

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**

**Colegio de Ciencias e Ingenierías**

**Recuperación “verde” de metales de baterías de ion-  
litio utilizando cáscara de naranja**

**Nicolás Maldonado Velásquez**

**Ingeniería Ambiental**

**Trabajo de titulación presentado como requisito**

**para la obtención del título de**

**Ingeniero Ambiental**

**Quito, 21 de mayo de 2019**

Universidad San Francisco de Quito USFQ

Colegio Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN  
DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Recuperación “verde” de metales de baterías de ion- litio  
utilizando cáscara de naranja

Nicolás Maldonado Velásquez

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Thomas Cadenbach, Dr.rer.nat.

Firma del profesor

---

Quito, 21 de mayo de 2019

## 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 el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: \_\_\_\_\_

Nombres y apellidos: Nicolás Maldonado Velásquez

Código: 00116864

Cédula de Identidad: 1717461196

Lugar y fecha: Quito, 21 de mayo de 2019

## RESUMEN

Las baterías de ion litio son celdas electroquímicas que permiten almacenar altas cantidades de energía en pequeños espacios. Estas han permitido un rápido desarrollo tecnológico en varios ámbitos a nivel global. El problema que ha aparecido con el tiempo es que estas baterías una vez fuera de uso no tienen mecanismos óptimos de tratamiento. En este estudio se muestra un método amigable con el medio ambiente para la recuperación de los metales de las baterías mediante la lixiviación oxidativa de los metales que componen la batería con el uso de cáscara de naranja. Esta biomasa es utilizada como agente lixivante la cual permitió la recuperación de hasta el 52% del total de los metales. Los metales extraídos en el proceso son Ni, Co, Cu, Al y Li. Se logró encontrar las condiciones óptimas del proceso utilizando 1 g de cáscara de naranja, peróxido de hidrógeno al 2.5% a una temperatura de reacción de 70°C durante 3 horas.

Palabras clave: lixiviación, baterías de litio, cáscara de naranja, agente lixivante, biomasa

## ABSTRACT

Lithium ion batteries are electrochemical cells that allow to store high amounts of energy in small spaces. These batteries permit a development in several areas at a global level. The problem that has appeared over time is that these batteries once out of use do not have optimal treatment mechanisms. This study shows an environmentally friendly method for the recovery of battery metals through the oxidative leaching of the metals that make up the battery with the use of orange peel. The biomass used in this process as a leaching agent allowed an extraction of metals up to 52%. The metals extracted in the process are Ni, Co, Cu, Al and Li. The optimal conditions of the processes were found while using 1 g of orange peel, 2.5% hydrogen peroxide at a reaction temperature of 70 ° C for 3 hours.

*Key words:* leaching, lithium batteries, orange peel, leaching agent, biomass

# Índice

<b>1. INTRODUCCION.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 Historia Batería de Litio .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Problemática ambiental .....</b>	<b>13</b>
<b>1.3 Panorama económico .....</b>	<b>18</b>
<b>1.4 Generalidades (clasificación, características) baterías de litio .....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 Técnicas de recuperación metales .....</b>	<b>24</b>
1.5.1 Hidrometalurgia .....	24
1.5.2 Pirometalurgia.....	28
1.5.3 Biometalurgia.....	28
<b>1.6 Situación en el Ecuador.....</b>	<b>30</b>
<b>2. METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
<b>2.1 Selección de las baterías .....</b>	<b>32</b>
<b>2.2 Pretratamiento .....</b>	<b>33</b>
2.2.1 Descarga .....	33
2.2.2 Desmantelamiento manual.....	33
2.2.3 Reciclaje ánodo y cátodo .....	34
2.2.4 Tratamiento térmico y mecánico.....	37
<b>2.3 Proceso de lixiviación .....</b>	<b>39</b>
2.3.1 Medición metales ánodo y cátodo.....	39
2.3.2 Cáscara de naranja .....	39
2.3.3 Variación de la combinación de agentes .....	40
2.3.4 Variación en la cantidad de cáscara de naranja.....	42
2.3.5 Efecto de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en proceso de lixiviación .....	43

<b>3. RESULTADOS.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Descarga de batería .....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 Proceso de caracterización.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3 Recuperación con diferentes agentes reactivos .....</b>	<b>48</b>
3.3.1 Experimento 1.....	48
3.3.2 Experimento 2.....	49
3.3.3 Experimento 3.....	49
3.3.4 Experimento 4.....	50
3.3.5 Experimento 5.....	51
3.3.6 Experimento 6.....	52
3.3.7 Experimento 7.....	53
<b>3.4 Efecto de la variación de la cáscara de naranja.....</b>	<b>54</b>
<b>3.5 Efecto de la variación del peróxido de hidrógeno.....</b>	<b>57</b>
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>58</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>61</b>

## Figuras

Figura 1. Estructura interna de batería de litio plana (Zeng et al., 2014) .....	23
Figura 2. Proceso de carga y descarga de batería de litio y estructura interna de la batería de litio (Shin, Jung, Lee, Kang, & Wang, 2015).....	24
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de baterías de ion litio.....	27
Figura 4. Proceso de ultrasonido en el cátodo (remoción del material activo de la lámina de aluminio) (He, Sun, Song, & Yu, 2015).....	36

## Imágenes

Imagen 1. Catástrofe en el poblado Bento Rodrigues, Brasil por ruptura de presa minera .....	15
Imagen 2. Baterías recolectadas de los contenedores de la USFQ .....	32
Imagen 3. Proceso de desmantelamiento manual de la batería de ion litio. En la parte superior el separador, en la mitad el ánodo de cobre y debajo el cátodo de aluminio cubierto con el material activo ( $\text{LiCoO}_2$ ).....	34
Imagen 4. Ultrasonido del ánodo y el cátodo .....	36
Imagen 5. Proceso de agitación con baño de aceite a 240 rpm.....	37
Imagen 6. Proceso térmico en el pretratamiento de la batería .....	38
Imagen 7. Medición del contenido del material activo en ICP .....	39
Imagen 8. Secado de baterías en horno.....	40
Imagen 9. Tamizado de cáscara de naranja. A la izquierda se encuentra la cáscara tamizada a 350 micrómetros .....	40



Imagen 10. Proceso de digestión de los experimentos en los que se varió la cantidad de cáscara de naranja. ....	43
Imagen 11. Preparación de los experimentos en los que se varía la concentración de peróxido de hidrógeno. En todos los contenedores hay 1g de cáscara de naranja y 50mg de material activo.....	44
Imagen 12. Preparación de la solución de electrolito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) .....	45
Imagen 13. Batería inmersa en electrolito .....	45

## Tablas

Tabla 1. Resumen de ventajas y desventajas de los procesos de extracción de metales de baterías de litio más comunes .....	30
Tabla 2. Resumen de los experimentos en los que se variaron los reactivos.....	42
Tabla 3. Caracterización en peso y porcentual de los componentes de la batería .....	46
Tabla 4. Resultados del proceso de pretratamiento. La recuperación extra es el valor recuperado comparando el fallido realizado en el horno y el otro con el proceso de agitación.....	47
Tabla 5. Contenido en porcentaje peso de los elementos con respecto a la batería.....	47
Tabla 6. Porcentaje de recuperación de los experimentos realizados variando los agentes reactivos. El porcentaje está calculado con respecto al total de material extraído utilizando NMP, diluido en agua regia. ....	48
Tabla 7. Recuperación de metales en el experimento 1 .....	49
Tabla 8. Recuperación de metales en el experimento 2.....	49
Tabla 9. Recuperación de metales en el experimento 2 y 3.....	49
Tabla 10. Recuperación de metales en el experimento 2 y 4.....	50
Tabla 11. Recuperación de metales en el experimento 2 y 5.....	51
Tabla 12. Recuperación de metales en el experimento 2 y 6.....	52

Tabla 13. Recuperación de metales en el experimento 2 y 7.....	53
Tabla 14. Porcentaje de recuperación de metales variando la cantidad de cáscara de naranja utilizando peróxido de hidrógeno al 5%.....	55
Tabla 15. Porcentaje de recuperación variando la concentración de peróxido de hidrógeno al 2.5%, v5% y 10% .....	57

## **Gráficos**

Gráfico 1. Pronóstico de baterías fuera de uso (Foster et al., 2014).....	13
Gráfico 2. Producción de cobalto por países a nivel global en el 2018 (USGS,2018) 17	
Gráfico 3. Valor del cobalto del 12 de abril del 2016 al 11 de abril del 2019 (elEconomista., 2019).....	20
Gráfico 4. Proceso hidrometalúrgico de recuperación de metales de baterías de litio. (A) Desmantelamiento manual, (B) remoción de material activo de ánodo y cátodo .	38
Gráfico 5. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 3.....	50
Gráfico 6. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 4.....	51
Gráfico 7. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 5.....	52
Gráfico 8. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 6.....	53
Gráfico 9. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 7.....	54
Gráfico 10. Recuperación de metales de el ánodo (Cu) y cátodo (Al) .....	55
Gráfico 11. Recuperación de metales del material activo (Ni, Li, Co).....	56
Gráfico 12. Recuperación de los metales que componen la batería .....	58

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Historia Batería de Litio

A lo largo de las últimas décadas el consumo de combustibles fósiles ha dominado el mercado y mundo de la energía. A pesar de esto en un futuro no muy lejano esto dejará de ser así ya que el desarrollo de energías alternativas y renovables están teniendo un auge y rápido desarrollo. Este rápido crecimiento de energías renovables tiene un efecto directo en la necesidad de elaborar tecnologías que permitan almacenar la energía que se genera (Zhang et al., 2018). La investigación actual que se está desarrollando permite maximizar el proceso de generación y almacenamiento de energía. Para resolver este problema se realizó mucha investigación con el fin de encontrar una manera eficiente y con una alta densidad energética que permita satisfacer estas demandas, de esta manera nacen las baterías de litio. Las baterías de ion litio (BIL) fueron creadas por Sony en Japón en los años noventa ante una emergente tecnología basada en la portabilidad y necesidad de almacenar energía. Las baterías de litio son consideradas secundarias ya que tienen la capacidad de ser recargables, es decir una vez que la energía ha sido descargada se puede volver a cargar y utilizar. Dentro de este grupo existen baterías como níquel-cadmio y plomo-ácido. Las baterías de litio contienen varios metales pesados como plomo (Pb), níquel (Ni), cobalto (Co), litio (Li), aluminio (Al) y cobre (Cu) los cuales pueden ser dañinos tanto para la salud como para el medio ambiente. En específico el Pb, Ni y Co con metales cancerígenos y mutágenos (Chagnes & Pospiech, 2013).

Estas BIL, a comparación de las otras de la misma categoría, tienen una aplicación más amplia como fuente de energía principalmente en el tema de comunicación, transporte y electrónicos portables. Esto debido a su alta capacidad de almacenar energía, alto tiempo de almacenamiento, baja tasa de descarga y amplia temperatura de operación (Li et al., 2015).

En la última década la producción de baterías de litio ha aumentado por el alto consumo de dispositivos electrónicos. Para el año 2020, China producirá 2.5 billones de baterías usadas lo cual equivale a una masa total de 500 mil toneladas (Zheng et al., 2018).

La situación actual indica que el crecimiento del almacenamiento de energía es rápido. Principalmente por el surgimiento y desarrollo de los vehículos eléctricos en China y Estados Unidos que consumen el 80% de las baterías de ion litio (Zhang et al., 2018). Es por esto que este incremento exponencial en el consumo de baterías de litio va de la mano con un alto número de baterías fuera de uso. Se estima que para el año 2035 el número de baterías de litio fuera de uso en carros en promedio sea de 3.78 millones como muestra la Figura 1., lo cual es suficiente para justificar un adecuado manejo, reciclaje y remanufactura de estas (Foster, Isely, Standridge, & Hasan, 2014). Esto implica el desarrollo de nuevas técnicas de recuperación y reciclaje de estas baterías para poder disminuir la cantidad de residuos causados por estas.

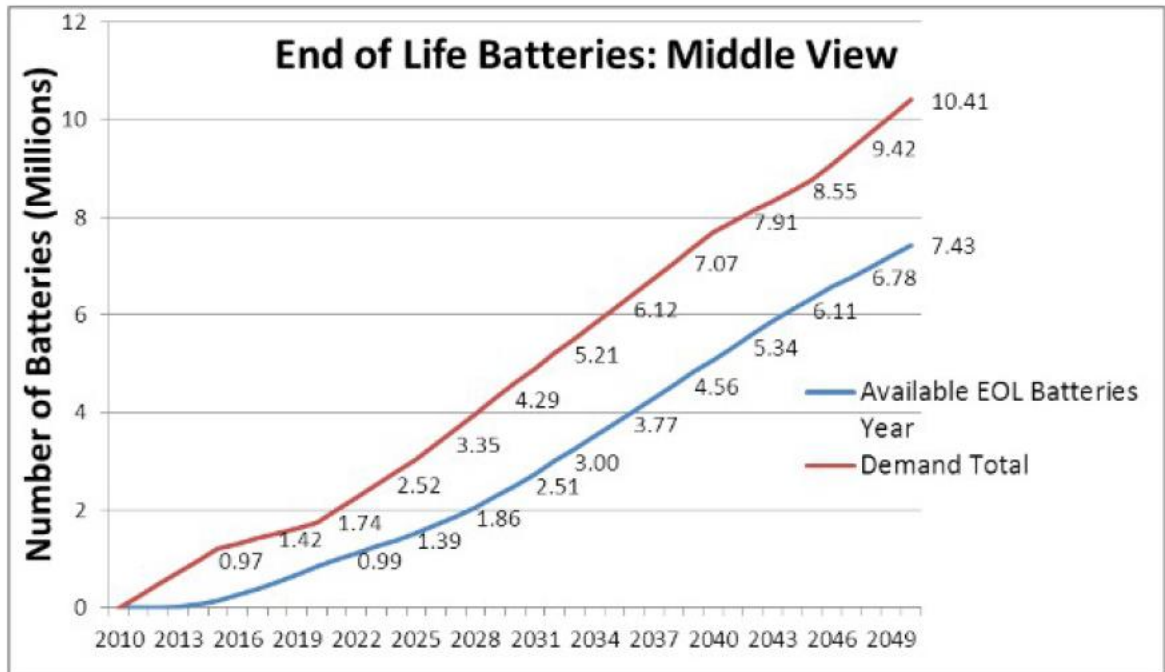


Gráfico 1. Pronóstico de baterías fuera de uso (Foster et al., 2014)

## 1.2 Problemática ambiental

La necesidad hoy en día de las baterías ha incitado a un aumento en la extracción de metales que componen las baterías de ion litio. Esta extracción minera tiene un alto impacto en el medio ambiente. Los principales impactos que se dan son sobre la atmósfera, el suelo y el agua tanto superficial como subterránea. En el caso de la atmósfera, las emisiones sólidas son los principales contaminantes de este medio causadas por polvo y material fino que se producen en la extracción, voladura y movimiento de tierras. Por otro lado, los gases generados en el proceso de extracción son de igual manera de gran impacto a la atmósfera. Dentro de estos gases los principales son el dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. Estos son emitidos por la maquinaria y la emisión natural que el movimiento de tierras produce. Otro elemento importante que afecta a la atmósfera es la formación de aerosoles. En el caso de la extracción de cobre, por ejemplo, existen métodos de aspersión de compuestos tóxicos para su extracción teniendo como efecto la emisión de aerosoles. Otros efectos que la explotación

minera acarrea consigo es el ruido y las ondas explosivas producidas por el movimiento de tierras, transporte, molienda y otros procesos (Lillo, s/f).

En el caso de el suelo, los efectos son varios como la desertización, modificación de relieve, peligros geotécnicos, variación en propiedades físicas y químicas. La desertización se da principalmente por la deforestación y pérdida de fertilidad del suelo, lo cual conlleva a que el terreno pierda características de un suelo sano. En el caso de la modificación del relieve, el movimiento de tierras para poder llegar a los minerales tiene un impacto tanto visual, físico y químico en el suelo. Los peligros geotécnicos se dan por la desestabilización, sobrecarga y alteración de los niveles freáticos de montículos, montañas o laderas. La variación de las propiedades físicas se da por como cambia la estructura del terreno. El movimiento de tierras, vibración, compactación, cambio del nivel freático, acumulación de escombros hace que el suelo cambie. El nivel físico se ve alterado, por lo que existe también un efecto tanto en aguas superficiales como subterráneas. Los cambios químicos que se dan en el suelo son igualmente causados por los movimientos de tierras. Esto tiene como efecto la contaminación de los suelos con metales o químicos que se usan para la extracción de los minerales. En este caso la contaminación se puede dar usualmente por hidrocarburos utilizados por las maquinarias que se encargan de la extracción de los metales. La acidificación se puede dar de igual manera por la acumulación de ácidos y su drenaje en el suelo (Lillo, s/f).

En el caso de la contaminación hídrica, esta se da por la afectación en la alteración física del suelo. El cambio de niveles freáticos, cambio de características de porosidad del suelo y más son las causas de la variación y contaminación hídrica. La dinámica de la lluvia, ríos y aguas subterráneas se puede ver afectada teniendo consecuencias como inundaciones y condiciones no óptimas para el funcionamiento de sistemas ambientales como plantaciones y comunidades que dependan del agua río abajo. La sedimentación de masas de agua también es un problema, ya que lagos o ríos pueden perder área por esto. Un efecto aún más grave, en

específico para la salud de los seres vivos, es la contaminación por metales pesados. En el proceso de extracción se utiliza mucha agua para poder remover los minerales del suelo, esto tiene efectos de dilución de compuestos en el agua o drenaje de ácido en las corrientes de agua. Debido a la oxidación de ciertos compuestos en el proceso de extracción, el pH de los residuos es muy bajo. Esto promueve la solubilización de ciertos metales teniendo un efecto de contaminación por metales en corrientes superficiales y subterráneas (Lillo, s/f).

Un claro ejemplo de lo que ha ocurrido en la explotación minera es un caso en un pequeño pueblo llamado Bento Rodrigues en Brasil. El 5 de noviembre del 2015 un colapso de una presa que contenía material de extracción de una de las mineras de la zona colapsó, lo cual conllevó a que el pueblo se cubra completamente de material de mina y lodo. Causó la muerte de 11 personas y el desplazamiento de 600, así como la contaminación de fuentes de agua que proveían a más de 250 mil habitantes debido a la contaminación con varios metales pesados. Otros efectos negativos han ocurrido en la zona, como el daño de presas mineras cercanas y la pérdida de biodiversidad. En la imagen 1 se muestra el rastro del río de desechos mineros que dejó la ruptura de esta presa. (Massarani, 2015)



*Imagen 1. Catástrofe en el poblado Bento Rodrigues, Brasil por ruptura de presa minera (Massarani, 2015)*

Un gran problema socio ambiental ha ocurrido en los últimos años, en específico en la extracción del cobalto. La República Democrática del Congo (RDC) es el país con mayores reservas de cobalto en el mundo (USGS, 2018). Durante los últimos tiempos, el alto desarrollo de los dispositivos electrónicos y la necesidad de baterías recargables causó que la demanda de litio aumentara y varios países han intentado explotar al máximo sus reservas, como se puede ver en el gráfico 2. Esto ha tenido como efecto en la RDC un aumento en la minería artesanal de manera exponencial. Un aumento de este tipo de minería tiene un efecto ambiental alto ya que la explotación de este metal no sigue normas ambientales que aseguren un debido proceso. Varios pozos mineros han sido creados dentro de ciudades, debajo de casas con el fin de llegar al tan preciado metal teniendo efecto en el suelo y contaminación de las masas de agua aledañas. Así mismo en el tema social estos mineros tienen condiciones precarias y peligrosas al momento de trabajar. El trabajo infantil en la zona ha aumentado teniendo un promedio de 40 000 niños y niñas laborando. Este modelo de explotación de la zona se ha desarrollado por la falta de trabajo, y siendo esta la única manera de tener ingresos las personas optan por esta vía. A pesar de que el sueldo de estas personas varía entre los 10 y 30 dólares estadounidenses mensuales, la gente sigue en este trabajo porque es su único ingreso (Amnesty International, 2016).



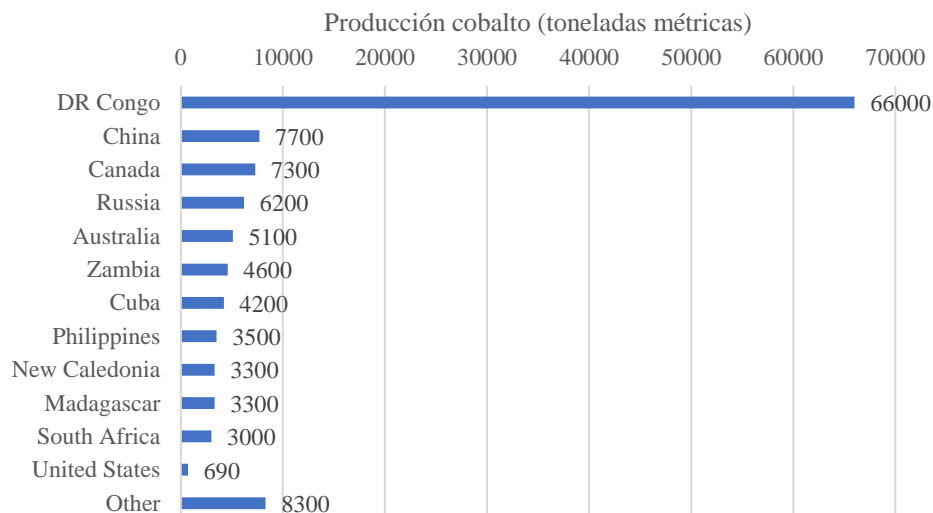


Gráfico 2. Producción de cobalto por países a nivel global en el 2018 (USGS,2018)

La batería contiene una serie de metales como: cobalto, níquel, manganeso, litio, plomo y cobre. Cada uno de estos tiene distintos impactos tanto en el medio ambiente como en la salud humana. La presencia de metales pesados en la pila hace de esta un objeto que puede ser de alto impacto en el medio ambiente y en la salud de la gente. La interacción entre las partes que compone la pila con el medio ambiente puede alterar principalmente el suelo y el agua.

El cobalto es un metal que ha sido utilizado durante mucho tiempo en varias aplicaciones industriales. Este metal ha tenido cada vez una mayor demanda, lo cual ha desencadenado en la escasez del mismo. La importancia del reciclaje de este metal ha aumentado por lo antes mencionado. En el 2010, el 24% de el consumo de cobalto fue a partir de fuentes de reciclaje. El reciclaje de este metal es de suma importancia para evitar el problema ambiental y en la salud. El cobalto es clasificado como un carcinógeno, mutágeno y tiene efectos negativos para el sistema reproductivo (Chagnes & Pospiech, 2013).

El litio es uno de los metales que compone la batería recargable. Gracias al desarrollo de estas fuentes de energía, el litio se ha vuelto un metal muy utilizado a nivel mundial. Un claro ejemplo de la creciente demanda es que en los últimos 10 años el precio se ha triplicado.

El principal efecto del litio es su alto nivel corrosivo, teniendo alto impacto en ecosistemas acuáticos.

El níquel no tiene el mismo problema de escasez que el litio. El desarrollo electrónico ha impulsado al uso del níquel y ha llegado a ser fundamental en la creación de nuevos dispositivos. El níquel puede entrar en contacto con el medio ambiente sin tener un efecto significativo. En el caso de las personas que están en contacto con este metal pueden sufrir de problemas respiratorios y hasta cáncer (ATSDR, 2005).

El impacto que la batería tiene durante su producción se basa en la creación del ánodo, cátodo y el empaque de esta. Los demás componentes como separador y electrolito no cumplen un rol muy importante. De manera específica, el cátodo es la parte de la batería que mayor impacto genera por la alta energía que necesita la producción del aluminio que se encuentra en este electrodo. Las principales emisiones que se generan en la manufactura de la batería en material particulado, dióxido de azufre, monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno (Notter et al., 2010).

### **1.3 Panorama económico**

La manufactura de los vehículos eléctricos ha aumentado en la última década, lo cual ha generado una necesidad de más materia prima para estos. Los metales antes mencionados tienen fuentes limitadas y están escaseando, en especial el cobalto. Eventualmente se llegará a un punto en el que todos o la mayoría de estos metales tengan que ser reciclados para poder producir más. El valor promedio para reciclar una libra de batería de litio es de 2.25\$ (Foster et al., 2014). A partir de este proceso de reciclaje el beneficio económico viene del cobalto, litio, aluminio y otros metales. En la actualidad la libra de cobalto se encuentra en 40\$ en promedio y sigue aumentando debido a la alta demanda y a la escasez de este metal. Así mismo está ocurriendo con otros metales que componen la batería de litio. En específico el litio, es el que está teniendo tendencias de aumento en su precio. Se espera que en un futuro próximo su

valor incremente 10 veces su precio, por lo cual el tema de reciclaje de estos metales es importante (Foster et al., 2014).

Cabe recalcar que los metales utilizados para la fabricación de las baterías de litio son finitos. Con las actuales reservas y la producción de hoy en día los años están contados para estos metales. En el caso del cobalto, para el 2017 la producción fue de 110 kilo toneladas. Con las reservas de 7 100 kilo toneladas en aproximadamente 65 años, el planeta se quedaría sin este metal. En el caso del litio la producción del 2017 fue de 43 kilo toneladas. Las reservas son de 160 000 kilo toneladas, lo cual permite tener litio durante 372 años más antes de que se agote (Reality, 2019). Claro está que las proyecciones de hoy en día apuntan a una explotación continua, pero esta depende mucho de la investigación que se realice para poder encontrar alternativas que permitan alargar la vida de estos metales y así evitar su sobre explotación y el agotamiento de las reservas.

El principal efecto de esta alta explotación ha sido la variación de precio. Esta variación se ha visto afectada principalmente por la alta demanda inimaginable de vehículos eléctricos. Otro causante de la variación en el precio que se observa en la actualidad se debe a la sobreoferta de los metales que componen la batería.

En el caso del cobalto ha existido variaciones a lo largo del tiempo. En la última década el mayor valor que tuvo el cobalto fue el 22 de marzo de 2018 donde la tonelada llegó a un valor de 95 mil dólares. En el último año comenzó con un valor de 55 mil dólares y en el mes de abril del 2019, ha oscilado entre los 30 y 34 mil dólares la tonelada como muestra la Figura 2 (elEconomista., 2019).



Gráfico 3. Valor del cobalto del 12 de abril del 2016 al 11 de abril del 2019 (elEconomista., 2019)

En el caso del litio el valor ha marcado la misma tendencia que la del cobalto. Para el 2018 el valor de la tonelada era de 13 375 dólares y se espera que siga cayendo hasta el 2021 a un total de 7 300 dólares (El Cronista, 2019).

De manera general el alto valor en el año 2018 de los metales que componen la batería ha sido causado por la alta cantidad de vehículos eléctricos que se han creado y se siguen creando. En estos últimos meses la baja del precio de los metales se ha dado porque las mineras han empezado a explotar estos metales mucho más, así generando una sobre oferta. El miedo que existe hoy en día es que debido a que hay una mayor cantidad de metales en oferta, los mineros disminuyan la cantidad de extracción causando nuevamente en los siguientes años un aumento significativo del precio del metal por escases de estos minerales. (Willuhn, 2019).

En un futuro no tan lejano, como se menciona anteriormente, el desarrollo de nuevas baterías y el aumento de su uso va a ser inevitable. Por eso el desarrollo de métodos de reciclaje de estas baterías es importante y está teniendo un crecimiento significativo. Las baterías son la tecnología más trascendente y más popular al momento de almacenar energía. Esto no solo ocurre en la generación de energías renovables sino también en vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos. Para esto se espera que en el 2020 el valor del mercado de las baterías de litio, incluyendo producción y reciclaje, sea de 32 mil millones de dólares (Palacin & de Guibert, 2016).

#### **1.4 Generalidades (clasificación, características) baterías de litio**

Las baterías de ion litio son celdas electroquímicas que convierten la energía química en energía eléctrica. Este intenso desarrollo de la tecnología ha permitido una mayor y amplia expansión de aplicaciones de estas baterías, ya sea en carros, dispositivos móviles y más. A pesar de este rápido crecimiento de la tecnología se ha notado que el desarrollo de estas ha sido muy lento a comparación de otras áreas. En la actualidad el uso de componentes reciclados o verdes es bajo. Se tiene normalmente idealizada a la batería como algo pesado, peligroso y malo para el medio ambiente.

La división principal de las baterías se basa en primarias y secundarias. Se denomina primarias a las baterías de un solo uso, mientras que las secundarias abarcan aquellas recargables. En el grupo de las secundarias, las baterías más comunes son las de níquel-cadmio, plomo-ácido y las de litio. Entre estos tres tipos de baterías, las de litio son aquellas que poseen mayor densidad de energía, es decir que son capaces de almacenar mayor cantidad de energía en un menor tamaño a comparación del resto. Así mismo estas baterías tienen mayor eficiencia al momento de duración ya que no se descargan fácilmente cuando están en uso (Zeng, Li, & Singh, 2014).

La principal diferencia con las baterías comunes que se acostumbra a utilizar, llamadas alcalinas, es que las de litio no utilizan una reacción redox para funcionar. Las baterías de litio funcionan por el movimiento de iones de litio entre el ánodo y el cátodo. Las baterías de hoy en día están compuestas por un ánodo de grafito que absorbe los iones de litio y el cátodo formado por óxido de cobalto, níquel o manganeso (Alper, 2012). Entre estos dos componentes de la batería se encuentra un electrolito, el cual es responsable de ser el medio de transporte de los iones. En la descarga los iones de litio se mueven del ánodo hacia el cátodo. Al momento de la carga estos iones se mueven desde el cátodo hacia el ánodo donde son almacenados para que la batería pueda ser utilizada nuevamente (Alper, 2012).

El ánodo tiene como base una composición de grafito, pero a esta se encuentra pegada una lámina de cobre que sirve como conductor. Estos dos materiales se encuentran pegados con un polímero llamado polifluoruro de vinilideno, más conocido como PDVF. Para este componente la mayor cantidad de investigación se realiza en cambiar las propiedades estructurales para mejorar el almacenamiento de los iones y no en variar los materiales de fabricación (Zeng et al., 2014). El ancho de la lámina de cobre es de 14  $\mu\text{m}$  y un largo de 0.21m (Zeng et al., 2014).

El cátodo está compuesto por una lámina de aluminio y distintos elementos adheridos con PDVF, dependiendo de la batería. El material que siempre se encuentra en la batería son variaciones de óxido de litio. Dentro de las opciones se encuentra el óxido de litio-cobalto, óxido de litio-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel, entre otros. El que ha ganado mucho interés por su gran eficiencia es el litio ferrofosfato (Zeng et al., 2014).

La unión entre la lámina de cobre-grafito en el ánodo y la lamina de aluminio-óxido de litio en el cátodo es por medio del antes mencionado polifluoruro de vinilideno (PDVF). Este es muy usado debido a sus propiedades termoresistentes e inertes para mejorar la transferencia y almacenamiento de iones de litio (Zeng et al., 2014). Este polímero fue utilizado por primera vez en los años sesenta, y ha sido utilizado desde entonces como opción número uno en la fabricación de baterías de litio. Principalmente los solventes empleados son dimetilformamida (DMF) y N-metil-2-pirrolidona (NMP). En este caso se utilizó ambos, teniendo un efecto de dilución de el PDVF únicamente con NMP. (Yeow, Liu, & Li, 2003). El NMP y DMF son solventes orgánicos que permiten la dilución de el PDVF debido a que son polares.

Entre del cátodo y ánodo se encuentra el electrolito, el cual tiene como función el transporte iónico. Este medio por el que se mueven los iones de un electrodo a otro permite la conversión de energía química a eléctrica. El electrolito es un liquido orgánico compuesto de algunas sustancias disueltas. Las sustancias más utilizadas como este medio son sales como

$\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiBF}_4$ . El voltaje usual de una batería de litio es de 3.6 V. Debido a que la electrolisis del agua tiene un estándar potencial de 1.23 V a  $25^\circ\text{C}$  se necesita de un solvente no acuoso para evitar reacciones químicas. Los solventes para estas sales son comúnmente propilen glicol (PC) o carbonato de etileno (EC). El electrolito contiene sales debido a que es necesaria una alta conductividad para el movimiento de los electrones.

Otra parte importante de la batería es el separador. Este divide directamente al ánodo del cátodo para prevenir un cortocircuito por su contacto directo. El separador es una membrana con microporos de polímeros como polietileno (PE) o polipropileno (PP). Además de su función de separar, también brinda seguridad. En el caso de un sobrecalentamiento de la batería, este plástico se derrite y sella a los electrodos, evitando que se produzca un cortocircuito.

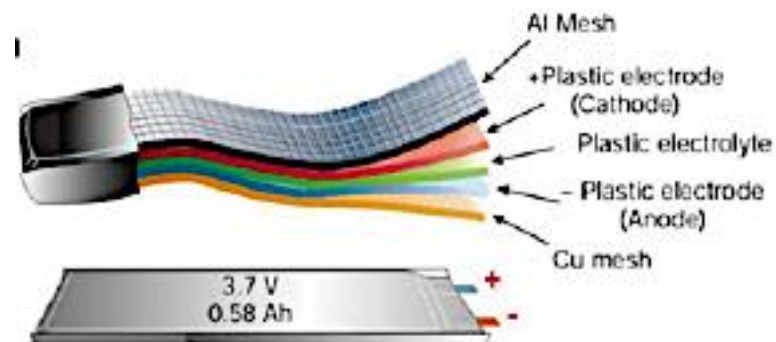


Figura 1. Estructura interna de batería de litio plana (Zeng et al., 2014)

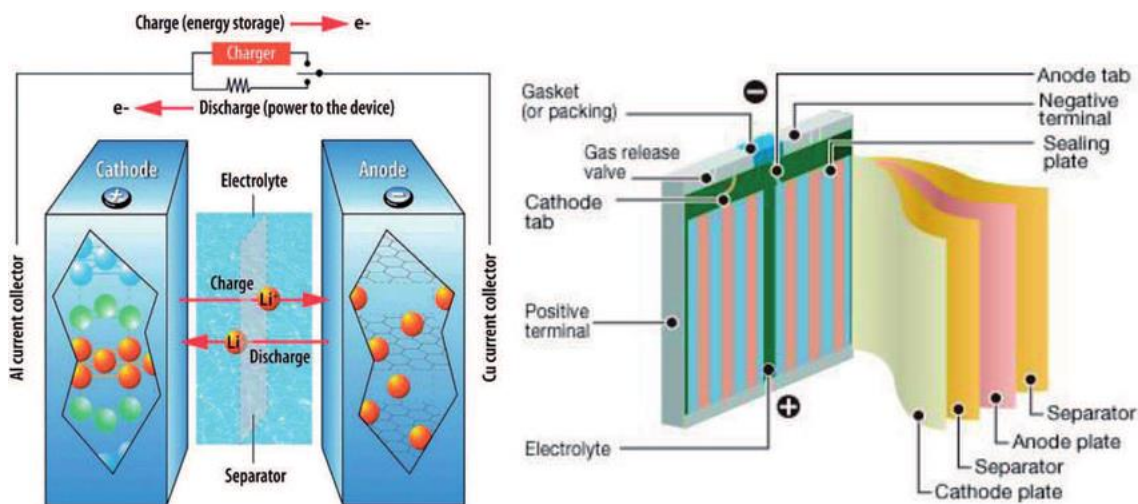


Figura 2. Proceso de carga y descarga de batería de litio y estructura interna de la batería de litio

(Shin, Jung, Lee, Kang, & Wang, 2015)

## 1.5 Técnicas de recuperación metales

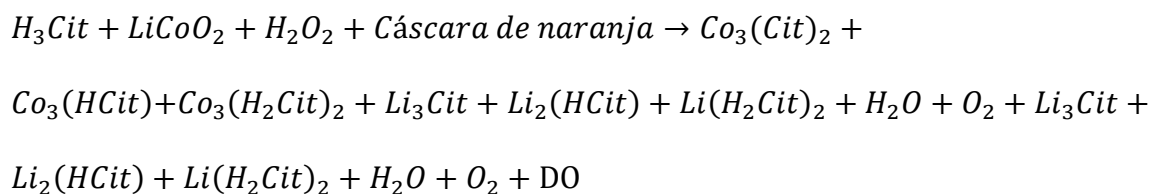
El proceso de recuperación de metales en las últimas décadas se ha desarrollado constantemente. Siendo el principal objetivo de la extracción el paso de los metales que componen la batería, de un estado sólido a líquido, para poder separarlos. Los principales mecanismos de recuperación son: hidrometalurgia, pirometalurgia y biometalurgia. El proceso de hidrometalurgia se ha convertido en el proceso más destacado por su alta eficiencia de recuperación y pureza de los metales recuperados (Zheng et al., 2018).

### 1.5.1 Hidrometalurgia

El proceso de hidrometalurgia, el cual es aplicado en este caso, envuelve el pretratamiento y lixiviación de las baterías para poder recuperar los metales. En primer lugar, se da un proceso de pretratamiento para poder extraer el material activo de los conductores del ánodo y el cátodo, cobre y aluminio respectivamente. Mediante el uso de solventes orgánicos como el NMP, se disuelve el PDVF con la aplicación de temperatura. El PDVF funciona como una goma que une al grafito al ánodo y los metales al cátodo. A la par se utiliza ultrasonido como complemento al proceso por la cavitación para permitir la remoción completa de los metales de la superficie de las láminas de aluminio y cobre. El efecto negativo que tiene este



procedimiento es que debido a la alta presión causada por la cavitación, pequeños pedazos de aluminio y cobre se dispersan en el agua y pueden afectar el proceso de cuantificación de metales (Zheng et al., 2018). Una vez filtrado el material activo que estuvo adherido a las láminas de cobre y aluminio se remueve impurezas a temperaturas superiores a los 500°C, ya que cualquier sustancia orgánica pasa a estado gaseoso y se puede proceder a la lixiviación. Los agentes lixiviantes utilizados usualmente son ácidos inorgánicos y orgánicos. En el caso de los ácidos inorgánicos, se utiliza al ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). El uso de agentes reductores son peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), glucosa y residuo de té (X. Chen, Luo, Zhang, Kong, & Zhou, 2015),(Pagnanelli et al., 2014). En el caso del uso de agentes lixiviantes como ácidos inorgánicos tiene como consecuencia la producción de aguas residuales ácidas, con contenido de Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y otros gases. El uso de estos agentes reductores permite que no sea necesario la utilización de ácidos en altas concentraciones para diluir los metales (L. Chen et al., 2011). El efecto que tiene el agente reductor es principalmente en el cobalto y manganeso. Debido a su alto estado de valencia permita la reducción de estos metales en formas solubles Co<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> (Zheng et al., 2018). En la ecuación 1 se muestra la reacción química entre el peróxido de hidrógeno, la cáscara de naranja, el ácido cítrico y los metales.



*Ecuación 1. Reacción química del óxido de litio cobalto con ácido cítrico, peróxido de hidrógeno y cáscara de naranja. Derivaciones oxidativas (DO)*

Esta ecuación muestra cómo el ácido cítrico reacciona con el óxido de litio permitiendo que estos formen un compuesto con el citrato, lo que permite que entre en solución. Otros productos de la reacción son  $H_2O$  y  $O_2$ , resultado de la descomposición del peróxido de hidrógeno. La adición de la cáscara de naranja tiene como resultado varias derivaciones oxidativas (DO) debido a la formación de distintos complejos metálicos y otros compuestos que no son solubles.

Por otro lado, el uso de ácidos orgánicos ha empezado a surgir como agentes de lixiviación ya que tienen un menor impacto en el ambiente. Los principales ácidos orgánicos que han sido investigados para este proceso son el ácido ascórbico, cítrico, oxálico, fórmico, tartárico y más (Zheng et al., 2018). El uso de agentes reductores que tienen un menor impacto en el medio ambiente, así como un menor costo económico, también han sido utilizados. Se han utilizado D-glucosa y residuos de té como agentes reductores teniendo altos efectos en la remoción de los metales (Sun et al., 2017),(Li et al., 2015).

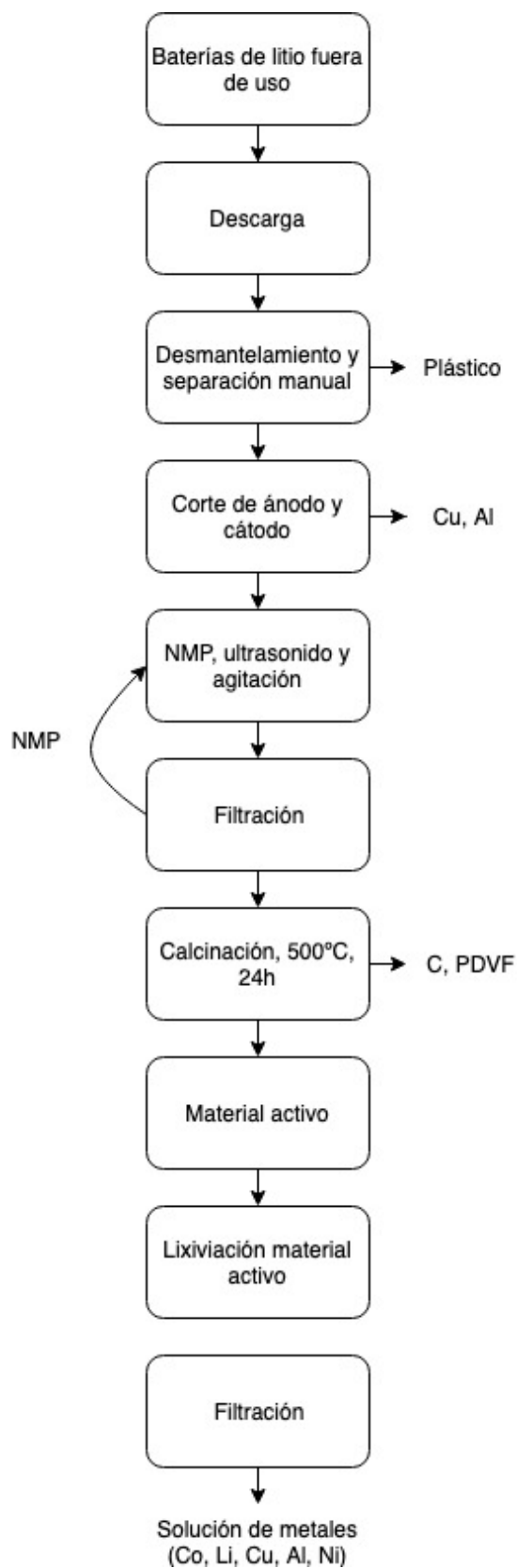


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de baterías de ion litio

### **1.5.2 Pirometalurgia**

El reciclaje de las baterías de litio por medio de la pirometalurgia es utilizado mediante la aplicación de altas temperaturas para la fundición de los materiales que componen la pila para después separarlos. La pirometalurgia va de la mano con un proceso hidrometalúrgico. En primer lugar, se procede a fundir la batería entera con el cobertor, aglutinante, electrolito, ánodo y cátodo. Los plásticos, grafito y demás sustancias orgánicas proveen calor al momento de la combustión. Dado a que estas sustancias se encuentran a altas temperaturas pasan a un estado gaseoso. Los metales que se encuentran en las baterías se reducen en aleaciones de metales. El proceso de pirometalurgia termina en este punto, pero se complementa con un mecanismo hidrometalúrgico con el fin de purificar estas aleaciones de metales mediante la lixiviación con ácidos.

La principal ventaja de este proceso es que no se necesita de un pretratamiento de las baterías ya que todo se somete a altas temperaturas. No hay necesidad de separar las baterías ni descargarlas como se da en el caso de la hidrometalurgia y biometalurgia. Esto quiere decir que se puede tener una alta capacidad de reciclaje con un sistema de operación simple. Las principales desventajas de este proceso son que, al necesitar altas temperaturas, se necesita altas cantidades de energía a pesar de un nivel bajo de recuperación de metales puros.

Además de la alta cantidad de energía necesaria, los impactos al medio ambiente son los gases que se emanan durante la combustión y fusión de la batería, así como la generación de polvo de los procesos operativos.

### **1.5.3 Biometalurgia**

La necesidad de procesos que cumplan con una alta eficiencia, bajo costo y poco equipamiento ha incrementado en el último tiempo. Debido a esto el desarrollo de la biometalurgia se ha dado mediante investigación. Este proceso de biometalurgia es muy

prometedor y puede ser una alternativa debido a la eficiencia y disminución de costos de la hidrometalurgia.

La biometalurgia es similar a la hidrometalurgia con la diferencia que los ácidos orgánicos e inorgánicos provienen de microorganismos. Esta producción de ácidos promueve la lixiviación de los metales bajo un previo pretratamiento de las baterías. El uso de bacterias como *Acidithiobacillus thiooxidans* para la producción de ácido sulfúrico y férrico ha sido utilizado en investigaciones pasadas para un proceso de biolixiviación de las baterías con el fin de extraer los metales (Mishra, Kim, Ralph, Ahn, & Rhee, 2008).

Comparado la pirometalurgia e hidrometalurgia, este proceso tiene ventajas y desventajas. Las principales desventajas son que el proceso de lixiviación toma más tiempo que los otros dos, con un promedio, en el caso de las *Acidithiobacillus thiooxidans*, de 6 días a 10 días. Otra gran desventaja es que las concentraciones de metales para ser lixiviados deben ser menores comparadas a las de los otros procesos. El principal problema es que al trabajar con microorganismos, estos son difícil de cultivar y mantener. Las condiciones de estos deben ser constantemente monitoreadas y precisas para que los microorganismos puedan sobrevivir y cumplir su función como biolixiviantes. Así mismo como la hidrometalurgia, el impacto en el ambiente es en el agua residual. Estos microorganismos al producir ácidos cambian el pH del agua causando que esta se contamine (Zheng et al., 2018).

<b>Proceso</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Problemas Ambientales</b>
Hidrometalurgia	Bajo consumo de energía, alto nivel de extracción de metales, alta pureza de metales	Alto consumo de agentes químicos, proceso de recuperación largo	Agua residual
Pirometalurgia	Alta capacidad de reciclaje de baterías, sistema de operación siempre	Altas temperaturas, alto consumo de energía, bajo nivel de recuperación de metales	Gases residuales, polvo
Biometalurgia	Bajo consumo de energía, alto nivel de extracción de metales	Largo tiempo de reacción, dificultad de cultivo de bacterias.	Aguas residuales

*Tabla 1. Resumen de ventajas y desventajas de los procesos de extracción de metales de baterías de litio más comunes*

## **1.6 Situación en el Ecuador**

En el caso de Ecuador, el ministerio de Ambiente desarrolló en el Acuerdo Ministerial 022 el instructivo para gestión de pilas usadas. Esta tiene como objetivo establecer los requerimientos específicos para poder manejar de manera correcta las pilas con el fin de evitar la contaminación del medioambiente (Ministerio Ambiente, 2013).

La situación actual en el Ecuador es precaria en el tema de producción y reciclaje de baterías de litio. En el ámbito de las baterías, en el año 2017 el 83.97% de la población desechó las baterías con la basura común, y 9.43% utilizó baterías recargables. Se afirma que el estimado de pilas recargables utilizadas en el Ecuador fue aproximadamente de 108 mil en el año 2017, una cantidad significativa para poder pensar en un proceso de reciclaje en el caso de que las baterías se dispongan de manera correcta (Pilataxi, Murgueitio, & Naranjo, 2017). En el país únicamente existe la recolección de baterías fuera de uso en lugares específicos con su posterior manejo para la disposición final. Durante los últimos años se han impulsado campañas para la recolección de baterías por parte del Ministerio del Ambiente y la Secretaría

de Ambiente del Distrito Metropolitano de Quito. En el caso de la Secretaría de ambiente la campaña “Quito a reciclar” se ha puesto en marcha desde el 2016. Con el fin de recolectar las pilas de manera gratuita se han colocado 150 contenedores a lo largo de la ciudad (Rodas, Freire, Castañeda, Arias, & Andrade, 2017). Es importante el conocimiento de estos datos para lograr implementar un método no solo de recolección eficiente sino de tratamiento y reciclaje para evitar posibles afecciones a los rellenos sanitarios.

A pesar de que el Ecuador no es un productor mundial en el ámbito minero, durante los últimos años esta tendencia de extracción ha aumentado. En el caso del país, los principales metales que se extraen son cobre y oro. En el caso del cobre, este es uno de los componentes principales para la producción de la batería (El Comercio, 2018). Este cobre producido en el país no solo se destina a las baterías sino a distintos productos hechos de este metal. Así mismo siendo estos los principales metales extraídos en el país, se asegura que únicamente se ha identificado el 10% de los minerales disponibles (El Comercio, 2018). Esto no asegura que se cuente con metales para la producción de baterías, pero no se descarta la posibilidad.

## **2. METODOLOGÍA**

El proceso planteado tiene como objetivo la recuperación de litio, cobalto, níquel, cobre y aluminio. En la experimentación se llevó a cabo una serie de pasos para poder recuperar los metales de las baterías, así como determinar la composición de esta. Para esto se realizó una preselección de las baterías a ser utilizadas, después se realizó una descarga completa de las baterías seguido de un pretratamiento previo a la extracción de los metales como se puede observar en la figura 5. Una vez que se tuvo el material para poder recuperar los metales se procedió a realizar distintos experimentos con diferentes reactivos en diferentes cantidades y concentraciones.

## 2.1 Selección de las baterías

Para la experimentación se realizó una preselección de baterías únicamente de litio. En la Universidad San Francisco de Quito (USFQ) existen contenedores de baterías los cuales son dispuestos a recolectores certificados. Es por esto que se recolectó de estos contenedores todas las pilas de litio para ser clasificadas como se puede ver en la imagen 2. La clasificación se realizó principalmente entre baterías de celular y baterías cilíndricas. Las baterías de dispositivos como laptops y electrónicos en general utilizan baterías cilíndricas, las cuales no fueron utilizadas más que para entender el proceso de descarga de las baterías debido a que es más fácil medir cuan cargada está. Una vez descargadas las baterías cilíndricas se dispusieron nuevamente en los contenedores de la USFQ para que sean tratadas de manera correcta. Por otro lado, las baterías de celular pasaron por otra etapa de clasificación. En este caso se separaron las baterías por marcas de celular. Se encontraron baterías de dispositivos Apple, Samsung y otros. En caso de esta experimentación se optó por utilizar únicamente las baterías del celular iPhone 6 producido por Apple.



*Imagen 2. Baterías recolectadas de los contenedores de la USFQ*



## **2.2 Pretratamiento**

### **2.2.1 Descarga**

La descarga consistió en primer lugar en la medición inicial del voltaje de las baterías para ver el estado de carga. Después se realizó la preparación de una solución de un electrolito. En este caso se realizó una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 10% peso/volumen. Se introdujo completamente las baterías en la solución durante 24 horas a temperatura ambiente para poder descargar el remanente de la carga de la batería. De esta manera se puede evitar accidentes relacionados a la explosión de la batería por contacto entre electrodos y sobrecalentamiento. Una vez pasadas las 24 horas, se remueven las baterías y se las limpia con agua desionizada. Se procede a secarlas suavemente con papel y se mide nuevamente el estado de carga de la batería el cual debe ser de 0 voltios para proseguir al secado. En el caso en el que la batería no se encuentra con una carga de 0 voltios se puede dejar en la solución del electrolito durante 24 horas más con el fin de evitar explosiones. Una vez que se aseguró la descarga completa de la batería, con la punta de una jeringuilla se procede a realizar un par de orificios superficiales en la cubierta plástica de la batería para permitir la evaporación del remanente de la solución de electrolito. Después se introdujo las baterías en el horno durante 12 horas a  $80^\circ\text{C}$  para tener un secado completo de la batería.

### **2.2.2 Desmantelamiento manual**

Una vez secas las baterías se procedió a utilizar tijeras, pinzas y demás herramientas para poder remover la cobertura plástica de la batería. El desmantelamiento inició en la parte superior donde se encuentra el cable que se conecta al celular. En esta parte se encuentra una serie de circuitos los cuales pueden ser removidos fácilmente con la pinza. Una vez removida esa parte de la batería se procedió a cortar uniformemente la cobertura plástica con una tijera. Una vez retirada la cobertura plástica se procedió a mover la batería sobre una hoja de papel para que se pueda recuperar los elementos que caen de la batería a medida que se va abriendo.

Para facilitar el siguiente proceso, se cortó a la batería en 3 partes iguales. Se removieron los adhesivos que mantienen cerrada a la pila y se procedió a desenrollar las partes internas. Se removieron los separadores plásticos del ánodo y cátodo, en ciertos casos fue necesario usar pinzas ya que estaba adherido. Se puso de lado a los separadores para que puedan ser reciclados como plásticos con las coberturas como se observa en la imagen 3. Por otro lado, se separó el ánodo del cátodo y se cortó en pedazos de alrededor de 1x3 cm.



*Imagen 3. Proceso de desmantelamiento manual de la batería de ion litio. En la parte superior el separador, en la mitad el ánodo de cobre y debajo el cátodo de aluminio cubierto con el material activo ( $\text{LiCoO}_2$ )*

### **2.2.3 Reciclaje ánodo y cátodo**

Los pedazos separados del ánodo y el cátodo fueron tratados con NMP con el fin de disolver el PDVF que los junta y separar el material activo de cada uno de los electrodos. En el caso del ánodo, al remover el PDVF, se obtiene una lámina de cobre y de grafito mientras

que en el cátodo, los metales y una lámina de aluminio. En primer lugar, se realizó un baño de ultrasonido a los pedazos de ánodo y cátodo con el NMP durante 1 hora debido al efecto de cavitación, como se puede ver en la imagen 4. Después se realizó la dilución de PDVF con DMF a 100°C en el horno durante 24 horas, pero fue un intento fallido ya que el ánodo y cátodo siguieron con los metales adheridos. En segundo lugar, se realizó el mismo proceso, pero con NMP. En este se observó que hubo la remoción del PDVF ya que se veía el aluminio y el cobre al descubierto, pero seguían restos de material activo en las láminas. El tercer intento se realizó de igual manera con NMP pero en este caso se colocó el solvente y los metales en un baño de aceite y se agitó durante 24 horas a 100°C con 240 rpm, como se observa en la imagen 5. En este caso se logró recuperar todo el material activo de las láminas de cobre y de aluminio. Una vez que se retiró del baño de aceite a el solvente y a los pedazos de batería, se procedió a filtrar la muestra. Como resultado se tiene las láminas de cobre y aluminio limpias, el filtro con el material activo y grafito y el NMP utilizado.

Las láminas de cobre y aluminio fueron limpiadas con agua destilada, secadas y guardadas. El NMP utilizado se guardó en botellas ámbar después de ser filtrado ya que se puede recuperar para su posterior uso mediante una columna de evaporación (X. Chen et al., 2015).

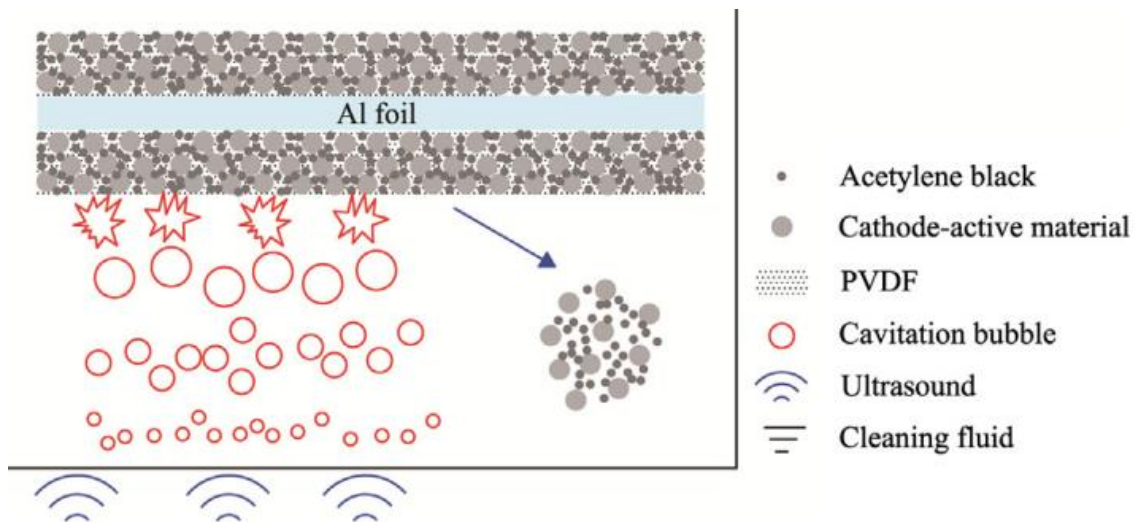


Figura 4. Proceso de ultrasonido en el cátodo (remoción del material activo de la lámina de aluminio)

(He, Sun, Song, & Yu, 2015)



Imagen 4. Ultrasonido del ánodo y el cátodo



*Imagen 5. Proceso de agitación con baño de aceite a 240 rpm*

#### **2.2.4 Tratamiento térmico y mecánico**

Una vez que se filtra el NMP y se separa de las láminas de aluminio y cobre, se obtiene en el filtro una masa negra. En esta se encuentra el grafito, los metales y electrolito de la batería. Es por esto que el siguiente paso es un tratamiento térmico para remover toda forma de carbono y dejar únicamente los compuestos metálicos de la batería. Para lograr esto, se introdujo el filtro con la masa negra en la mufla durante 4 horas a 500°C. Como resultado se obtuvo un polvo negro el cual contiene los compuestos metálicos libre de compuestos de carbono como se puede observar en la imagen 4. Finalmente se procedió a colocar el polvo en un mortero para hacerlo más fino con el fin de aumentar el área superficial para tener un proceso de lixiviación más eficiente (X. Chen et al., 2015).



Imagen 6. Proceso térmico en el pretratamiento de la batería

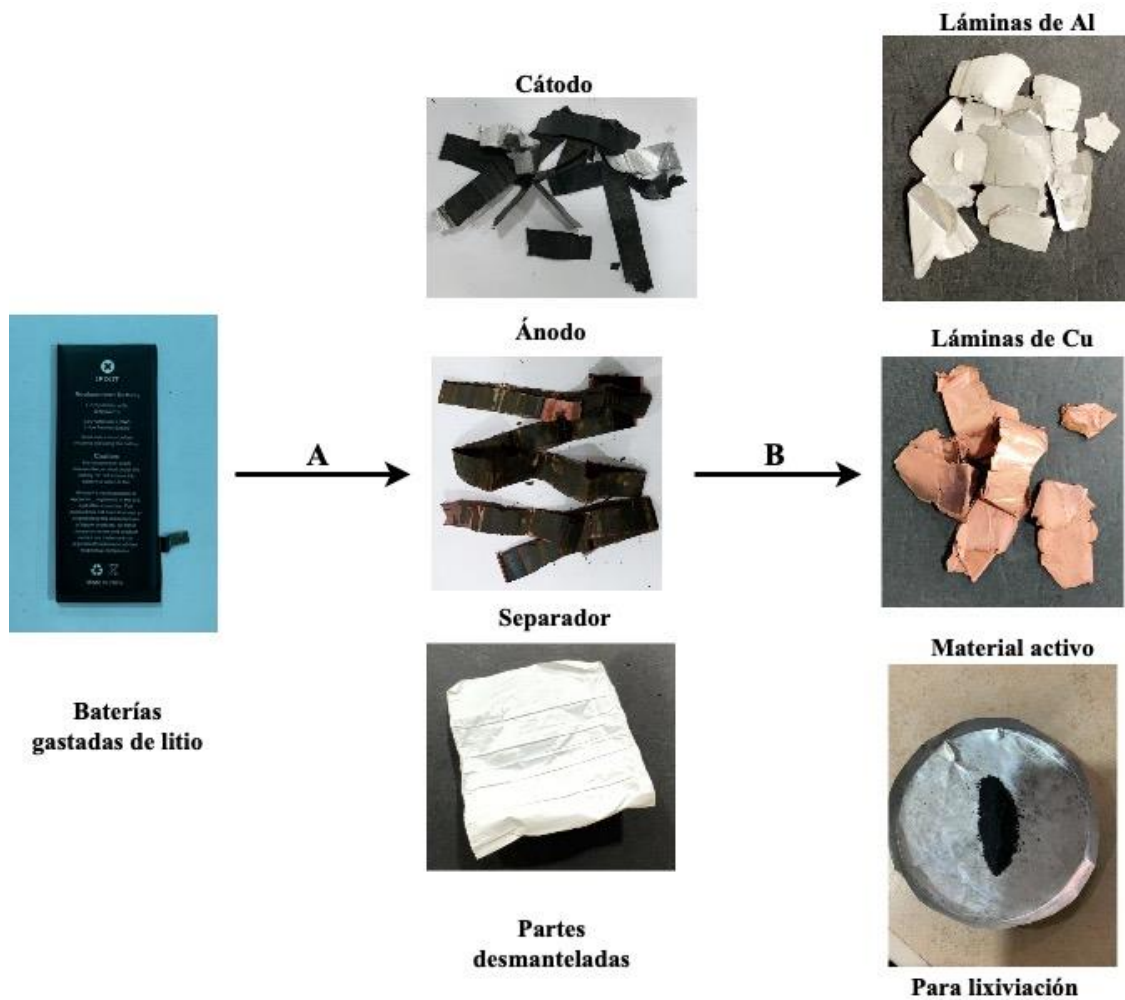


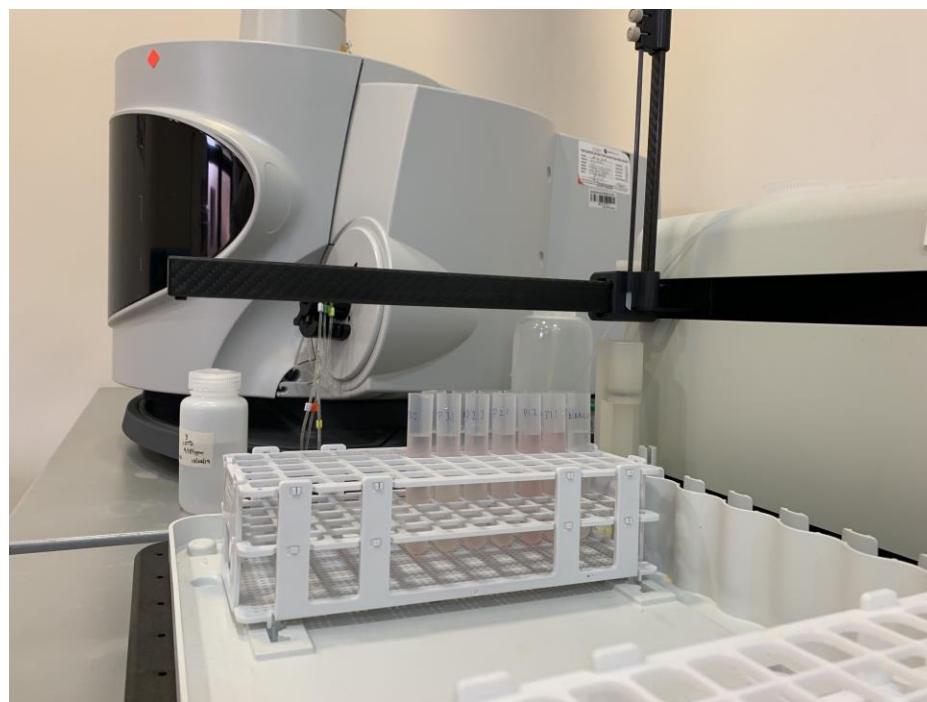
Gráfico 4. Proceso hidrometalrgico de recuperación de metales de baterías de litio. (A)

Desmantelamiento manual, (B) remoción de material activo de ánodo y cátodo

## 2.3 Proceso de lixiviación

### 2.3.1 Medición metales ánodo y cátodo

Una vez que se removieron las láminas de aluminio y cobre del ánodo de cátodo se obtuvo como un polvo negro que contiene los metales del ánodo y el cátodo. Para la medición del contenido de metales en la batería, se realizó una digestión de 100 mg de material activo en 5 mL de agua regia, realizado con una parte de ácido nítrico y tres de ácido clorhídrico durante 24 horas a una temperatura de 70°C. Una vez que se tuvo la solución se realizó una dilución 1 en 100 y se midió por duplicado en el espectrofotómetro de emisión por plasma (ICP), como muestra la imagen 7.



*Imagen 7. Medición del contenido del material activo en ICP*

### 2.3.2 Cáscara de naranja

Se recolectó cáscara de naranja para proceder con su secado durante 6 horas a 80°C para evitar que esta se queme como muestra la imagen 8. Una vez secadas las naranjas, estas cambian de su color natural a un tono café. Estas cáscaras secas se pasaron por un molino industrial y se procedió a tamizar. El diámetro del tamiz que se utilizó fue de 350 micrómetros,

el cual fue utilizado para todos los experimentos de esta investigación como se observa en la imagen 9.



*Imagen 8. Secado de baterías en horno*



*Imagen 9. Tamizado de cáscara de naranja. A la izquierda se encuentra la cáscara tamizada a 350 micrómetros*

### **2.3.3 Variación de la combinación de agentes**

En esta investigación se realizaron ciertos análisis al material activo que contiene los metales que se desean extraer. Para el proceso de lixiviación se realizaron diferentes



experimentos para poder determinar las condiciones óptimas de recuperación de los metales. Para esto se utilizaron cinco sistemas de lixiviación: ácido cítrico con  $H_2O_2$ , cáscara de naranja con  $H_2O_2$ , solo cáscara de naranja, cáscara de naranja con ácido cítrico y cáscara de naranja con ácido cítrico y  $H_2O_2$ . Estos experimentos, a excepción de dos, se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones y cantidades únicamente variando los agentes en uno de ellos. La temperatura que se utilizó en los experimentos fue de  $70^\circ C$  sobre una plancha caliente durante un periodo de 24 horas. Los otros dos experimentos se llevaron a cabo, uno a temperatura ambiente y el otro a  $70^\circ C$  cada uno durante 3 días. Todos los experimentos contienen un total de 50g de material activo en un volumen de 50 mL y se realizaron por duplicado.

El experimento 1 consistió en la lixiviación de metales con el uso de ácido cítrico 2M y  $H_2O_2$  al 5%. El experimento 2 consistió en el uso de 3g de cáscara de naranja y  $H_2O_2$  al 5%. El experimento 3 consistió en un intento de lixiviación usando solamente cáscara de naranja. En el 4 se utilizó cáscara de naranja y ácido cítrico 2M. En el 5 cáscara de naranja, ácido cítrico, y  $H_2O_2$  al 5%. Para el experimento número 6, en la que varía el tiempo de reacción 3 días, se utilizó cáscara de naranja y  $H_2O_2$  al 5% a una temperatura de  $70^\circ C$  y el número 7 se lo realizó durante 3 días a temperatura ambiente utilizando cáscara de naranja y  $H_2O_2$  al 5%. La tabla 2 muestra en resumen los reactivos utilizados en cada experimento.

Experimento	Descripción	Temperatura (°C)	Material activo (mg)	Tiempo (h)
1	Ácido cítrico 2M y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 5%.	70	50	24
2	Cáscara de naranja y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 5%.	70	50	24
3	Cáscara de naranja	70	50	24
4	Cáscara de naranja y ácido cítrico	70	50	24
5	Cáscara de naranja, ácido cítrico 2M, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 5%.	70	50	24
6	Cáscara de naranja y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 5%.	20	50	72
7	Cáscara de naranja y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 5%.	70	50	72

*Tabla 2. Resumen de los experimentos en los que se variaron los reactivos*

Una vez realizadas las digestiones se procedió a centrifugar las muestras durante 20 minutos para recolectar el sobrenadante con el fin que el proceso de filtración sea más rápido. Se filtraron 10 mL de cada muestra con filtros de jeringuilla de 20 micrómetros para proceder a la medición en el ICP.

### **2.3.4 Variación en la cantidad de cáscara de naranja**

Con el fin de observar el efecto que tiene la cantidad de cáscara de naranja en el proceso de lixiviación se realizaron experimentos con diferentes cantidades. Los agentes reactivos que se tomaron como referencia fue la cáscara de naranja y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5%, siendo la cáscara la que varía en peso en un volumen líquido de 50mL. Se utilizaron 1, 2.5, 5, 7.5 y 10g de naranja en la experimentación y se realizó la lixiviación por duplicado. A cada una de las lixivitaciones se las sometió a una temperatura de 70°C durante 3 horas como se observa en la imagen 10. Después de este tiempo se procedió a centrifugar las muestras por 20 minutos a 4000 rpm para poder separar los restos de la cáscara de naranja del lixiviado. Se filtró las muestras con un filtro de 40 micrómetros y finalmente se filtraron 10mL de la muestra para realizar la medición de metales en el ICP.



*Imagen 10. Proceso de digestión de los experimentos en los que se varió la cantidad de cáscara de naranja.*

### **2.3.5 Efecto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en proceso de lixiviación**

Para poder entender el efecto que tiene el peróxido de hidrógeno en el proceso de lixiviación, se varió a concentración de peróxido de hidrógeno. Para eso se eligió 1 g de cáscara de naranja a una temperatura de 70°C durante 3 horas como agentes reactivos. Se tomó esa cantidad de cáscara de naranja debido a que mostró los mejores resultados en el proceso antes mencionado. Los resultados se muestran y discuten más adelante, como se observa en la imagen 11. La concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la que se analizó el proceso de variación del peso de la cáscara de naranja fue de 5%. En este caso la variación de los dos experimentos es de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 2.5% y al 10%. El lixiviado se filtró con un filtro de jeringuilla de 20 micrómetros para poder ser analizado en el ICP.



*Imagen 11. Preparación de los experimentos en los que se varía la concentración de peróxido de hidrógeno. En todos los contenedores hay 1g de cáscara de naranja y 50mg de material activo.*

### **3. RESULTADOS**

Después de la parte experimental se logró recuperar y calcular resultados que muestran el efecto de los diferentes agentes químicos en el proceso de extracción de metales. Así como en el capítulo anterior, cada proceso tiene sus propios resultados.

#### **3.1 Descarga de batería**

Una vez que se obtuvieron las baterías de litio con las que se iba a realizar la experimentación, se procedió a medir cuan cargadas estaban. Después de ser sumergidas durante 24 horas en la solución del electrolito, se logró tener una carga nula lo cual permite reducir significativamente los riesgos de incendio y explosión en el proceso por

sobrecalentamiento. En la imagen 12 y 13 se puede observar el proceso de preparación y de inmersión de las baterías.

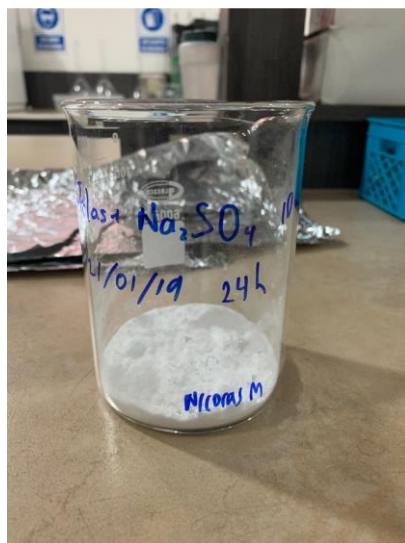


Imagen 12. Preparación de la solución de electrolito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

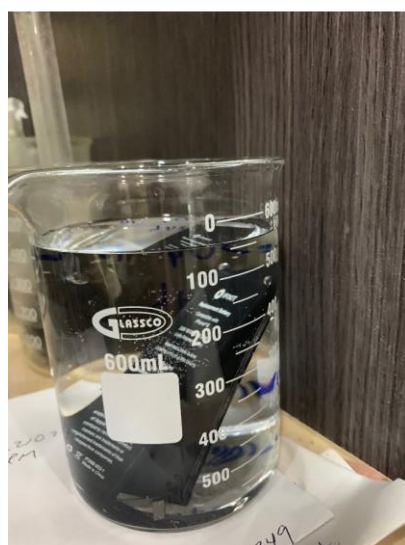


Imagen 13. Batería inmersa en electrolito

### 3.2 Proceso de caracterización

En este caso se logró separar 4 partes principales: ánodo, cátodo, separador y cobertura plástica. En la tabla 3 se muestra el porcentaje en peso que compone cada uno de los elementos de la batería.

<b>Elemento</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>%</b>
Plástico	2.52	10.5
Separador	1.40	5.8
MA cátodo	8.57	35.6
MA ánodo	6.52	27.1
Lámina Al	2.40	10.0
Lámina Cu	2.68	11.1
Total	24.10	100.0

*Tabla 3. Caracterización en peso y porcentual de los componentes de la batería*

Para poder extraer el material activo tanto del ánodo y cátodo, el uso de NMP fue necesario. Se utilizaron dos diferentes métodos para su extracción. El primero fue mediante el uso de NMP con ultrasonido y horno durante una hora en cada uno de los procesos, y el segundo fue mediante el uso de la agitación en un baño de aceite por 24 horas y ultrasonido por 1 hora. El resultado de este pretratamiento de la batería, previo a la lixiviación del material activo, se muestra en la tabla 4. En el primer caso se observó que mucho del material activo se mantuvo en las láminas de aluminio y cobre, esto quiere decir que no se logró remover en su totalidad. En el caso del segundo intento de recuperar el material activo con agitación, se logró limpiar completamente ambas láminas del ánodo y cátodo. Los resultados del primer caso en el que no se logró recuperar todo se compara con el segundo, en el que sí se pudo extraer el total del material activo.

<b>Elemento</b>	<b>NMP horno (ppm)</b>	<b>NMP agitación (ppm)</b>	<b>Recuperación extra</b>
Al	3672.15	39651.63	90.7%
Cu	5823.52	24872.79	76.6%
Pb	45.37	175.45	74.1%
Li	90007.68	150532.82	40.2%
Fe	172.07	404.46	57.5%
Ni	120.8233339	247532.871	100.0%
Co	110182.5901	265802.1752	41%

*Tabla 4. Resultados del proceso de pretratamiento. La recuperación extra es el valor recuperado comparando el fallido realizado en el horno y el otro con el proceso de agitación.*

Además de esto, se realizó la caracterización del ánodo y el cátodo para entender la cantidad de los metales de los que están compuestos. Los resultados obtenidos hacen referencia al material activo del ánodo y cátodo sin contar las laminas de aluminio y cobre. Se logró obtener resultados a partir de un análisis con ICP tanto del ánodo como del cátodo como se observa en la tabla 5.

<b>Elemento</b>	<b>% p</b>
Al	5.12
Ni	23.60
Cu	1.82
Li	10.62
Co	46.28

*Tabla 5. Contenido en porcentaje peso de los elementos con respecto a la batería*

### 3.3 Recuperación con diferentes agentes reactivos

Como antes mencionado, la variación de los distintos agentes reactivos tuvo diferentes valores en el porcentaje de recuperación de las baterías. A continuación, se muestra los resultados de cada uno de los 7 experimentos con cada una de sus variaciones. Así mismo se analiza cada uno de los experimentos con respecto al análisis base que fue el número dos en el que se utilizó 3 gramos de cáscara de naranja, peróxido de hidrógeno al 5%, 50g de material activo a una temperatura de reacción de 70°C. De manera general se puede observar en la tabla 6 el resumen de todos los experimentos realizados en esta etapa de lixiviación.

Experimento	Al (%)	Ni (%)	Cu (%)	Li (%)	Co (%)
1	32	41	20	30	37
2	37	27	39	22	25
3	9	11	9	13	7
4	14	18	23	11	16
5	2	2	4	1	2
6	20	20	33	18	20
7	21	27	34	17	23

*Tabla 6. Porcentaje de recuperación de los experimentos realizados variando los agentes reactivos. El porcentaje está calculado con respecto al total de material extraído utilizando NMP, diluido en agua regia.*

#### 3.3.1 Experimento 1

El experimento número 1 fue realizado con el fin de analizar la efectividad del uso del ácido cítrico en el experimento. Para esto los agentes utilizados fueron ácido cítrico 2M y peróxido de hidrógeno al 5%. En este caso, en la tabla 7 se puede observar los resultados de la recuperación total de metales para este experimento. La función del ácido cítrico fue agente lixivante mientras que el del peróxido fue agente reductor.



<b>Experimento</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Li (%)</b>	<b>Co (%)</b>
1	32	41	20	30	37

*Tabla 7. Recuperación de metales en el experimento 1*

### 3.3.2 Experimento 2

Este experimento fue la base de comparación para el resto de las experimentaciones debido a que fue el que recuperó la mayor cantidad de metales utilizando cáscara de naranja. En la tabla 8 se muestra el resultado del experimento 2. Este experimento contiene 3 gramos de cáscara de naranja, y peróxido de hidrógeno al 5%. La cáscara de naranja funcionó como agente lixivante mientras que el peróxido fue el reductor.

<b>Experimento</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Li (%)</b>	<b>Co (%)</b>
2	37	27	39	22	25

*Tabla 8. Recuperación de metales en el experimento 2*

### 3.3.3 Experimento 3

Para el experimento 3 solo se usó cáscara de naranja con el material activo. Los resultados que se muestran en la tabla 9 muestran que los porcentajes de recuperación con respecto al experimento 2 son menores. Esto indica que es necesario de un agente reductor para que la reacción de lixiviación de metales sea más eficiente. El gráfico 5 muestra la diferencia en el porcentaje de recuperación de los metales.

<b>Experimento</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Li (%)</b>	<b>Co (%)</b>
2	37	27	39	22	25
3	9	11	9	13	7

*Tabla 9. Recuperación de metales en el experimento 2 y 3*

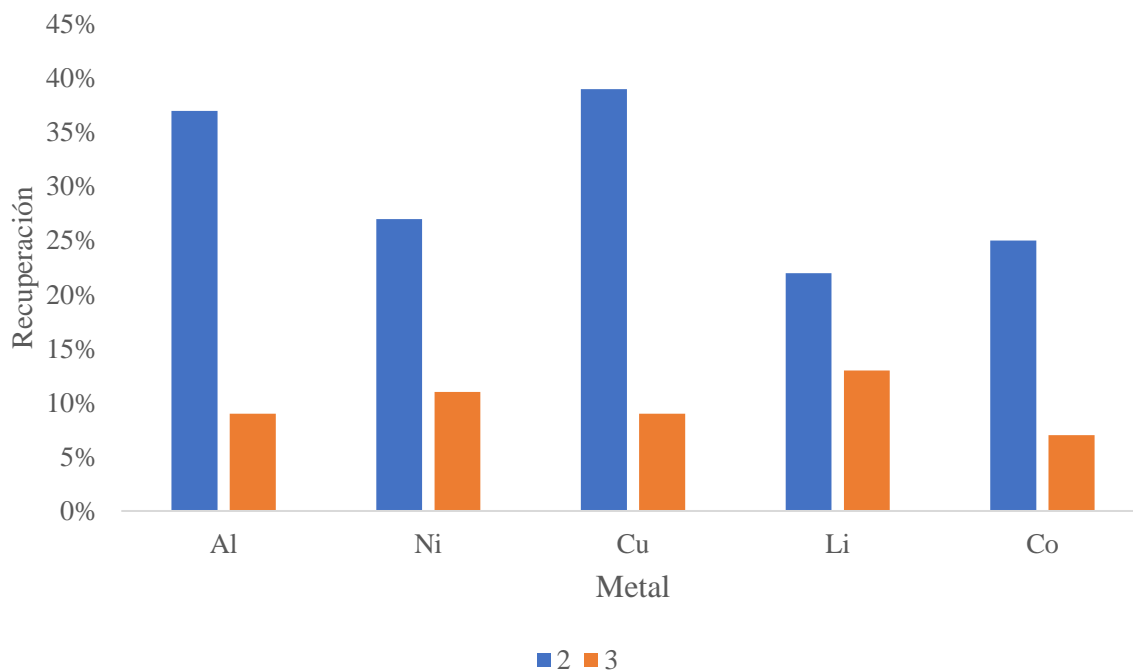


Gráfico 5. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 3

### 3.3.4 Experimento 4

El experimento 4 constó de dos agentes reactivos: cáscara de naranja y ácido cítrico 2M. El ácido cítrico cumple la función de agente lixivante mientras que la cáscara de naranja cumple una doble función de agente lixivante y de agente reductor. Los resultados de este experimento se muestran en la tabla 10 comparado con el número 2. El gráfico 6 muestra la diferencia entre los porcentajes de recuperación de los diferentes metales que componen la batería.

Experimento	Al (%)	Ni (%)	Cu (%)	Li (%)	Co (%)
2	37	27	39	22	25
4	14	18	23	11	16

Tabla 10. Recuperación de metales en el experimento 2 y 4

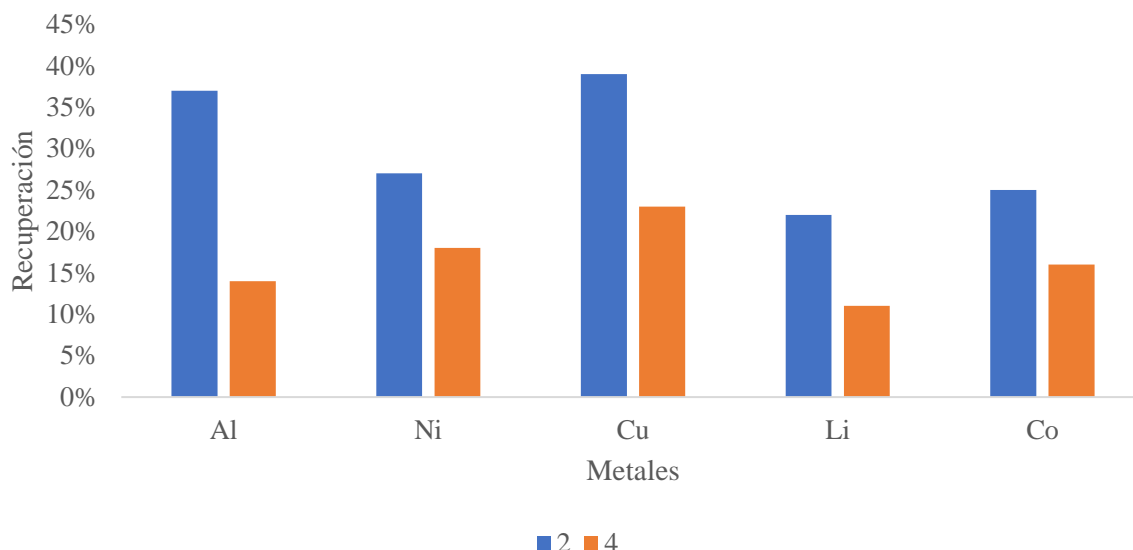


Gráfico 6. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 4

Estos resultados muestran la interacción entre la cáscara de naranja, ácido cítrico y metales tiene efectos en la creación de complejos metálicos y otras reacciones que evitan la lixiviación de los metales.

### 3.3.5 Experimento 5

El experimento 5 está compuesto de cáscara de naranja, ácido cítrico 2M y  $H_2O_2$  al 5%. Los resultados de este experimento, también relacionado con el experimento 2, se muestran en la tabla 11. Para este caso el agente lixivante es el ácido cítrico y la cáscara de naranja, mientras que el agente reductor es el peróxido de hidrógeno y la cascara de naranja. En este caso, así como en el anterior experimento, la cáscara cumple la doble función de agente lixivante y agente reductor. Se pueden ver los resultados en el gráfico 7.

Experimento	Al (%)	Ni (%)	Cu (%)	Li (%)	Co (%)
2	37	27	39	22	25
5	2	2	4	1	2

Tabla 11. Recuperación de metales en el experimento 2 y 5

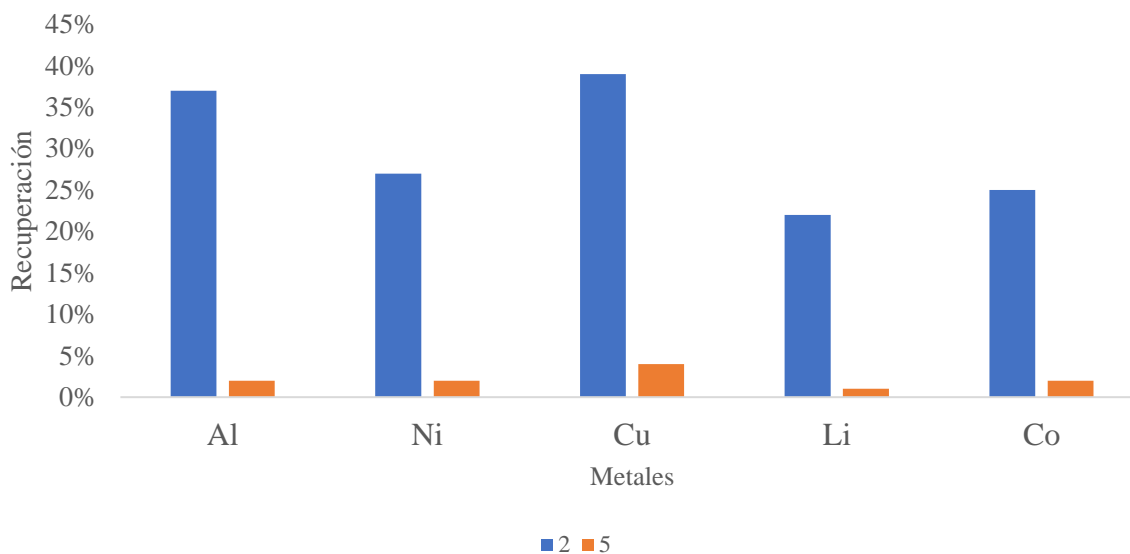


Gráfico 7. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 5

En este caso se puede ver que en comparación al experimento dos, la combinación de estos agentes reactivos tuvo un efecto negativo en la recuperación de metales o lixiviación de los metales. Si bien existieron reacciones entre los agentes reactivos, estos no permitieron la lixiviación, sino una reacción entre ellos formando otros complejos. Esto demuestra principalmente que la cáscara de naranja tiene un efecto mucho más efectivo como agente lixivante sin la presencia de ácido cítrico. Este experimento fue el que obtuvo la menor recuperación de metales.

### 3.3.6 Experimento 6

Este experimento contiene lo mismo que el experimento número 2, con la diferencia que el tiempo de reacción fue de 72 horas a temperatura ambiente. En este caso, al igual que el experimento 2, el agente lixivante fue la cáscara de naranja y el agente reductor el peróxido. Los resultados se muestran en la tabla 12 y el gráfico 8 a continuación.

Experimento	Al (%)	Ni (%)	Cu (%)	Li (%)	Co (%)
2	37	27	39	22	25
6	20	20	33	18	20

Tabla 12. Recuperación de metales en el experimento 2 y 6

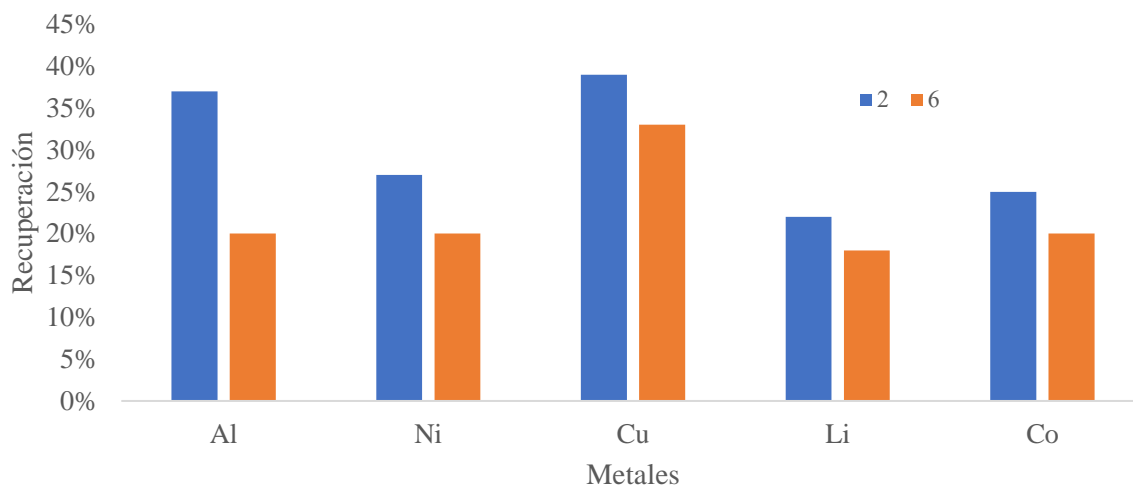


Gráfico 8. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 6

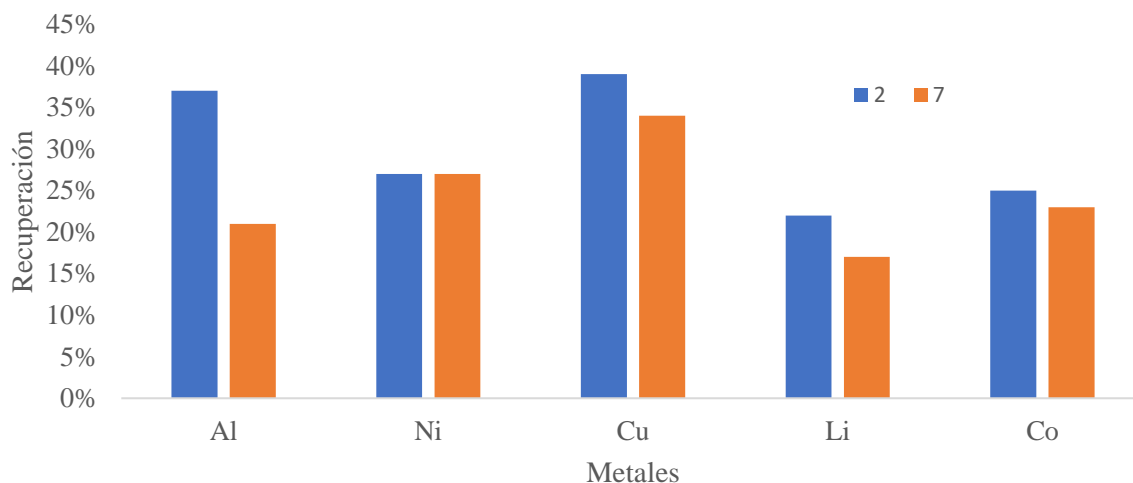
Los resultados anteriores muestran que, así como el experimento 6, es importante el tiempo y la temperatura en la reacción. Un mayor tiempo de reacción entre los agentes y los metales no es necesario, sino tiene un efecto negativo. Si bien se dan las reacciones con el peróxido de hidrógeno y los metales se puede observar que los valores de recuperación disminuyen.

### 3.3.7 Experimento 7

Este experimento tuvo como finalidad la optimización del proceso de recuperación de metales con la variación de la temperatura y tiempo. Los reactivos fueron los mismos que en el experimento 2 a diferencia que el tiempo de reacción fue de 72 horas a 70°C.

Experimento	Al (%)	Ni (%)	Cu (%)	Li (%)	Co (%)
2	37	27	39	22	25
7	21	27	34	17	23

Tabla 13. Recuperación de metales en el experimento 2 y 7



*Gráfico 9. Relación de la recuperación entre experimento 2 y 7*

Lo que muestran los resultados de este experimento es que es necesaria la temperatura para que la reacción se pueda dar. Lo que no es necesario es mucho tiempo de reacción ya que es negativo debido a que es posible que los metales se puedan adsorber en la cáscara de naranja o bien el peróxido de hidrógeno se descomponga y ya no exista suficiente para que se de la reacción. Es por eso que el tiempo y la temperatura son un factor importante dentro del proceso de recuperación.

### **3.4 Efecto de la variación de la cáscara de naranja**

Como parte de la optimización del proceso de recuperación de los metales se determinó la cantidad apropiada de cáscara de naranja basada en el experimento 2. Para este proceso se realizó la variación en peso de cáscara de naranja con 1g, 2.5g, 5g, 7.5g y 10g. Todos los procesos utilizaron como agente lixivante cáscara de naranja y peróxido de hidrógeno al 5% con un tiempo de reacción de 3 horas a una temperatura de 70°C. En la tabla 14 se muestra los resultados del porcentaje de recuperación de los metales bajo las diferentes cantidades de cáscara de naranja. De manera visual los gráficos 10 y 11 muestra los resultados.

Experimento (g)	Al (%)	Ni (%)	Cu (%)	Li (%)	Co (%)
1	31	45	31	17	30
2.5	31	39	45	16	27
5	32	31	55	13	22
7.5	23	21	54	12	15
10	26	23	54	14	17

Tabla 14. Porcentaje de recuperación de metales variando la cantidad de cáscara de naranja

utilizando peróxido de hidrógeno al 5%

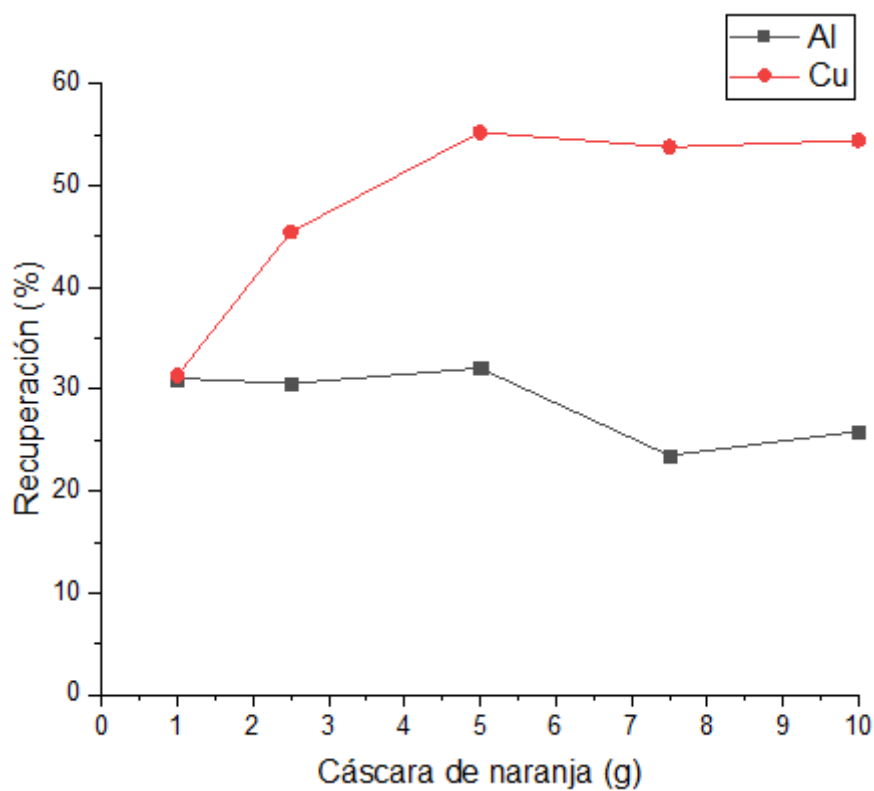


Gráfico 10. Recuperación de metales de el ánodo (Cu) y cátodo (Al)

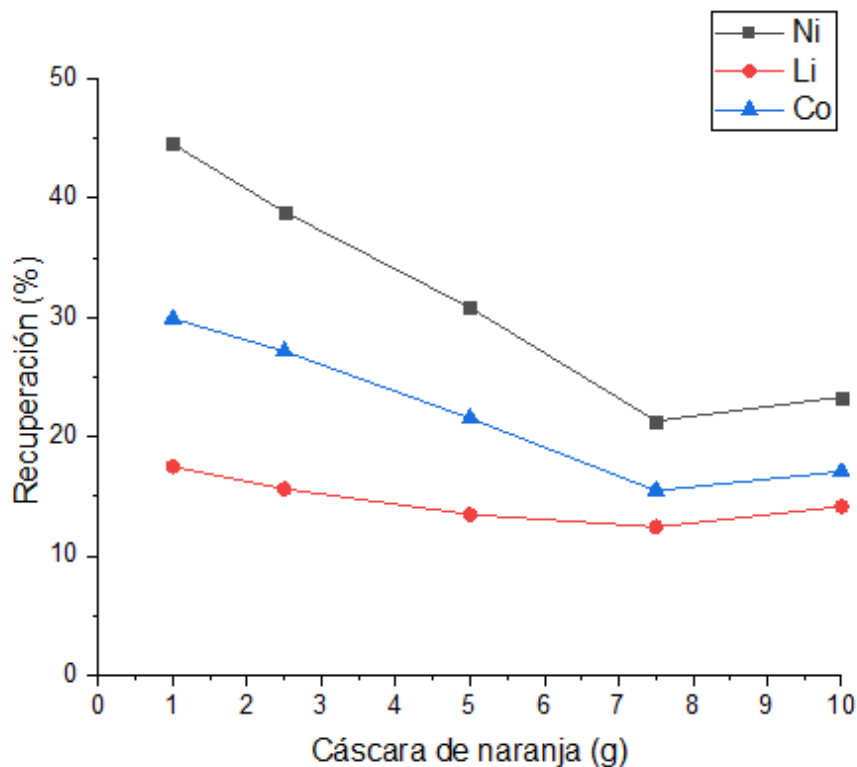


Gráfico 11. Recuperación de metales del material activo (Ni, Li, Co)

La variación en peso de la cáscara de naranja en el proceso de lixiviación tiene dos efectos. Para el caso de los metales del ánodo y cátodo, cobre y aluminio respectivamente, 5g de cáscara de naranja es el peso donde existe mayor recuperación. Para el caso de los metales del material activo, 1g de cáscara de naranja resultó más eficiente. Esto debido a que los metales del material activo se encuentran en forma de polvo mientras que el aluminio y el cobre se encuentran en pequeños pedazos resultado del proceso de agitación con NMP. A medida que la cantidad de cáscara de naranja aumentó en el caso de los metales del material activo (Ni, Co, Li) la recuperación disminuyó. Esto debido a que existe mayor cantidad de cáscara en donde los metales se pueden adsorber. La relación líquido y sólido de la reacción es muy importante para el proceso de recuperación de metales, en el caso de haber muchos sólidos la lixiviación tiene un efecto negativo.



### 3.5 Efecto de la variación del peróxido de hidrógeno

Una vez que se demostró que es necesario y más eficiente el uso de hidróxido de peróxido en la reacción, se procedió con la optimización del proceso de lixiviación. Para esto se varió la concentración de peróxido de hidrógeno. Se utilizó concentraciones al 2.5%, 5% y 10% bajo las mismas condiciones con el objetivo de ver el efecto en el proceso. Las condiciones fueron 70°C durante 3 horas con 1g de naranja el cual es el óptimo, como se menciona anteriormente. Los resultados de la variación de la concentración del peróxido de hidrógeno se muestran en la tabla 15 y de manera visual en el gráfico 11.

<b>Experimento</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Li (%)</b>	<b>Co (%)</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.5%	40	52	43	43	48
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5%	39	45	36	41	46
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%	29	36	26	33	33

*Tabla 15. Porcentaje de recuperación variando la concentración de peróxido de hidrógeno al 2.5%, 5% y 10%*

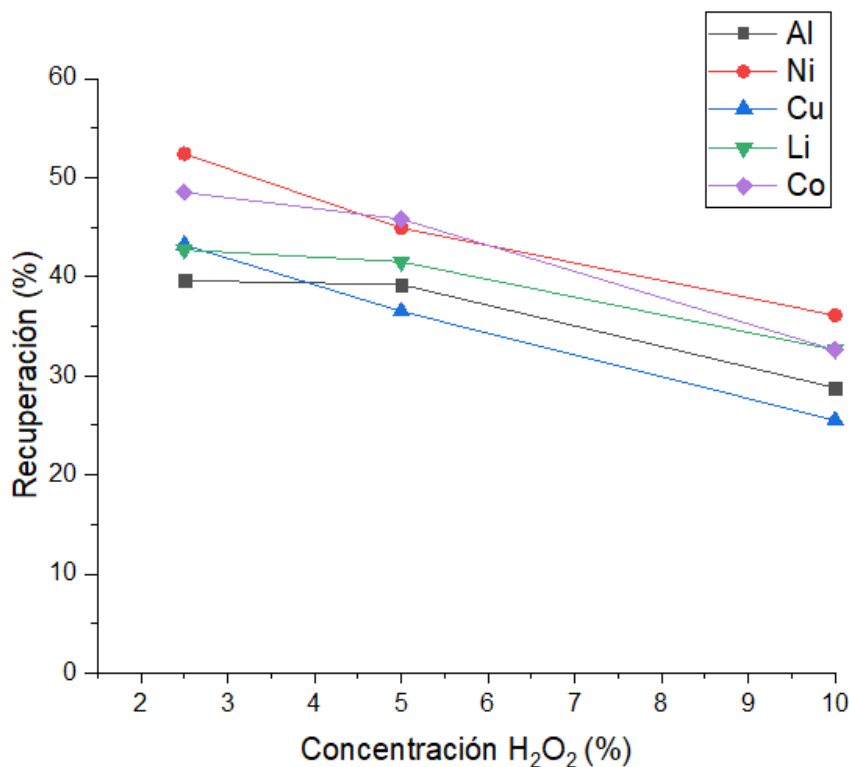


Gráfico 12. Recuperación de los metales que componen la batería

El principal resultado de este proceso de optimización es que a medida que la concentración de peróxido aumenta, el porcentaje de recuperación de los metales disminuye. Esto quiere decir que con la concentración del peróxido de hidrógeno al 2.5% se obtuvo una mayor recuperación. Este efecto negativo que se da a medida que aumenta la concentración es debido a la reacción del peróxido con los otros agentes reactivos.

## 4. CONCLUSIONES

Las baterías de litio han sido un gran salto tecnológico en la capacidad y eficiencia de almacenaje de energía. De la mano de este rápido crecimiento en la producción y consumo de las baterías de litio, estas llegan a un punto en el que ya no funcionan de manera adecuada. Estas baterías de litio que ya no cumplen su función son denominadas como fuera de uso, las cuales están siendo evaluadas para generar procesos de recuperación de los componentes de la batería. En este caso se analiza la capacidad de recuperar los metales de la batería mediante

procesos sustentables utilizando cáscara de naranja como un agente lixivante, procurando tener el menor impacto en el medioambiente posible. Después de haber realizado la experimentación necesaria con una respectiva optimización del proceso de extracción de metales se puede decir que sí funciona.

Las condiciones óptimas que se encontraron para el proceso de extracción con cáscara de naranja fueron: 1 g de cáscara de naranja, peróxido de hidrógeno al 1%, 50 g de material activo a una temperatura de reacción de 70°C durante 3 horas. Cada una de las condiciones antes mencionadas se basan en los distintos experimentos realizados. De cada uno de los procesos de optimización se logró obtener afirmaciones que pueden ayudar a futuras investigaciones relacionadas al tema.

El pretratamiento es crucial para todo el proceso de recuperación de los metales. Un pretratamiento correcto tiene como principal beneficio proveer de la seguridad necesaria para evitar explosiones de la batería por sobrecalentamiento y anulación. Por otro lado, el correcto pretratamiento con NMP permite la recuperación completa tanto de las láminas metálicas del ánodo y cátodo (Cu, Al) así como de los metales del material activo (Ni, Co, Li). Al lograr limpiar de manera completa estas láminas se asegura que existe la mayor cantidad de metales posibles para el proceso de lixiviación. En el caso de la pirólisis, para lograr remover todos los compuestos de carbono, es trascendental determinar que una vez terminado el proceso no exista ningún compuesto de carbono para así mejorar el proceso de lixiviación.

En el proceso de optimización se determinó que la cáscara de naranja logra cumplir una doble función: agente reductor y agente lixivante. Así mismo los resultados muestran que funciona mejor como agente lixivante teniendo un mayor aporte en la recuperación de los metales. El uso de un agente reductor es crucial para que exista un mayor porcentaje de lixiviación de los metales, en este caso se logró demostrar que el peróxido de hidrógeno fue el de mayor eficiencia. Por otro lado, la relación sólido líquido es inevitable dejar de lado. Esta

relación es importante en este caso ya que al tener mucha cáscara de naranja los metales se pueden adsorber o crear complejos metálicos que no permiten una lixiviación óptima. Así mismo, el tiempo de reacción es importante para el proceso tanto por la disponibilidad de agente reductor y como se menciona anteriormente, como por la posibilidad de adsorción de los metales.

Este proceso de recuperación de metales con cáscara de naranja deja claro que es posible una recuperación de residuos metálicos utilizando residuos orgánicos. El uso de la cáscara de naranja fue positivo debido a su contenido de distintos compuestos orgánicos.

## 5. BIBLIOGRAFIA

Alper, J. (2012). *The battery: Not yet terminal case*. Science.

Amnesty International. (2016). *This is what we die for*. Amnesty International.

ATSDR. (2005, octubre). *Resumen de salud pública: níquel*. Recuperado de [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs15.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.pdf)

Chagnes, A., & Pospiech, B. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries: Technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1191–1199. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>

Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., & Zhang, Y. (2011). Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>

Chen, X., Luo, C., Zhang, J., Kong, J., & Zhou, T. (2015). Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(12), 3104–3113. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01000>

El Comercio. (2018). Ecuador solo ha identificado el 10% de sus recursos minerales.

Recuperado el 11 de abril de 2019, de El Comercio website:

<https://www.elcomercio.com/actualidad/ecuador-identificado-recursos-minerales-mineria.html>

El Cronista. (2019). Según Morgan Stanley el precio del litio bajará 45% para 2025.

Recuperado el 11 de abril de 2019, de El Cronista website:

<http://www.cronista.com/financiamiento/Segun-Morgan-Stanley-el-precio-del-litio-bajara-45-para-2025-20180227-0019.html>

elEconomista. (2019). Cotizacion de Cobalto - Materia primas - elEconomista.es. Recuperado

el 11 de abril de 2019, de <https://www.eleconomista.es/materia-prima/Cobalto>

Foster, M., Isely, P., Standridge, C. R., & Hasan, M. M. (2014). Feasibility assessment of remanufacturing, repurposing, and recycling of end of vehicle application lithium-ion batteries. *Journal of Industrial Engineering and Management*, 7(3).

<https://doi.org/10.3926/jiem.939>

He, L.-P., Sun, S.-Y., Song, X.-F., & Yu, J.-G. (2015). Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning. *Waste Management*, 46, 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.035>

Li, L., Qu, W., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., & Amine, K. (2015). Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 282, 544–551.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.073>

Lillo, J. (s/f). Impactos de la minería en el medio natural. 35.

Massarani, L. (2015). Brazilian mine disaster releases dangerous metals | News | Chemistry World. Recuperado el 16 de mayo de 2019, de <https://www.chemistryworld.com/news/brazilian-mine-disaster-releases-dangerous-metals/9174.article>

Ministerio Ambiente. (2013, abril 29). *Acuerdo ministerial 022*. Recuperado de [http://suia.ambiente.gob.ec/documents/10179/249439/AM+022+GESTION\\_PILAS\\_USADAS.pdf/12b3e79b-0cca-4f52-a33e-27a4f1d80371](http://suia.ambiente.gob.ec/documents/10179/249439/AM+022+GESTION_PILAS_USADAS.pdf/12b3e79b-0cca-4f52-a33e-27a4f1d80371)

Mishra, D., Kim, D.-J., Ralph, D. E., Ahn, J.-G., & Rhee, Y.-H. (2008). Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

*Waste Management*, 28(2), 333–338.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.010>

Notter, D. A., Gauch, M., Widmer, R., Wäger, P., Stamp, A., Zah, R., & Althaus, H.-J. (2010).

Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles.

*Environmental Science & Technology*, 44(17), 6550–6556.

<https://doi.org/10.1021/es903729a>

Pagnanelli, F., Moscardini, E., Granata, G., Cerbelli, S., Agosta, L., Fieramosca, A., & Toro, L.

(2014). Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries:

Glucose oxidative pathways and particle area evolution. *Journal of Industrial and*

*Engineering Chemistry*, 20(5), 3201–3207. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.066>

Palacin, M. R., & de Guibert, A. (2016). Why do batteries fail? *Science*, 351(6273), 1253292–

1253292. <https://doi.org/10.1126/science.1253292>

Pilataxi, C., Murgueitio, M. J., & Naranjo, L. (2017). *Responsable de gestión de Estadísticas*

*Ambientales*. 15.

Reality, B. M. (2019, marzo 14). How Much Lithium & Cobalt Is Left In The World (In The

Earth), & When Will We Run Out? Recuperado el 11 de abril de 2019, de Better

Meets Reality website: [https://www.bettermeetsreality.com/how-much-lithium-](https://www.bettermeetsreality.com/how-much-lithium-cobalt-is-left-in-the-world-in-the-earth-when-will-we-run-out/)

[cobalt-is-left-in-the-world-in-the-earth-when-will-we-run-out/](https://www.bettermeetsreality.com/how-much-lithium-cobalt-is-left-in-the-world-in-the-earth-when-will-we-run-out/)

Rodas, D. M., Freire, D. P., Castañeda, L. S., Arias, D. V., & Andrade, I. S. (2017). *ESTRUCTURA*

*ORGANIZACIONAL*. 81.

Shin, S. M., Jung, G. J., Lee, W.-J., Kang, C. Y., & Wang, J. P. (2015). Recovery Of Electrodeic

Powder From Spent Lithium Ion Batteries (LIBs). *Archives of Metallurgy and*

*Materials*, 60(2), 1145–1149. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0086>

- Sun, Z., Cao, H., Zhang, X., Lin, X., Zheng, W., Cao, G., ... Zhang, Y. (2017). Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.007>
- USGS. (2018). *mcs-2018-cobal.pdf*. USGS.
- Willuhn, M. (2019). Lithium and cobalt prices down 30%; EV's watershed moment looming? Recuperado el 11 de abril de 2019, de pv magazine International website: <https://www.pv-magazine.com/2019/03/18/lithium-and-cobalt-prices-down-30-evs-watershed-moment-looming/>
- Yeow, M. L., Liu, Y. T., & Li, K. (2003). Isothermal phase diagrams and phase-inversion behavior of poly(vinylidene fluoride)/solvents/additives/water systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(8), 2150–2155. <https://doi.org/10.1002/app.12846>
- Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129–1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- Zhang, X., Li, L., Fan, E., Xue, Q., Bian, Y., Wu, F., & Chen, R. (2018). Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/C8CS00297E>
- Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., & Sun, Z. (2018). A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering*, 4(3), 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>