es grafito, y el otro 70% está distribuido en cobalto y litio.

Gráfico 4: Resultados del análisis de XRD.



3.2.5. Fase experimental de Lixiviación.

Los lixiviados centrifugados se observan en la Figura 24 y Figura 25, se puede observar que estos quedan libres de sólidos. Con los lixiviados resultantes la fase experimental de lixiviación se encuentra culminada y los lixiviados observados están listos para el proceso de digestión para el análisis y obtención de los resultados finales de esta sección. En la Figura 26 se observa el sedimento resultante del proceso, en el que se encuentran los restos de material activo y biomasa; en este se encuentran los metales que no fueron lixiviados por el proceso.

Figura 24: Soluciones líquidas de la mandarina libres de sólidos.



Figura 25: Soluciones líquidas de todas las muestras libres de sólidos.

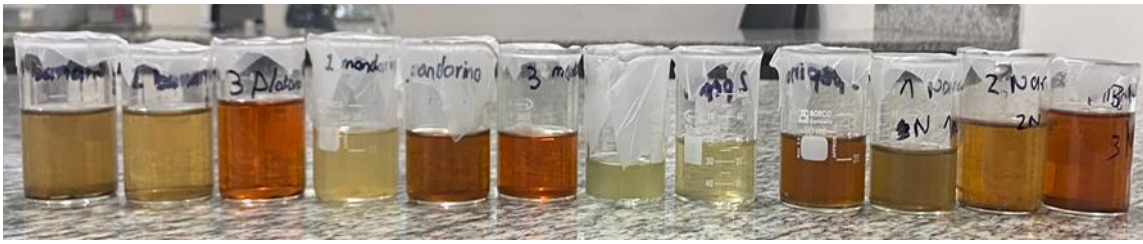


Figura 26: Sedimentos sólidos separados del proceso de lixiviación.



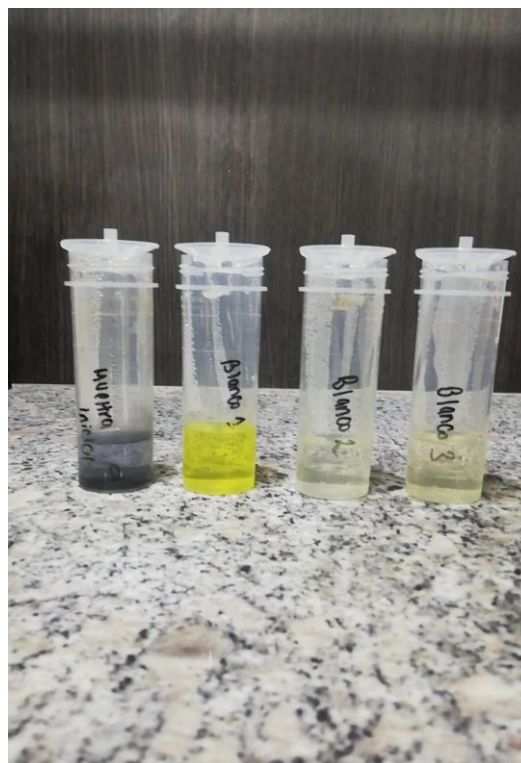
3.2.6. Análisis de las Muestras.

Como se puede ver en la Figura número 27, todas las muestras redujeron su color considerablemente hasta alcanzar tonos transparentes, a excepción de las muestras número 3 las cuales contienen también ácido cítrico. Por otra parte, en la Figura 28 los blancos toman un color amarillento (resultado esperado por la ausencia de metales), mientras que la muestra inicial tiene un color azul verdoso debido a los metales que se encuentran dentro de esta [21].

Figura 27: Muestras después del proceso con agua regia.



Figura 28: Muestra inicial y blancos después del proceso con agua regia.



Las muestras adaptadas para ser analizadas en el ICP se observan en la Figura 29 y Figura 30.

Figura 29: Muestras adaptadas para ser analizadas en el ICP.

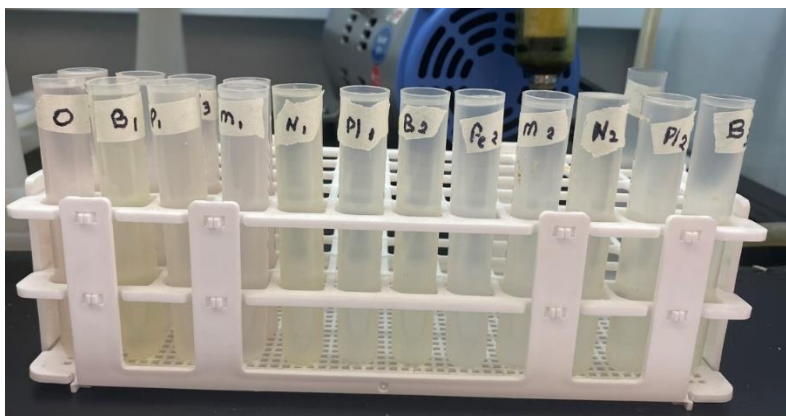
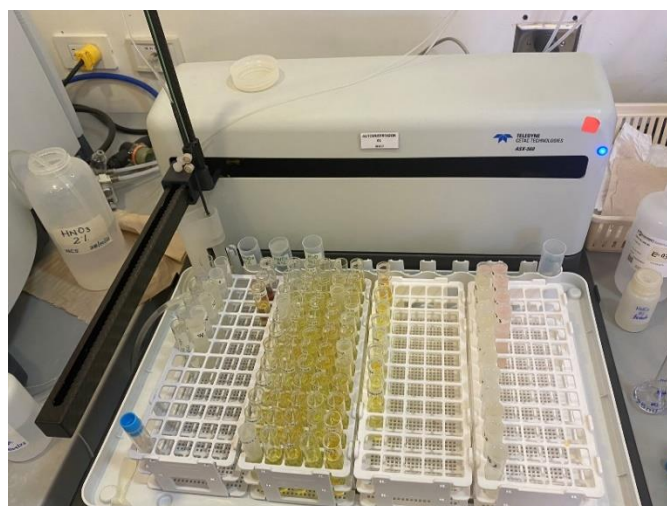


Figura 30: Muestras en el autosampler del ICP.



Luego del análisis en el ICP se obtiene la cantidad de metales contenida en los lixiviados, los cuales se presentan en la Tabla 7:

Tabla 7: Resultados obtenidos para cada muestra por separado.

| Muestra | | Concentración (ppm) | | % Lixiviación | |
|-----------------|----|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Co ($\lambda=228.616$) | Li ($\lambda =670.784$) | Co ($\lambda =228.616$) | Li ($\lambda =670.784$) |
| Muestra inicial | 0 | 106.59 | 12.12 | | |
| Experimento 1 | M1 | 0.83 | 1.75 | 0.78 | 14.42 |

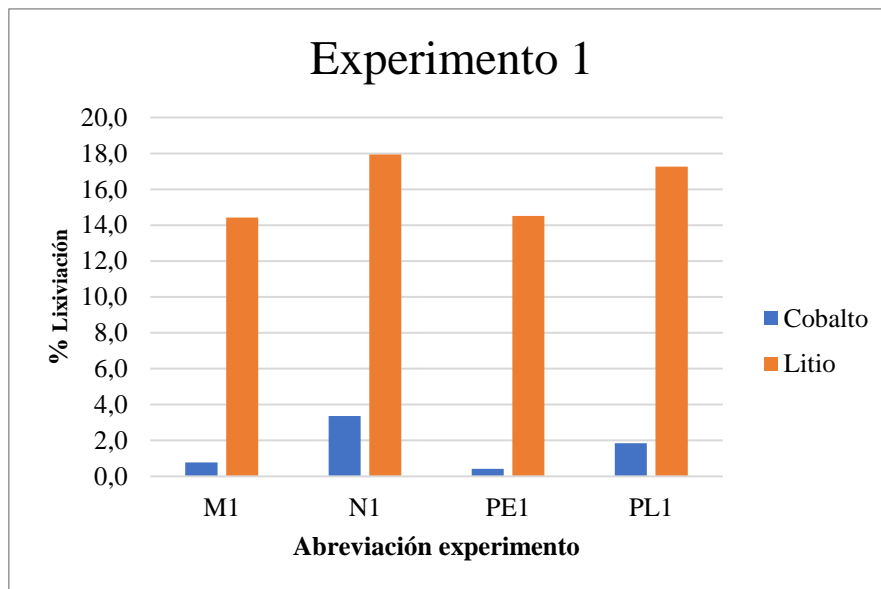
| | | | | | |
|---------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| | N1 | 3.58 | 2.17 | 3.36 | 17.94 |
| | PE1 | 0.45 | 1.76 | 0.43 | 14.52 |
| | PL1 | 1.96 | 2.09 | 1.84 | 17.27 |
| | | | | | |
| Experimento 2 | M2 | 12.49 | 3.33 | 11.72 | 27.49 |
| | N2 | 8.65 | 2.75 | 8.12 | 22.68 |
| | PE2 | 0.77 | 1.75 | 0.72 | 14.47 |
| | PL2 | 3.57 | 2.29 | 3.35 | 18.94 |
| | | | | | |
| Experimento 3 | M3 | 77.44 | 8.97 | 72.66 | 74.02 |
| | N3 | 82.05 | 9.23 | 76.97 | 76.14 |
| | PE3 | 86.27 | 9.98 | 80.94 | 82.35 |
| | PL3 | 88.46 | 10.12 | 82.99 | 83.56 |

Los experimentos están ordenados como se detalla en el apartado 3.2.5., con sus respectivas abreviaciones. Se observa la concentración de metales en la muestra en partes por millón y el porcentaje de lixiviación.

A continuación, se presentan las gráficas del porcentaje de recuperación de litio y cobalto, los metales de interés de este estudio. De igual manera están separados por metal y por el número de experimento.

Experimento 1:

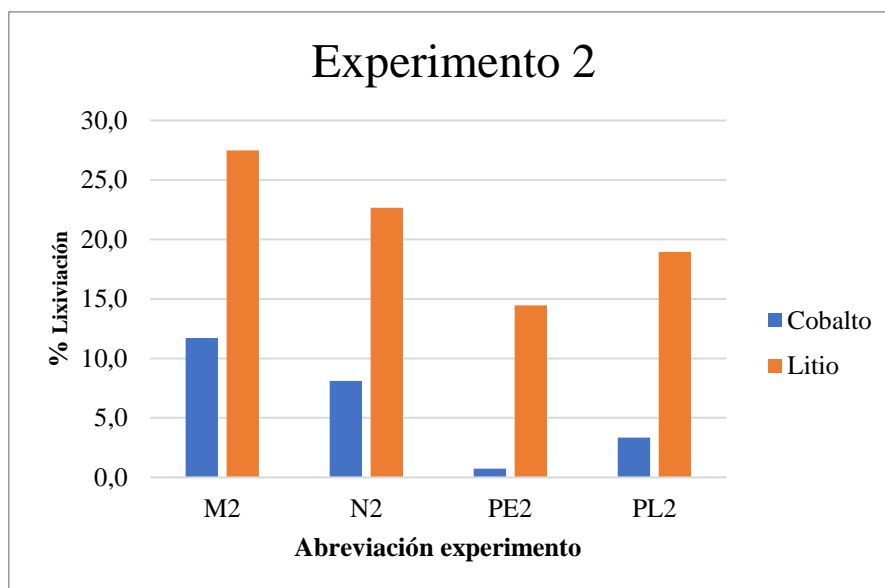
Gráfico 5: Resultados del experimento 1.



En el caso ambos metales, el experimento que presenta mejor lixiviación es el de la naranjilla. Se observa que el litio tiene mejor lixiviación que el cobalto. De todas maneras, los porcentajes en ambos casos son bajos en comparación a la muestra inicial, lo que indica que este no es un experimento ideal si se buscan recuperar los metales del lixiviado. Ya que en este experimento solo hay agua destilada y biomasa, no se tiene un reactivo que actúe como reductor y otro que actúe como lixivante, por lo que este experimento es el que peores resultados de lixiviación tiene.

Experimento 2:

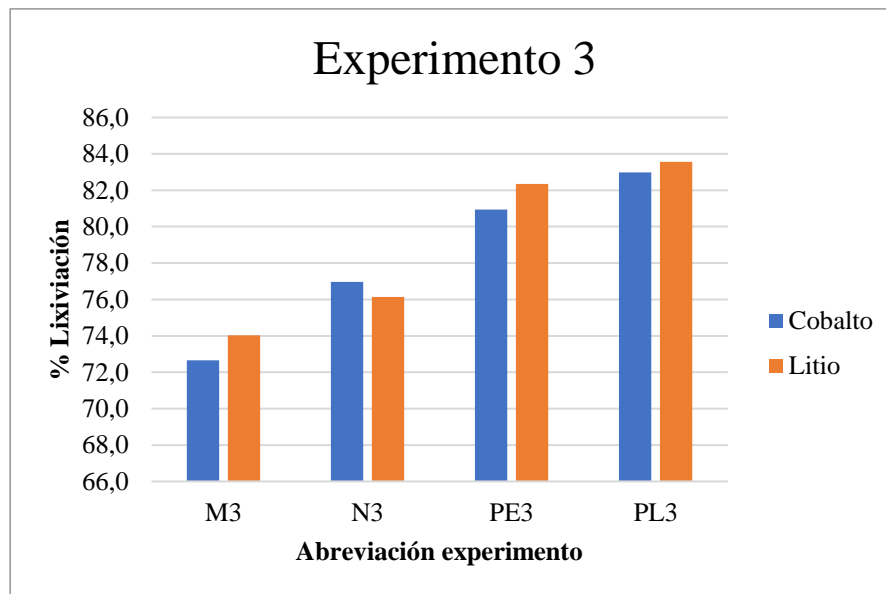
Gráfico 6: Resultados del experimento 2.



En el caso del experimento 2 se observa un aumento en los porcentajes de lixiviación en todos los casos. El experimento que mayor porcentaje de remoción tuvo es el de la mandarina, y el menor es el del pepino para ambos metales. En este caso se observa que los experimentos con cáscaras de frutas cítricas funcionaron mejor que el del plátano y el pepino. En este experimento el peróxido de hidrógeno actúa como reductor, por lo que las cáscaras de frutas actúan como lixivante. Se observa que las cáscaras cítricas actúan mejor como lixivantes que las otras dos cáscaras.

Experimento 3:

Gráfico 7: Resultados del experimento 3.



En el experimento 3 se observa que las cáscaras no cítricas presentaron mejores resultados que las cítricas. En este experimento se obtienen porcentajes de lixiviación altos, en el caso del plátano y el pepino sobrepasando el 80%. El ácido cítrico actúa como lixivante en este proceso, el peróxido de hidrógeno como reductor. Gracias a la diferencia de eficiencia entre las distintas cáscaras se puede concluir que las cáscaras afectan y mejoran el proceso de lixiviación [21]. En este experimento la solución que contiene cáscara de plátano es el mejor lixivante. Esto es debido a las propiedades de esta cáscara, tales como el contenido de celulosa, hemicelulosa y antioxidantes [26]. Al contar con un lixivante químico (ácido cítrico) se aprovechan estas propiedades de las cáscaras como reductor, mejorando el proceso.

Las cáscaras funcionan como agentes reductores debido a dos mecanismos. El primer mecanismo se conoce como la teoría de azúcares reductores, donde las cáscaras al ser calentadas en un medio ácido transforman sus propiedades en agentes reductores. La celulosa se convierte en glucosa y la hemicelulosa se convierte en azúcares reductores que contienen aldehídos. El otro mecanismo funciona gracias al contenido de

antioxidantes, entre estos los ácidos fenólicos y flavonoides, los cuales pueden hidrolizarse generando otros reductores. Por lo tanto, las cáscaras con mayor contenido de estos componentes son las que mejor funcionan como reductores [21].

3.3.Descripción de los mecanismos para la recuperación de metales del

lixiviado

Se profundizaron dos métodos de recuperación, el primero se trata en la selección y ambientación de bacterias mesofílicas potencialmente oxidantes de azufre domesticadas a una alta concentración de pulpa de pirita, bacterias comúnmente usadas en bio-hidrometalurgia [15]. Este método consiste en purificar bacterias encontradas en los drenajes ácidos de mina en un medio básico con Sulfato de hierro (II) (FeSO_4), que incluye $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , K_2HPO_4 , KCl y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. En esta solución es necesario mantener un pH inicial de 3 para el enriquecimiento de la cepa bacteriana [15]. Las principales desventajas de este proceso son que tienen velocidades de reacción lentas, resulta complejo el adaptar los microorganismos y cuentan con transferencia de masa y nutrientes limitada [15].

Por otro lado, el segundo método de recuperación se trata del cobalto. Este método funciona mediante la precipitación inducida de hidróxido de sodio (NaOH) en dos pasos. Para esto se debe ajustar el pH del lixiviado hasta alcanzar un nivel de 12 para aumentar la velocidad de precipitación y a su vez eliminar los hidróxidos de manganeso, cobre, aluminio y níquel [21]. El segundo paso de este proceso consiste en una nueva ronda de precipitación para recuperar el hidróxido de cobalto. Para esta precipitación se puede utilizar etanol en una proporción de 1:10. el resultado de la segunda precipitación se puede analizar usando Espectroscopia de Rayos-X (EDX) [21]. Para obtener óxido de Cobalto de Litio se debe mezclar con litio carbonatado (LCO) y debe ser sometido a tratamiento

térmico por 5 horas a 850 grados centígrados, para obtener la formación de cristales de LCO exitosa. Para comprobar el funcionamiento de la precipitación, los cristales se pueden analizar utilizando nuevamente Difracción de Rayos X (XRD), para validar que la estructura química del calcinado contiene los elementos de interés [21].

4. CONCLUSIONES

Se pudo observar que el 90% de una sola batería podría recuperarse. De igual manera se concluye que el cátodo contiene la mayor cantidad de los metales de interés que el ánodo. Se observó que el NMP resulta exitoso para la obtención de material activo, tanto de las láminas de aluminio y cobre, como para la limpieza de las mismas, lo que permite su reciclaje.

Como se muestra en los resultados de los tres experimentos de tratamiento propuestos, el experimento número tres tiene los mejores resultados de lixiviación. Se puede concluir que la mejora en la lixiviación no se debe solamente a los ácidos cítricos contenidos en las cáscaras sino a las propiedades mencionadas anteriormente. En los casos donde no se agregó ácido cítrico como lixivante los resultados son más erráticos, pero se observa que la biomasa funciona mejor como lixivante en presencia de un reductor (H_2O_2). Se pudo observar que este proceso de lixiviación funciona, por lo que debería seguirse desarrollando. Un escenario ideal sería poder reemplazar por completo los reactivos comerciales utilizando biomasa, o al menos encontrar las condiciones óptimas para reducir la concentración necesaria de los mismos. Para esto es necesario que se siga investigando el método y se sigan probando las soluciones de lixiviación con distintas proporciones de los reactivos.

Como se menciona anteriormente, para completar el proceso de recuperación y volverlo circular se pueden aplicar distintas técnicas, principalmente para el cobalto; con la finalidad de poder utilizar los materiales recuperados idealmente para la manufactura de nuevas baterías o en su defecto introducirlas a otras industrias como materia prima.

El e-waste producido por las BIL tiene impactos ambientales significativos, tanto en la fase de extracción de la materia prima, como en la etapa de disposición final. Por lo tanto, es importante implementar métodos para su tratamiento, los cuales permitan reducir el problema de contaminación de una manera más sostenible y eficiente.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Adrian *et al.*, “Quantities, flows, and the circular economy potential The Global E-waste Monitor 2020”.
- [2] N. Singh, H. Duan, y Y. Tang, “Toxicity evaluation of E-waste plastics and potential repercussions for human health”, *Environ Int*, vol. 137, abr. 2020, doi: 10.1016/j.envint.2020.105559.
- [3] A. Siddiqua, M. El Gamal, W. K. Abdul, L. Mahmoud, y F. M. Howari, “E-Device Purchase and Disposal Behaviours in the UAE: An Exploratory Study”, *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, n° 8, abr. 2022, doi: 10.3390/su14084805.
- [4] Ankit *et al.*, “Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management”, *Environ Technol Innov*, vol. 24, nov. 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.102049.
- [5] W. Mrozik, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, y P. Christensen, “Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries”, *Energy and Environmental Science*, vol. 14, n° 12. Royal Society of Chemistry, pp. 6099–6121, 1 de diciembre de 2021. doi: 10.1039/d1ee00691f.
- [6] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, y R. Serna-Guerrero, “A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective”, *Batteries*, vol. 5, n° 4. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 1 de diciembre de 2019. doi: 10.3390/batteries5040068.
- [7] J. Jegan Roy, M. Srinivasan, y B. Cao, “Biorecovery as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density”, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, n° 8, pp. 3060–3069, mar. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06573.
- [8] Eurofins, “Improving Performance and Safety of Lithium-Ion Batteries: Characterizing Materials and Interfaces”.
- [9] Ankit *et al.*, “Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management”, *Environ Technol Innov*, vol. 24, nov. 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.102049.
- [10] E. Hsu, K. Barmak, A. C. West, y A. H. A. Park, “Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: A review of metal extraction and recovery technologies”, *Green Chemistry*, vol. 21, n° 5. Royal Society of Chemistry, pp. 919–936, 2019. doi: 10.1039/c8gc03688h.
- [11] M. Baniyadi, F. Vakilchah, N. Bahaloo-Horeh, S. M. Mousavi, y S. Farnaud, “Advances in biorecovery as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 76. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 75–90, 25 de agosto de 2019. doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.047.
- [12] K. Magoda y L. Mekuto, “Biohydrometallurgical Recovery of Metals from Waste Electronic Equipment: Current Status and Proposed Process”, *Recycling*, vol. 7, n° 5. MDPI, 1 de octubre de 2022. doi: 10.3390/recycling7050067.

- [13] Nicolás Maldonado Velásquez, “Recuperación ‘verde’ de metales de baterías de ionlitio utilizando cáscara de naranja”, *Universidad San Francisco de Quito*, may 2019.
- [14] L. H. Xavier, E. C. Giese, A. C. Ribeiro-Duthie, y F. A. F. Lins, “Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining”, *Resources Policy*, vol. 74, dic. 2021, doi: 10.1016/j.resourpol.2019.101467.
- [15] T. Huang, L. Liu, y S. Zhang, “Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process”, *Hydrometallurgy*, vol. 188, pp. 101–111, sep. 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.06.011.
- [16] T. Watari, K. Nansai, y K. Nakajima, “Major metals demand, supply, and environmental impacts to 2100: A critical review”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 164. Elsevier B.V., 1 de enero de 2021. doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105107.
- [17] G. Zamora Echenique y R. Meza Duman, “FORMACIÓN, PREVENCIÓN E INNOVACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE DRENAJES ÁCIDOS EN OPERACIONES MINERAS”, *Revista de Medio Ambiente y Minería*, vol. 7, n° 1, pp. 3–20, 2022, Accedido: 21 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2519-53522022000100001&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [18] G. P. Nayaka *et al.*, “An environmentally friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathode through organic acid leaching”, *J Environ Chem Eng*, vol. 7, n° 1, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2018.102854.
- [19] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, y X. Fu, “Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals”, *Joule*, vol. 1, n° 2. Cell Press, pp. 229–243, 11 de octubre de 2017. doi: 10.1016/j.joule.2017.08.019.
- [20] X. Chen, C. Luo, J. Zhang, J. Kong, y T. Zhou, “Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process”, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 3, n° 12, pp. 3104–3113, nov. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01000.
- [21] Z. Wu *et al.*, “Repurposing of Fruit Peel Waste as a Green Reductant for Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries”, *Environ Sci Technol*, vol. 54, n° 15, pp. 9681–9692, ago. 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c02873.
- [22] A. Chauhan, “Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology”, *J Anal Bioanal Tech*, vol. 5, n° 6, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [23] A. Mauger y C. M. Julien, “Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable?”, *Ionics*, vol. 23, n° 8. Institute for Ionics, pp. 1933–1947, 1 de agosto de 2017. doi: 10.1007/s11581-017-2177-8.
- [24] N. Lebedeva, F. Di Persio, y L. Boon-Brett, “Lithium-ion battery value chain and related opportunities for Europe”, 2017, doi: 10.2760/6060.
- [25] E. Kallitsis, A. Korre, G. Kelsall, M. Kupfersberger, y Z. Nie, “Environmental life cycle assessment of the production in China of lithium-ion batteries with nickel-cobalt-manganese cathodes utilising novel electrode chemistries”, *J Clean Prod*, vol. 254, may 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120067.
- [26] J. López Giraldo, J. C. Cuarán Cuarán, L. V. Arenas García, y L. M. Flórez Pardo, “Usos potenciales de la cáscara de banano: elaboración de un bioplástico”, *Revista*

colombiana de investigaciones agroindustriales, vol. 1, p. 7, dic. 2014, doi:
10.23850/24220582.109.

- [27] J. Saquicela Espinoza, *PROYECTO DE LEY ORGÁNICA DE DERECHOS DIGITALES*. 2023.
- [28] L. Blasco, “¿Cuánto tiempo podría durar un celular si no existiera la obsolescencia programada?,” *BBC News Mundo*, 2018.