

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE LITIO Y
COBALTO PRESENTES EN BATERÍAS GASTADAS DE ION-LI DE
VEHÍCULOS ELÉCTRICOS E HÍBRIDOS
POR MEDIO DE UN PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA**

**ANDRÉS MAURICIO GUEVARA CORONADO
STEFANNY VARGAS PÉREZ**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019**

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE LITIO Y
COBALTO PRESENTES EN BATERÍAS GASTADAS DE ION-LI DE
VEHÍCULOS ELÉCTRICOS E HÍBRIDOS
POR MEDIO DE UN PROCESO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA**

**ANDRÉS MAURICIO GUEVARA CORONADO
STEFANNY VARGAS PÉREZ**

**Proyecto integral de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director:
CARMEN ROCÍO JAIMES BASTIDAS
Ingeniero de Petróleos**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019**

Nota de Aceptación

Sandra Liliana Mesa Espitia

David Triviño

Juan Camilo Cely

Bogotá D.C. Febrero, 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	20
1. MARCO TEÓRICO	21
1.1 BATERÍAS	21
1.1.1 Baterías primarias	23
1.1.1.1 Baterías de zinc-carbono	24
1.1.1.2 Batería de manganeso alcalina	24
1.1.1.3 Batería de litio primario	24
1.1.2 Baterías secundarias	25
1.1.2.1 Baterías de plomo ácido	25
1.1.2.2 Baterías de níquel-cadmio	26
1.1.2.3 Baterías de níquel-metal hidruro	26
1.1.2.4 Baterías de Ion-litio	27
1.2 LITIO	30
1.2.1 Propiedades físicas y químicas	30
1.2.2 Fuentes de litio	31
1.2.3 Aplicaciones	32
1.3 COBALTO	32
1.3.1 Propiedades físicas y químicas	33
1.3.2 Fuentes de cobalto	33
1.3.3 Aplicaciones	33
1.4 RECICLAJE Y RECUPERACIÓN DE BATERÍAS DE ION-LITIO	34
1.4.1 Técnicas de procesamiento de minerales	34
1.4.2 Tratamiento pirometalúrgico	35
1.4.3 Tratamientos hidrometalúrgicos	36
1.4.3.1 Lixiviación	36
1.4.3.2 Recuperación	37
1.5 MÉTODOS DE SEPARACIÓN POR HIDROMETALURGIA	42
2. SELECCIÓN DEL MÉTODO	48

2.1	SELECCIÓN DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN ADECUADO	48
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL MÉTODO SELECCIONADO	55
3.1	MATERIALES Y MÉTODOS	55
3.1.1	Acondicionamiento de las baterías	55
3.1.1.1	Separación física	56
3.1.1.2	Descarga	56
3.1.1.3	Separación del cátodo	57
3.1.1.4	Disolución del colector de corriente	57
3.1.1.5	Secado y Calcinación	58
3.1.1.6	Molienda y Tamizado	58
3.1.2	Caracterización inicial	60
3.1.3	Proceso de lixiviación ácida	60
3.2	RESULTADOS Y ANÁLISIS	66
3.2.1	Acondicionamiento de las baterías	66
3.2.1.1	Separación física	66
3.2.1.2	Descarga	68
3.2.1.3	Separación del cátodo	68
3.2.1.4	Disolución del colector de corriente	71
3.2.1.5	Secado y Calcinación	72
3.2.1.6	Molienda y Tamizado	73
3.2.2	Caracterización inicial	75
3.2.3	Proceso de lixiviación ácida	78
3.2.3.1	Efecto del tiempo de extracción	78
3.2.3.2	Efecto de la concentración de ácido cítrico	80
3.2.3.3	Efecto de la temperatura de lixiviación	81
3.2.3.4	Efecto de la relación solido/liquido	83
4.	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA RECUPERACIÓN PROFUNDA....	86
4.1	CAPACIDAD DE PROCESAMIENTO	86
4.2	SELECCIÓN DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN PROFUNDA	87
4.3	OPERACIONES UNITARIAS INVOLUCRADAS	88
4.4	ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO FINAL	90

4.5	DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS	91
4.6	DIAGRAMA DE FLUJO	96
5.	COSTOS DEL PROCESO	101
5.1	COSTOS FIJOS	101
5.1.1	Costos directos	101
5.1.1.1	Adquisición de los equipos necesarios	101
5.1.1.2	Otros costos directos	103
5.1.2	Costos indirectos	104
5.2	CAPITAL DE TRABAJO	104
5.3	COSTOS DE OPERACIÓN	105
5.3.1	Costos de Mantenimiento	105
5.3.2	Costo de Materias Primas	105
5.3.3	Costos Mano de Obra	106
5.3.4	Total Costos de operación	107
6.	CONCLUSIONES	108
7.	RECOMENDACIONES	110
	BIBLIOGRAFÍA	111
	ANEXOS	120

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Electrodos más utilizados en baterías primarias	23
Tabla 2. Demanda mundial de litio entre 2011 y 2016	32
Tabla 3. Métodos de recuperación profunda	41
Tabla 4. Métodos de separación por medio de lixiviación ácida	42
Tabla 5. Variación de parámetros	45
Tabla 6. Criterios de selección para la implementación del método de lixiviación ácida más adecuado.	48
Tabla 7. Calificación criterio C1	49
Tabla 8. Calificación criterio C2	50
Tabla 9. Calificación criterio C3	51
Tabla 10. Calificación criterio C4	51
Tabla 11. Calificación criterio C5	52
Tabla 12. Resultados metodología sumas ponderadas para la selección del ácido	52
Tabla 13. Características de los reactivos empleados en el proceso de lixiviación ácida	61
Tabla 14. Niveles de experimentación para las variables seleccionadas en el proceso experimental	63
Tabla 15. Condiciones iniciales de la experimentación	64
Tabla 16. Dimensiones y peso celdas rectangulares	67
Tabla 17. Dimensiones y peso celdas cilíndricas	68
Tabla 18. Composición celdas rectangulares	69
Tabla 19. Composición celdas cilíndricas 18650	70
Tabla 20. Masa antes y después de secar y calcinar	73
Tabla 21. Análisis por tamizado	74
Tabla 22. Composición másica de los componentes presentes en la muestra inicial de cátodo	77
Tabla 23. Concentraciones en el licor de lixiviado en el tiempo	78
Tabla 24. Concentraciones en el licor de lixiviado a distintas concentraciones de ácido cítrico	80
Tabla 25. Concentraciones en el licor de lixiviado a distintas temperaturas	82
Tabla 26. Concentraciones en el licor de lixiviado a distintas relaciones S/L	83
Tabla 27. Unidades importadas de baterías de ion litio	86
Tabla 28. Equipos requeridos en la recuperación profunda	90
Tabla 29. Factores de diseño tanque de descarga	92
Tabla 30. Dimensiones tanques de separación mecánica	92
Tabla 31. Dimensiones tanques de precipitado	95
Tabla 32. Volumen Torta de filtración	95
Tabla 33. Balance de masa global parte 1	99
Tabla 34. Balance de masa global parte 2	100

Tabla 35. Equipos necesarios para llevar a cabo el proceso de recuperación de litio y cobalto	101
Tabla 36. Precio tanques	102
Tabla 37. Costos directos para la adquisición de equipos	103
Tabla 38. Otros costos directos	104
Tabla 39. Costos indirectos totales	104
Tabla 40. Capital de inversión total	105
Tabla 41. Costo materias primas	105
Tabla 42. Costos mano de obra	106
Tabla 43. Costos de operación	107

LISTA DE GRÁFICOS

	pág.
Gráfico 1. Composición en peso celdas rectangulares	70
Gráfico 2. Composición celdas cilíndricas 18650	71
Gráfico 3. Distribución de tamaño de partícula del material activo del cátodo.	74
Gráfico 4. Efecto del tiempo de reacción sobre la eficiencia de lixiviación (40 °C, ácido cítrico 2M, relación S/L 20 g/L)	79
Gráfico 5. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la eficiencia de lixiviación (40 °C, 120 min, relación S/L 20 g/L)	81
Gráfico 6. Efecto de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación (120 min, ácido cítrico 2M, relación S/L 20 g/L)	83
Gráfico 7. Efecto de la relación S/L sobre la eficiencia de lixiviación (80 °C, ácido cítrico 2M, 120 min)	84

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Distribución de una celda electroquímica	22
Figura 2. Esquema del proceso electroquímico en una celda de ion-litio	28
Figura 3. Fuentes de obtención de litio en el mundo	31
Figura 4. Principio de la extracción por solvente	38
Figura 5. Principio de precipitación selectiva	39
Figura 6. Principio teórico del método electroquímico	39
Figura 7. Principio de las resinas de intercambio iónico	40
Figura 8. Diagrama de bloques pretratamiento	59
Figura 9. Experimentación aOFAT aplicada a un sistema con tres factores a dos niveles por factor.	62
Figura 10. Montaje experimental propuesto para el proceso de lixiviación ácida a escala laboratorio.	64
Figura 11. Procedimiento experimental del proceso de lixiviación ácida	66
Figura 12. Baterías de ion-litio. a). Batería Chelwee BN4820Cl b). Batería MXUS con celdas 18650. c). Celdas rectangulares. d). Celdas cilíndricas.	67
Figura 13. Distribución interna de las celdas. a). Celdas rectangulares. b). Celdas cilíndricas	69
Figura 14. Disolución del colector de aluminio bajo la relación 1:4 de cátodo/solución de hidróxido de sodio	72
Figura 15. a.) Cátodo sin calcinar b.) Cátodo calcinado	72
Figura 16. a.) Cátodo sin moler b.) Cátodo molido	73
Figura 17. Patrón XRD de la muestra de cátodo calcinado. El eje de abscisas está referenciado como 2 Theta.	75
Figura 18. Patrón XRD de la muestra de cátodo sin calcinar. El eje de abscisas está referenciado como 2 Theta.	76
Figura 19. Patrón XRD estándar para el $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$. El eje de abscisas está referenciado como 2 Theta.	76
Figura 20. Diagrama de bloques para la recuperación profunda del cátodo de baterías de ion-li	89
Figura 21. Horno de calentamiento ESPEC SSPH-202	94
Figura 22. Esquema Filtro Prensa marca TORO	96
Figura 23. Diagrama PFD del proceso de recuperación profunda. Elaborado en Aspen Plus v9.0	98

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Especificaciones técnicas batería Chilwee serie BN	121
Anexo B. Especificaciones Batería MXUS con celdas 18650	122
Anexo C. Especificaciones generales estación de trabajo de rayos X ARL 9900	123
Anexo D. Especificaciones técnicas equipo Perkin Elmer 5000	124
Anexo E. Catalogo para el filtro prensa	125
Anexo F. Catalogo horno de calentamiento a altas temperaturas	126

LISTA DE ABREVIATURAS

aOFAT: Por sus siglas en inglés Adaptive One Factor At-a-Time.

EAA: Espectrometría de Absorción Atómica con llama.

NFPA: Asociación Nacional de Protección contra el Fuego (National Fire Protection Association).

NMC: Óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto.

pKa: Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida.

pKs: Constante del producto de solubilidad.

RAEE: Residuos de Aparatos Eléctrico y Electrónicos.

XRD: Difracción de Rayos X.

GLOSARIO

2 TETHA: ángulo de difracción que se genera en la técnica de caracterización XRD.

AGENTE LIXIVIANTE: solución ácida o básica empleada para la recuperación de metales por hidrometalurgia.

AGENTE PRECIPITANTE: sustancia que genera la precipitación de un metal que se encuentra disuelto en una solución.

ÁNODO: electrodo con carga negativa de una celda electroquímica.

BATERÍA: conexión de varias celdas.

BATERÍAS DE ION-LITIO: batería con composición en el cátodo de óxidos de litio-cobalto-manganeso, ánodo de grafito litiado y electrolito de sales disueltas de litio.

BATERÍAS DE NÍQUEL METAL HIDRURO: batería con composición en el cátodo de hidróxido de níquel, ánodo de una aleación absorbente de hidrogeno y electrolito alcalino.

BATERÍAS DE NÍQUEL-CADMIO: batería con composición en el cátodo de hidratos de níquel, ánodo de cadmio electrolito de hidróxido de potasio.

BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO: batería con composición en el cátodo de plomo, ánodo de una aleación de antimonio y óxido de plomo (IV) y electrolito de ácido sulfúrico.

CÁTODO: electrodo con carga positiva de una celda electroquímica.

CELDA: dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, en donde el principio es un proceso electroquímico.

CELDAS 18650: celdas cilíndricas de baterías de litio con dimensiones estándar de 180x60 mm de alto y diámetro.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X: técnica de caracterización de diferentes elementos, por medio de la interacción de un haz de rayos X a una longitud de onda determinada.

ELECTROLITO: sustancia que actúa como transporte de los iones libres y es capaz de conducir la corriente eléctrica.

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA: técnica para determinar la cantidad de un elemento metálico en una muestra.

EXPERIMENTACIÓN AOFAT: técnica en donde se varía un factor entre experimentos sucesivos y se aceptan los cambios de factor tomando el que de mejor resultado para las experimentaciones posteriores.

HIDROMETALURGIA: proceso mediante el cual se extrae un elemento de interés en una solución.

LICOR DE LIXIVIADO: lixiviado obtenido luego de retirar todo el material sólido por medio de filtración.

LIXIVIACIÓN: proceso hidrometalúrgico en donde se obtienen metales en solución por medio de un soluto que puede ser ácido o básico.

MATERIAL ACTIVO: material que reacciona con el electrolito de una celda para producir energía durante la descarga de esta y que se regenera durante la carga.

PIROMETALURGIA: extracción de metales por medio de altas temperaturas.

PRECIPITACIÓN: reacción química en donde se obtiene un sólido que se encuentra disuelto en un líquido.

PRETRATAMIENTO: preparación que se realiza a las celdas antes de la lixiviación.

RAEE: todos los aparatos que requieren de corriente eléctrica o campos electromagnéticos para su funcionamiento.

RECUPERACIÓN PROFUNDA: proceso en donde se precipitan los metales de interés sin realizar purificación de estos.

RESIDUOS PELIGROSOS: residuos que generan riesgo para el medio ambiente y la salud, debido a sus características corrosivas, reactivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radioactivas.

RESUMEN

Baterías de ion-litio gastadas provenientes de bicicletas eléctricas, con 56 celdas electroquímicas (26 celdas rectangulares y 30 celdas cilíndricas) , fueron sujetas a un procedimiento de pretratamiento que involucra una separación física y química de los componentes de interés, obteniendo como material de partida de aproximadamente 2100 g de material activo del cátodo en forma de $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, donde mediante la aplicación de una prueba de difracción de rayos X a la muestra se confirmó la presencia de este óxido en la muestra, seguidamente la muestra fue analizada mediante espectrometría de absorción atómica con llama, determinando de esta manera, la composición metálica inicial de la muestra.

Simultáneamente se llevó a cabo una revisión bibliográfica con el objetivo de seleccionar el método de lixiviación ácida mediante la metodología de sumas ponderadas, donde se optó por el uso de ácido cítrico y peróxido de hidrogeno como reactivos más acordes para llevar a cabo el proceso de lixiviación.

Se desarrolló un modelo experimental para llevar a cabo la lixiviación ácida en el cual se manipuló el tiempo de reacción, la concentración de ácido cítrico, la temperatura de lixiviación y la relación sólido/líquido con el objetivo de obtener las condiciones óptimas que logran la mayor eficiencia de lixiviación. Las concentraciones de los iones metálicos, específicamente litio y cobalto, en el lixiviado se determinaron mediante absorción atómica con llama y con estas se calculó una aproximación a la eficiencia de lixiviación tanto para litio como para cobalto, obteniendo como resultados finales una eficiencia de lixiviación máxima de 80.49% y 76.70% de Li y Co respectivamente las cuales se lograron bajo las condiciones experimentales de lixiviación más adecuadas, con una concentración de ácido cítrico de 2 mol/L, temperatura de lixiviación de 80 °C, tiempo de lixiviación de 120 min y una relación sólido/líquido de 20 g/L.

Finalmente, con los resultados adquiridos en el proceso experimental, se obtuvieron las especificaciones técnicas y los costos asociados al proceso de lixiviación ácida y al posterior proceso de recuperación profunda de los metales de interés.

Palabras clave: lixiviación ácida, litio, cobalto, baterías ion-litio, hidrometalurgia, vehículos eléctricos

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha impulsado el uso de energías alternativas, así como tecnologías que emplean energías limpias. Como consecuencia al crecimiento de las energías alternativas, el uso de dispositivos de almacenamiento a través de baterías ha incrementado notoriamente, adaptando el sistema a los cambios en la demanda, pero estas baterías están diseñadas para un tiempo determinado de uso. Dependiendo del tipo de batería y de factores como los ciclos de carga/descarga, efecto auto-descarga o efecto memoria se establece el periodo útil de estas¹. Una vez finalizada su vida útil, estos dispositivos son desechados creando la necesidad de implementar una gestión adecuada para su disposición final y ligado a esto la explotación de los recursos necesarios para su producción, por lo cual se ha propuesto que desde el diseño mismo se genere una flexibilidad en el control de baterías en la etapa final de vida útil. Actualmente en países europeos y en algunas zonas de Estados Unidos se obliga a las empresas a realizar la recolección y reciclaje de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE)², dentro de los cuales se incluyen las baterías, y en donde se han diseñado plantas de tratamiento para el aprovechamiento de los metales que hacen parte de la batería³.

En Colombia varios de los componentes de las baterías se consideran como residuos peligrosos y se tiene una cifra aproximada de 11000 toneladas de residuos de pilas generadas anualmente⁴ donde la mayoría de estos fueron parte de un plan de postconsumo para su correcta disposición final. No obstante, el reciclaje y reutilización de baterías en Colombia es muy bajo, por lo que surge la necesidad de implementar tecnologías que involucren el aprovechamiento del valor que tienen estos residuos para incluirlos en nuevos procesos industriales.

Existen diversas alternativas para la disposición final de las baterías, dentro de las cuales se encuentran:

- Disposición y almacenamiento en vertederos.
- Estabilización, el cual es un proceso de tratamiento previo para evitar el contacto de los metales con el medio ambiente en un vertedero.
- Incineración, donde se someten a combustión los residuos de baterías.
- Procesos de reciclaje a través de hidrometalurgia y pirometalurgia, donde los más empleados son lixiviación ácida o una combinación entre hidrógeno y

¹ HERNÁNDEZ, Antonio. Análisis económico de un sistema de almacenamiento para la disminución de desvíos de producción en un parque eólico. 2016. p. 45-59

² De los que se incluye todo tipo de electrodomésticos, equipos de informática y telecomunicaciones, aparatos eléctricos de consumo, entre otros.

³ Clarín. Qué hacer con las pilas y baterías en desuso. 2011.

⁴ Ministerio de Ambiente vivienda, y desarrollo territorial. Decreto número 4741 de 2005. p. 1-27

pirometalurgia, con el fin de reciclar los metales valiosos presentes en el ánodo, cátodo o en el electrolito⁵.

De acuerdo con las tendencias mundiales, las baterías de ion-litio son las que lideran en el uso a futuro principalmente en el sector de vehículos eléctricos⁶, así como en industrias del sector tecnológico (celulares, computadores portátiles, cámaras de video, etc.) gracias a sus propiedades que incluyen una alta densidad energética, una vida útil prolongada y bajo efecto de memoria, por lo tanto, dado el promedio de vida útil de estos dispositivos de 1 a 3 años, la cantidad de residuos generados ha crecido enormemente⁷. El contenido metálico que poseen estas baterías (litio, cobalto, manganeso y níquel), causan un impacto negativo sobre el medio ambiente cuando son dejadas en vertederos, no obstante, estos metales tienen un valor comercial favorable, en especial el litio y el cobalto, es por esto que el presente trabajo se centrará en plantear un proceso de reciclaje a escala laboratorio en donde se genere la recuperación de litio y cobalto presentes en este tipo de baterías como una alternativa que permita subsanar esta problemática. Las baterías estudiadas son las desechadas ya sea por uso indebido o por el cumplimiento de su ciclo de vida y provenientes de vehículos eléctricos.

El propósito de esta tesis fue evaluar el potencial de reciclaje de litio y cobalto a partir de baterías de ion-litio gastadas, con el objetivo de poder reutilizar estos metales y de esta manera, cerrar el ciclo productivo. Para ello, la investigación a escala laboratorio llevada a cabo en el marco de esta tesis tiene como objetivo analizar:

- Los procesos de pretratamiento y acondicionamiento de las baterías gastadas de ion-litio.
- Los distintos métodos de reciclaje de baterías de ion-litio mediante lixiviación ácida.
- El efecto que tiene el uso de un proceso de lixiviación ácida bajo distintas condiciones de operación, sobre la recuperación de litio y cobalto.

⁵ BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R. y TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. En: Journal of Power Sources. vol. 130, no. 1, 2004. p. 291-298

⁶ BERCKMANS, Gert, et al. Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. En: Energies. Sep 1, vol. 10, no. 9, 2017. p. 1314

⁷ HE, Li-Po, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 cathode of lithium-ion batteries. En: Waste Management. Jun. vol. 64, 2017. p. 171-181

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la recuperación de Litio y Cobalto presentes en baterías gastadas de ion-Li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar el método de recuperación de litio y cobalto adecuado para las baterías de ion-Li recolectadas.
- Determinar el porcentaje de extracción de litio y cobalto del cátodo de las baterías de ion-Li mediante un desarrollo experimental.
- Establecer las especificaciones técnicas del proceso de recuperación profunda de litio y cobalto provenientes de la lixiviación ácida.
- Estimar los costos del proceso de recuperación profunda partiendo de las especificaciones técnicas.

1. MARCO TEÓRICO

Establecer el correcto funcionamiento del proceso de recuperación de litio y cobalto a partir de baterías de ion-litio provenientes de vehículos eléctricos requiere inicialmente conocer con antelación los conceptos generales relacionados con las baterías y su clasificación, así como aspectos generales fundamentales asociados a los metales de interés a recuperar, y de igual manera, los procesos asociados a la recuperación utilizados comúnmente.

1.1 BATERÍAS

Debido a que la energía eléctrica no puede ser almacenada directamente, es necesario emplear un sistema de almacenamiento indirecto. Las opciones incluyen la conversión de la energía eléctrica a energía potencial (bombeo hidráulico), energía cinética (volantes de inercia), energía térmica, o energía química. La transformación de la energía eléctrica a energía química se da principalmente a través del dispositivo conocido como batería, la cual es un artefacto que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación-reducción (redox). Este tipo de reacciones involucra la transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito eléctrico, generando iones eléctricamente cargados durante el periodo de carga, y ocasionando un flujo de estos durante el periodo de descarga⁸.

Para entender el funcionamiento de una batería, es necesario conocer que es una celda electrolítica. Una celda electrolítica o una celda electroquímica es un dispositivo químico que genera electricidad. Una batería consta de una o más celdas conectadas en serie o en paralelo, o ambas. Las celdas electrolíticas constan de tres componentes fundamentales⁹ :

- El ánodo o el electrodo negativo: cede electrones al circuito externo y es oxidado durante la reacción electroquímica, generalmente está conformado por un metal base.
- El cátodo o el electrodo positivo: acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica. En la mayoría de los casos se compone por un óxido metálico.
- El electrolito: proporciona el medio para la transferencia de cargas, en forma de iones, dentro de la celda entre el cátodo y el ánodo. Comúnmente es un líquido, como solventes o agua, el cual posee sales, ácidos o componentes alcalinos disueltos, esto con el fin de impartir una conductividad eléctrica. Existen

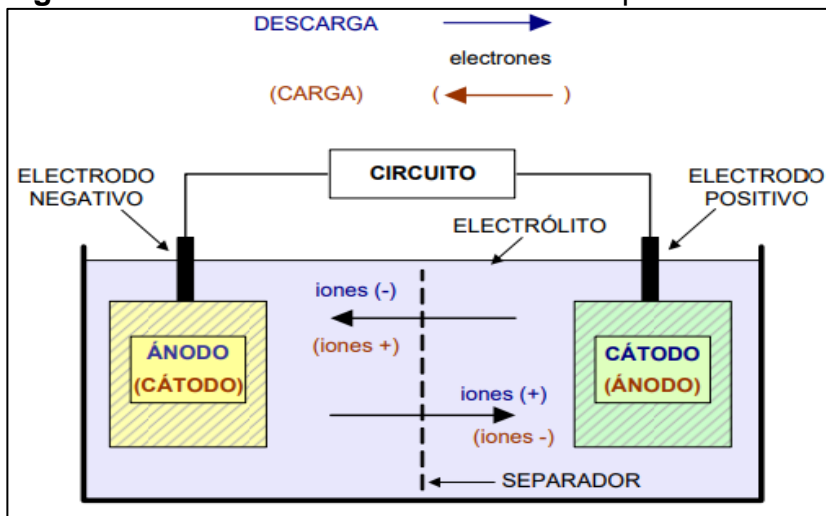
⁸ REDDY, T. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. p.1 9780071624190

⁹ ibid., p. 26

electrolitos solidos o polímeros en forma de gel, los cuales a la temperatura de operación de la batería son conductores iónicos.

Adicionalmente una batería posee un separador, encargado de suministrar un aislamiento entre el ánodo y el cátodo, con el fin de evitar la generación de cortos circuitos entre electrodos con distintas polaridades, además de facilitar el transporte de iones en la batería. Del mismo modo posee un contenedor, el cual es un recipiente en donde se encuentran todos los componentes de una celda. Debe proporcionar rigidez y soporte y de esta manera garantizar el buen funcionamiento de la batería. El material se escoge de acuerdo con las características de los componentes de la batería, buscando que sea capaz de resistir el proceso de carga y descarga¹⁰.

Figura 1. Distribución de una celda electroquímica



Fuente: VIERA, Juan Carlos. Carga rápida de baterías de Ni-Cd y Ni-Mh de media y gran capacidad, análisis, síntesis y comparación de nuevos métodos, 2003.

En la Figura 1 se presenta un esquema general de la distribución de una celda con los componentes previamente mencionados. El ánodo y el cátodo están sumergidos en el electrolito y separados por una membrana que permite el paso de los iones. Las celdas suelen ser construidas en diversas formas y configuraciones; cilíndricas, de botón, planas, y prismáticas, donde los componentes son seleccionados de acuerdo con la forma de la celda. Las celdas requieren ser selladas para evitar filtraciones y secado del electrolito. Adicionalmente, en algunos casos, se ponen válvulas de seguridad para permitir la salida de los gases que se puedan generar al interior de la celda¹¹.

¹⁰ VIERA, Juan. CARGA RÁPIDA DE BATERÍAS DE Ni-Cd Y Ni-MH DE MEDIA Y GRAN CAPACIDAD. ANÁLISIS, SÍNTESIS Y COMPARACIÓN DE NUEVOS MÉTODOS. 2003. 9788469167038

¹¹ REDDY, Thomas. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. p.120 9780071624190

Las baterías se suelen clasificar de acuerdo con su operación, según de qué manera se da la reacción electroquímica, clasificándola en dos grupos: baterías primarias y baterías secundarias.

1.1.1 Baterías primarias. Estas baterías no pueden ser recargadas, una vez descargadas son descartadas. Las reacciones de los electrodos no son reversibles, es decir, el aplicar una fuente de energía externa a la batería no reconstruirá los electrodos, por lo tanto, las celdas no son recargables. Las baterías primarias suelen ser una fuente de almacenamiento conveniente, de bajo costo y livianas, haciéndolas acorde para aplicaciones que involucren dispositivos electrónicos, iluminación, cámaras eléctricas, juguetes entre otras numerosas aplicaciones. Las principales ventajas de este tipo de baterías recaen en su prolongada vida útil, alta densidad energética a tasas de descarga bajas a moderadas, poco o ningún mantenimiento y facilidad de uso. Sin embargo, presenta limitaciones cuando se emplean en aplicaciones que requieren un alto consumo energético, debido al alto costo involucrado en el reemplazo de las baterías, además de la gran cantidad de residuos sólidos que genera.

En las celdas primarias, el electrodo negativo (ánodo), se agota completamente dado el proceso de oxidación, disolviéndose en el electrolito. En el caso del cátodo, este sufre una deposición de componentes metálicos provenientes del electrolito¹². Los metales que componen al cátodo y el ánodo son seleccionados de acuerdo con las características de desempeño y voltaje que se requieran. Los materiales más empleados son:

Tabla 1. Electrodo más utilizados en baterías primarias

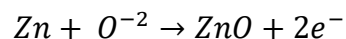
Ánodo	Cátodo	Electrolito	Voltaje Nominal (V)	Energía Especifica Teórica (Wh/kg)
Zn	MnO ₂	Acido	1.5	22
Zn	MnO ₂	Alcalino (KOH)	1.5	272
Zn	Ag ₂ O	Alcalino (KOH)	1.6	350
Zn	Aire (O ₂)	Alcalino (KOH)	1.45	1086
Li	MnO ₂	Orgánico	3.5	1005
Li	SOCl ₂	SOCl ₂	3.9	1470
Li	SO ₂	Orgánico	3.1	1175
Li	FeS ₂	Orgánico	1.8	1307
Li	CFx	Orgánico	3.1	2189
Li	I ₂ (P ₂ VP)	Orgánico	2.8	560

¹² BETANCUR, Juan. Recuperación De Cobalto Y Litio De Baterías Ion - Litio Por Métodos no Convencionales. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 21

Fuente: BETANCUR, Juan. Recuperación De Cobalto Y Litio De Baterías Ion – Litio Por Métodos no Convencionales. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 21

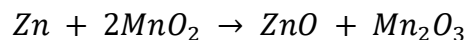
Al observar la Tabla 1 se puede establecer una clasificación general de las baterías primarias, ubicándolas en las siguientes categorías: zinc-carbono/alcalinas, baterías de manganeso y baterías de litio primario.

1.1.1.1 Baterías de zinc-carbono. Las baterías de zinc-carbono usan un ánodo de zinc, un cátodo de dióxido de manganeso y un electrolito acuoso de cloruro de amonio o alcalino. Con el fin de mejorar la conductividad de la celda se emplea carbono en polvo como material adicional en el cátodo. La reacción encargada de aportar energía química a esta batería es la de la oxidación del zinc¹³:



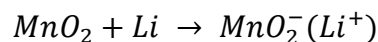
El bajo costo de estas baterías les da una ventaja significativa, sin embargo, ha perdido la mayor parte del mercado, debido a las nuevas tecnologías de baterías primarias con mejores rendimientos.

1.1.1.2 Batería de manganeso alcalina. Son baterías de alto desempeño, teniendo un mejor rendimiento que las baterías de zinc-carbono. La principal diferencia respecto a las de zinc-carbono recae en el electrolito, el cual es hidróxido de potasio. El ánodo está compuesto zinc en polvo en alta pureza, mientras que el cátodo se compone por dióxido de manganeso. La reacción electroquímica de la celda es¹⁴ :



Su buen rendimiento le da hasta diez veces la vida útil que una batería de zinc-carbono, además de una amplia temperatura de funcionamiento las hace acorde para aplicaciones que requieran portabilidad. Los usos más comunes están en el mercado de consumo masivo como el equipamiento fotográfico, controles, linternas, juguetes entre otros.

1.1.1.3 Batería de litio primario. Las baterías de litio cuentan con una alta densidad energética y una larga vida útil. Utiliza una hoja de litio como ánodo. Para el cátodo se suelen emplear distintos materiales como CuO, CuS, MnO₂ entre otros, donde la opción más común emplea dióxido de manganeso. La reacción electroquímica para este tipo de baterías es¹⁵ :



¹³ BETANCUR, Juan. Recuperación De Cobalto Y Litio De Baterías Ion - Litio Por Métodos no Convencionales. Universidad Nacional de Colombia, 2016.

¹⁴ Duracell. Alkaline-Manganese Dioxide. 2005. p.13.

¹⁵ BLOMGREN, G. E. Power Sources. vol. 8, no. 1, p. 112-118

Pese a sus buenas características, se limita únicamente a aplicaciones de cámaras, medicina, vigilancia y militares, sin lograr un mercado general más amplio debido a su mayor costo de producción¹⁶.

1.1.2 Baterías secundarias. Las celdas o baterías secundarias tienen la característica de que las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo son reversibles, dándole la propiedad a la batería de ser recargable. Requieren de una fuente de carga para restaurar los reactivos de los electrodos a su estado de carga completa. Por lo cual, las baterías recargables tienen la capacidad de actuar como una fuente de energía y de igual manera como un sistema de almacenamiento. Dentro de las baterías secundarias se encuentran aquellas de plomo-acido, níquel-cadmio, níquel-hierro, níquel-metal hidruro y ion litio, cuyas aplicaciones abarcan dos categorías principalmente¹⁷:

- Aplicaciones de uso común, en donde la batería es descargada y recargada frecuentemente. Su uso se da con el objetivo de generar un ahorro en costos o cuando se requiere un alto consumo de energía de manera continua, donde las baterías primarias no pueden ser aplicadas. En esta categoría se incluyen a los dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos, y de almacenamiento de energía.
- La segunda categoría abarca el uso de las baterías secundarias como un sistema de almacenamiento por un tiempo prolongado, siendo cargadas por una fuente de energía primaria y utilizando la energía almacenada bajo demanda, principalmente cuando la fuente de energía primaria no satisface las necesidades energéticas. Ejemplos en esta categoría son sistemas automotores y de aviación, fuentes de energía eléctrica que no pueden ser interrumpidas y aplicaciones de reserva energética.

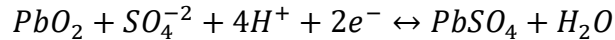
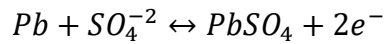
1.1.2.1 Baterías de plomo ácido. Entran como una de las baterías de más amplio consumo a nivel mundial, abarcando un 33% del total de contribuciones de ingresos para diferentes baterías. Debido a su antigüedad, presentan un largo recorrido y son una de las baterías más desarrolladas en la industria¹⁸. Están construidas con un ánodo fabricado de una aleación de antimonio con óxido de plomo (IV), aunque las baterías diseñadas para una mayor vida útil emplean una aleación de plomo-calcio. Por otra parte, el cátodo está hecho de plomo puro. Ambos electrolitos se encuentran sumergidos en una solución de ácido sulfúrico que actúa como electrolito. Para el caso de las baterías de plomo ácido las reacciones anódica y catódica que ocurren hacen que otros elementos químicos

¹⁶ DORMER, Myk. Power for your module: Primary cells. En: Electronics World magazine, 2008; p. 2

¹⁷ REDDY, Thomas. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. p.1 9780071624190

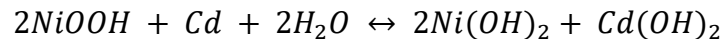
¹⁸ ZABALETA, Javier; SAN MARTÍN, Idoia y PASCUAL, Julio. Cálculo Del Estado De Carga En Baterías De Plomo-Ácido: Diseño Y Validación Experimental. Universidad Pública de Navarra, 2016.

presentes en el cátodo y en ánodo se disuelvan durante el proceso de descarga y precipiten en el proceso de recarga¹⁹.



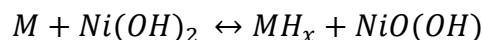
Actualmente la industria tiene una amplia experiencia con este tipo de tecnología, logrando diversas aplicaciones industriales en las que se incluyen los sistemas de almacenamiento de energía pequeños, medianos y grandes. Pese a su amplio uso, las baterías de plomo ácido aún tienen potencial de desarrollo, donde se busca mejorar la potencia de la batería mediante el uso de aditivos avanzados para los materiales activos. Adicionalmente, se están logrando reducciones en costos mediante la automatización y la mejora dentro del proceso de producción, así como se está buscando la integración en sistemas híbridos en combinación con otras tecnologías de almacenamiento para maximizar los beneficios y minimizar los costos.

1.1.2.2 Baterías de níquel-cadmio. Este tipo de baterías es de uso industrial y doméstico. Las baterías de níquel cadmio son las primeras baterías recargables de tamaño pequeño. Los materiales activos de este tipo de baterías son hidrato de níquel en el electrodo positivo y cadmio en el electrodo negativo. El electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH). La reacción electroquímica en la celda es la siguiente²⁰:



Estas baterías se encuentran principalmente en equipamiento eléctrico y electrónico de bajo consumo como teléfonos, celulares y computadores portátiles²¹. De igual manera, pueden presentar aplicaciones en el sector de transporte como en aeronaves, arranque de motores diésel y ferrocarriles, además, recientemente este tipo de baterías han sido empleadas en el almacenamiento de energía solar dada su capacidad de soportar temperaturas elevadas.

1.1.2.3 Baterías de níquel-metal hidruro. Las baterías de Ni-MH son una mejora a las de níquel-cadmio, poseen un cátodo que contiene hidróxido de níquel como el principal material activo, en el caso del ánodo, este está fabricado mayoritariamente por aleaciones absorbentes de hidrogeno, es decir, inserta hidrogeno electroquímicamente y de manera reversible. Cuenta con un electrolito alcalino al igual que las baterías de níquel-cadmio. La reacción global que lleva a cabo es la siguiente:



¹⁹ WACHTLER, Mario y JÖRISSEN, Ludwing. Lead Acid Batteries (LAB). Ulm University, 2018; p. 10

²⁰ BAAY, David. Nickel-cadmium batteries. En: Electronic Products (Garden City, New York). vol. 31, no. 11, 2001. p. 1-15

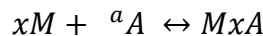
²¹ INTI. Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina. 2016. p. 10-11

Donde M hace alusión a la aleación metálica.

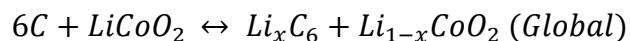
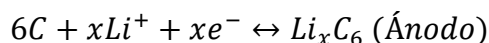
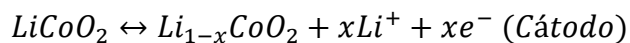
Las baterías de Ni-MH empleadas en aplicaciones electrónicas reemplazaron a las de Ni-Cd debido a su capacidad de almacenamiento de energía significativamente mayor. Una amplia investigación se está llevando a cabo con el objetivo de desarrollar aleaciones que tengan una alta capacidad de almacenamiento de hidrogeno, resistencia a la corrosión y menor costo.

1.1.2.4 Baterías de Ion-litio. Las baterías de ion-litio son una familia de baterías recargables las cuales poseen una alta densidad energética, buen desempeño y no poseen efectos de memoria (fenómeno que reduce la capacidad de las baterías con cargas incompletas). Inicialmente, las baterías de ion litio fueron desarrolladas en Japón or Asahi Kasei Co. y comercializadas por Sony en 1991. Gracias a sus propiedades, han reemplazado a las baterías de Ni-MH y Ni-Cd en aplicaciones como los dispositivos electrónicos portables, y se ha extendido hacia su uso en vehículos eléctricos e híbridos, así como herramientas eléctricas entre otras²².

El principio de funcionamiento de este tipo de baterías se basa fundamentalmente en el proceso denominado inserción-deserción de iones de litio (Li^+), en donde una reacción electroquímica ocurre de la siguiente manera:



Donde M y A hacen referencia a dos compuestos de inserción (electrodos) y a hace referencia a lugares vacantes en el electrodo A . El compuesto M denominado huésped, el cual debe tener una naturaleza iónica, reacciona ocupando los lugares vacantes en la estructura del otro electrodo A denominado anfitrión, ocurriendo una reacción reversible²³. Para describir más detalladamente el mecanismo de la reacción, se toman como electrodos LiCoO_2 (cátodo) y grafito (ánodo), utilizados ampliamente, logrando las siguientes reacciones:



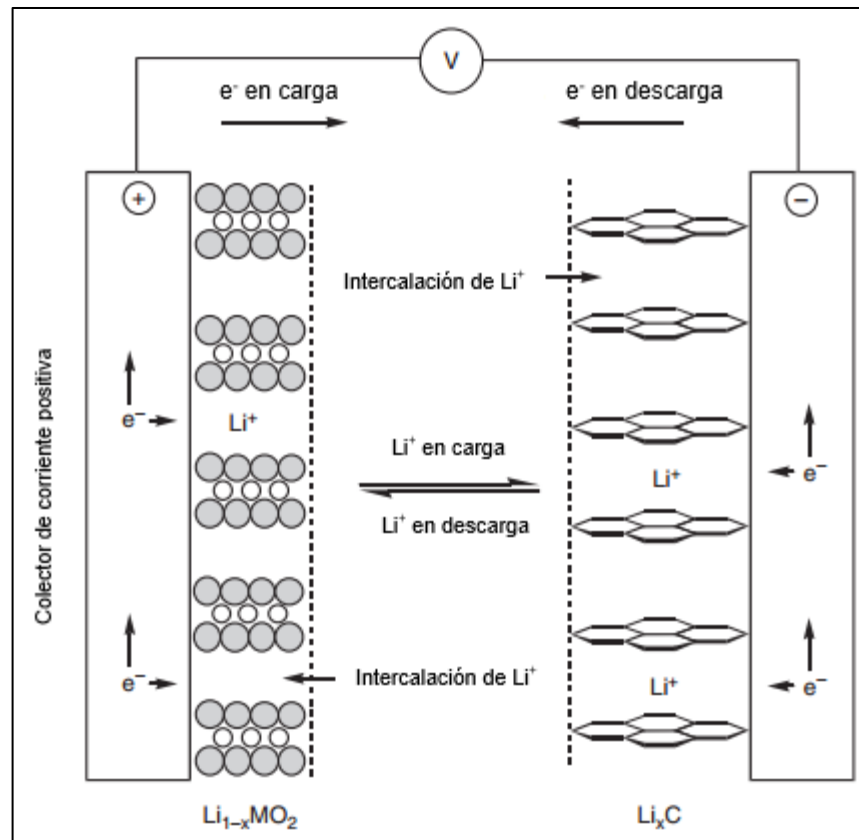
Durante el proceso de carga, los iones de litio sufren una desintercalación de la estructura laminada del LiCoO_2 , ocasionando que se libere un electrón y a su vez que el cobalto presente en forma de Co^{3+} se oxide a Co^{4+} ; para el caso del grafito, el ion de litio se intercala en la estructura laminar del grafito, esto ocasiona que se obtenga un electrón, pasando de Li^+ a litio en estado atómico. Cuando ocurre el proceso inverso, es decir, la descarga de la batería, el litio en estado atómico pierde

²² YOSHIO, Masaki; BRODD, Ralph y KOZAWA, Akiya. Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies. Springer New York, 2010. 9780387344454

²³ FONSECA, Jaime. CELDAS, PILAS Y BATERÍAS DE ION-LITIO UNA ALTERNATIVA PARA....??? En: Journal Boliviano De Ciencias. vol. 8, no. 22, 2011. p. 41-48

un electrón y se desintercala de la estructura del grafito, moviéndose nuevamente al cátodo, reduciendo al Co^{4+} a Co^{3+} ²⁴. La Figura 2 expone gráficamente el proceso descrito previamente.

Figura 2. Esquema del proceso electroquímico en una celda de ion-litio



Fuente: REDDY, T. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. p.820

Los materiales activos presentes en una batería de ion litio son óxidos metálicos de litio, cobalto, manganeso o fosfatos metálicos de litio para el electrodo positivo (cátodo) y grafito litiado para el electrodo negativo (ánodo). Estos metales se adhieren a una lámina metálica, que actúa como un colector de energía, mediante la adición de un ligante comúnmente fluoruro de polivinilideno (PVDF), carboximetilcelulosa y un diluyente conductivo (generalmente grafito). Los electrodos tienen que estar aislados con el objetivo de evitar un corto circuito, para ello se emplea una lámina de polietileno o polipropileno microporosa que actúa

²⁴ YUPING, Wu. Lithium-Ion Batteries Fundamentals and Applications. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p.1 9781466557345

como separador²⁵. Para el electrolito se suele usar líquidos orgánicos no acuosos con sales disueltas de litio. Debido a la variedad de configuraciones de materiales activos que puede tener una batería de ion-litio, a continuación, se describirán los más usados en los electrodos y en el electrolito.

Cátodo

El cátodo de una batería de ion-litio comúnmente tiene una estructura laminada de óxidos metálicos liteados o fosfatos metálicos liteados. Inicialmente se empleó LiCoO_2 como material activo del cátodo, sin embargo, actualmente se han buscado materiales que sean menos costosos como el LiMn_2O_4 (spinel), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), LiFePO_4 (Litio-ferrofosfato) o que tengan mejores propiedades como el $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, y $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$. Estos materiales deben cumplir una serie de condiciones que hagan que el electrodo sea adecuado para su uso. Dentro de estas condiciones las más importantes son²⁶:

- Capacidad de incorporar grandes cantidades de litio
- Poder recuperar litio sin sufrir cambios estructurales
- Alta difusividad de iones de litio
- Buena conductividad electrónica
- Insolubilidad con el electrolito

Ánodo

Actualmente, los dos materiales más ampliamente usados como material activo en el ánodo de una batería de ion-litio son el grafito y aleaciones metálicas con litio. En el caso del grafito, existen diversas configuraciones estructurales que influyen sus propiedades electroquímicas, comúnmente se emplean láminas en disposiciones hexagonales o romboédricas. Entre los ánodos que emplean aleaciones con litio, la aleación litio-aluminio es la más investigada al ser la primera en ser desarrollada, no obstante, se han encontrado mejoras a estas al añadir sustancias como la ftalocianina de Litio, que altera la superficie del ánodo y mejora sus propiedades²⁷. Generalmente el ánodo de una batería de ion-litio debe tener los siguientes requerimientos:

- Excelente porosidad y conductividad
- Buena durabilidad y bajo peso

Electrolito

²⁵ REDDY, T. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. p.1 9780071624190

²⁶ *ibid.*, p. 816

²⁷ MEKONNEN, Yemeserach; SUNDARARAJAN, Aditya y SARWAT, Arif. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. En: SoutheastCon 2016. p. 1-6

Para las baterías secundarias de ion-litio, existen dos tipos de electrolitos: electrolitos líquidos y electrolitos en gel. Los electrolitos líquidos suelen ser una solución de una sal de litio en uno o más solventes orgánicos (comúnmente carbonatos), donde el correcto funcionamiento depende considerablemente de la combinación entre la sal y el solvente. Por otra parte, los electrolitos en gel son fabricados a partir de un material iónicamente conductor en el que una sal y un disolvente se disuelven o se mezclan con un polímero de alto peso molecular²⁸. Se suelen emplear comercialmente películas de PVDF-HFP (fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) y LiPF_6 , siendo este último el más usado dadas su alta conductividad iónica y aspectos favorables de seguridad²⁹.

Además de las características que se requieren en los electrodos y el electrolito para asegurar un buen funcionamiento, se busca que los materiales para su fabricación sean de fácil acceso y bajo costo.

Dentro de las aplicaciones más importantes de las baterías de ion-litio están aquellas orientadas a máquinas o dispositivos de mayor tamaño como vehículos eléctricos (VE), aeroespaciales y nivelación de carga. Las baterías de uso general se utilizan para aparatos electrónicos comunes como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, vídeos y cámaras digitales, adicionalmente, las baterías de menor tamaño se utilizan en sistemas como drones, o micromotores³⁰. Al observar los materiales más comúnmente usados en la fabricación de baterías de ion litio se destaca la presencia de litio y cobalto como materiales de amplio uso, al igual que manganeso, hierro y níquel, por lo que surge la necesidad de revisar las características fundamentales de estos dos elementos.

1.2 LITIO

El litio es uno de los elementos minerales que presentan mayor interés industrial en la actualidad. Es un metal alcalino que se halla mayoritariamente en forma de fosfatos y silicatos, comúnmente se encuentra en minerales como la lepidolita, espodumena y petalita³¹. Es el metal más ligero y el elemento sólido menos denso y, en la última mitad del siglo XX, adquirió relevancia como el material activo del ánodo en las baterías de litio. Su alto potencial electroquímico lo convierte en un componente valioso de las baterías recargables de iones de litio de alta densidad de energía.

1.2.1 Propiedades físicas y químicas. El litio presenta un punto de fusión que varía entre 179 °C a 186 °C, esta temperatura es considerablemente menor que la

²⁸ MEKONNEN, Yemeserach; SUNDARARAJAN, Aditya y SARWAT, Arif. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. En: SoutheastCon 2016. p. 1-6

²⁹ REDDY, Thomas. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. p.1 9780071624190

³⁰ YUPING, Wu. Lithium-Ion Batteries Fundamentals and Applications. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p.1 9781466557345

³¹ MANRIQUE, Alejandro. Explotación Del Litio , Producción Y Comercialización De Baterías De Litio En Argentina. 2014. p. 1-111

de los metales más comunes, dándole usos como medio de transferencia de calor. Como se mencionó previamente es el metal más ligero con una densidad de 0,534 g/cm³. Adicionalmente, su baja resistividad eléctrica (8,55 μΩcm) le da una excelente conductividad eléctrica³².

En cuanto a sus propiedades químicas, el litio, al hacer parte de los metales alcalinos del grupo 1, es altamente reactivo, reaccionando violentamente con el agua, además de ser fácilmente oxidable, por lo que nunca se encuentra en su forma pura en la naturaleza. Esto se debe a su configuración electrónica, dado que tiene un solo electrón de valencia, que abandona muy fácilmente para crear enlaces y formar compuestos.

1.2.2 Fuentes de litio. Se conocen aproximadamente 150 minerales de litio, ubicándolo como el elemento número 27 más abundante en la tierra. Las fuentes mayoritarias de litio están contenidas en depósitos de lagos de salmuera, donde la mayor cantidad de litio se encuentra en salmueras ubicadas en Chile, Bolivia y Argentina y en menor concentración en Estados Unidos y la meseta tibetana (figura 3). Adicionalmente el litio puede ser obtenido a partir de arcillas, rocas ígneas de grano grueso (pegmatitas) y agua de mar. Las reservas de litio se estiman entre 4 a 30 millones de toneladas, donde para el 2011 se obtuvo una cifra de 39 millones de toneladas. Las variaciones y poca exactitud de la cifra exacta concerniente a las reservas de litio se deben principalmente a la disponibilidad de información y las suposiciones a la hora de cuantificar la factibilidad de la recuperación de litio.³³

Figura 3. Fuentes de obtención de litio en el mundo



Fuente: DEUTSCHE BANK, USGS, BLOOMBERG NEW ENERGY FINANCE tomado de <https://www.bloomberg.com/graphics/2017-lithium-battery-future/>

³² HABASHI, Fathi. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, 1997. 9783527287925

³³ TALENS, Laura; VILLALBA, Gara y AYRES, Robert. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. En: Jom. vol. 65, no. 8, 2013. p. 986-996

1.2.3 Aplicaciones. Dentro de las múltiples aplicaciones que posee el litio, gracias a sus propiedades físicas y químicas se han encontrado actualmente usos en³⁴:

- La fabricación de vidrios cerámicos, con el fin de mejorar su resistencia a cambios extremos de temperatura.
- Uso como catalizador en la producción de caucho sintético, plásticos y productos farmacéuticos.
- En la producción de aluminio, actúa como un agente encargado de disminuir el punto de fusión del baño de creolita.
- Aplicación como agente reductor en la síntesis de diversos compuestos orgánicos
- En la fabricación de lubricantes y grasas, permite trabajar en condiciones extremas de temperatura.
- En la producción de baterías primarias y secundarias, como material activo en el cátodo o ánodo.

Dado el apogeo en el consumo de dispositivos electrónicos como equipos portátiles, reproductores de música, celulares, entre otros, ha llevado a que esta aplicación abarque el 27% del mercado del litio para el 2009, generando un aumento en la demanda de 100 toneladas/año de carbonato de litio para el año 1900 hasta 90,000 toneladas/año a finales del 2008 ³⁵. Para el 2016 el litio alcanza una demanda de 201,000 toneladas/año a nivel mundial, y se estima que para el 2021 se tenga una demanda 372,288 toneladas/año, según las proyecciones realizadas por Cochilco ³⁶.

Tabla 2. Demanda mundial de litio entre 2011 y 2016

Año	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Demanda total (ton/año)	132,000	147,000	160,000	162,000	177,000	201,000

Fuente: DONOSO, Francisco; GARAY, Victor y CANTALLOPTS, Jorge. Mercado internacional del litio y su potencial en Chile, 2017. p. 16

1.3 COBALTO

El cobalto es un metal de transición, de color blanco azulado con características similares a aquellas del hierro y níquel. Suele encontrarse en minerales asociados al cobre y níquel. Su producción ha aumentado considerablemente en la última

³⁴ EBENSPERGER, Arlene; MAXWELL, Philip y MOSCOSO, Christian. The lithium industry : Its recent evolution and future prospects. vol. 30, 2005. p. 218-231

³⁵ BETANCUR, Juan. Recuperación De Cobalto Y Litio De Baterías Ion - Litio Por Métodos no Convencionales. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 21

³⁶ DONOSO ,Francisco; GARAY, Victor y CANTALLOPTS, Jorge. MERCADO INTERNACIONAL DEL LITIO Y SU POTENCIAL EN CHILE. 2017. p. 7

década dada la creciente demanda como componente esencial de los materiales utilizados en industrias de alta tecnología como aquellas relacionadas en la fabricación de baterías recargables, superaleaciones y catalizadores.

1.3.1 Propiedades físicas y químicas. Las propiedades físicas del cobalto suelen diferir dadas las variaciones en la estructura del metal, donde existen dos formas alotrópicas, cúbicas y hexagonales. A temperatura ambiente es común encontrar la forma cúbica, con una densidad de 8.80 g/cm^3 y en forma hexagonal de 8.83 g/cm^3 . Adicionalmente posee una temperatura de fusión de $1,495 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de ebullición de $2,800 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas y otras propiedades se ven afectadas por la temperatura, pureza y tamaño de grano que tenga el elemento³⁷.

El cobalto es un metal débilmente reductor que está protegido de la oxidación por una película de óxido pasivante. Es atacado por halógenos y azufre. El calentamiento en oxígeno produce Co_3O_4 que pierde oxígeno a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para dar origen al monóxido de cobalto, CoO . Es un elemento el cual es resistente a sustancias corrosivas como el ácido nítrico, fosfórico y sulfúrico. Cuando se encuentra en solución se suele encontrar en forma de ion Co^{2+} , el cual es altamente soluble³⁸.

1.3.2 Fuentes de cobalto. El cobalto constituye aproximadamente el 0.001% de la corteza terrestre. Está ampliamente distribuido, pero los principales minerales explotados de manera comercial son los arseniuros, los sulfuros y los óxidos. Estos suelen estar asociados con minerales de otros metales, especialmente con los del níquel, plomo, plata, cobre y hierro. Suele encontrarse en forma de cobaltita, esmaltita y eritrita. Debido a su rareza, comúnmente se obtiene como coproducto en la minería de metales más abundantes, conteniendo solo 0.1% de cobalto y que tras un proceso de extracción se obtiene cobalto al 99.9%, el cual puede ser convertido a carbonatos, sulfatos y otros derivados según la aplicación que se requiera. Los principales países en donde se puede obtener cobalto son la República democrática del Congo, Marruecos y Canadá³⁹.

1.3.3 Aplicaciones. El cobalto es un metal el cual es ampliamente utilizado en diversas aplicaciones que van desde el sector comercial, industrial hasta el militar. Las mayores aplicaciones son en la fabricación de superaleaciones empleadas en las turbinas de gas de motores de aeronaves, elaboración de imanes, aleaciones resistentes a la corrosión, galvanoplastia, electrodos de baterías, fabricación de catalizadores, pigmentos, entre otros⁴⁰.

³⁷ BETANCUR, Juan. Recuperación De Cobalto Y Litio De Baterías Ion - Litio Por Métodos no Convencionales. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 21

³⁸ NICHOLLS, D. The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel. Pergamon Press, 1975. 9780080188744

³⁹ NICHOLLS, Op. cit. p 375

⁴⁰ HABASHI, Fathi. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, 1997. 9783527287925

1.4 RECICLAJE Y RECUPERACIÓN DE BATERÍAS DE ION-LITIO

Debido a las legislaciones medioambientales⁴¹ que regulan la eliminación y disposición final de pilas y baterías en varios países incluido Colombia y a la creciente necesidad de hacer un correcto uso de los recursos naturales, se han desarrollado diversos procesos para el reciclaje de estos productos, llevando a cabo investigaciones para desarrollar nuevos procesos de reciclaje o, en algunos casos, nuevos tratamientos que permitan una eliminación segura de las mismas. Actualmente existen tres métodos para el reciclaje de baterías de ion-litio cuyo objetivo se centra en la recuperación de metales valiosos, y que permitan ser usados nuevamente en diversas aplicaciones. Las técnicas más utilizadas para dichos procesos son técnicas de procesamiento de minerales, tratamiento pirometalúrgico o hidrometalúrgico, donde los productos del proceso de reciclaje son aleaciones o compuestos metálicos o soluciones que contienen iones metálicos⁴².

Las baterías de ion-litio son recicladas con diversos objetivos que incluyen la disminución en la dependencia de procesos de minería, reducción del volumen de residuos generados y, como se mencionó anteriormente, la recuperación de metales valiosos como aluminio, cobalto, cobre, litio, níquel y manganeso. No obstante, los procesos de reciclaje asociados a las baterías se encuentran limitados por el precio de los metales recuperados y es aquí donde el reciclaje de baterías de ion-litio entra como una alternativa viable dado que el precio de los componentes de valor en estas baterías como el cobalto, el níquel y el cobre es alto en el mercado y por consiguiente estos metales hacen que el reciclaje de las baterías sea económico⁴³.

1.4.1 Técnicas de procesamiento de minerales. Estas técnicas abarcan fundamentalmente procesos que buscan separar materiales según sus propiedades como, densidad, conductividad, comportamiento magnético entre otras, así como procesos mecánicos como trituración y clasificación (tamizar, separar). Este tipo de tratamiento es empleado comúnmente en las primeras etapas del proceso de reciclaje, es decir, es usado como pretratamiento para concentrar las fracciones metálicas presentes en las baterías, que serán puestas posteriormente bajo un proceso hidrometalúrgico o pirometalúrgico⁴⁴. Estas operaciones unitarias solo emplean mecanismos físicos, por lo que resultan más económicos que cualquier

⁴¹ Por Ejemplo, la resolución número 1297 del 2010

⁴² BERNARDES, Andrea; ESPINOSA, D. C. R. y TENÓRIO, J., A.S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. En: Journal of Power Sources. vol. 130, no. 1-2, 2004. p. 291-298

⁴³ CHINYAMA, Gabriel. Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries. Luleå University of Technology, 2016. p. 1-119

⁴⁴ BERNARDES, Op. cit. p. 296

otra técnica de reciclaje y recuperación, y pese a que posee unas aplicaciones limitadas, puede disminuir el costo del proceso subsecuente⁴⁵.

Para las baterías de ion-litio, es necesario descargarlas inicialmente, esto debido a que, aunque estén en el final de su vida útil, todavía retienen una pequeña cantidad de energía, generando un riesgo de explosión además de prevenir cortocircuitos y autoencendido. Posterior a la descarga se llevan a un proceso de desmantelamiento mediante aplastamiento o trituración hasta lograr fracciones de tamaño pequeño. Posterior a la trituración, los materiales son clasificados y separados por sus propiedades físicas, empleando métodos de separación por diferencias de densidad, y por propiedades ferromagnéticas. Este proceso puede ser empleado en su totalidad para reciclar baterías de ion-litio, no obstante, se emplea para obtener las materias primas necesarias para efectuar otros procesos de procesamiento de minerales⁴⁶.

1.4.2 Tratamiento pirometalúrgico. Este proceso consiste esencialmente en recuperar materiales usando altas temperaturas. Como resultado del uso de la temperatura elevada, las baterías se funden, generando una fracción metálica, escoria y gases. Es un proceso fiable que permite la inclusión de diversos tipos de baterías. Actualmente existen dos opciones para los tratamientos pirometalúrgicos: procesos metalúrgicos secundarios, los cuales usan a las baterías como materia prima directamente para producir algún otro producto como acero en donde se busca recuperar metales presentes en la batería como hierro, cromo, níquel y manganeso, los cuales sirven como material de alimentación para ajustar la composición del acero. La segunda opción diseñada específicamente para el reciclaje de baterías incluye distintas técnicas pirometalúrgicas⁴⁷:

- Pirólisis: Se evapora, separa y condensa el agua y el mercurio presente en las baterías. Se busca destruir los compuestos orgánicos, los cuales son emitidos como gases.
- Reducción: La fracción metálica residual del proceso de pirolisis es tratada mediante un proceso de reducción a 1500 °C, usando como agente reductor el carbón que se origina en la pirolisis. Como resultado se obtienen aleaciones metálicas.

⁴⁵ ESPINOSA, Denise; BERNARDES, Andréa y TENÓRIO, Jorge. An overview on the current processes for the recycling of batteries. En: Journal of Power Sources. vol. 135, no. 1, 2004. p. 311-319

⁴⁶ CHINYAMA, Op. cit., p. 56

⁴⁷ BERNARDES, Andrea; ESPINOSA, D. C. R. y TENÓRIO, J., A.S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. En: Journal of Power Sources. vol. 130, no. 1-2, 2004. p. 291-298

- Incineración: Los gases provenientes de la pirólisis son incinerados a temperaturas que rondan los 1000 °C y posteriormente apagados para evitar la generación de dioxinas.

Los tratamientos pirometalúrgicos requieren de un alto requerimiento energético debido a las altas temperaturas que se emplean. Adicionalmente libera una gran cantidad de gases tóxicos (dióxido de carbono, dióxido de azufre y compuestos orgánicos volátiles) al ambiente, por lo que requiere un control riguroso de emisiones para evitar fugas al entorno. Sin embargo, su principal desventaja a la hora de ser aplicado en el reciclaje de baterías de ion litio es la imposibilidad de recuperar litio ya que se oxida durante el proceso y se incorpora en la escoria ⁴⁸.

1.4.3 Tratamientos hidrometalúrgicos. El proceso de hidrometalurgia consiste fundamentalmente de una lixiviación ácida o básica de los metales presentes en los materiales del cátodo o ánodo de las baterías, logrando una disolución de estos en la solución. Una vez se encuentran disueltos, los metales de interés pueden ser recuperados posteriormente mediante un proceso de precipitación, en el que se altera el pH de la solución, mediante electrólisis o usando agentes de reacción ⁴⁹. Usualmente es necesario llevar a cabo procesos de pretratamiento como trituración, esto con el fin de liberar más fácilmente los metales y materiales de interés. Este proceso se ha convertido en uno de los métodos más eficientes y mayormente usados a la hora de recuperar metales a partir de residuos de baterías ⁵⁰, en el caso de las baterías de ion-litio, según Chinyama, diversos estudios han demostrado que el emplear procesos hidrometalúrgicos en el reciclaje de este tipo de baterías es altamente viable, dado que posee una serie de ventajas en las que destacan: alta recuperación de metales con una elevada pureza, bajos requerimientos energéticos y muy pocas emisiones de gases, y a diferencia de los tratamientos pirometalúrgicos, es posible recuperar litio⁵¹. A pesar de estas ventajas, se producen efluentes líquidos durante el proceso por lo que se requiere un correcto manejo y disposición de estos.

1.4.3.1 Lixiviación. El primer paso en los tratamientos hidrometalúrgicos es la lixiviación, proceso en el cual se extrae un elemento soluble (comúnmente metálico) de un sólido (cátodo) empleando un solvente. Es usado para llevar a los metales a la solución, pero puede ser selectivo con ciertos elementos. El solvente más utilizado es el ácido sulfúrico debido a su disponibilidad, bajo costo y bajo

⁴⁸ CHINYAMA, Gabriel. Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries. Luleå University of Technology, 2016. p. 1-119.

⁴⁹ ESPINOSA, Denise; BERNARDES, Andréa y TENÓRIO, Jorge. An overview on the current processes for the recycling of batteries. En: Journal of Power Sources. vol. 135, no. 1, 2004. p. 311-319

⁵⁰ BERNARDES, Andréa.; ESPINOSA, Denise y TENÓRIO, Jorge. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. En: Journal of Power Sources. vol. 130, no. 1, 2004. p. 291-298

⁵¹ CHINYAMA, Op. cit. p. 68

impacto ambiental en comparación con otros ácidos que suelen ser utilizados como el nítrico y clorhídrico, sin embargo, el uso de estos ácidos genera la emisión de contaminantes secundarios y ocasiona un incremento en la complejidad de las subsecuentes fases de separación y purificación. Con el fin de solventar las desventajas generadas por el uso de ácidos inorgánicos, las investigaciones se han centrado en el uso de ácidos orgánicos como agente lixivante, dentro de los más investigados se encuentran el ácido cítrico, aspártico, málico, oxálico, ascórbico y la glicina⁵². La eficiencia de este proceso está ligada al solvente empleado, bien sea básico o ácido, así como a otros factores como lo son la temperatura, tiempo y la adición de agentes reductores en el caso de la lixiviación ácida que mejoran la solubilidad de ciertos iones metálicos.

1.4.3.2 Recuperación. El proceso posterior a la lixiviación es la recuperación de los metales valiosos que se encuentran en la solución, en este proceso se suelen emplear distintas técnicas, principalmente cuatro reportadas en literatura: extracción por solvente, precipitación selectiva, método electroquímico y resinas de intercambio iónico.

- *Extracción por solvente:* Este método abarca una extracción líquido-líquido, que consiste en poner en contacto el licor de lixiviado con un solvente, con el fin de generar la transferencia de los iones metálicos hacia la fase orgánica, teniendo en cuenta que cada transferencia se realiza a un pH específico. Posterior a esto, se realiza una nueva extracción, en donde se transfieren estos iones a una nueva fase acuosa, cada uno por separado⁵³. Este método es utilizado por autores como Weiguang⁵⁴, quienes resaltan los resultados obtenidos en la extracción por solvente comparado con otros métodos como la precipitación selectiva.

El solvente más utilizado es cyanex 272⁵⁵ cuando se ha realizado una lixiviación con H₂SO₄ y H₂O₂ como agente reductor. En la tabla 3 se muestran los rendimientos obtenidos por diferentes autores al utilizar este método de recuperación profunda.

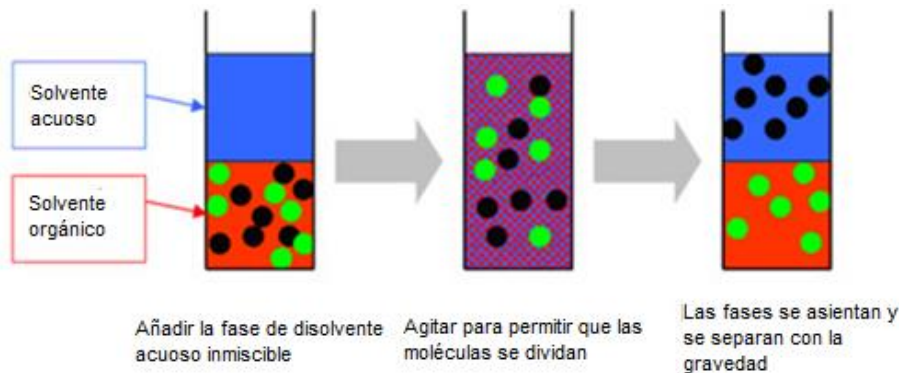
⁵² LV, Weiguang, et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Feb 5,. vol. 6, no. 2, 2018. p. 1504-1521

⁵³ PROVAZI, Kellie, et al. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. En: Waste Management. vol. 31, no. 1, 2011. p. 59-64

⁵⁴ LV, Op. cit. p. 1512

⁵⁵ Elaborado por la empresa Solvay.

Figura 4. Principio de la extracción por solvente



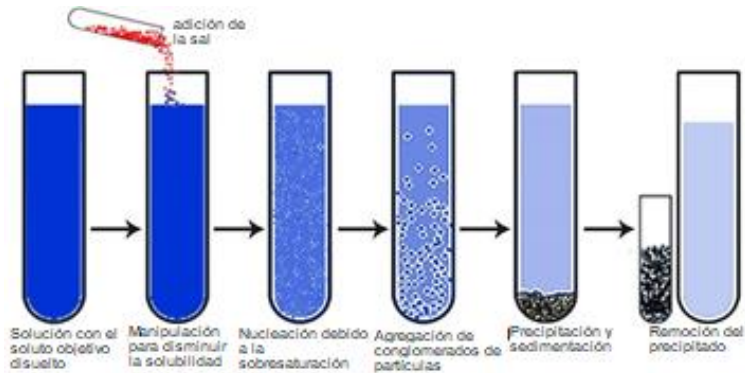
Fuente: EREAN. MSX TECHNOLOGY TO BE UP SCALED. Tomado de: <http://erean.eu/wordpress/msx-technology-to-be-up-scaled/>

- *Precipitación selectiva:* Consiste en la precipitación de los metales presentes en una solución acuosa (licor de lixiviado en este caso) por medio de un agente precipitante adecuado. Se busca precipitar los iones disueltos como componentes insolubles o poco soluble, y que posteriormente puede ser recuperado después mediante centrifugación o filtración. Un factor importante en este proceso es el pH y generalmente se utilizan como agentes precipitantes hidróxidos, sulfuros, carbonatos o fosfatos⁵⁶.

Este es uno de los métodos más sencillos y más empleados reportados en la literatura, además de obtener eficiencias por encima del 90% (tabla 3) para la recuperación de litio y cobalto. La precipitación de los metales se da en un orden específico de acuerdo con el valor de pKs y para precipitar cada metal se requiere de un agente diferente, en donde los más comunes son NaOH y Na₂CO₃ para cobalto y litio respectivamente, sin embargo, según el ácido empleado para la lixiviación estos agentes pueden cambiar.

⁵⁶ RAO, Ramachandra. Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes. Elsevier, 2006. p.71 0080463207

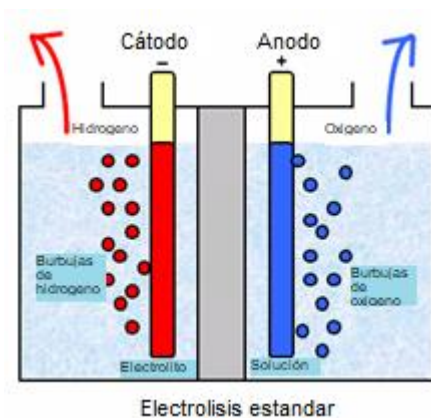
Figura 5. Principio de precipitación selectiva



Fuente: Miklovicz, Tamás. (2014). Investigation on the potential of combined heat, power and metal extraction in Hungary. 10.13140/RG.2.2.34823.19367.

- **Método electroquímico:** La electrólisis implica el uso de dos electrodos, encargados de oxidar los iones presentes en la solución. Está técnica aprovecha la diferencia en el potencial de reducción y oxidación de los distintos metales a separar, logrando recuperar metales con una alta pureza⁵⁷. Una de las ventajas de este método es que no requiere de ningún agente externo para la recuperación de los metales⁵⁸, además de reportar rendimientos de 99.2% para la recuperación de cobalto⁵⁹ (tabla 3).

Figura 6. Principio teórico del método electroquímico



⁵⁷ CHINYAMA, Gabriel. Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries. Luleå University of Technology, 2016. p. 1-119

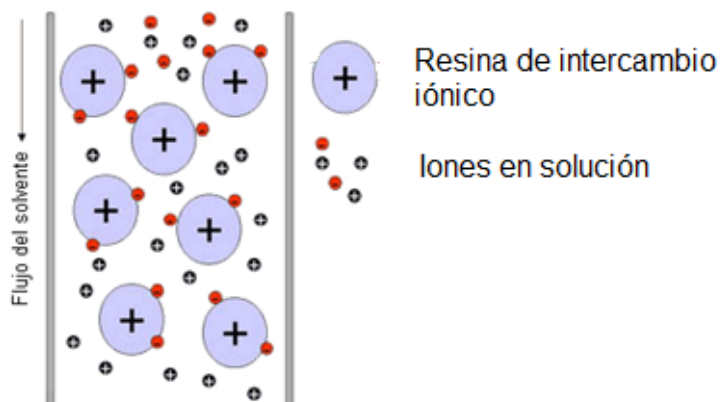
⁵⁸ ARMSTRONG, R.D., et al. Electroseparation of cobalt and nickel from a simulated wastewater. En: Journal of Applied Electrochemistry. vol. 27, no. 8, 1997. p. 965-969

⁵⁹ PRABAHARAN, G., et al. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries. En: Waste Management. vol. 68, 2018. p. 527-533

Fuente: EHS News,. Environmental, Health and Safety News: FREE - DOE Webinar May 23: Hydrogen Production by PEM Electrolysis—Spotlight on Giner and Proton. Disponible en: <http://ehsmanager.blogspot.com/2011/05/free-doe-webinar-may-23-hydrogen.html>

- *Resinas de intercambio iónico:* Son polímeros capaces de generar un intercambio iónico entre el material polimérico y iones en solución. Este intercambio se ve afectado por la interacción entre el polímero y los iones que se quieren retirar de la solución. Una de las características principales para que ocurra este proceso es el tamaño de partícula de la resina, los iones en solución pasan a través de la resina, poniéndose en contacto íntimo con los sitios de intercambio, mientras que el resto de la solución pasa a lo largo de la resina⁶⁰. Este método ha sido poco investigado ya que los rendimientos obtenidos no son altos (cerca del 47%), y se depende del valor del pH. Se utiliza una resina quelante de poliamidoxima, la cual es inestable en medios ácidos⁶¹.

Figura 7. Principio de las resinas de intercambio iónico



Fuente: GAISA. RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO - GAISA EN ARGENTINA 2017. Disponible en: <https://www.viarural.com.ar/viarural.com.ar/insumosagropecuarios/agricolas/riego/gaisa/resinas-de-intercambio.htm>

⁶⁰ HARRIS, W.I. Ion Exchange Resins. En: EP Patent 0,101,943. 1982. p. 1-7

⁶¹ BADAWY, Sayed, et al. Cobalt separation from waste mobile phone batteries using selective precipitation and chelating resin. En: Journal of Material Cycles and Waste Management. vol. 16, no. 4, 2014 p. 739-746

Tabla 3. Métodos de recuperación profunda

Método	Sustancia		%Recuperación		Referencia
	Co	Li	Co	Li	
Extracción por solvente	Cyanex 272, tri-n-butil-fosfato, keroseno	-	99.99%	-	Swain, 2007, Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batterie
	Cyanex 272, H ₃ PO ₄	-	88%	-	Provazi, 2011, Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques
	Cyanex 272	-	95-98%	-	Kang, 2010, Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272
Precipitación selectiva	Acido oxálico	H ₃ PO ₄	99%	93%	Chen, 2015, Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: A green process.
	Acido oxálico	Evaporación para concentrar Li	97.80%	98.30%	Pinna, 2017, Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors
	NaOH	Na ₂ CO ₃	99%	94%	Wang, 2011, Hydrometallurgical processing of Li-Ion battery scrap from electric vehicles
Método electroquímico	-	-	99.20%	-	Prabaharan, 2017, Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion
	-	-	-	-	Lupi, 2005, Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes
Resinas de intercambio iónico	Poliamidoxima	-	47%	-	Badawy, 2013, Cobalt separation from waste mobile phone batteries using selective precipitation and chelating resin

Fuente: Elaboración propia

Debido a que los métodos tradicionales descritos previamente no suelen ser justificados económicamente por el alto consumo de reactivos, generación de contaminantes y complicadas rutas de proceso, se ha desarrollado un método de re-síntesis, el cual se centra en regenerar los materiales de interés en pocos pasos mediante el proceso sol-gel (producción de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas) o mediante técnicas de coprecipitación⁶².

1.5 MÉTODOS DE SEPARACIÓN POR HIDROMETALURGIA

Actualmente existe una gran variedad de métodos empleados en la hidrometalurgia con el fin de extraer metales de valor. Dentro de los más utilizados se encuentra la lixiviación ácida con ácidos inorgánicos como H₂SO₄, H₃PO₄ o HCl, sin embargo, en los últimos años se han venido reportando investigaciones en donde se emplean ácidos orgánicos, obteniendo buenos rendimientos a escala laboratorio.

Tabla 4. Métodos de separación por medio de lixiviación ácida

Ácido	Materiales	Eficiencia de lixiviación		Referencia
		Co	Li	
HCl	Baterías Ion litio gastadas	99	100	Barik, 2016,
	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	90.6	93.1	Zhang, 1998
	LiFePO ₄ y LiMn ₂ O ₄	-	74.1	Huang, 2016
	Baterías Ion litio gastadas	95	89	Hossaini, 2013
	Baterías Ion litio gastadas (Celulares y computadores)	≈100	≈100	Takacova, 2016
	Baterías Ion litio gastadas	99.5	99.9	Wang, 2009
H ₂ SO ₄	Desechos industriales de baterías Ion litio	93	94	Swain, 2007
	Componentes con LiNi _x Mn _y Co _z O	96	-	Gratz, 2014
	Baterías Ion litio gastadas	91.6	96.7	Meshram, 2015
	Baterías Ion litio provenientes de portátiles	70	99.1	Jha, 2013
	Baterías Ion litio gastadas (celulares)	99.6	98.8	Nayl, 2014
	Baterías Ion litio gastadas (Automotriz)	98.6	98.6	Wang, 2015
	Baterías Ion litio gastadas (Automotriz)	95	95	Wang, 2011
	Baterías Ion litio gastadas	66.2	93.4	Meshram, 2015
	Baterías Ion litio gastadas	99.7	99.7	He, 2017

⁶² LV, Weiguang, et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Feb 5,. vol. 6, no. 2, 2018. p. 1504-1521

Tabla 5. (Continuación)

	Desechos industriales de baterías Ion litio	93.8	95.7	Peng, 2018
H ₃ PO ₄	Baterías Ion litio provenientes de celulares	99	88	Pinna, 2017
	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	99	100	Chen, 2017
HNO ₃	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	95	95	Lee, 2002
	Baterías Ion litio gastadas	91.25	77.15	Guan, 2016
Ácido Tartárico	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	93	95	Nayaka, 2016
	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂ y LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂)	98.6	99.1	He, 2017
Ácido Cítrico	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	96	98	Chen, 2015
	Cátodo baterías Ion litio (LiCoO ₂ , LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ , y LiMn ₂ O ₄)	95	95	Li, 2017
	Baterías Ion litio gastadas	98	98	Yao, 2015
	Baterías Ion litio gastadas	92	99	Chen, 2016
	Baterías Ion litio gastadas (computadores)	81.5	92.53	Golmohammadzadeh, 2017
Ácido Oxálico	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	97	98	Zeng, 2015
Ácido Iminodiacético	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	91	99	Nayaka, 2016
Ácido Maléico	Cátodo baterías Ion litio (LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂)	98	98	Li, 2018
	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	97	100	Nayaka, 2016
Glicina	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	95	-	Nayaka, 2016
Ácido Succínico	Baterías Ion litio gastadas (LiCoO ₂)	100	96	Li, 2015
Ácido Láctico	Baterías Ion litio gastadas	98.9	97.7	Li, 2017
Ácido Acético	Cátodo baterías Ion litio (LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂)	98	98	Li, 2018
Ácido Fórmico	Baterías Ion litio gastadas	99.96	99.93	Gao, 2017

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 4 se exponen algunas de las investigaciones que se han llevado a cabo con el fin de la extracción de litio y cobalto a baterías de ion-litio por medio de lixiviación ácida. En total se estudiaron 36 artículos en donde emplean diferentes ácidos para este proceso, además de los rendimientos obtenidos. De manera general se obtienen rendimientos de alrededor del 90%, tanto con el uso de ácidos inorgánicos como con ácidos orgánicos.

Además de variar el reactivo, en estas investigaciones se reporta la variación de otros parámetros como concentración, temperatura, tiempo y relación sólido/líquido (S:L) entre el cátodo y la solución ácida y son reportados en la tabla 5, en donde se observa una alta variabilidad entre parámetros, así como eficiencias de lixiviación por encima del 90% para litio y cobalto en la mayoría de autores consultados.

Tabla 6. Variación de parámetros

Referencia	Reactivos		Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Eficiencia de lixiviación (%)		S/L
					Co	Li	
Barik, 2016	1.75 M HCl	-	50	90	99	100	-
Zhang, 1998	4 M HCl	-	80	30	90.6	93.1	100 g/L
Huang, 2016	6.5 M HCl	15%v H ₂ O ₂	60	120	-	74,1	50 g/L
Hossaini, 2013	3 M HCl	3.5%v H ₂ O ₂	80	60	95	89	20 g/L
Takacova, 2016	2 M HCl	-	60-80	90	≈100	≈100	-
Wang, 2009	4 M HCl	-	80	60	99.5	99.9	20 g/L
Swain, 2007	2 M H ₂ SO ₄	5%v H ₂ O ₂	75	30	93	94	100 g/L
Gratz, 2014	4 M H ₂ SO ₄	5%v H ₂ O ₂	65-70	120	96	-	-
Meshram, 2015	1 M H ₂ SO ₄	0.075 M NaHSO ₃	95	240	91.6	96.7	20 g/L
Jha, 2013	2 M H ₂ SO ₄	5%v H ₂ O ₂	75	60	70	99.1	100 g/L
Nayl, 2014	2 M H ₂ SO ₄	4%v H ₂ O ₂	70	120	99.6	98.8	100 g/L
Wang, 2015	2M H ₂ SO ₄	50g/L H ₂ O ₂	80	120	98.6	98.6	100 g/L
Wang, 2011	1-2 M H ₂ SO ₄	0-10 g/L H ₂ O ₂	60-80	60	95	95	50 g/L
Meshram, 2015	1 M H ₂ SO ₄	-	95	240	66.2	93.4	50 g/L
He, 2017	1 M H ₂ SO ₄	1%v H ₂ O ₂	40	60	99.7	99.7	40 g/L
Peng, 2018	2 M H ₂ SO ₄	0.11 M ácido ascórbico	80	90	93.8	95.7	200 g/L
Pinna, 2017	2% H ₃ PO ₄	2%v H ₂ O ₂	90	60	99	88	8 g/L
Chen, 2017	0.7 M H ₃ PO ₄	4%v H ₂ O ₂	40	60	99	100	50 g/L
Lee, 2002	1 M HNO ₃	1.7%v H ₂ O ₂	75	60	95	95	20 g/L

Tabla 5. (Continuación)

Guan, 2016	1M HNO ₃	-	25	120	91.25	77.15	3 g/L
Nayaka, 2016	0.4 M ácido tartárico	0.02 M ácido ascórbico	80	300	93	95	-
He, 2017	2 M ácido L-tartárico	4%v H ₂ O ₂	70	30	98.6	99.1	17 g/L
Chen, 2015	2 M ácido cítrico	0.6 g/g H ₂ O ₂	70	80	96	98	50g/L
Li, 2017	0.5 M ácido cítrico	1.5%v H ₂ O ₂	90	60	95	95	20 g/L
Yao, 2015	1M ácido cítrico	12%v H ₂ O ₂	60	40	98	98	80 g/L
Chen, 2016	1.5 M ácido cítrico	20 g/L D-glucosa	80	120	92	99	20 g/L
Golmohammadzadeh, 2017	2 M ácido cítrico	1.25%v H ₂ O ₂	60	120	81.5	92.53	30 g/L
Zeng, 2015	1 M ácido oxálico	-	95	150	97	98	15 g/L
Nayaka, 2016	1 M ácido iminodiacético	0.02 M ácido ascórbico	80	360	91	99	2 g/L
Li, 2018	1 M ácido maléico	2 mL H ₂ O ₂	70	60	98	98	-
Nayaka, 2016	1 M ácido maléico	0.02 M ácido ascórbico	80	360	97	100	2 g/L
Nayaka, 2016	0.5 M glicina	0.02 M ácido ascórbico	80	360	95	-	2 g/L
Li, 2015	1.5 M ácido succínico	4%v H ₂ O ₂	70	40	100	96	15 g/L
Li, 2017	1.5 M ácido láctico	0.5%v H ₂ O ₂	<70	20	98.9	97.7	20 g/L

Tabla 5. (Continuación)

Li, 2018	3 M ácido acético	3 mL H ₂ O ₂	80	60	98	98	-
Gao, 2017	2 M ácido fórmico	2%v H ₂ O ₂	70	120	99.96	99.93	50 g/L

Fuente: Elaboración propia

2. SELECCIÓN DEL MÉTODO

En este capítulo se mencionan los criterios de selección, teniendo en cuenta las variables más influyentes durante la lixiviación ácida según lo reportado en la revisión bibliográfica mencionada en el capítulo 1.5. Métodos de separación por hidrometalurgia, para escoger el método de lixiviación adecuado. Se emplea el método de sumas ponderadas⁶³, que consiste en asignar un peso a cada uno de los criterios y calificar cada opción según una escala que se asigna inicialmente. Se escoge el método que obtenga la calificación más alta.

Se seleccionan como criterios toxicidad, rendimiento, condiciones de operación, tipo de ácido y relación sólido/líquido, ya que son los que representan costos en el proceso, en donde se tienen en cuenta las materias primas, equipos especializados, y producto final. Se le da mayor importancia al rendimiento (0.3) ya que con este criterio se determina que método logra la mayor recuperación del producto de interés. El siguiente criterio en importancia son las condiciones de operación (0.25), en donde se determina que tan difícil es llevar a cabo en el laboratorio cada una de las opciones evaluadas. La relación sólido/líquido (0.2) que determina la relación cátodo/solución ácida requerida en el proceso. Finalmente, la toxicidad y tipo de ácido (0.125 cada una) que determina la peligrosidad del ácido lo cual está directamente relacionado con la facilidad de compra y adquisición de estos. La selección de la puntuación se realizó considerando cuales son los criterios de mayor importancia en cuanto a costos involucrados en el proceso, siendo los más importantes aquellos que están directamente relacionados con la adquisición de materias primas y equipos requeridos.

Tabla 7. Criterios de selección para la implementación del método de lixiviación ácida más adecuado.

Criterio de selección	Importancia
Toxicidad	0.125
Rendimiento	0.30
Condiciones de operación	0.25
Tipo de ácido	0.125
Relación sólido/líquido	0.20
Total	1.0

Fuente: Elaboración propia

2.1 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN ADECUADO

Según la revisión bibliográfica reportada en la sección 1.5. Métodos de separación por hidrometalurgia, se identificó que reactivos han sido empleados para la extracción de litio y cobalto del cátodo de baterías de ion-Li. Se hizo una selección de cinco de los ácidos más empleados, y se aplicó un análisis multicriterio para la toma de decisiones para determinar cuál es la mejor opción, en donde se

⁶³ ARCE, Enrique. Introducción Al Diseño Básico De Los Procesos Químicos. México D.F.: 2011. p.136

establecieron que los criterios de selección son toxicidad, rendimiento, condiciones de operación, tipo de ácido y relación sólido/líquido.

La selección se realizó aplicando el método de sumas ponderadas⁶⁴ el cual consiste en seleccionar unos criterios de evaluación dando un peso a cada uno y asignando una calificación para encontrar la mejor opción de acuerdo con la calificación final obtenida.

- **Peligrosidad (C1):** Este criterio tiene en cuenta la peligrosidad de los reactivos, en este caso de los ácidos empleados en lixiviación. Se estableció un rango de 0 a 3 en donde la calificación más baja (0) representa sustancias altamente peligrosas y la calificación más alta (3) las sustancias que no representan ningún peligro, estos valores se determinaron de acuerdo a el sistema NFPA de identificación de riesgos, donde se establece un diagrama en forma de rombo en donde se puede obtener una información general sobre los riesgos asociados a una sustancia en particular evaluando cuatro aspectos; Inflamabilidad, salud, reactividad y una categoría especial. En la tabla 7 se muestra la descripción de cada calificación.

Tabla 8. Calificación criterio C1

Valor	Peligrosidad	Descripción
0	Mortal	Sustancias mortales para los humanos, inflamabilidad por debajo de 25 °C, puede explotar súbitamente (Valor de 4 en el correspondiente diamante de fuego)
1	Altamente peligroso	Sustancias muy peligrosas para los humanos, inflamabilidad por debajo de 37 °C, puede explotar en caso de choque o calentamiento (Valor de 3 en el correspondiente diamante de fuego)
2	Peligroso	Sustancias peligrosas para los humanos, inflamabilidad por debajo de 93 °C, inestable en caso de cambio químico violento (Valor de 2 en el correspondiente diamante de fuego)
3	Levemente peligroso	Sustancias poco peligrosas para los humanos, inflamabilidad por encima de 93 °C, inestable en caso de calentamiento (Valor de 1 en el correspondiente diamante de fuego)

Fuente: Elaboración propia

- **Rendimiento (C2):** Hace referencia al porcentaje teórico de extracción de los metales de interés, en este caso litio y cobalto, obtenido por los diferentes

⁶⁴ ARCE, Enrique. Introducción Al Diseño Básico De Los Procesos Químicos. México D.F.: 2011. p.136

métodos. El rango va de 0, en donde se obtienen los rendimientos más bajos, y 3 en donde se obtienen rendimientos por encima del 95%. La tabla 8 muestra los rendimientos asignados a la escala de calificación.

Tabla 9. Calificación criterio C2

Valor	Eficiencia de lixiviación
0	70-80%
1	80-90%
2	90-95%
3	95%<

Fuente: Elaboración propia

- **Condiciones de operación (C3):** En este criterio se tuvo en cuenta la concentración del ácido, temperatura, velocidad de agitación y tiempo. Se realizó un balance general de estos factores clasificando las condiciones de operación como se muestra en la tabla 9.

En relación a la concentración del ácido, se establece que entre mayor sea esta, será menos beneficiosa para el proceso dado que implica un incremento en los costos asociados a la adquisición de materias primas. Para este trabajo se considera que se presenta una operación favorable, que en la tabla 9 se clasifica como simple, con una concentración por debajo de 1M, medianamente simple con concentraciones entre 1 y 1.5M, compleja entre 1.5 y 2M y se considera como una operación altamente compleja a concentraciones por encima de 2M.

La temperatura es un factor difícil de mantener constante, especialmente cuando se manejan temperaturas elevadas, además de que se presenta evaporación de los componentes más volátiles, que en este caso es el agua empleada para realizar la solución. Una condición de operación de fácil control es aquella maneja temperaturas por debajo de 30°C (cercas a la temperatura ambiente). Para las clasificaciones medianamente simple y compleja, se consideran temperaturas por encima de la temperatura ambiente (30 a 60°C) y temperaturas un poco más elevadas (60 a 100°C) respectivamente, y se considera como una operación con condiciones altamente complejas aquellas que manejan temperaturas elevadas por encima de 100°C por la dificultad de mantener esta constante.

La velocidad de agitación es un factor influyente en la reacción ya que permite un mejor contacto entre el cátodo y las sustancias involucradas, sin embargo, una velocidad de agitación alta implica el aumento de costos de operación, por eso se considera que por encima de 1000 rpm se tiene una operación altamente compleja, mientras que a velocidades por debajo de 200 rpm se tiene una operación con condiciones simples y sencillas de controlar.

El tiempo es un factor importante, sin embargo, un menor tiempo en el proceso implica, a escala industrial, mayor capacidad de procesamiento. Se establece que un proceso que dure más de 120 minutos se clasifica como altamente compleja, entre 90 y 120 minutos se clasifica como compleja, entre 30 y 90 minutos medianamente simple y con tiempos menores a 30 minutos, se tiene una operación clasificada como simple.

Tabla 10. Calificación criterio C3

Valor	Condiciones de operación			Descripción	
0	Altamente compleja	>2 M	>100°C	>1000 rpm	>120 min
1	Compleja	1.5-2 M	60-100°C	500-1000 rpm	90-120 min
2	Medianamente simple	1-1.5 M	30-60°C	200-500 rpm	30-90 min
3	Simple	<1 M	<30°C	<200 rpm	<30 min

Fuente: Elaboración propia

- **Tipo de ácido (C4):** Hace referencia a la acidez de la sustancia determinada por el pK_a , que clasifica los ácidos como débiles o fuertes de acuerdo con su valor. El rango va de 0 que los ácidos fuertes con valor de pK_a bajo, hasta 3 que representa los ácidos débiles con valores de pK_a altos. En la tabla 10 se muestran la calificación de acuerdo con el tipo de ácido.

Tabla 11. Calificación criterio C4^{65,66}

Valor	Acidez	Descripción
0	Fuerte	$pK_a \leq -1.7$
1	Medio	$-1.7 < pK_a \leq 3.17$
2	Débil	$3.17 < pK_a \leq 9.25$
3	Muy débil	$pK_a > 9.25$

Fuente: Elaboración propia

- **Relación Sólido/Líquido (C5):** Hace referencia a la cantidad de cátodo que se requiere por 1 litro de solución ácida en la lixiviación. La escala va de 0, que representa una relación S/L baja, a 3 que representa una relación S/L muy alta, y se muestra en la tabla 11. Una relación solido/liquido alta implica un menor uso de ácido y por consiguiente una disminución en los costos asociados a los reactivos.

⁶⁵PANIAGUA, Miguel, et al. Tema 8: Equilibrio ácido-base. [En línea]. <http://www.qfa.uam.es/labqui/presentaciones/Tema8.pdf>. Recuperado, 10 de octubre 2018.

⁶⁶ALCAÑIZ, Ernesto. Universidad De Alcalá: Ácidos Y Bases Conjugados. 2002.

Tabla 12. Calificación criterio C5

Valor	Relación S/L	Descripción
0	Baja	<20 g/L
1	Media	20-50 g/L
2	Alta	50-100 g/L
3	Muy alta	>100 g/L

Fuente: Elaboración propia

Una vez definidos los criterios, se asignó un valor entre 0 y 1 que representa la importancia de cada uno de estos, donde la suma debe ser igual a 1. En la tabla 12 se muestra la calificación e importancia asignada a cada criterio, además de las sumas ponderadas que ayudan a la selección del método de lixiviación.

Según el análisis realizado, el criterio de mayor importancia es el rendimiento teórico encontrado en la revisión bibliográfica con un peso del 30%, seguido de la disponibilidad de los reactivos con el 25%, las condiciones de operación con el 20%, la toxicidad de las sustancias implicadas con el 15% y finalmente los estudios reportados con el 10%. Luego de definir los pesos de cada criterio, se procedió a realizar la suma ponderada como propone ⁶⁷, y se calcula de la siguiente manera:

$$M_i = \sum_{j=1}^m a_{i,j} \times w_j \quad (1)$$

M_i = Calificación ponderada de la alternativa i.

$a_{i,j}$ = Calificación de la alternativa i en el criterio j.

w_i = Peso de ponderación del criterio j

Tabla 13. Resultados metodología sumas ponderadas para la selección del ácido

	C1	C2	C3	C4	C5	Calificación
	1	3	1	1	2	1.8
H ₂ SO ₄	Sustancia altamente peligrosa ⁶⁸	98,6% -Li y Co ⁶⁹	2M, 80°C, 300 rpm, 60-120 min ⁷⁰	2.16911 ⁷¹	100 g/L, 40 g/L	

⁶⁷ ARCE, Enrique. Introducción Al Diseño Básico De Los Procesos Químicos. México D.F.: 2011. p.136

⁶⁸ CAMEO Chemicals. SULFURIC ACID | CAMEO Chemicals | NOAA. [En línea]. {10 octubre de 2018}. Disponible en: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/5193>

⁶⁹ WANG, Honggang y FRIEDRICH, Bernd. Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Process for Automotive Li-Ion Batteries. En: Journal of Sustainable Metallurgy. Jun. vol. 1, no. 2, 2015. p. 168-178

⁷⁰ ibid. p. 170

⁷¹Knovel. Knovel Critical Tables (2nd Edition). [En línea]. https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpKCTE000X/viewerType:toc//root_slug:knovel-critical-tables/url_slug:knovel-critical-tables. Recuperado, 10 octubre de 2018.

Tabla 14. (Continuación)

HCl	2	3	2	1	1	1.975
	Sustancia peligrosa ⁷²	100% Li, 99% Co ⁷³	1.75M, 50°C, 300 rpm, 60-90 min ⁷⁴	<1 ⁷⁵	20 g/L ⁷⁶	
Ácido cítrico	2	3	2	3	2	2.425
	Sustancia peligrosa ⁷⁷	98% Li y Co ⁷⁸	1M, 60°C, 300 rpm, 40-60 min ⁷⁹	4.77978 ⁸⁰	80 g/L, 20 g/L ⁸¹	
Ácido láctico	2	3	2	3	1	2.225
	Sustancia peligrosa ⁸²	97,7% Li, 98,9% Co ⁸³	1.5M, <70°C, 300 rpm, 20 min ⁸⁴	4.10958 ⁸⁵	20 g/L ⁸⁶	
Ácido maléico	2	3	1	3	0	1.775
	Sustancia peligrosa ⁸⁷	98%, Li y Co ⁸⁸	1M, 70°C, 60-360 min ⁸⁹	1,92-6,23 ⁹⁰	2 g/L ⁹¹	
Importancia, w	0.125	0.3	0.25	0.125	0.2	1

Fuente: Elaboración propia

⁷² Science Lab. Material Safety Data Sheet Hydrochloric Acid MSDS. 2013a.

⁷³ BARIK, S.P.; PRABAHARAN, G. y KUMAR, L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. En: Journal of Cleaner Production. vol. 147, 2017. p. 37-43

⁷⁴ ibid. p. 40

⁷⁵ YURKANIS, Paula; GONZÁLEZ, Pozo y FARFÁN, Norberto. Química Orgánica. Pearson Educación, 2008. 9789702607915

⁷⁶ BARIK, op. cit, p. 38

⁷⁷ Science Lab. Material Safety Data Sheet Citric Acid MSDS. 2005.

⁷⁸ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

⁷⁹ ibid. p. 364

⁸⁰Knovel. Knovel Critical Tables (2nd Edition). [En línea]. https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpKCTE000X/viewerType:toc//root_slug:knovel-critical-tables/url_slug:knovel-critical-tables. Recuperado, 10 octubre de 2018.

⁸¹ LI, Op. cit., p. 365

⁸² Santa Cruz Biotechnology Inc. Material Safety Data Sheet Lactic Acid. 2009.

⁸³ LI, Li, et al. Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Jun 5,. vol. 5, no. 6, 2017. p. 5224-5233

⁸⁴ ibid.

⁸⁵Knovel. Op. cit.

⁸⁶ LI, Op. cit. p. 5225

⁸⁷ Science Lab. Material Safety Data Sheet Maleic Acid MSDS. 2013b.

⁸⁸ LI, Li, et al. Economical recycling process for spent lithium-ion batteries and macro- and micro-scale mechanistic study. En: Journal of Power Sources. vol. 377, 2018. p. 70-79

⁸⁹ ibid. p. 75

⁹⁰Knovel. Op. cit.

⁹¹ LI, Op. cit. p. 72

Luego de aplicar la formula se determinó que la mejor opción es la que utiliza ácido cítrico con H_2O_2 como reactivos para la lixiviación, método que obtuvo una calificación de 2.425 y que fue la mayor, al representar las mejores condiciones tanto de operación como de seguridad en la manipulación de las sustancias para la recuperación de litio y cobalto de baterías de ion-litio.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL MÉTODO SELECCIONADO

En este capítulo se especifica cómo se realizó toda la parte experimental que incluye un pretratamiento de las celdas, con el fin de acondicionar el cátodo para obtener la mayor recuperación de litio y cobalto en la lixiviación. También se mencionan los parámetros evaluados durante la experimentación y el efecto de estos sobre los resultados finales. Las muestras sacadas de cada prueba fueron analizadas por absorción atómica, y a partir de los resultados obtenidos, se determina cuáles son las condiciones óptimas para la recuperación de los metales de interés.

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Se planteó un proceso de hidrometalurgia, en donde se le realizó una lixiviación ácida a baterías usadas o dañadas de ion-litio de bicicletas eléctricas. Se consultó la ficha técnica de las baterías recolectadas con referencia BN4820CI de la marca Chilwee, y MXUS con celdas 18650 (Ver anexos A y B) para identificar que la composición del cátodo fuera NMC (MnNiCo). Posterior a esto, se realizó el desarme de las baterías en donde se separaron los componentes de mayor tamaño como la carcasa, separadores, aislantes y conexiones entre las celdas y continuar con la preparación de las muestras para la lixiviación. Para confirmar la composición del cátodo posterior a la preparación de la muestra, se realizó una caracterización inicial por medio de Difracción de Rayos X (DRX).

3.1.1 Acondicionamiento de las baterías. Las baterías fueron recolectadas en lugares de venta y reparación de bicicletas eléctricas. Para realizar la recolección se establecieron los siguientes criterios:

- Las baterías deben estar dañadas o haber sido usadas
- Baterías de ion-litio con cátodo NMC
- Provenientes de vehículos eléctricos

Adicionalmente, mediante la visita a distintos proveedores de bicicletas y motos eléctricas, se indagaron aquellas baterías que tenían una participación significativa en el mercado, donde las empresas Shenzhen Chaowei Renewable Energy Co y Changzhou Mxus Imp&Exp Co entran como actores de importancia, siendo la primera empresa la mayor fabricante de bicicletas y motos eléctricas con una participación del 42.9% del mercado en China⁹², país que actualmente domina el mercado global y, por lo tanto, influye en el crecimiento global de este tipo de vehículos, incluyendo a Colombia⁹³. Por otra parte, Changzhou Mxus accede al

⁹² Shenzhen Chaowei Renewable Energy Co. About Us. [En línea]. <http://www.chaoweipower.com/index.php/about-us/company-profile>. Recuperado, 22 Noviembre de 2018.

⁹³ QY Research. China Leads Global Electric Bike Market by 2025 - QY Research. [En línea]. <https://www.prnewswire.com/news-releases/china-leads-global-electric-bike-market-by-2025-qy-research-825848602.html>. Recuperado, 22 de noviembre 2018.

mercado colombiano como fabricante profesional de kit de conversión a bicicleta eléctrica, siendo este un producto con alta demanda en el mercado nacional⁹⁴.

En el proceso de búsqueda de las baterías, se consultó la referencia de las encontradas en el mercado para verificar que su composición es la requerida (Anexos A y B). En total se adquirieron dos baterías de bicicleta eléctrica de distinto fabricante, Chelwee BN4820CI (Figura 11.a) y MXUS con celdas 18650 (Figura 11.b), baterías correspondientes a las dos empresas enunciadas previamente, en donde la primera corresponde a una batería con celdas rectangulares, y la segunda a celdas cilíndricas.

Para realizar la extracción de litio y cobalto del cátodo es necesario realizar la adecuación de las baterías mediante la aplicación de procesos químicos y físicos con el objetivo preparar los distintos flujos de material residual para su posterior procesamiento, y de igual manera mejorar la eficiencia en cuanto al reciclaje de materiales. En relación con este estudio, en donde se busca la separación del cátodo de las celdas que conforman las baterías, los métodos de acondicionamiento desempeñan un papel importante, puesto que permite la separación de la lámina de aluminio del material activo que la recubre y del ligante orgánico, donde el aluminio y el ligante son materiales que aumentan la complejidad del lixiviado dificultando la lixiviación de los metales de interés⁹⁵. Para lograr lo anteriormente descrito, se siguió el procedimiento propuesto inicialmente por Li⁹⁶, el cual se describirá detalladamente desde las secciones 3.1.1.1. hasta 3.1.1.6.

3.1.1.1 Separación física. Inicialmente, se procedió a separar las celdas de la estructura de la batería, puesto que la experimentación se realizó a escala laboratorio, no era posible descargar las celdas antes retirarlas de la carcasa. Se manejaron dos tipos de baterías en donde una es de forma cuadrada (Figura 11.a) y otra de forma cilíndrica (Figura 11.b). En ambos casos se comenzó retirando la carcasa haciendo uso de pinzas y destornilladores. Posterior a esto, se retiró la soldadura que une las celdas con el fin de evitar el paso de corriente entre estas.

3.1.1.2 Descarga. Una vez separadas las celdas de la batería, se procedió con la descarga de estas, con el objetivo de evitar autoignición o cortos circuitos en procesos posteriores de desmantelamiento y separación⁹⁷. Para esto se preparó una solución al 10% p/v de Na₂SO₄. Las celdas cilíndricas se dejaron 24 horas

⁹⁴ VALLEJO, Felipe. Convertir las bicicletas convencionales a eléctricas ya es posible. En: Revista VEC. 2018.

⁹⁵ LV, Weiguang, et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Feb 5,. vol. 6, no. 2, 2018. p. 1504-1521

⁹⁶ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

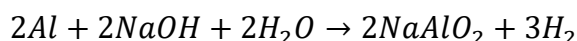
⁹⁷ GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; RASHCHI, Fereshteh y VAHIDI, Ehsan. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. En: Waste Management. Jun. vol. 64, 2017. p. 244-254

inmersas en la solución preparada siguiendo la metodología realizada por Li⁹⁸, mientras que las celdas rectangulares fueron dejadas en la solución 90 horas, tiempo necesario para que las celdas lograran un voltaje inferior a los 2V; estas últimas fueron perforadas con el fin de permitir mejor dispersión de la solución en el interior.

Se utilizaron 6 beaker de 2000 mL cada uno con 1400 mL de la solución, en donde se añadieron 5 celdas rectangulares por cada beaker y la totalidad de celdas cilíndricas en un solo beaker, esta relación de cantidad de celdas/volumen fue seleccionada tomando en cuenta las dimensiones de cada celda, donde las celdas rectangulares ocupan un mayor volumen dentro del beaker que las celdas cilíndricas (tabla 16 y 17). Una vez concluido el tiempo, las celdas fueron retiradas, lavadas con agua destilada y secadas. Finalmente se comprobó con un multímetro que las celdas fueron descargadas.

3.1.1.3 Separación del cátodo. Con las celdas previamente descargadas, se procedió con el desmantelamiento manual de los electrodos, debido a que el emplear un proceso de separación como lo es una molienda, seguido de procesos de separación física, conlleva a la generación de impurezas como hierro, aluminio y cobre, las cuales pueden afectar la lixiviación y aumentar el consumo de reactivos⁹⁹. Con ayuda de pinzas se retiró el material de recubrimiento de las celdas, se logró acceder a la parte interna de las celdas, en donde se encuentran los electrodos, separadores y conexión entre estas. Posteriormente se separó manualmente el cátodo del resto de componentes que no son de interés para este estudio.

3.1.1.4 Disolución del colector de corriente. Se realizó la dilución de la lámina de aluminio en la que se encuentra adherido el cátodo en una solución 2M de NaOH con una relación entre el cátodo y la solución de 1:4, llevándose a cabo la siguiente reacción¹⁰⁰:



Donde el aluminio reacciona con el hidróxido de sodio, formando aluminato de sodio, separándose del cátodo. El cátodo fue puesto en la solución durante 2 horas, y una vez pasado este tiempo, se dejó sedimentar el material activo del cátodo durante un periodo de 2 horas, posteriormente se procedió con la extracción manual del sólido y secado natural a temperatura ambiente, el cual se describirá con mayor detalle en la sección 3.1.1.5.

⁹⁸ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018 p. 362-371

⁹⁹ GOLMOHAMMADZADEH, Op. cit, p. 250.

¹⁰⁰ LI, Op. cit, p. 365.

3.1.1.5 Secado y Calcinación. Algunos autores realizan este proceso en hornos de secado a temperaturas entre 60 y 80°C por 24 horas^{101,102}, mientras que otros referentes deciden no llevar a cabo un secado y efectúan directamente la calcinación del cátodo^{103,104}. Para este trabajo se realizó una modificación al procedimiento empleado por Li¹⁰⁵, en donde se hace un secado empleando un horno de secado al vacío y, debido a la falta de disponibilidad del equipo se optó por llevar a cabo un proceso por convección al aire libre durante 72 horas con el objetivo de remover las trazas de la solución de hidróxido de sodio que quedan en la muestra. Las muestras fueron puestas en recipientes plásticos en un espacio abierto, donde los compuestos volátiles y parte de la humedad fue eliminada.

Una vez llevado a cabo el secado natural del cátodo, se efectuó un proceso de calcinación en donde se asegura la evaporación de todos los compuestos orgánicos presentes como carbono y fluoruro de polivinildieno¹⁰⁶. De acuerdo con lo propuesto por Barik¹⁰⁷ Nayaka¹⁰⁸ y Chen¹⁰⁹, se realizó la calcinación del cátodo durante 2 horas a 700°C en un horno de mufla referencia Thermolyne 48000 de la marca ThermoFisher Scientific

3.1.1.6 Molienda y Tamizado. Se realizó una molienda para homogenizar el tamaño de partícula de la muestra. Puesto que la muestra presentaba un tamaño de partícula pequeño (entre 0.1 y 0.8 mm¹¹⁰), la molienda se realizó con un mortero, en donde se maceró alrededor de 2 minutos hasta que, visualmente, se obtuviera una muestra más fina.

Posterior a esto, se realizó un tamizado para obtener la distribución del tamaño de partícula. Se tomó una malla con tamaño de partícula de 1 mm para el medio, ya

¹⁰¹ GRATZ, Eric, et al. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. En: Journal of Power Sources. Sep 15,. vol. 262, 2014 p. 255-262

¹⁰² NAYL, A. A., et al. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. En: Arabian Journal of Chemistry. May. vol. 10, 2017. p. S3639

¹⁰³ CHEN, Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Dec 7,. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

¹⁰⁴ PINNA, Eliana G., et al. Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. En: Hydrometallurgy. Jan. vol. 167, 2017. p. 66-71

¹⁰⁵ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹⁰⁶ NAYAKA, G. P., et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. En: Hydrometallurgy. vol. 161, 2016. p. 54-57

¹⁰⁷ BARIK, S. P.; PRABAHARAN, G. y KUMAR, L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. En: Journal of Cleaner Production. Mar 20,. vol. 147, 2017. p. 37-43

¹⁰⁸ NAYAKA. Op. cit., p. 55

¹⁰⁹ CHEN. Op. cit., p. 3110

¹¹⁰ TAKACOVA, Zita, et al. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach. En: Hydrometallurgy. vol. 163, 2016. p. 9-17

que varios autores manejan este tamaño¹¹¹, seleccionando 4 mallas por encima y 3 mallas por debajo con aberturas entre 2.5 y 0.1 mm, donde se estima que se encuentra la distribución del tamaño de partícula. Se utilizaron las mallas número 8, 10, 18, 30, 70, 100 y 120 según la norma ASTM E 11-87¹¹² para realizar el tamizado del cátodo.

Se siguió el procedimiento propuesto por Ospina Machado¹¹³ para realizar el análisis por tamizado, en donde se utilizan las siguientes ecuaciones para determinar el diámetro de partícula y la distribución del tamaño de partícula.

$$Dp_i = \frac{Ab_n + Ab_{n-1}}{2}$$

Donde:

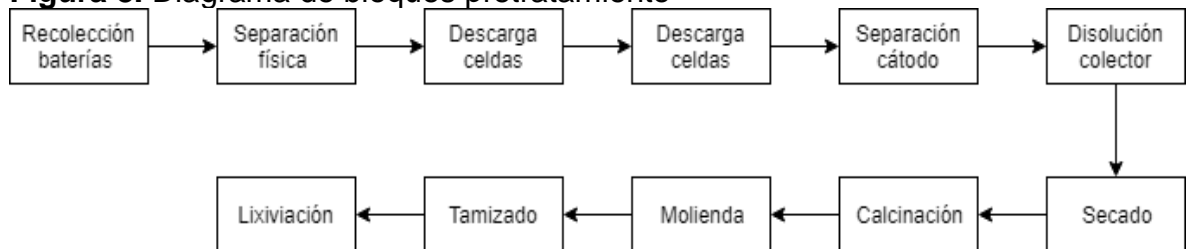
D_p_i: Diámetro de partícula

Ab_n: Abertura malla

Ab_{n-1}: Abertura malla anterior

En la figura 8 se muestra un esquema del procedimiento seguido para realizar el acondicionamiento de las baterías para proceder con la lixiviación.

Figura 8. Diagrama de bloques pretratamiento



Fuente: Elaboración propia

¹¹¹ ZENG, Xianlai; LI, Jinhui y SHEN, Bingyu. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. En: Journal of Hazardous Materials. Sep 15., vol. 295, 2015. p. 112-118

¹¹² ASTM E indica que los valores seleccionados corresponden a los valores para las aberturas de los tamices de ensayo recomendados por la Organización Internacional de Normalización, Ginebra, Suiza.

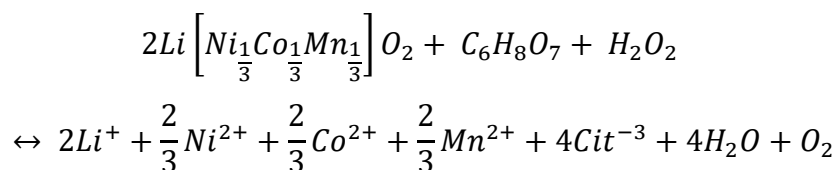
¹¹³ OSPINA, Julio. Características Físico Mecánicas Y Análisis De Calidad De Granos. Univ. Nacional de Colombia, 2001. p.60 9789587011821

3.1.2 Caracterización inicial. Con el objetivo de garantizar la presencia de óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (NMC) en la muestra evaluada de cátodo, se realizó una caracterización inicial mediante la técnica experimental de difracción de rayos X (XRD), la cual permite identificar diversos materiales cristalinos desconocidos.

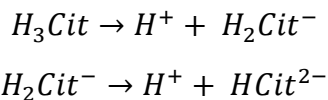
La prueba de difracción de rayos X se llevó a cabo empleando 60 g de muestra previamente homogeneizada y finamente molida, donde se acondicionó por el método de pastilla prensada y haciendo uso de una estación de trabajo de rayos X modelo ARL 9900 de la marca ThermoFischer Scientific (Anexo C), equipo facilitado por la empresa Xamtec S.A.S; empleando para el análisis una fuente de radiación de CuK. Se caracterizó la muestra antes y después del proceso de calcinación. Una vez realizada la caracterización se empleó el software Match! 3.0 el cual permite comparar el patrón de difracción obtenido de la muestra con una base de datos que contiene patrones de referencia para identificar las fases que están presentes, donde se empleó como referencia el patrón de difracción del $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$.

Adicionalmente una muestra de 20g de cátodo posterior al proceso de pretratamiento fue analizada mediante espectrometría de Absorción atómica con llama (EAA) empleando un equipo Perkin Elmer 5000 (Anexo D) facilitado por la empresa Químia S.A.S con el objetivo de determinar el porcentaje másico de litio, cobalto, níquel, manganeso y aluminio presente en la muestra previo a la realización del proceso de lixiviación ácida.

3.1.3 Proceso de lixiviación ácida. Para el presente trabajo se llevó a cabo un proceso de lixiviación ácida, empleando ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como reactivos con el objetivo de recuperar litio y cobalto a partir del cátodo de baterías de ion-litio. La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera¹¹⁴:

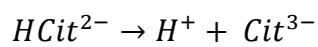


Donde el ácido cítrico se puede ionizar en H^+ , H_2Cit^- , HCit^{2-} y Cit^{3-} en la presencia de agua destilada por medio del siguiente proceso de ionización ¹¹⁵:



¹¹⁴ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹¹⁵ ibid. p. 1085



La alta presencia de H⁺ juega un rol importante en la eficiencia de lixiviación del litio y cobalto, favoreciendo la lixiviación¹¹⁶.

Por otra parte, el peróxido de hidrogeno actúa como un agente reductor, el cual se oxida y descompone a H₂O y O₂, mejorando la eficiencia de lixiviación y la cinética de reacción¹¹⁷. Los reactivos empleados en el proceso experimental fueron de grado farmacéutico para el ácido cítrico y grado técnico para el peróxido de hidrogeno. Las características de los reactivos se muestran a continuación (Tabla 13):

Tabla 15. Características de los reactivos empleados en el proceso de lixiviación ácida

Características	Valor	Proveedor
Concentración del ácido cítrico (% en peso)	99.5%	Legaquímicos
Concentración de peróxido de hidrogeno (% en peso)	50%	Legaquímicos

Fuente: Elaboración propia

A partir de la información encontrada en la bibliografía, diversos autores que han realizado investigaciones similares como Chen¹¹⁸, Yao¹¹⁹ y He¹²⁰, no llevan a cabo un diseño de experimentos factorial para estudiar el proceso de lixiviación ácida; realizan la experimentación a partir de la técnica conocida como adaptive One Factor At-a-Time (aOFAT), en la cual un único factor varía entre experimentos sucesivos y en donde se adoptan cambios en el nivel de los factores a medida que avanzan los experimentos¹²¹. La descripción detallada de este desarrollo experimental es expuesta por Siddiqui¹²² de la siguiente forma:

- Paso 1: Seleccionar una combinación particular de niveles de los factores como punto de partida.
- Paso 2: Seleccionar un orden para variar los niveles de los factores.

¹¹⁶ LI, Li, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. En: Journal of Power Sources. Sep 15,. vol. 262, 2014 p. 380-385

¹¹⁷ LV, Weiguang, et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Feb 5,. vol. 6, no. 2, 2018. p. 1504-1521

¹¹⁸ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹¹⁹ YAO, Lu; FENG, Yong y XI, Guoxi. A new method for the synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from waste lithium ion batteries. En: RSC Advances. May 15,. vol. 5, no. 55, 2015. p. 4417-44114

¹²⁰ HE, Li-Po, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode of lithium-ion batteries. En: Waste Management. Jun. vol. 64, 2017. p. 171-181

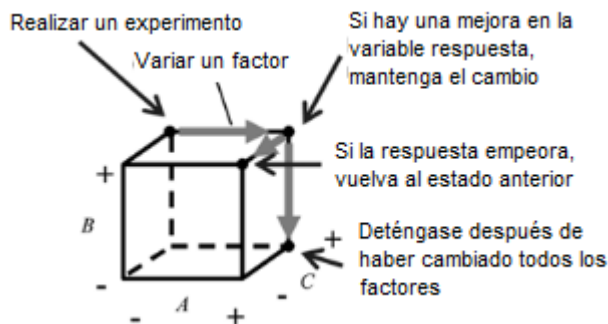
¹²¹ FOSTER, Chad R.; JUGULUM, Rajesh y FREY, Daniel D. Evaluating an adaptive One-Factor-At-a-Time search procedure within the Mahalanobis-Taguchi System. En: International Journal of Industrial and Systems Engineering. Jun 26,. vol. 4, no. 6, 2009. p. 600-614

¹²² SIDDIQUI, Mubashir y YANG, Kai. Adaptive sequential experimentation technique for 3³ factorial designs based on revised simplex search. En: International Journal of Experimental Design and Process Optimisation. vol. 1, no. 4, 2010. p. 296

- Paso 3: Realizar pruebas experimentales en el punto de partida original y en una serie de puntos modificando sólo el nivel del primer factor, manteniendo constantes los demás factores. Estimar el valor del primer factor que maximiza la variable respuesta.
- Paso 4: Manteniendo el primer factor en el valor de maximización encontrado en el paso 3 y los otros factores, excepto el segundo, en los valores originalmente asignados a ellos, repetir el paso 3 con la segunda variable independiente.

De manera gráfica se puede observar de la siguiente manera en la Figura 9:

Figura 9. Experimentación aOFAT aplicada a un sistema con tres factores a dos niveles por factor.



Fuente: FOSTER, Chad R.; JUGULUM, Rajesh y FREY, Daniel D. Evaluating an adaptive One-Factor-At-a-Time search procedure within the Mahalanobis-Taguchi System. En: International Journal of Industrial and Systems Engineering. Jun 26,. vol. 4, no. 6, p. 600-614.

Algunos autores prefieren llevar a cabo este tipo de experimentación dada la facilidad de realizar y analizar los experimentos en comparación con técnicas de diseño y análisis existentes en la experimentación factorial, recalando especialmente en aquellos diseños en donde los factores y niveles de los factores hacen que se requieran una gran cantidad de observaciones¹²³. Adicionalmente el emplear la experimentación aOFAT brinda soluciones adecuadas para problemas inmediatos, en especial aquellos donde el tiempo y los recursos son limitados¹²⁴ o donde se requiera obtener valores óptimos, bien sea máximos o mínimos de un conjunto de factores estudiados, con el objetivo de mejorar el desempeño de un sistema¹²⁵.

¹²³ FOSTER, Chad R.; JUGULUM, Rajesh y FREY, Daniel D. Evaluating an adaptive One-Factor-At-a-Time search procedure within the Mahalanobis-Taguchi System. En: International Journal of Industrial and Systems Engineering. Jun 26,. vol. 4, no. 6, 2009. p. 600-614

¹²⁴ PERSONS, Jeffrey. Assessment of Adaptive One-Factor-at-a-Time Methods Vs. Fractional Factorial Methods using Reconfigurable Paper Aircraft. Massachusetts Institute of Technology, 2006.

¹²⁵ FREY, Daniel D.; ENGELHARDT, Fredrik y GREITZER, Edward M. A role for "one-factor-at-a-time" experimentation in parameter design. En: Research in Engineering Design. May. vol. 14, no. 2, 2003. p. 65-74

Con el propósito de conocer las variables más importantes y las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de lixiviación ácida, se llevó a cabo un desarrollo experimental siguiendo el método aOFAT descrito previamente. En la tabla 14 se presentan las variables seleccionadas, así como los niveles a los que se llevaron a cabo los experimentos, tomando como variable respuesta la eficiencia de lixiviación. Las variables manipuladas se seleccionaron a partir del estudio realizado por Gao¹²⁶ el cual efectúa una evaluación comprensiva sobre el proceso de lixiviación ácida de baterías de ion litio, en donde concluye que las variables que presentan una mayor influencia sobre la selectividad y eficiencia son el tiempo de extracción, la concentración del ácido, la temperatura, la relación sólido/líquido y la concentración de peróxido de hidrógeno. La cantidad de peróxido de hidrogeno, por efectos de limitaciones concernientes a la extensión y costo del procedimiento experimental, se mantuvo fija en 5%v/v considerando lo expuesto por Chen¹²⁷ el cual indica que el manejar cantidades superiores a 2%v/v de peróxido de hidrogeno en grado analítico garantiza una buena eficiencia de lixiviación. Por otra parte, la velocidad de agitación no influye de manera significativa sobre la lixiviación por lo que se mantuvo fija en 600 rpm¹²⁸.

Tabla 16. Niveles de experimentación para las variables seleccionadas en el proceso experimental

Variable	Nivel			
Tiempo de extracción (min)	30	60	90	120
Concentración de ácido cítrico (M)	0.5	1.0	2.0	3.0
Temperatura (°C)	20	40	60	80
Relación solido/liquido (g/L)	10	20	30	50

Fuente: Elaboración propia

Es necesario enfatizar que dentro del desarrollo experimental del método aOFAT descrito por Sidigui para la realización del paso 1 y 2, se requiere tomar una combinación de los niveles de los factores de manera aleatoria como punto de partida, así como el orden en el que estos van a ser modificados. Por lo tanto, para este estudio se tomó como punto de partida los niveles de los factores presentados a continuación:

¹²⁶ GAO, Wenfang, et al. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. En: Waste Management. 2018.

¹²⁷ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹²⁸ GAO, Op. cit. p. 3.

Tabla 17. Condiciones iniciales de la experimentación

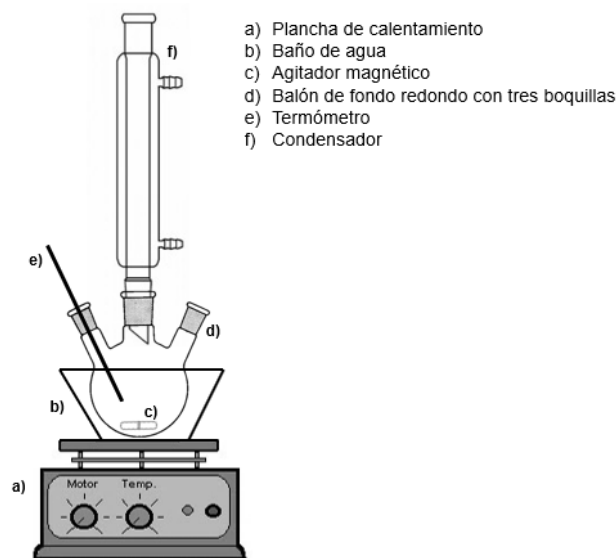
	Variable			
	Tiempo de extracción (min)	Concentración de ácido cítrico (M)	Temperatura (°C)	Relación sólido/líquido (g/L)
Punto de partida	30	2	40	20

Fuente: Elaboración propia

El orden en el que se variaron los factores fue primeramente el tiempo de extracción, seguido de la concentración de ácido cítrico, temperatura y por último la relación sólido/líquido.

El montaje experimental se realizó a partir del montaje propuesto por Wang¹²⁹ donde se emplea un balón de fondo redondo de tres boquillas con una capacidad de 500 mL, el cual fue puesto en una plancha de calentamiento con agitación magnética (Fisherbrand Isotemp), el reactor fue colocado en un baño de agua para controlar la temperatura de reacción. Se usó un condensador con el objetivo de minimizar las pérdidas de ácido y agua por evaporación (Figura 10).

Figura 10. Montaje experimental propuesto para el proceso de lixiviación ácida a escala laboratorio.



Fuente: Elaboración propia

Se midió con exactitud una cantidad fija de cátodo empleando una balanza analítica Shimadzu AUW220D y se preparó una solución de 300 mL de ácido cítrico y de peróxido de hidrogeno en cantidades específicas teniendo en cuenta la variable que

¹²⁹ WANG, Rong-Chi; LIN, Yu-Chuan y WU, She-Huang. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. En: Hydrometallurgy. vol. 99, no. 3, 2009. p. 194-201

se está evaluando (Para mayor detalle referirse a la sección 3.2.3.). El cátodo fue agregado una vez la solución preparada alcanzó la temperatura de reacción deseada. Una vez terminado el proceso de lixiviación una muestra de 50 mL fue extraída, filtrada y analizada mediante la técnica de espectrometría de Absorción atómica con llama (EAA) (Perkin Elmer 5000), con el propósito de obtener las concentraciones de litio y cobalto y determinar la eficiencia. Si bien se conoce que la muestra es heterogénea, para este trabajo no se tomaron muestras en el tiempo cero de cada prueba, puesto que se siguió el procedimiento propuesto por autores como Chen¹³⁰, Gratz¹³¹ y Li¹³², quienes utilizan una única muestra de referencia, tomada al cátodo sólido luego del pretratamiento. Por esta razón, para este trabajo se realiza una estimación de la eficiencia de lixiviación por medio de la siguiente ecuación¹³³:

$$L = \frac{C_0 \times V_0}{m \times w\%} * 100$$

Siendo:

L= Eficiencia de lixiviación de los metales

C₀= Concentración de iones metálicos en el licor de lixiviación en g/L

V₀= Volumen del licor de lixiviación en litros

m= Masa empleada de cátodo en gramos

w%= Fracción másica de los distintos metales en la muestra inicial

Dos experimentos paralelos se realizaron simultáneamente durante toda la lixiviación para evitar errores aleatorios, y los valores medios de los resultados analíticos de la prueba de absorción atómica fueron tratados como los resultados experimentales finales para cada factor evaluado.

La figura 11 presenta de manera gráfica el desarrollo experimental seguido a lo largo de este estudio. Se evalúa inicialmente el tiempo, en donde se mantienen fijos los otros parámetros como se indica en la tabla 15. Una vez determinado el tiempo con mejor respuesta, se mantiene fijo este parámetro y se continúa con el siguiente factor (concentración del ácido). Este procedimiento se sigue como se muestra en la figura 11, variando los parámetros siguientes y manteniendo fijo el valor con el mejor resultado.

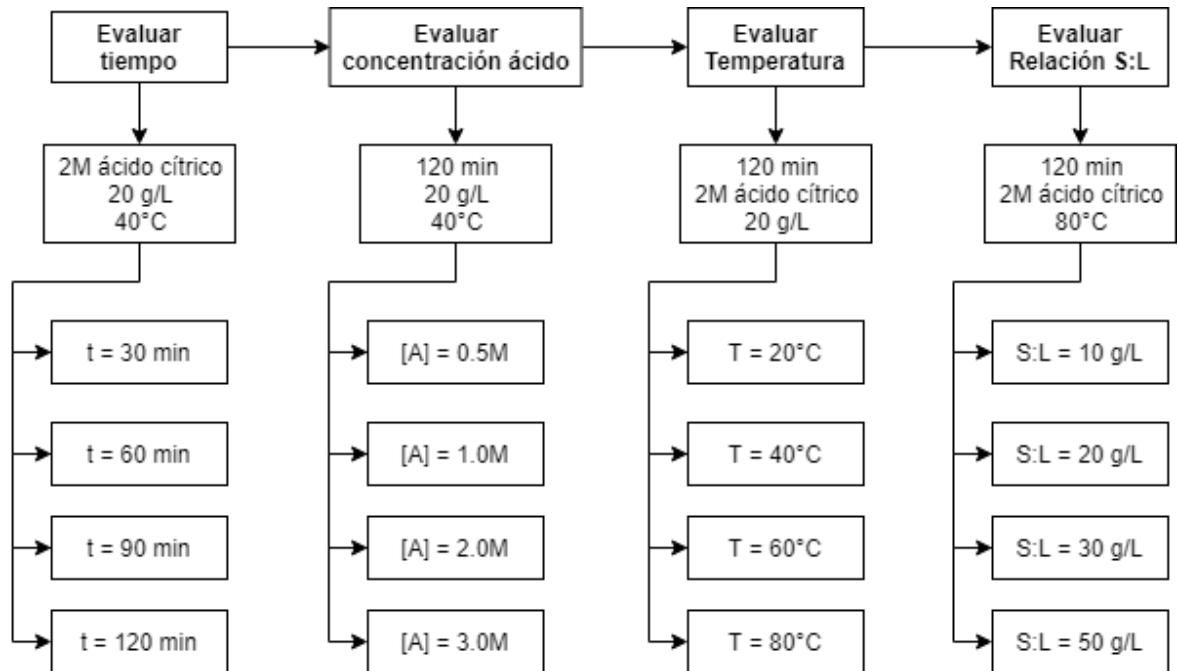
¹³⁰ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹³¹ GRATZ, Eric, et al. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. En: Journal of Power Sources. vol. 262, 2014. p. 255-262

¹³² LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹³³ CHEN. Op. cit., p. 1089

Figura 11. Procedimiento experimental del proceso de lixiviación ácida



Fuente: Elaboración propia

3.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS

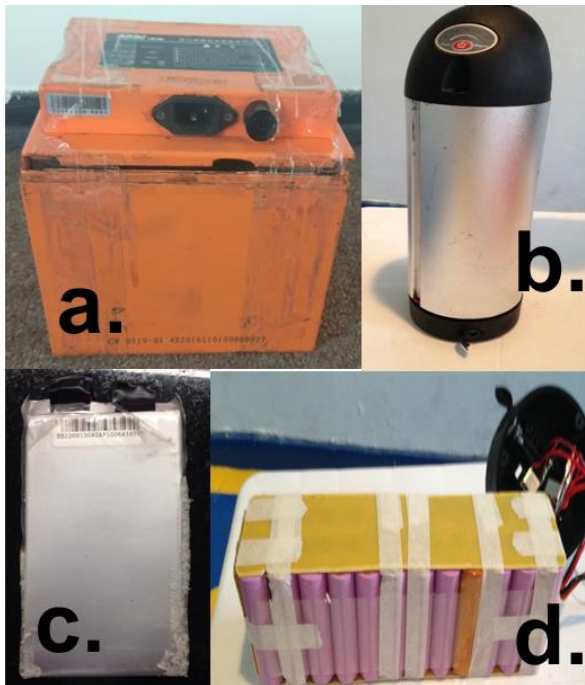
A partir de los resultados obtenidos de cuantificación de litio y cobalto por medio de absorción atómica (EAA), se realizó el análisis correspondiente para cada uno de los factores evaluados y de esta manera poder determinar las condiciones adecuadas. A lo largo de la sección 3.2. se presentan los análisis y resultados de la experimentación.

3.2.1 Acondicionamiento de las baterías. Como se mencionó en la sección 3.1.1. se requiere de un tratamiento de acondicionamiento del cátodo. A lo largo de la experimentación se encontró que este pretratamiento presenta una importancia significativa en la lixiviación ya que asegura la máxima eliminación de impurezas que puedan afectar en la reacción.

3.2.1.1 Separación física. Para extraer las celdas de la batería, se comenzó retirando la carcasa exterior. En la batería Chelwee (figura 12.a) se retiró espuma, etilvinilacetato, cintas y plásticos que se encontraban alrededor de las celdas uniéndolas y protegiéndolas. Las celdas también se encontraron unidas por pegante y soldadura entre los polos que permiten paso de la corriente entre estas. Una vez retiradas los elementos de mayor tamaño, se accedió a las celdas, las cuales fueron retiradas cuidadosamente ya que aún se encontraban cargadas. Se encontraron 26 celdas rectangulares (figura 12.c).

El desarme de la batería MXUS (figura 12.b) fue más sencillo, ya que la cubierta solo requería ser desatornillada. En el interior, se encontraron cartones, conexiones entre las celdas, cintas y un recubrimiento plástico que envolvía todas las celdas. Para separar las celdas, se procedió con retirar los puntos de soldadura para evitar el paso de la corriente entre estas, y separarlas una por una. En esta batería, se encontraron 30 celdas cilíndricas (figura 12.d).

Figura 12. Baterías de ion-litio. a). Batería Chelwee BN4820CI b). Batería MXUS con celdas 18650. c). Celdas rectangulares. d). Celdas cilíndricas.



Fuente: Elaboración propia

Una vez separadas las celdas, se realizó una caracterización individual de los dos tipos encontrados (cilíndricas y rectangulares). Los resultados encontrados se muestran en la tabla 16 y tabla 17.

Tabla 18. Dimensiones y peso celdas rectangulares

Largo (cm)	12.88
Ancho (cm)	6.82
Espesor (cm)	1.13
Peso (g)	205.00

Fuente: Elaboración propia

Tabla 19. Dimensiones y peso celdas cilíndricas

Largo (cm)	6.60
Diámetro (cm)	1.76
Peso (g)	44.54

Fuente: Elaboración propia

3.2.1.2 Descarga. Se tomó una muestra de 29 celdas cilíndricas y 24 celdas rectangulares para descargar. Para comprobar que las celdas fueron completamente descargadas, se realizó una prueba con multímetro, en donde se estableció que las celdas con voltajes iguales o inferiores a $2V^{134}$ serían retiradas de la solución tal como se describió en la sección 3.1.1.2., y las que no cumplan, se dejarían más tiempo hasta disminuir la carga. La primera medición se realizó a las 24 horas, en este tiempo las celdas cilíndricas fueron descargadas cumpliendo el criterio, mientras que las celdas rectangulares necesitaron de más tiempo. Estas últimas se dejaron 90 horas para que la carga estuviera dentro del rango establecido.

3.2.1.3 Separación del cátodo. Una vez descargadas las baterías se procedió con la separación de los electrodos y separadores. Para las celdas rectangulares se identificó en la parte externa un recubrimiento con una lámina delgada metálica, después de este se encuentra un recubrimiento polimérico que cubre los electrodos. Se encontraron 25 celdas (figura 13.a.), en donde los electrodos son placas rectangulares con colectores de corriente de aluminio y cobre para el cátodo y ánodo respectivamente, y para dividirlos se tienen separadores de membrana. También se encontraron cintas, conectores entre los electrodos y pérdidas de los electrodos generadas en el momento de la clasificar las partes de las celdas.

En las celdas cilíndricas se tiene un recubrimiento exterior de plástico seguido de una lámina metálica más dura que protege los electrodos y electrolito del exterior. Una vez retirada, se accedió directamente a los electrodos. De igual manera que en las celdas rectangulares, se encontró que los electrodos son dos láminas largas enrolladas (colectores de aluminio y cobre para cátodo y ánodo respectivamente) separados por membranas como se muestra en la figura 13.b. A diferencia que, en las celdas rectangulares, para estas solo se encontraron protectores plásticos en los polos de cada celda.

¹³⁴ GRATZ, Eric, et al. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. En: Journal of Power Sources. vol. 262, 2014. p. 255-262

Figura 13. Distribución interna de las celdas. a). Celdas rectangulares. b). Celdas cilíndricas



Fuente: Elaboración propia

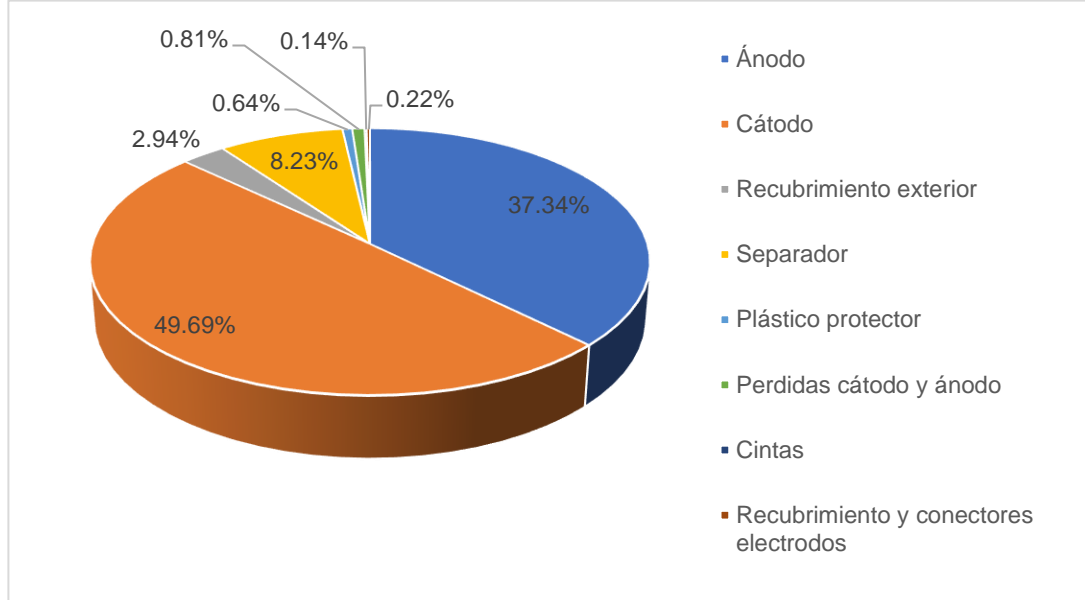
Con los componentes de las celdas separados, se procedió a pesarlos para determinar la composición de los dos tipos de celdas. En total se descargaron 24 celdas rectangulares con un peso total de 4,471.21 g, y cada una de las partes encontradas fueron pesadas (tabla 18). Con estas composiciones, se identificó que el 49.69% de la composición de estas celdas es el cátodo, y el ánodo tiene un porcentaje de 37.34%, componentes que representan mayor parte de la celda. El restante de la composición está formado por separadores, recubrimientos, cintas, conectores, entre otros (grafico 1). Debido a la condición de uso en que se encontraban las celdas, en el procedimiento de desarmado y pesado de los componentes se observó unas pérdidas de 36.14 asociadas a los materiales del cátodo y ánodo.

Tabla 20. Composición celdas rectangulares

Peso total 24 celdas (g)	4,471.21
Componente	Peso (g)
Ánodo	1,669.5
Cátodo	2,221.58
Recubrimiento exterior	131.67
Separador	367.93
Plástico protector	28.43
Perdidas cátodo y ánodo	36.14
Cintas	6.17
Recubrimiento y conectores electrodos	9.79

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 1. Composición en peso celdas rectangulares



Fuente: Elaboración propia

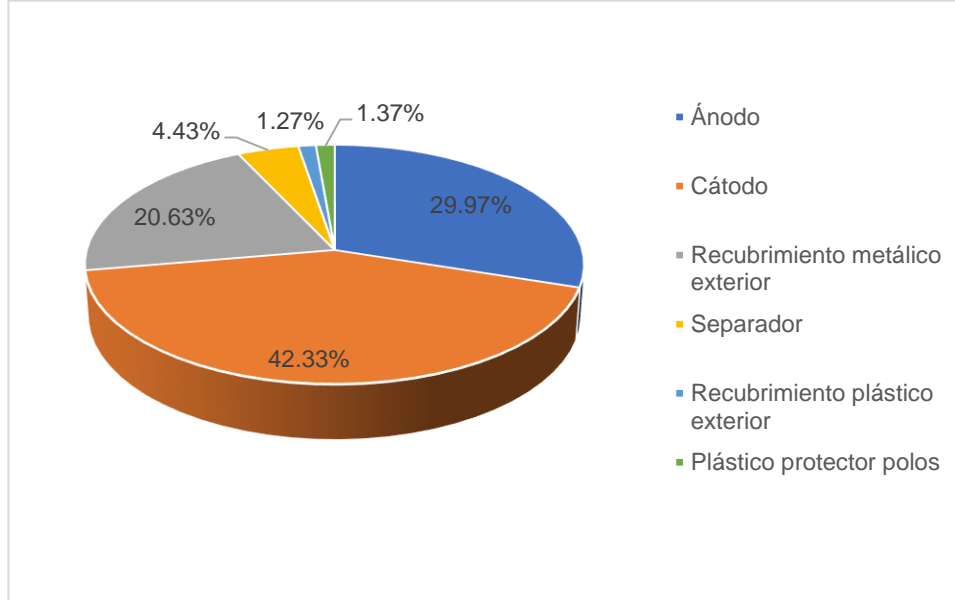
Se descargaron 29 celdas cilíndricas con un peso total de 1,175.4 g (tabla 19), en donde el 42.33% en peso corresponde al cátodo y el 29.97% corresponde al ánodo, siendo de igual manera, la mayor parte de la composición de las celdas. En este tipo de celdas, se encontró que otro de los componentes que se encuentran en un porcentaje considerable (20.63%) es el recubrimiento exterior metálico, debido a que es una lámina metálica gruesa, por lo que aporta peso a la celda. También se encuentran otros componentes en menor proporción como recubrimientos plásticos y separadores (grafico 2).

Tabla 21. Composición celdas cilíndricas 18650

Peso total 29 celdas (g)	1,175.4
Componente	Peso (g)
Ánodo	352.23
Cátodo	497.56
Recubrimiento metálico exterior	242.51
Separador	52.12
Recubrimiento plástico exterior	14.89
Plástico protector polos	16.09

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 2. Composición celdas cilíndricas 18650

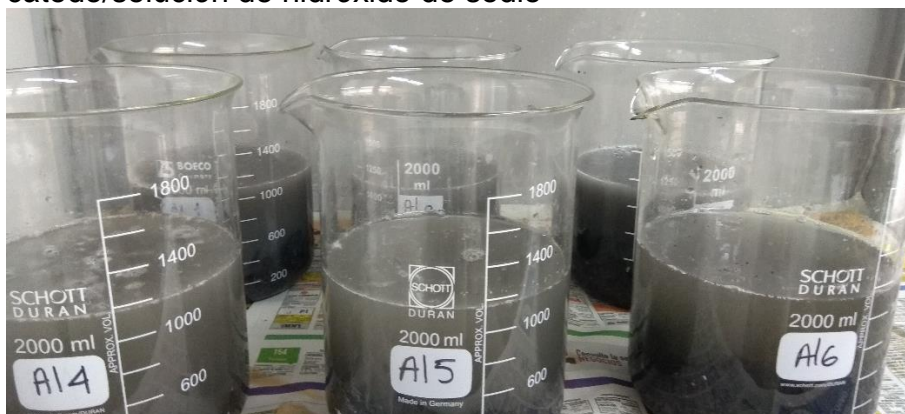


Fuente: Elaboración propia

Teniendo en cuenta lo encontrado al desarmar las celdas, se establece que los componentes de mayor cantidad en una celda son los electrodos, siendo aproximadamente el 33.66% y 46.01% para el ánodo y cátodo respectivamente. Se encontraron componentes en común para los dos tipos de celdas como recubrimientos metálicos y plásticos, cintas, separadores y conectores, y que representan alrededor del 20.33% del peso de una celda.

3.2.1.4 Disolución del colector de corriente. La muestra fue puesta en una solución de NaOH 2M (figura 14) con el fin de disolver el colector de aluminio en el cátodo. Se evidenció que la reacción que se presenta es altamente exotérmica, por lo cual fue necesario controlar las condiciones en que se llevó a cabo el proceso. Inicialmente se preparó la solución NaOH 2M, agitando constantemente para asegurar que se disolviera completamente, posterior a esto, se agregó el cátodo, manteniendo la relación 1:4 ya que, si se aumenta este parámetro, es muy posible que la reacción se descontrole y se pierda material. Fue necesario agregar poco a poco el cátodo, evitando de esta manera que la reacción se descontrole y se reboce el recipiente contenedor. Una vez pasado el tiempo de reacción (2 horas) se procedió con la extracción del cátodo de la solución. En total se procesaron 2719.14 g de cátodo, de los cuales se disolvieron 55.25 g correspondientes al colector de aluminio.

Figura 14. Disolución del colector de aluminio bajo la relación 1:4 de cátodo/solución de hidróxido de sodio

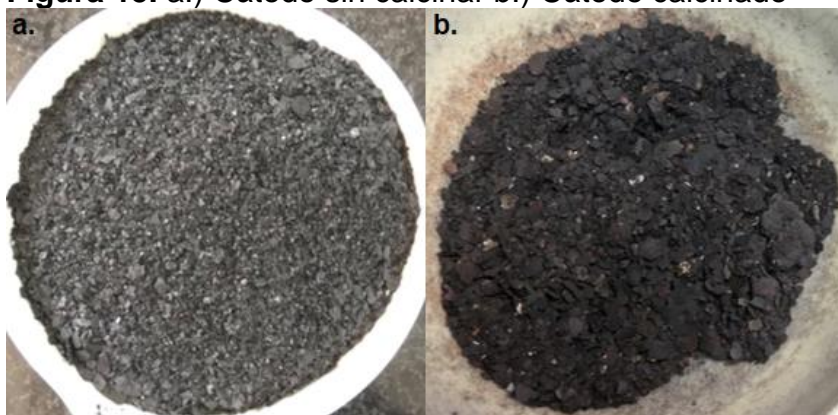


Fuente: Elaboración propia

Luego de disolver el colector de aluminio, se encontraron trazas de este metal en la muestra final (tabla 21), por lo cual, se establece que la disolución del colector con NaOH no es la más apropiada. Una alternativa para este proceso es realizar una dilución con un solvente verde como n-metil-2-pirrolidona (NMP)¹³⁵, sustancia que disuelve el material del electrodo, dejando la lámina del colector intacta y lista para ser reutilizada en otros procesos. El uso de este solvente implica que las trazas de aluminio en el material activo del cátodo disminuyen y que se pueden ver reflejadas en una mejora de las eficiencias en la recuperación de litio y cobalto.

3.2.1.5 Secado y Calcinación. En el secado y calcinación se logró la eliminación de compuestos orgánicos lo cual se evidenció en la pérdida de masa antes y después. Aparentemente, la muestra después del proceso, paso de un color gris a negro, con un tamaño de partícula heterogéneo (figura 15.b).

Figura 15. a.) Cátodo sin calcinar b.) Cátodo calcinado



Fuente: Elaboración propia

¹³⁵ CHEN, Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS Sustainable Chemistry and Engineering. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

Una vez concluido el tiempo de secado y calcinación, se procedió con el enfriamiento y pesaje de la muestra. El peso final de la muestra luego de calcinar fue de 2,189.58 g generando una pérdida por compuestos orgánicos de 474.31 g (tabla 20).

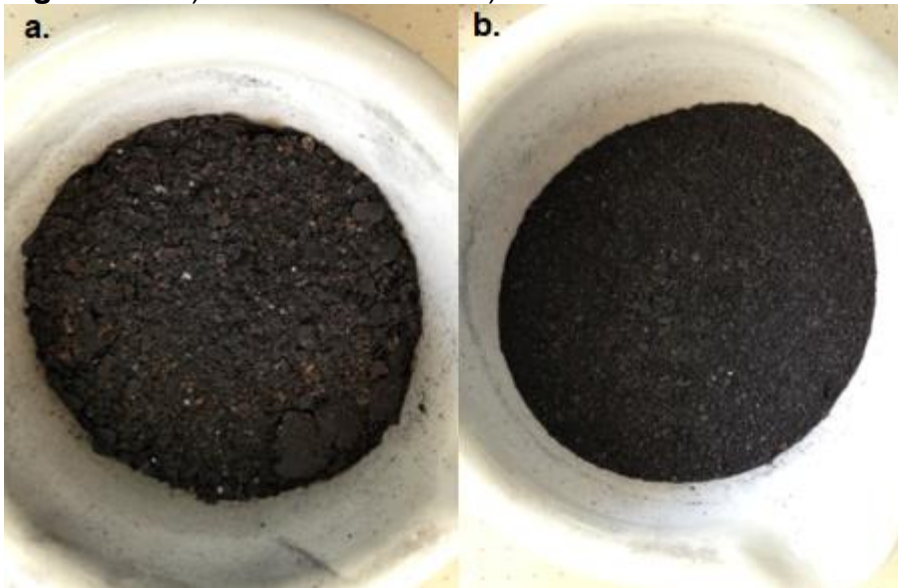
Tabla 22. Masa antes y después de secar y calcinar

	Peso (g)
Antes de calcinar	2,663.89
Después de calcinar	2,189.58
Perdidas	474.31

Fuente: Elaboración propia

3.2.1.6 Molienda y Tamizado. Se realizó la maceración de la muestra, donde se logró disminuir y homogenizar el tamaño de partícula. Visualmente se obtuvo un polvo más fino (Figura 16.b) y posterior a esto se realizó el análisis de tamizado en donde se determinó que la mayor cantidad de masa quedó retenida en la malla N° 70 con un diámetro de partícula de 0.406 mm (tabla 21).

Figura 16. a.) Cátodo sin moler b.) Cátodo molido



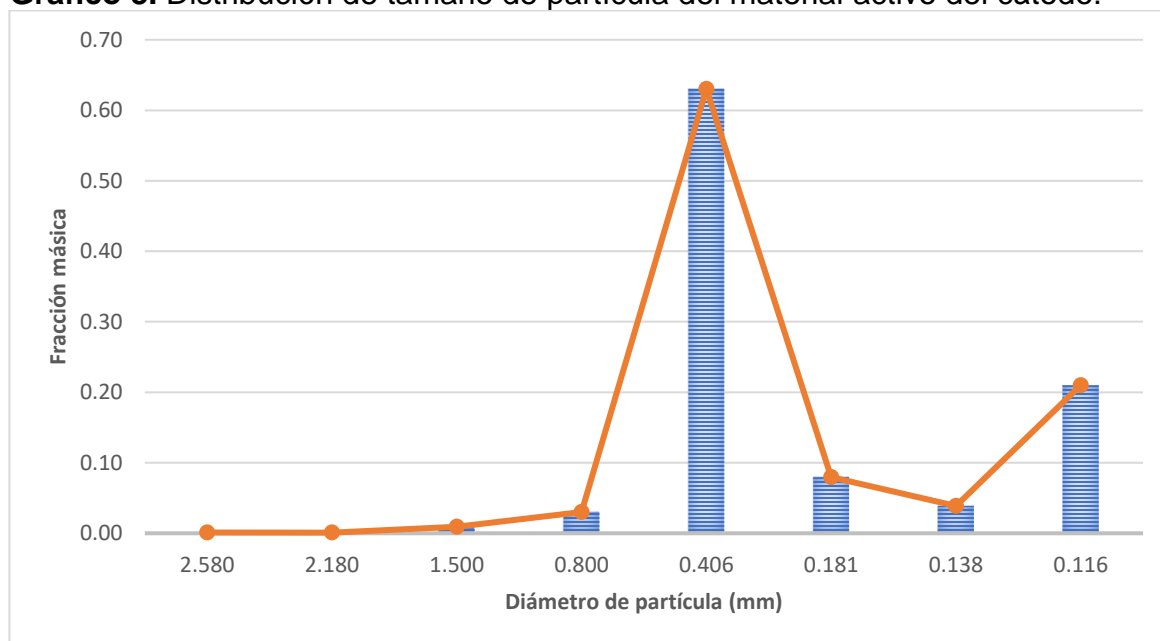
Fuente: Elaboración propia

Tabla 23. Análisis por tamizado

masa inicial (g)			2099	
N° malla	Abertura (mm)	Dpi (mm)	Masa retenida (g)	Fracción másica
Auxiliar, malla 7	2.8	-	-	-
8	2.360	2.580	2.4044	0.0011
10	2.000	2.180	1.9395	0.0009
18	1.000	1.500	19.5992	0.0094
30	0.600	0.800	62.7768	0.0300
70	0.212	0.406	1319.8583	0.6303
100	0.150	0.181	166.6048	0.0796
120	0.125	0.138	80.8725	0.0386
Fondos, malla 140	0.106	0.116	439.9762	0.2101
Total			2094.0317	1

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 3. Distribución de tamaño de partícula del material activo del cátodo.



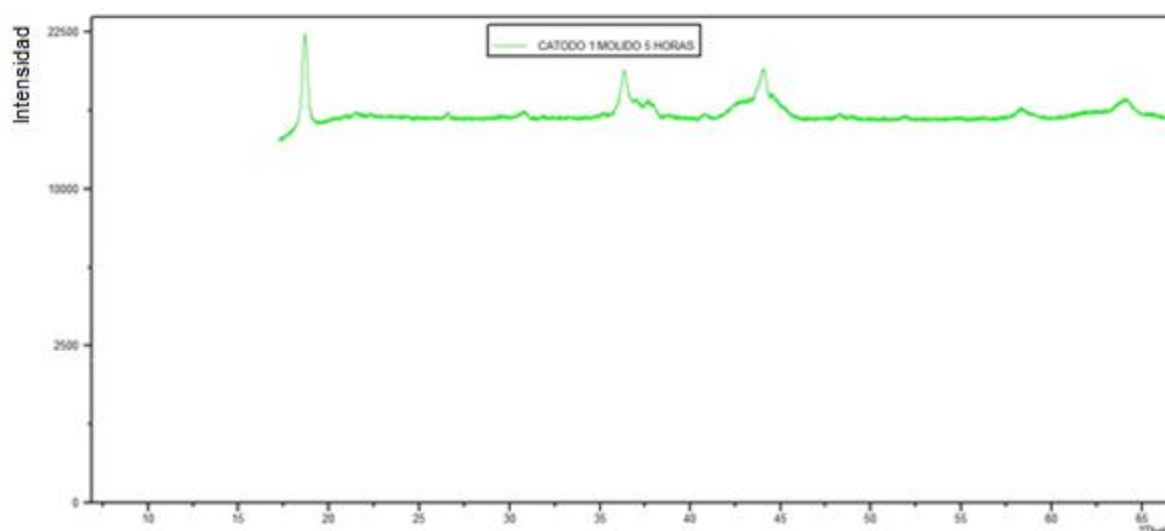
Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con la distribución del tamaño de partícula mostrada en el gráfico 3, se evidencia que la muestra tiene un diámetro entre 0.116 y 2.58 mm, sin embargo, luego hacer una homogenización de la muestra por medio de maceración, se encontró que la mayor cantidad de muestra se encuentra con un diámetro de 0.406

mm, dato que se acerca a lo reportado por Gao¹³⁶, quien encuentra un tamaño de partícula de 0.5 μ m. Sin embargo, se presenta una cantidad representativa en los fondos del 21.01% de la masa (tabla 21). De esto se puede deducir que la muestra puede tener un tamaño inferior a 0.116 μ m, por lo cual se recomienda tomar un número de malla más grande para obtener una mejor distribución.

3.2.2 Caracterización inicial. Acorde a la caracterización cualitativa mediante difracción de rayos X se obtiene el siguiente difractograma (Figura 17) para la muestra calcinada y molida:

Figura 17. Patrón XRD de la muestra de cátodo calcinado. El eje de abscisas está referenciado como 2 Theta.



Fuente: Xamtec S.A.S

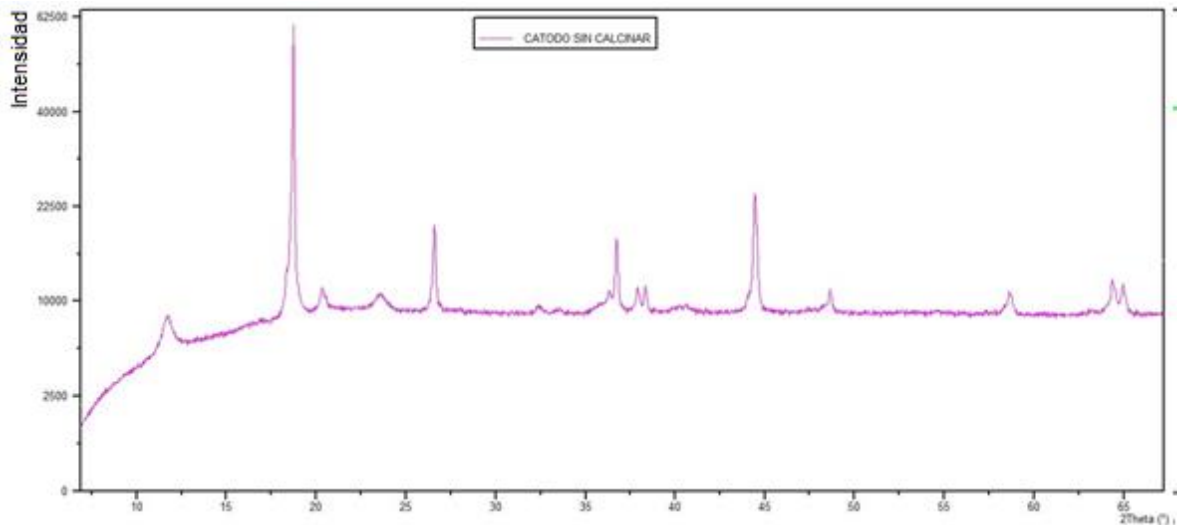
Se puede observar que, pese a que se forma un patrón con un espectro característico, este no posee la suficiente intensidad como para ser comparadas con un estándar, esto es debido al proceso de calcinación, proceso que afecta y modifica la estructura cristalina laminar del cátodo evaluado¹³⁷, no obstante resulta necesario realizar la calcinación dentro del pretratamiento dado que elimina compuestos indeseados en la lixiviación como impurezas orgánicas¹³⁸, por lo que fue necesario obtener el difractograma de la muestra previo a ser calcinada (Figura 18), obteniendo el siguiente resultado:

¹³⁶ GAO, Wenfang, et al. Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process. En: Environmental Science and Technology. vol. 51, no. 3, 2017. p. 1662-1669

¹³⁷ NITTA, Naoki, et al. Li-ion battery materials: present and future. vol. 18, no. 5, 2015. p. 5

¹³⁸ ZENG, Xianlai; LI, Jinhui y SINGH, Narendra. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. En: Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Jan 1., vol. 44, no. 10, 2014. p. 1129

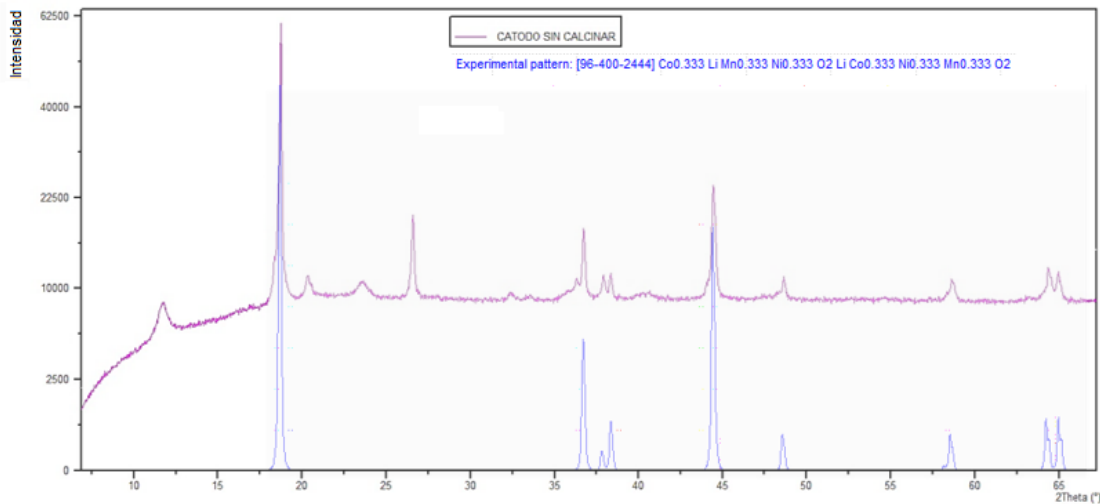
Figura 18. Patrón XRD de la muestra de cátodo sin calcinar. El eje de abscisas está referenciado como 2 Theta.



Fuente: Xamtec S.A.S

El patrón obtenido fue comparado con el patrón estándar para el óxido de litio cobalto níquel manganeso $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (Figura 19).

Figura 19. Patrón XRD estándar para el $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$. El eje de abscisas está referenciado como 2 Theta.



Fuente: Software Match! 3.0

Al comparar los dos difractograma se puede distinguir la presencia del óxido de litio en la muestra de cátodo estudiada, presentando los mismos picos en las mismas posiciones 2θ que el patrón estándar. Patrones similares han sido obtenidos por

Li¹³⁹ y He¹⁴⁰. Adicionalmente, en el rango comprendido entre (25 a 30) 2θ para la muestra sin calcinar se observan un pico que no está presente en los otros dos patrones, este pico identifica la presencia de carbono en forma de grafito, proveniente del ánodo de la celda electroquímica, que tras el proceso de calcinación fue eliminado, este pico ha sido identificado de igual manera por Yang¹⁴¹, Li¹⁴², Golmohammadzadeh¹⁴³ y Zeng¹⁴⁴.

Como resultado para las composiciones iniciales del cátodo se obtiene:

Tabla 24. Composición másica de los componentes presentes en la muestra inicial de cátodo

Compuesto	g/100g	%w
Litio	4.69	0.0469
Cobalto	7.17	0.0717
Níquel	18.7	0.187
Manganeso	29.4	0.294
Aluminio	4.13	0.0413
Otros	35.91	0.3591

Fuente: Elaboración propia

Si se compara la composición másica de la muestra respecto a lo obtenido por otros referentes que manejan baterías de procedencia similar, se encuentra que para el caso de Chen¹⁴⁵, se obtienen composiciones distintas para los metales de interés, con 18.23% y 6.77% de cobalto y litio respectivamente, adicionalmente la cantidad de manganeso aumenta en casi el doble respecto al 16.77% que obtiene Chen. Por otra parte, Golmohammadzadeh¹⁴⁶ reporta unos valores completamente distintos para los metales con fracciones másicas de 46.06%, 5.60% y 1.21% para cobalto,

¹³⁹ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. Jan. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹⁴⁰ HE, Li-Po, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 cathode of lithium-ion batteries. En: Waste Management. Jun. vol. 64, 2017. p. 171-181

¹⁴¹ YANG, Li; XI, Guoxi y XI, Yuebin. Recovery of Co , Mn , Ni , and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of LiNixCoyMnzO2 cathode materials. En: Ceramics International. vol. 41, no. 9, 2015. p. 11498-11503

¹⁴² LI. Op. cit., p. 365

¹⁴³ GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; RASHCHI, Fereshteh y VAHIDI, Ehsan. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. En: Waste Management. Jun. vol. 64, 2017. p. 244-254

¹⁴⁴ ZENG, Xianlai; LI, Jinhui y SHEN, Bingyu. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. En: Journal of Hazardous Materials. Sep 15,. vol. 295, 2015. p. 112-118

¹⁴⁵ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹⁴⁶ GOLMOHAMMADZADEH. Op. cit., p. 247.

litio y níquel respectivamente, mientras que Chen en otro estudio¹⁴⁷ obtiene una composición másica de 6.81% de litio, 58.79% de cobalto y 0.58% de níquel. Estos resultados fortalecen la hipótesis de que existe una alta heterogeneidad entre distintas muestras de cátodo, debido principalmente a dos factores. El primero de ellos relacionado a que cada fabricante de baterías emplea una formulación específica para la elaboración del material activo del cátodo. El segundo factor es debido a que la composición másica es obtenida a partir de una muestra que contiene una mezcla de distintas baterías de ion-litio de distinto fabricante, por lo que una variación en la fracción másica de cada metal del material de partida es inevitable.

3.2.3 Proceso de lixiviación ácida. Tomando como material de partida para la lixiviación $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, se observa que este óxido se puede disolver fácilmente en una solución ácida¹⁴⁸, no obstante, es necesario tener condiciones reductoras fuertes si se quiere obtener una concentración elevada de iones solubles de Li^+ y Co^{2+} , especialmente el ion de Co^{2+} dado que en este tipo de cátodos, el material activo contiene tanto Co^{2+} como Co^{3+} , donde el Co^{2+} presenta una mayor solubilidad en un medio ácido que el ion Co^{3+} ¹⁴⁹, es por esto que es necesario emplear un agente reductor como el peróxido de hidrógeno el cual favorece la lixiviación de cobalto.

3.2.3.1 Efecto del tiempo de extracción. El efecto que tiene el tiempo de extracción sobre la eficiencia de lixiviación se estudió variando el tiempo desde 30 a 120 min con intervalos de 30 min a una temperatura de 40 °C, una concentración 2 M de ácido cítrico y una relación sólido/líquido de 20 g/L, siendo estas las condiciones iniciales expuestas en la sección 3.1.3.. Como resultado se obtuvieron las concentraciones promedio en el licor de lixiviado que se presentan en la tabla 23.

Tabla 25. Concentraciones en el licor de lixiviado en el tiempo

Variable	Concentración (g/100 mL)					
	Li			Co		
	Replica 1	Replica 2	Promedio	Replica 1	Replica 2	Promedio
Tiempo (min)						
30	0.057	0.057	0.057	0.056	0.048	0.052
60	0.063	0.061	0.062	0.065	0.062	0.0635
90	0.064	0.064	0.064	0.075	0.070	0.0725
120	0.063	0.066	0.0645	0.08	0.083	0.0815

Fuente: Química S.A.S

¹⁴⁷ CHEN, Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Dec 7,. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

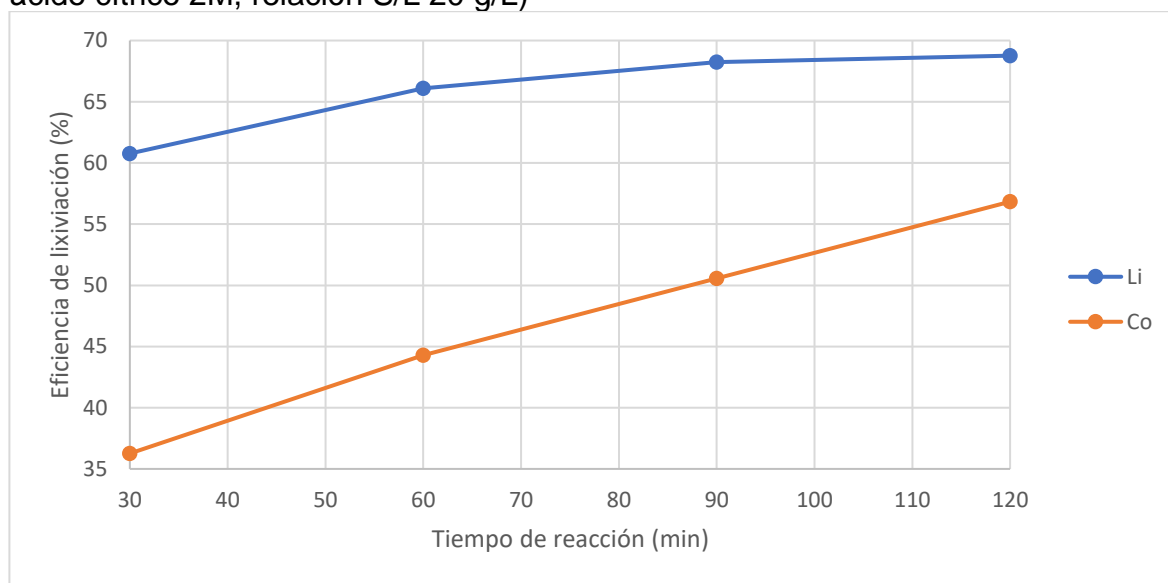
¹⁴⁸ HE, Li-Po, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries. En: Waste Management. Jun. vol. 64, 2017. p. 171-181

¹⁴⁹ CHAGNES, Alexandre y POSPIECH, Beata. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. En: J Chem Technol Biotechnol. 2013. p. 1191-1199

Con estos resultados se calcularon las estimaciones para la eficiencia de lixiviación acorde a la ecuación correspondiente, obteniendo los resultados ilustrados en el gráfico 4.

A partir de los resultados logrados se puede observar un incremento de la eficiencia de lixiviación al aumentar el tiempo de reacción, logrando una eficiencia máxima de 68.76% y 56.83% para litio y cobalto respectivamente a los 120 minutos de reacción, con un aumento más pronunciado para el cobalto. Este comportamiento indica que conforme el tiempo de reacción va avanzando la reacción se va acercando al punto de equilibrio de la reacción. Comparando los resultados obtenidos con los reportados por autores que trabajaron con el mismo tipo de ácido y agente reductor, se observa que tanto Chen¹⁵⁰ el cual logro una eficiencia de lixiviación de 97% y 98% de cobalto y litio respectivamente en un tiempo de 90 min, así como Li¹⁵¹ el cual obtuvo unas eficiencias por encima del 95% para ambos metales a los 60 min. Este incremento en la eficiencia de lixiviación de los referentes en comparación a los resultados obtenidos en este estudio puede ser causado por las distintas temperaturas a las cuales llevaron a cabo la reacción, donde Chen la llevo a 80°C y Li a 90 °C. Por lo anterior se fija el tiempo óptimo de reacción en 120 min. Debido a que no se llegó al tiempo de equilibrio para el cobalto, el porcentaje de extracción puede llegar a ser más alto si se deja por un periodo de tiempo más prolongado.

Gráfico 4. Efecto del tiempo de reacción sobre la eficiencia de lixiviación (40 °C, ácido cítrico 2M, relación S/L 20 g/L)



Fuente: Elaboración propia

¹⁵⁰ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹⁵¹ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

3.2.3.2 Efecto de la concentración de ácido cítrico. Para examinar el efecto que posee la concentración de ácido cítrico sobre la eficiencia de lixiviación se varió este factor desde 0.5 M a 3 M, fijando el tiempo de reacción en 120 min, la temperatura de 40°C y la relación sólido/líquido en 20g/L, logrando las concentraciones reportadas en la tabla 24.

Tabla 26. Concentraciones en el licor de lixiviado a distintas concentraciones de ácido cítrico

Variable	Concentración (g/100 mL)					
Concentración (M)	Li			Co		
	Replica 1	Replica 2	Promedio	Replica 1	Replica 2	Promedio
0.5	0.07	0.074	0.072	0.086	0.085	0.0855
1	0.063	0.067	0.065	0.08	0.081	0.0805
2	0.063	0.066	0.0645	0.08	0.083	0.0815
3	0.06	0.054	0.057	0.074	0.064	0.069

Fuente: Quimia S.A.S

Con estas concentraciones se calcularon las eficiencias de lixiviación de litio y cobalto ilustradas en el grafico 5. A partir de los resultados obtenidos se vislumbra que existe una disminución de la eficiencia de litio y cobalto al pasar de una concentración de 0.5 M con unas eficiencias de 76,75% y 59.62% respectivamente a 1 M con unas eficiencias de 69.29% y 56.13%, sin embargo, al aumentar la concentración a 2 M se presenta un ligero aumento en la eficiencia del cobalto y una disminución en la del litio, logrando unas eficiencias de 68,76% para el litio y 56,83% para el cobalto. Este comportamiento deja ver que no existe una tendencia marcada al aumentar o disminuir la concentración de ácido cítrico, la posible causa de este fenómeno puede estar asociada a que un aumento en la cantidad de ácido usado aumenta su gradiente de concentración cerca de la superficie de la partícula, lo que acelera la reacción. Sin embargo, un aumento continuo en la concentración puede llegar a dificultar la reacción¹⁵², esta justificación se ajusta a los rangos comprendidos entre 0.5 M a 1M, y 2M a 3M más no entre 1M a 2M. Si se comparan los resultados obtenidos con aquellos obtenidos por Chen y Li, se observa que la concentración óptima para Chen fue de 2M¹⁵³, mientras que Li obtuvo un resultado óptimo de 0.5 M¹⁵⁴, generando un conflicto sobre la concentración óptima y considerando que las condiciones a las cuales se llevaron los experimentos fueron similares para ambos referentes. Para esta experimentación se mantuvo fijo el porcentaje de peróxido de hidrogeno, lo cual puede influir en los resultados

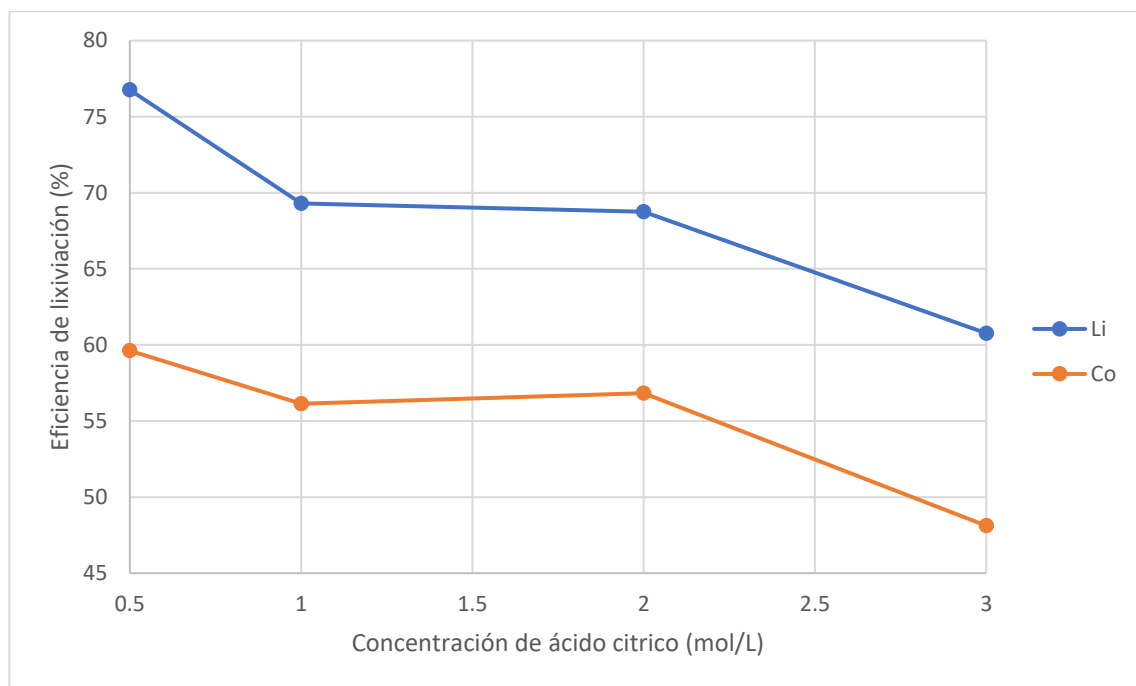
¹⁵² LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹⁵³ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹⁵⁴ LI. Op. cit., p. 368.

obtenidos. Es posible que el aumento en la concentración del ácido requiera de igual manera un aumento en la cantidad de H_2O_2 empleado. Experimentalmente se encontró que la concentración que genera mejores resultados en la eficiencia es 0.5M en donde se alcanzan recuperaciones de 76.76% para litio y 59.62% para cobalto.

Gráfico 5. Efecto de la concentración de ácido cítrico sobre la eficiencia de lixiviación (40 °C, 120 min, relación S/L 20 g/L)



Fuente: Elaboración propia

3.2.3.3 Efecto de la temperatura de lixiviación. Dado que la temperatura es uno de los factores de mayor relevancia en una lixiviación ácida, el efecto que tiene el cambio de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación fue estudiado. La temperatura se varió entre 20 a 80 °C con intervalos cada 20 grados, el tiempo, la concentración de ácido cítrico y la relación sólido/líquido fueron fijados a 120 min, 2 M y 20 g/L respectivamente. Las concentraciones obtenidas en el licor de lixiviado al finalizar el proceso se muestran a continuación:

Tabla 27. Concentraciones en el licor de lixiviado a distintas temperaturas

Variable	Concentración (g/100 mL)					
	Li			Co		
	Replica 1	Replica 2	Promedio	Replica 1	Replica 2	Promedio
Temperatura (°C)						
20	0.05	0.049	0.0495	0.032	0.031	0.0315
40	0.063	0.066	0.0645	0.08	0.083	0.0815
60	0.076	0.07	0.073	0.11	0.100	0.105
80	0.075	0.076	0.0755	0.11	0.11	0.11

Fuente: Quimia S.A.S

Con estas concentraciones se calculó la eficiencia de lixiviación para el litio y cobalto, logrando los resultados observados en el gráfico 6. Como se mencionó previamente, la temperatura es una de las variables de mayor importancia en la lixiviación ácida, esto se puede ver con un aumento notorio en la eficiencia al aumentar la temperatura desde 20°C hasta 80°C pasando de una eficiencia de 52,77% para litio y 21.96% para cobalto hasta un máximo de 80.49% y 76.70% respectivamente. De lo anterior se puede deducir que el proceso de lixiviación supone una reacción endotérmica. Más precisamente a temperaturas más altas se acelera la difusión de iones, y se da un aumento en la cantidad de moléculas activadas¹⁵⁵, en especial para el cobalto, donde se puede atribuir este drástico aumento a la existencia de un fuerte enlace iónico entre el ion Co^{3+} y el oxígeno presente en la estructura del óxido de litio del cátodo y en donde un aumento en la temperatura acelera el proceso de reducción a Co^{2+} empleando peróxido de hidrógeno¹⁵⁶. Al comparar la eficiencia máxima obtenida y la temperatura óptima con autores como Chen y Li, se observa que para el caso de Chen, logra una eficiencia de 90% para el cobalto y de 92% para el litio a una temperatura óptima de 80 °C ¹⁵⁷, por su parte, Li logra una eficiencia de lixiviación de litio y cobalto por encima del 95% a 90 °C ¹⁵⁸, por lo que comparado con la literatura, los resultados obtenidos son cercanos, estableciendo la temperatura óptima de lixiviación en 80 °C.

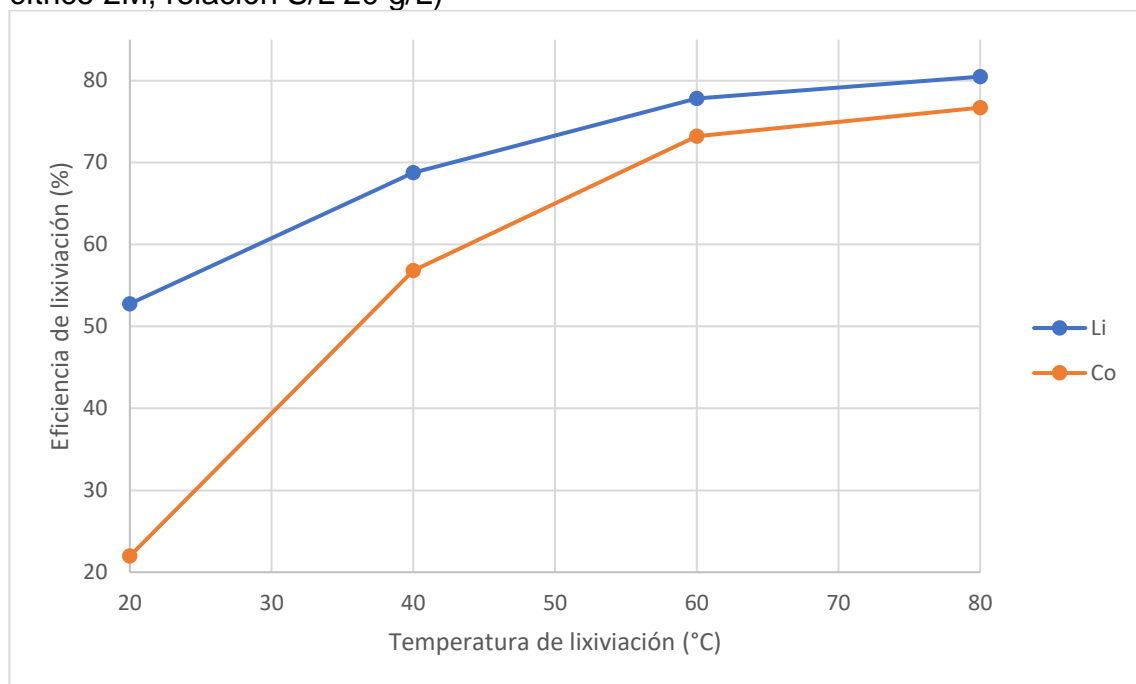
¹⁵⁵ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹⁵⁶ GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; RASHCHI, Fereshteh y VAHIDI, Ehsan. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. En: Waste Management. vol. 64, 2017. p. 244-254

¹⁵⁷ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹⁵⁸ LI. Op cit., p. 366.

Gráfico 6. Efecto de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación (120 min, ácido cítrico 2M, relación S/L 20 g/L)



Fuente: Elaboración propia

3.2.3.4 Efecto de la relación sólido/líquido. La tabla 26 muestra las concentraciones promedio finales en el licor de lixiviado a distintas relaciones de sólido/líquido, bajo las condiciones óptimas anteriormente mencionadas de 120 min, concentración de ácido cítrico de 2 M y 80°C.

Tabla 28. Concentraciones en el licor de lixiviado a distintas relaciones S/L

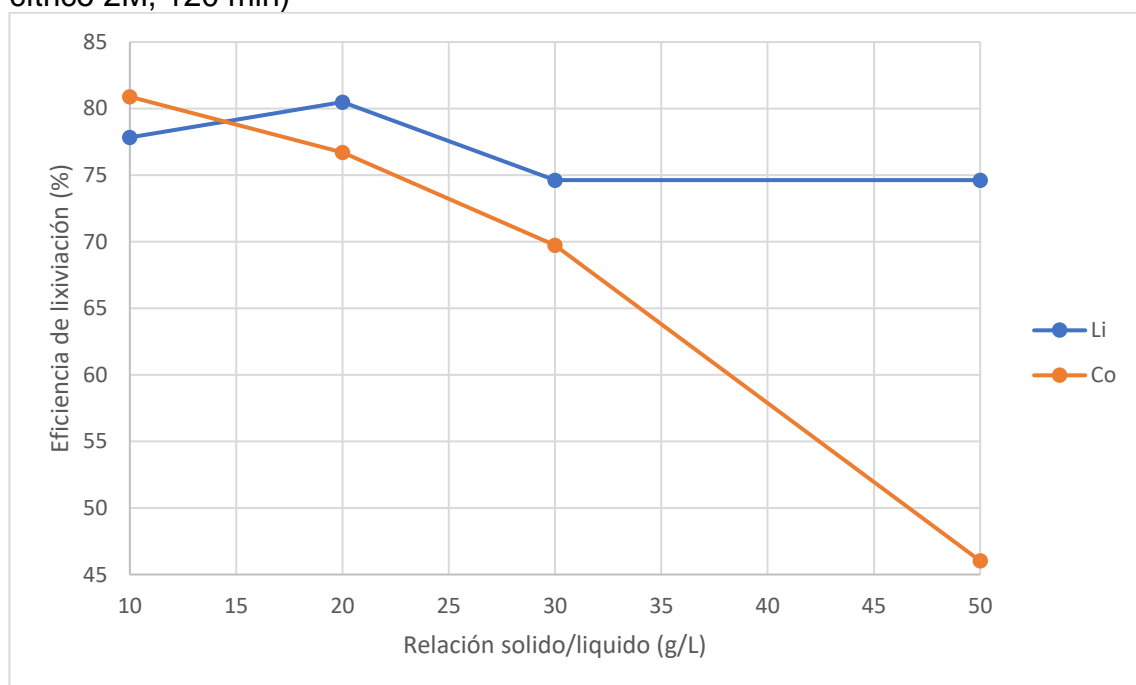
Variable	Concentración (g/100 mL)					
	Li			Co		
Relación S/L (g/L)	Replica 1	Replica 2	Promedio	Replica 1	Replica 2	Promedio
10	0.035	0.038	0.0365	0.057	0.059	0.058
20	0.075	0.076	0.0755	0.11	0.11	0.11
30	0.11	0.1	0.105	0.16	0.14	0.15
50	0.17	0.18	0.175	0.17	0.16	0.165

Fuente: Química S.A.S

El gráfico 7 muestra el efecto que tiene la relación de cátodo agregado a la solución lixiviante sobre la eficiencia de lixiviación de litio y cobalto, donde se resalta una disminución en la eficiencia al aumentar la relación S/L para el cobalto y un pequeño aumento, seguido de una disminución para el litio, donde empleando una relación de 10 g/L se obtiene una eficiencia de lixiviación de litio y cobalto de 77.82% y 80.89% respectivamente a comparación de cuando se hace uso de una relación de

50 g/L donde se obtienen eficiencias de 74.62% para litio y 46.02% para el cobalto, donde es este último metal el que presenta la mayor disminución. Esta tendencia se explica probablemente a que a menor relación sólido/líquido hay un incremento en las áreas de contacto entre el cátodo y el líquido lixivante ocasionando una aceleración en la reacción de lixiviación. Esta misma tendencia se observa con los resultados obtenidos por Chen¹⁵⁹, Li¹⁶⁰ y Golmohammadzadeh¹⁶¹ en sus respectivos trabajos. No obstante, debido a que el emplear una relación sólido/líquido demasiado baja implicaría un mayor uso de ácido y por lo tanto un aumento en los costos. Se tomó como la relación óptima 20 g/L la cual arroja eficiencias de lixiviación similares con 80.49% para litio y 76.70% para cobalto.

Gráfico 7. Efecto de la relación S/L sobre la eficiencia de lixiviación (80 °C, ácido cítrico 2M, 120 min)



Fuente: Elaboración propia

Como resultado final se logra una eficiencia de lixiviación máxima de 80.49% y 76.70% de Li y Co respectivamente las cuales se lograron bajo las condiciones experimentales de lixiviación con una concentración de ácido cítrico de 2 mol/L, temperatura de lixiviación de 80 °C, tiempo de lixiviación de 120 min y una relación

¹⁵⁹ CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹⁶⁰ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹⁶¹ GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; RASHCHI, Fereshteh y VAHIDI, Ehsan. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. En: Waste Management. vol. 64, 2017. p. 244-254

solido/líquido de 20 g/L. Al comparar las eficiencias obtenidas con distintos referentes, se observa que los resultados obtenidos por Chen¹⁶² con una eficiencia de 95% para el cobalto y 99% para el litio son más altos que los obtenidos en este estudio, el mismo comportamiento se obtiene con referentes como Li¹⁶³ (eficiencias >95%), Golmohammadzadeh¹⁶⁴ (eficiencias de 92.53% para Li y 81.50% para Co) y Yao¹⁶⁵ (eficiencias >98%). Esta diferencia de más del 10% en las eficiencias de lixiviación puede ser originada debido a la cantidad de aluminio que quedó en la muestra de partida una vez se completó el proceso de pretratamiento (Tabla 22) donde hay un 4% de aluminio presente, este porcentaje puede llegar a afectar negativamente a la lixiviación puesto que actúa como una impureza¹⁶⁶ y por lo tanto es recomendable reducir su cantidad en la mayor medida posible.

¹⁶² CHEN, Xiangping y ZHOU, Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: Waste Management & Research. 2014. p. 1082-1093

¹⁶³ LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: Waste Management. vol. 71, 2018. p. 362-371

¹⁶⁴ GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; RASHCHI, Fereshteh y VAHIDI, Ehsan. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. En: Waste Management. vol. 64, 2017. p. 244-254

¹⁶⁵ YAO, Lu; FENG, Yong y XI, Guoxi. A new method for the synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from waste lithium ion batteries. En: RSC Advances. May 15, vol. 5, no. 55, 2015. p. 4411-4417

¹⁶⁶ GOLMOHAMMADZADEH. Op cit., p. 252.

4. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE LA RECUPERACIÓN PROFUNDA

Luego de la lixiviación ácida, se requiere de un proceso posterior de recuperación profunda, en donde se busca obtener los metales de interés como sólido para ser utilizados nuevamente en la elaboración de baterías de ion-litio o en donde se requiera de estos metales. En este capítulo se identifica que procesos y equipos se requieren para obtener el producto final (litio y cobalto sólidos), sin embargo, no se tiene en cuenta la purificación de los metales una vez son obtenidos como oxalato de cobalto y fosfato de litio.

4.1 CAPACIDAD DE PROCESAMIENTO

En Colombia se han importado baterías de ion litio desde el año 2011, según lo reportado por el Sistema de Inteligencia Comercial Legiscomex¹⁶⁷. Desde el 2011 hasta el 2017 la cantidad ingresada al país de este tipo de baterías ha ido aumentando (tabla 27), teniendo un aumento significativo en el año 2012 y 2014. Esto demuestra que la demanda de este producto ha aumentado y con esto la generación de residuos una vez han cumplido con su vida útil. Actualmente en el país se está comenzando a desarrollar un plan de manejo para residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Dentro del informe emitido por el Ministerio de Ambiente se establece un plan que se desarrolla en 4 etapas y su principal objetivo es la gestión integral de los RAEE, en donde se encuentran las baterías de ion-litio y que clasifican dentro de los residuos con sustancias peligrosas¹⁶⁸.

Tabla 29. Unidades importadas de baterías de ion litio

Año	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Unidades	167,597	1,383,511	1,165,726	2,227,425	2,957,896	2,330,003	2,175,587

Fuente: LegisComex. LegisComex. Sistema de Inteligencia Comercial. Disponible en: <https://www.legiscomex.com/>

Estas baterías tienen una vida útil entre 5 y 8 años^{169,170}, lo cual depende del fabricante y del uso que se le dé al dispositivo. En promedio, la vida útil de estos dispositivos es de 6 años, lo que quiere decir que las baterías que entraron en el 2011 están por cumplir su ciclo y requieren de un proceso de aprovechamiento.

Para determinar la capacidad de procesamiento de la planta se tiene en cuenta las unidades que ingresaron en el 2011 que son las primeras en cumplir su ciclo de vida

¹⁶⁷ LegisComex. LegisComex. Sistema de Inteligencia Comercial. [En línea]. <https://www.legiscomex.com/>. Recuperado, 10 Noviembre de 2018

¹⁶⁸ MINAMBIENTE. Gestión Integral De Residuos De Aparatos Eléctricos Y Electrónicos. 2017. 9789588901428

¹⁶⁹ MEEHAN, Chris. How long do lithium ion batteries last? - Solar Estimate News. [En línea]. <https://www.solar-estimate.org/news/2018-04-11-how-long-do-lithium-ion-batteries-last>. Recuperado, 10 Noviembre de 2018.

¹⁷⁰ GONZÁLEZ, Luis. Vida y muerte de una batería de ion-litio (parte I). [En línea]. {10 Noviembre de 2018}. Disponible en: <https://forococheselectricos.com/2013/04/vida-y-muerte-de-una-bateria-de-ion.html>

útil. En total se tiene 167.597 baterías que pueden ser desechadas en un año (360 días), sin embargo, se considera que solo el 70% de estas baterías son procesadas.

$$\frac{167,597 \text{ baterías}}{360 \text{ días}} \times 0.7 = 325.88 \frac{\text{baterías}}{\text{día}} \cong 326 \frac{\text{baterías}}{\text{día}}$$

En Colombia las baterías de ion litio más comercializadas son las de bicicletas y motos eléctricas y las de dispositivos móviles como computadores portátiles y celulares. En promedio, el peso de las baterías está entre 3 y 7 kg¹⁷¹. Para determinar la masa procesada, se toma el promedio de este peso como se muestra a continuación:

$$W_{prom} = \frac{3kg + 7kg}{2} = 5 \frac{kg}{\text{batería}}$$

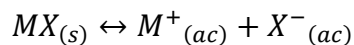
$$326 \frac{\text{baterías}}{\text{día}} \times 5 \frac{kg}{\text{batería}} = 1630 \frac{kg}{\text{día}}$$

En una batería las celdas constituyen aproximadamente el 88% del peso, por lo tanto, la capacidad de procesamiento de las celdas es de 1440 kg/día. Ya que procesar esta cantidad al mismo tiempo implica inversión en equipos grandes, el proceso se divide en 4 lotes de 360 kg.

4.2 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN PROFUNDA

A partir de lo reportado en el capítulo 1.4.3.2. sobre la recuperación profunda de litio y cobalto posterior al proceso de lixiviación, se encontró que la mayoría de estos procesos han sido investigados con el objetivo de extraer cobalto, níquel y manganeso principalmente, sin embargo, en la precipitación selectiva se tienen registros de la extracción de litio y cobalto (tabla 3), además de ser uno de los métodos más investigados. Por esta razón, para este trabajo se realizarán las especificaciones técnicas de la recuperación profunda de litio y cobalto por medio de precipitación selectiva.

Para determinar cuál metal se precipita primero, se debe conocer el valor de la constante del producto de solubilidad (pKs) determinada por medio de la constante de equilibrio K_s. La constante pKs se calcula de la siguiente manera¹⁷², en donde se depende del pH, mientras más alto sea el valor del pH, más rápido se precipitan los iones¹⁷³.



¹⁷¹ CLAUS, Daniel. Materials and Processing for lithium-ion Batteries. [En línea]. <https://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0809/daniel-0809.html>. Recuperado, 10 Noviembre de 2018.

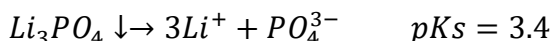
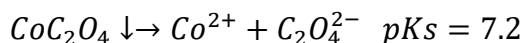
¹⁷² Garritz. Equilibrios de solubilidad t7. p. 1-14

¹⁷³ VALLEJO, Maximino. Predicción Y Control De Incrustaciones Minerales En Pozos Petroleros. 2011.

$$K[MX] = K_{ps} = [M^+][X^-]$$

$$pK_s = -\log K_{ps}$$

De acuerdo con los agentes precipitantes escogidos para la recuperación profunda, las reacciones de precipitación se presentan en este proceso se muestran a continuación, según lo reportado por Chen¹⁷⁴:



Con estos valores del producto de solubilidad, se determina que el primer metal en precipitar será el cobalto, ya que tiene el valor de pK_s más alto (7.2)¹⁷⁵ y seguidamente se precipita litio que tiene un valor de pK_s de 3.4¹⁷⁶.

Los productos obtenidos luego de la precipitación son oxalato de cobalto y fosfato de litio y que una de sus aplicaciones es para la fabricación de nuevas baterías de ion litio, sin embargo, también tiene otras aplicaciones en la industria. El oxalato de cobalto (CoC_2O_4) se utiliza principalmente en la preparación de catalizadores de cobalto y cobalto en polvo para aplicaciones de metalurgia¹⁷⁷, mientras que el fosfato de litio (Li_3PO_4) es empleado como componente en algunos esmaltes¹⁷⁸ o como polímero intermedio para la elaboración de otros productos¹⁷⁹.

4.3 OPERACIONES UNITARIAS INVOLUCRADAS

La recuperación profunda por medio de precipitación es un proceso que requiere equipos sencillos, en cuanto a que debido a las condiciones de operaciones establecidas previamente en los capítulos 3.2.3. y 4.1. para la lixiviación y precipitación respectivamente, no son elevadas y la mayoría de los procesos se realizan a temperatura ambiente.

El proceso consiste en una primera parte de pretratamiento, en donde entran las celdas y son sumergidas en una solución de $NaSO_4$ 10% p/v para descargarlas ya que muchas de estas no se encuentran totalmente descargadas, además de facilitar la siguiente etapa que consiste en la separación mecánica de cada uno de los componentes de las celdas. En la separación se tienen dos salidas, una que contiene el ánodo, recubrimientos, separadores y otros componentes, y una segunda salida que contiene el cátodo y que debe ser separado del colector de aluminio con una solución de $NaOH$ a una concentración de 2M. Una vez separado

¹⁷⁴ CHEN, Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS Sustainable Chemistry and Engineering. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

¹⁷⁵ DEAN, John A. Lange's Handbook of Chemistry. 1999. 0070163847

¹⁷⁶ *ibid.* p. 258

¹⁷⁷ TNJ. Oxalato De Cobalto. Disponible en: http://es.tnjchem.com/cobalt-oxalate_p799.html

¹⁷⁸ RÖMPP Thieme. Lithiumphosphate. [En línea].: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-02295>. Recuperado, 12 Noviembre de 2018.

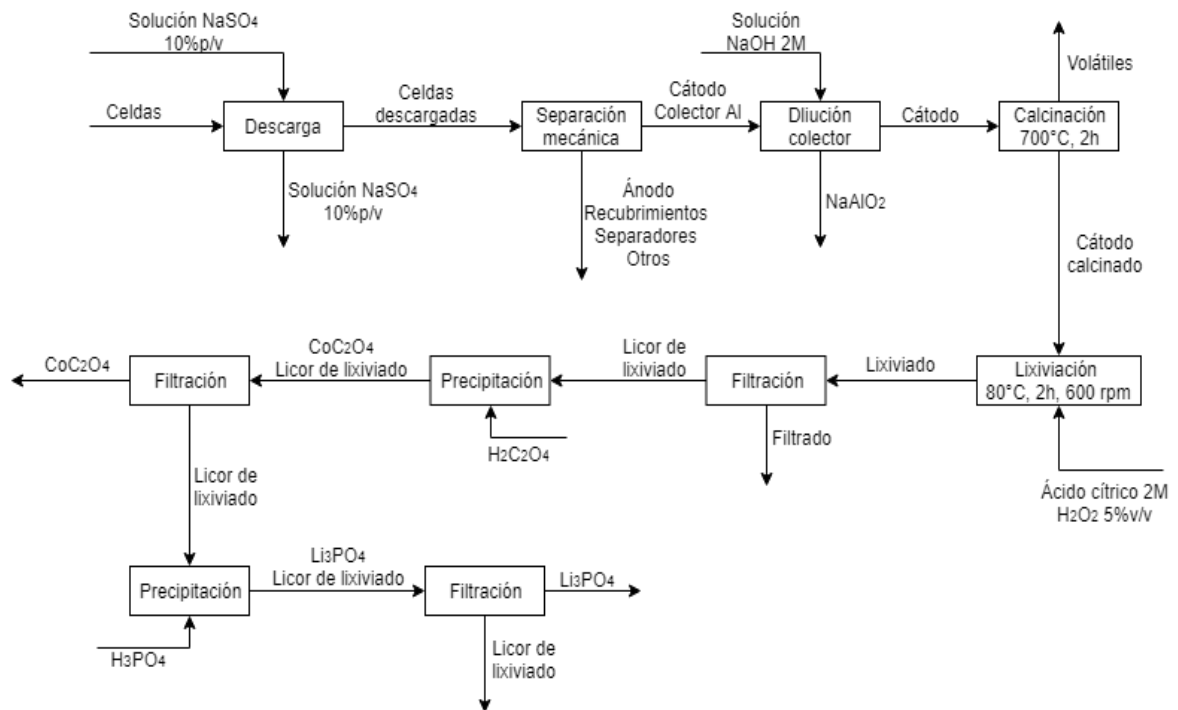
¹⁷⁹ LIVENT. High-Performance Lithium Products & Solutions. [En línea]. <https://livent.com/>. Recuperado, 12 Noviembre de 2018

este colector, se realiza un secado y calcinación, que para esta propuesta se dejaron en una sola etapa en donde se calcina el cátodo a 700°C durante 2 horas para eliminar todas las sustancias volátiles. Luego de la calcinación se recomienda hacer una molienda para obtener un tamaño de partícula homogéneo, sin embargo, para esta propuesta no se tiene en cuenta ya que experimentalmente se realizó en un mortero y no se tienen datos de la molienda para escalar.

Posterior a la calcinación se comienza con la segunda parte que consiste en la lixiviación del cátodo para obtener litio y cobalto en solución. Se tiene dos procesos, primero se hace la lixiviación con una solución de ácido cítrico 2M con H₂O₂ 5% p/v, a 80°C durante 2 horas y una vez pasado este tiempo, se hace una filtración para separar el licor de lixiviado, en donde se encuentran los metales de interés, del residuo sólido.

Finalmente, se tiene la recuperación profunda por medio de precipitación selectiva, en donde el agente precipitante para cobalto es H₂C₂O₄, y para el litio se utiliza H₃PO₄. Luego de cada precipitación se realiza filtración para separar el oxalato de cobalto y el fosfato de litio del licor de lixiviado.

Figura 20. Diagrama de bloques para la recuperación profunda del cátodo de baterías de ion-li



Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con la propuesta mostrada en la figura 20, se realizó una lista (tabla 28) de los equipos involucrados en el proceso de recuperación profunda, junto con la función que cumple y las características de cada uno de estos.

Tabla 30. Equipos requeridos en la recuperación profunda

Equipo	Función	Características
Tanque de descarga	Descarga de las celdas	Material resistente a NaSO ₄
Tanque de almacenamiento	Almacenamiento de las diferentes partes de las celdas	-
Tanque para diluir el colector	Disolución del colector de aluminio	Tanque resistente a NaOH
Mufla	Evaporación de componentes volátiles	Debe alcanzar una temperatura de 700°C
Tanque de lixiviación	Extracción de los metales	Material resistente al ácido cítrico
Filtro Prensa I	Separar el licor de lixiviación del sólido	-
Tanque de precipitado I	Precipitación de Cobalto	Material resistente a H ₂ C ₂ O ₄ y ácido cítrico
Filtro Prensa II	Extracción de Cobalto	-
Tanque de precipitado II	Precipitación de Litio	Material resistente a H ₂ C ₂ O ₄ , ácido cítrico y H ₃ PO ₄
Filtro Prensa III	Extracción de Litio	-

Fuente: Elaboración propia

4.4 ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO FINAL

Experimentalmente se logró una recuperación de 76.71% de cobalto y 80.49% de litio, sin embargo, al hacer el escalamiento se debe tener en cuenta que aproximadamente se logra el 70% de los resultados obtenidos en laboratorio¹⁸⁰. Por lo tanto, la recuperación esperada de cobalto y litio es de 53.7% y 56.34%

¹⁸⁰ PETERS, Max; TIMMERHAUS, Klaus y WEST, Ronald. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 2007. p.23 0072392665

respectivamente. El producto final es extraído como CoC_2O_4 como un sólido de color rojo¹⁸¹, y Li_3PO_4 como un sólido de color blanco¹⁸².

4.5 DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS

La selección de los materiales se realiza según las características definidas en la tabla 28, en donde se mencionan las sustancias que se encuentran en cada equipo y en los balances de masa global (tablas 33 y 34) donde se encuentran las condiciones de cada operación.

En total se tienen 11 equipos involucrados de los cuales se requieren 5 tanques, una mufla, 3 tanques con agitación para la lixiviación y precipitación y 3 filtros prensa.

- *Tanque de descarga:* se requiere un material que resista la corrosión generada por la solución de NaSO_4 , por lo cual, el material más adecuado es acero inoxidable.

En el anexo A se muestran las dimensiones de una batería. Se sacó un promedio de estas dimensiones para calcular el volumen de las baterías y poder determinar el tamaño del tanque. De este volumen se considera solo el 88% ya que corresponde al porcentaje en peso promedio de las celdas en una batería. Se asume un volumen de llenado del 80%¹⁸³

$$V_{batería} = 0.268m \times 0.148m \times 0.122m = 4.498E - 03 \frac{m^3}{batería}$$
$$V_{lote} = 4.498E - 03 \frac{m^3}{batería} \times \frac{326 \text{ baterías}}{4} \times 0.88 = 0.323 m^3$$

$$V_{tanque} = 0.323 m^3 \times \frac{1}{0.8} = 0.403 m^3$$

Un factor de diseño para tanques es la relación de altura/diámetro (H/D) que según Perry¹⁸⁴ debe estar entre 1 y 3. Para este diseño se selecciona una relación H/D de 2 ya que implica que se ocupa menos espacio. En la tabla 29 se mencionan los factores de diseño para tener en cuenta según Perry¹⁸⁵.

¹⁸¹ CHEN, Xiangping, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. En: Journal of Cleaner Production. Jan 20,. vol. 112, 2016. p. 3562-3570

¹⁸² ibid. p. 3565

¹⁸³ MURILLO, Juan. Análisis De Viabilidad De Una Planta De Reciclado De Baterías De Li-Ion. 2016.

¹⁸⁴ PERRY, Robert y GREEN, Den. Manual Del Ingeniero Químico - Perry - Sexta Edición. 1999.

¹⁸⁵ ibid. p. 363

Tabla 31. Factores de diseño tanque de descarga

Relación H/D	2
Altura fondo (h)	D/4
Diámetro boca de descarga (d)	D/7

Fuente: PERRY, Robert y GREEN, Den. Manual Del Ingeniero Químico - Perry - Sexta Edición. Pdf. 1999.

$$V = \frac{\pi}{2} \times D^3$$

$$D = 0.635 \text{ m}$$

$$H = 2 \times 0.635 \text{ m} = 1.27 \text{ m}$$

$$h = \frac{0.635 \text{ m}}{4} = 0.159 \text{ m}$$

$$d = \frac{0.635 \text{ m}}{7} = 0.0907 \text{ m}$$

- *Tanque de almacenamiento:* En esta parte del proceso solo se realizan operaciones de separación con ayuda de instrumentos, por lo tanto, los tanques requeridos son solo de almacenamiento. En total se requieren dos tanques: en uno se almacenan las partes de la batería que no se procesan (recubrimientos, separadores, ánodo, entre otros), mientras que en el segundo tanque se almacena el cátodo. De acuerdo con los datos recolectados en la experimentación (grafica 1 y 2) el cátodo es aproximadamente un 48.16% en peso de las celdas. El tanque de almacenamiento del cátodo se diseña teniendo en cuenta los parámetros indicados en la tabla 29 y teniendo en cuenta el porcentaje en volumen que representa. Se hará de la misma manera para el segundo tanque (tabla 30).

$$V_{Tcátodo} = 0.4816 \times 0.403 \text{ m}^3 = 0.194 \text{ m}^3$$

$$V_{Totros} = 0.5184 \times 0.403 \text{ m}^3 = 0.209 \text{ m}^3$$

Tabla 32. Dimensiones tanques de separación mecánica

	Tanque Cátodo	Tanque Otros
V (m³)	0.194	0.209
D (m)	0.498	0.511
H (m)	0.996	1.021
h (m)	0.124	0.128
d (m)	0.071	0.073

Fuente: Elaboración propia

- *Tanque para diluir el colector.* El cátodo es sumergido en una solución de NaOH para diluir el colector de aluminio. En este tanque se utiliza acero inoxidable para evitar daños por el NaOH y para las dimensiones se utiliza el volumen del cátodo más el ocupado por la solución de NaOH

$$V_{TDC} = (2.88 \text{ m}^3 \text{ solución NaOH} + 0.155 \text{ m}^3 \text{ cátodo}) \times \frac{1}{0.8} = 3.793 \text{ m}^3$$

$$D = 1.342 \text{ m}$$

$$H = 2 \times 1.342 \text{ m} = 2.683 \text{ m}$$

$$h = \frac{1.342 \text{ m}}{4} = 0.335 \text{ m}$$

$$d = \frac{1.342 \text{ m}}{7} = 0.192 \text{ m}$$

- *Mufla:* En este equipo ingresa el volumen de cátodo sin el colector. Experimentalmente se encontró que se pierde el 17.80% correspondiente al colector, por lo cual, el volumen aproximado de cátodo que ingresa a la mufla es de 0.127 m³. Se consultó el catálogo de ESPEC quienes producen hornos de calentamiento a altas temperaturas¹⁸⁶. El modelo SSPH-202 (figura 21) cumple con las especificaciones de dimensiones y temperatura (Anexo F).

¹⁸⁶ ESPEC. High-Temperature Tests To Drying and Heat Processing. {En línea}. {15 Noviembre de 2018}. Disponible en: <https://www.espec.co.jp/english/inquiry/catalog/pvph.pdf>

Figura 21. Horno de calentamiento ESPEC SSPH-202



Fuente: ESPEC. High-Temperature Tests To Drying and Heat Processing. Disponible en: <https://www.espec.co.jp/english/inquiry/catalog/pvph.pdf>

- *Tanque de lixiviación:* En este tanque se realiza la extracción de litio y cobalto con una solución de ácido cítrico, por esta razón, se requiere que este tanque sea de acero inoxidable. El proceso se lleva a cabo por medio de agitación constante (600 rpm). El volumen que ingresa en este tanque es el saliente de la mufla (2.973 m³) más el ocupado por la solución 2 M de ácido cítrico (0.006 m³).

$$V_{TL} = (2.973 \text{ m}^3 \text{ cátodo} + 0.006 \text{ m}^3 \text{ solución ácido cítrico}) * \frac{1}{0.8} = 3.722 \text{ m}^3$$

$$D = 1.341 \text{ m}$$

$$H = 2 * 1.341 \text{ m} = 2.682 \text{ m}$$

$$h = \frac{1.341 \text{ m}}{4} = 0.335 \text{ m}$$

$$d = \frac{1.341 \text{ m}}{7} = 0.192 \text{ m}$$

- *Tanques de precipitado:* En estos tanques se realiza la recuperación final de cobalto y litio agregando H₂C₂O₄ y H₃PO₄ respectivamente. Los tanques requieren de agitación constante nuevamente, de 300 rpm. Las dimensiones de estos equipos se muestran en la tabla 31.

Tabla 33. Dimensiones tanques de precipitado

	Precipitado I	Precipitado II
V (m³)	3.788	3.312
D (m)	1.341	1.282
H (m)	2.682	2.565
h (m)	0.335	0.321
d (m)	0.192	0.183

Fuente: Elaboración propia

- *Filtros prensa:* Se requieren 3 filtros prensa cuya función es separar el sólido del lixiviado. Un primer filtro se utiliza luego de la lixiviación y los otros dos después de las precipitaciones.

Dentro de los parámetros de diseño de estos equipos se encuentra el volumen de la torta de filtrado. Experimentalmente se encuentra que esta torta ocupa un 0.4567% del volumen después de la lixiviación. Para los filtros que recuperan litio y cobalto luego de la precipitación se toma el volumen teórico encontrado (0.0345% y 0.0262% en volumen para la torta de cobalto y litio respectivamente). El volumen de la torta se muestra en la tabla 32 y según lo reportado por Murillo¹⁸⁷, el tiempo destinado para este proceso es de 3.5 horas. Sin embargo, en este diseño se está procesando mayor cantidad de cátodo, por lo cual se toma un tiempo para la filtración de 6 horas.

Tabla 34. Volumen Torta de filtración

	Volumen (m ³)	% Torta	Volumen Torta (m ³)	Volumen Torta (L)	Caudal (L/min)
Lixiviación	3.0302	0.4567	1.384E-02	13.839	8.417
Precipitado I	3.0304	0.0345	1.045E-03	1.045	8.418
Precipitado II	2.6496	0.0262	6.942E-04	0.694	7.360

Fuente: Elaboración propia

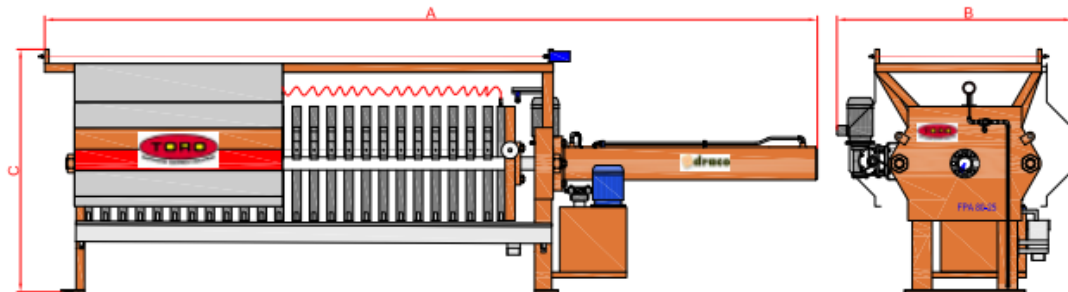
Se consultó el catálogo de Toro Wastewater Equipment Industries¹⁸⁸, en donde se encuentra un filtro prensa que cumple con las especificaciones del diseño para los tres casos. Asumiendo que el caudal es de 7.5 L/min, el modelo que cumple con estas especificaciones es FPA 47 (figura 22). La potencia requerida por este equipo

¹⁸⁷ MURILLO, Juan. Análisis De Viabilidad De Una Planta De Reciclado De Baterías De Li-Ion. Universidad de Sevilla, 2016.

¹⁸⁸ DRACO. Filtro prensa. [En línea]. <https://toroequipment.com/wp/wp-content/uploads/2015/10/Cat%C3%A1logo-Filtro-Prensa-DRACO.pdf>. Recuperado, 12 Noviembre de 2018.

es de 3 kW, contiene un depósito de 39 L y las dimensiones son 1.470 m, 1.170 m y 1.370 m para longitud, ancho y alto respectivamente (anexo E).

Figura 22. Esquema Filtro Prensa marca TORO



Fuente: DRACO. Filtro prensa. Disponible en: <https://toroequipment.com/wp/wp-content/uploads/2015/10/Cat%C3%A1logo-Filtro-Prensa-DRACO.pdf>

4.6 DIAGRAMA DE FLUJO

A partir del diseño presentado en la figura 20, se procede con la elaboración de los balances de masa (tablas 32 y 33) y junto con esto, el diagrama PFD (figura 23) del proceso teniendo en cuenta las especificaciones de diseño mencionadas en la sección 4.3.

El proceso comienza con la descarga de las celdas (corriente 1), en el tanque T-101 con una solución al 10% p/v de NaSO_4 (corriente 2). De este tanque se obtienen 2 corrientes de salida: la corriente 3 contiene la solución NaSO_4 que sale del proceso, y la corriente 4 que contiene las celdas ya descargadas y que se dirigen a un proceso de separación mecánica en donde el cátodo es almacenado en el tanque T-103 y que posteriormente es dirigida al tanque T-104. La corriente 5 en donde se encuentra el ánodo, recubrimientos metálicos y plásticos, separadores y otros componentes es enviada al tanque T-102. En el tanque T-104 se agrega una solución de NaOH 2M (corriente 7) con una relación de 25% de cátodo por litro de solución. De este tanque sale la corriente 8 con el aluminio disuelto en la solución, mientras que en la corriente 9 se dirige el cátodo sin aluminio hacia la mufla M-101 en donde se calienta a 700°C por 2 horas para eliminar los compuestos volátiles (corriente 10) y el cátodo calcinado (corriente 11) se dirige al tanque T-105 en donde se realiza la lixiviación.

Al tanque de lixiviación entra la corriente 12 que contiene ácido cítrico 0.5M y 5% en volumen de H_2O_2 . Esta reacción se lleva a cabo por 2 horas con una agitación constante de 600 rpm y a 80°C . Una vez finalizado este tiempo, sale el lixiviado (corriente 13), el cual es dirigido a un filtro FP-101, en donde se separa el residuo sólido (corriente 14) del licor de lixiviado (corriente 15).

La corriente 15 es dirigida a un primer tanque de precipitado (T-106) en donde se utiliza $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (corriente 16) como agente para precipitar cobalto. Esta reacción se

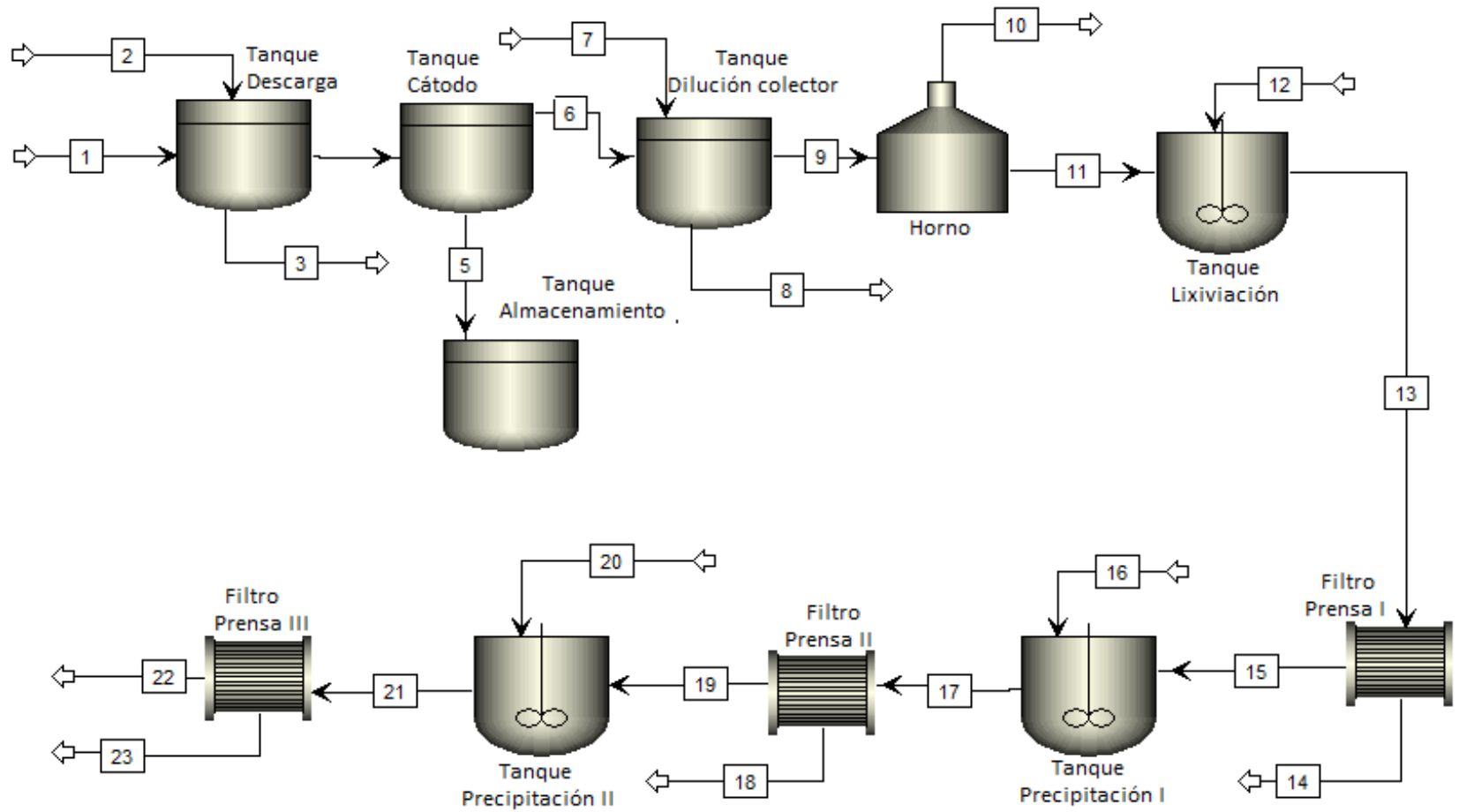
realiza a 60°C por 30 minutos y con una velocidad de agitación de 300 rpm, con una relación molar de 1.05 mol de Co^{2+} por mol de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ¹⁸⁹. Una vez precipitado el cobalto (corriente 17), se procede con una filtración (FP-102) en donde se extrae CoC_2O_4 como sólido (corriente 18) al 53.7% y un nuevo licor de lixiviado con 46.3% cobalto (corriente 19). Este licor es llevado a un nuevo tanque de precipitación (T-107), en donde ingresa H_3PO_4 (corriente 20) con una relación de 0.4 mol de Li^+ por mol de H_3PO_4 . Esta reacción se lleva a cabo a las mismas condiciones que la precipitación de cobalto (60°C, 30 minutos y 300 rpm)¹⁹⁰. La corriente con litio precipitado (corriente 21) es enviada a un último filtro (FP-103) en donde salen las corrientes 22 que contiene el licor de lixiviado con 43.66% de litio y la corriente 23 en donde se tiene Li_3PO_4 al 56.34%.

Las tablas 33 y 34 muestran los flujos de masa que se tienen en cada corriente, además de especificar las condiciones de operación en cada equipo.

¹⁸⁹ CHEN, Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS Sustainable Chemistry and Engineering. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

¹⁹⁰ Ibid. p. 3108.

Figura 23. Diagrama PFD del proceso de recuperación profunda. Elaborado en Aspen Plus v9.0



Fuente: Elaboración propia

Tabla 35. Balance de masa global parte 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	700	700	80
Presión (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Flujo másico (kg/h)	1440	2244.26	2244.26	1440	746.56	693.44	2995.64	3009.73	679.35	120.96	558.39	40.67
Componentes de flujo (kg/día)												
Celdas	1440	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaSO₄	-	204.02	204.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H₂O	-	2040.24	2040.24	-	-	-	2773.74	2773.74	-	-	-	27.92
Celdas descargadas	-	-	-	1440	-	-	-	-	-	-	-	-
Ánodo	-	-	-	-	515.58	-	-	-	-	-	-	-
Cátodo	-	-	-	-	-	693.44	-	-	-	-	-	-
Recubrimiento metálico	-	-	-	-	95.42	-	-	-	-	-	-	-
Recubrimiento plástico	-	-	-	-	11.05	-	-	-	-	-	-	-
Separador	-	-	-	-	107.12	-	-	-	-	-	-	-
Otros componentes	-	-	-	-	17.39	-	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	-	-	-	221.90	221.90	-	-	-	-
Aluminio	-	-	-	-	-	-	-	14.09	-	-	-	-
Cátodo sin colector	-	-	-	-	-	-	-	-	679.35	-	-	-
Cátodo calcinado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	558.39	-
Volátiles	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120.96	-	-
ácido cítrico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.73
H₂O₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.02

Fuente: Elaboración propia

Tabla 36. Balance de masa global parte 2

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Temperatura (°C)	25	25	25	25	60	25	25	60	25	25	25
Presión (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Flujo másico (kg/h)	599.06	2.74	596.32	0.69	597.01	0.23	596.86	1.58	598.44	598.28	0.16
Componentes de flujo (kg/día)											
Lixiviado	599.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Licor de lixiviación	-	-	596.32	-	-	-	-	-	-	-	-
Filtrado	-	2.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H₂C₂O₄	-	-	-	0.69	-	-	-	-	-	-	-
CoC₂O₄ + H₃Cit	-	-	-	-	597.01	-	-	-	-	-	-
CoC₂O₄	-	-	-	-	-	0.23	-	-	-	-	-
Licor de lixiviación con 46.3% de Co	-	-	-	-	-	-	596.86	-	-	-	-
H₃PO₄	-	-	-	-	-	-	-	1.58	-	-	-
Li₃PO₄ + H₃Cit	-	-	-	-	-	-	-	-	598.44	-	-
Li₃PO₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16
Licor de lixiviación con 43.66% de Li	-	-	-	-	-	-	-	-	-	598.44	-

Fuente: Elaboración propia

5. COSTOS DEL PROCESO

A partir de la estimación de los costos asociados del proceso que incluye la recuperación profunda, se permite determinar de una manera aproximada el capital necesario que se requiere para llevar a cabo el proceso. La capacidad de procesamiento que se manejará para la estimación de los costos es el mismo que el obtenido en la sección 4.1. con 1440 kg/día de celdas.

Los costos asociados se pueden clasificar de dos maneras, costos fijos, los cuales incluyen todos los activos de la planta, incluyendo servicios auxiliares para que operen y los costos indirectos, los cuales no están asociados de manera directa con el material y el equipo de la planta¹⁹¹.

5.1 COSTOS FIJOS

5.1.1 Costos directos. Estos costos incluyen la instalación de la planta, donde se tienen en consideración los materiales, la mano de obra, la compra de equipos, control, instrumentación, electricidad, entre otros.

5.1.1.1 Adquisición de los equipos necesarios. Según la sección 4.2. del presente trabajo, los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso de recuperación de litio y cobalto según la capacidad de procesamiento son los siguientes:

Tabla 37. Equipos necesarios para llevar a cabo el proceso de recuperación de litio y cobalto

Equipo	Cantidad	Material	Capacidad (m ³)
Tanque de descarga	1	Acero inoxidable	0.403
Tanque de almacenamiento	2	Acero al carbono	0.194
Tanque para diluir el colector	1	Acero inoxidable	3.793
Mufla	1	Específico del proveedor	0.127
Tanque de lixiviación	1	Acero inoxidable	3.788
Tanque de precipitado I	1	Acero inoxidable	3.788
Tanque de precipitado II	1	Acero inoxidable	3.312

¹⁹¹ MURILLO, Juan. Análisis De Viabilidad De Una Planta De Reciclado De Baterías De Li-Ion. Universidad de Sevilla, 2016.

Tabla 38. (Continuación)

Filtros prensa	3	Específico del proveedor	Caudal de 7.5 L/min
----------------	---	--------------------------	---------------------

Fuente: Elaboración propia

Para la estimación de los costos de estos equipos, se han empleado cotizaciones consultadas en catálogos.

- Tanques. Para los tanques de acero inoxidable se consultó el catálogo de Inoxi México¹⁹², en donde se encontraron tanques en acero inoxidable de diferentes capacidades y con agitación como es requerido en algunos procesos. En la tabla 36 se muestra la capacidad y precio en pesos colombianos tomando la tasa representativa del mercado de 3150.90 pesos colombianos por cada dólar:

Tabla 39. Precio tanques

Capacidad (L)	Características	Cantidad	Precio por unidad (USD)	Precio total (COP)
400	Acero inoxidable con agitación	1	3,440.95	10,842,089.36
4000	Acero inoxidable con agitación	3	8,417.73	79,570,276.37
4000	Acero inoxidable	1	7,597.65	23,939,435.39
200	Acero al carbón	2	690.44	4,351,014.79

Fuente: Inoxi Mexico. Tanques de acero inoxidable. Disponible en: <https://www.inoximexico.com/index.php/tanques?start=24>

- Filtro Prensa. Para los filtros prensa se consultó el catálogo de INVIA¹⁹³, en donde se encontró un filtro prensa con las características especificadas en la sección 4.2. El precio por unidad de cada filtro es de 6111,28 USD y teniendo en cuenta que se requieren 3 filtros, el precio total es el que se muestra a continuación:

¹⁹² Inoxi Mexico. Tanques de acero inoxidable. [En línea]. <https://www.inoximexico.com/index.php/tanques?start=24>. Recuperado, 20 Noviembre de 2018.

¹⁹³ TIENDA, INVIA. FILTRO PRENSA. [En línea]. {20 Noviembre de 2018}. Disponible en: <http://www.tiendainvia.com/es/filtros-tauro-inox/42-filtro-prensa-400-x-400-tauro-inox-20-placas-sin-bomba.html>

$$6111.28 \text{ USD} * 3150.9 \text{ COP} * 3 \text{ filtros} = 57,768,096.46 \text{ COP}$$

- Horno de calentamiento. El costo de un horno de calentamiento para una capacidad de 0.14 m³ es de \$19000 USD¹⁹⁴

$$\$19000 \text{ US} * \frac{\$3150.9 \text{ COP}}{\$1 \text{ US}} = \$59,867,100 \text{ COP}$$

Dando un coste total de \$59,867,100 para la adquisición del horno de calentamiento.

A partir de los datos previamente calculados se obtiene los costos directos para la adquisición de los equipos (Tabla 37) de \$236,339,012.37.

Tabla 40. Costos directos para la adquisición de equipos

Equipo	Precio total 2018 (COP)
Tanque de descarga	10,842,089.36
Tanque de almacenamiento	2,175,507.40
Tanque para diluir el colector	23,939,435.9
Tanque de lixiviación	26,523,425.46
Tanque de precipitado I	26,523,425.46
Tanque de precipitado II	26,523,425.46
Filtros prensa	57,768,096.46
Horno de calentamiento	59,867,100.00
Total	236,338,012.37

Fuente: Elaboración propia

5.1.1.2 Otros costos directos. Los costos asociados a la instalación, el control e instrumentación, piping, electricidad y construcción de la planta se calcularon tomándolos como un porcentaje preestablecido del costo total de los equipos según la metodología de Peters¹⁹⁵. Se obtienen los siguientes estimados:

¹⁹⁴ EQUINLAB. Hornos alta temperatura Thermconcept KU 450 ° C, 650 ° C, 850 ° C | EQUINLAB S.A.C. [En línea]. <https://www.equinlabsac.com/catalog/700>. Recuperado, 20 Noviembre de 2018.

¹⁹⁵ PETERS, Max Stone; TIMMERHAUS, Klaus D. y WEST, Ronald E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5. ed., internat. ed. ed. Boston [u.a.]: McGraw-Hill, 2002. p.557 9780072392661

Tabla 41. Otros costos directos

Otros costos directos	Porcentaje del costo de equipos (%)	Costo (COP)
Costo de equipos	-	236,338,012.37
Instalación	30	70,901,403.71
Control e instrumentación	15	35,450,701.86
Piping	20	47,267,602.47
Electricidad	15	35,450,701.86
Construcción	20	47,267,602.47

Fuente: Elaboración propia

Sumando los anteriores resultados se obtiene un coste total directo de \$472,676,024.74 COP.

5.1.2 Costos indirectos. Estos costos no están relacionados de manera directa con los equipos y material de la planta, incluyen ingeniería y supervisión, gastos legales, gastos de construcción y seguros, se toman entre un 15 a 35% de los costos directos, siguiendo la metodología de Peters¹⁹⁶, se obtiene:

Tabla 42. Costos indirectos totales

Costos indirectos	Porcentaje costos directos (%)	Costos (COP)
Ingeniería y supervisión	5	23,633,801.24
Gastos legales	1	4,726,760.25
Gastos de construcción	10	47,567,602.47
Seguros	5	23,633,801.24
Total	-	99,261,965.20

Fuente: Elaboración propia

En total para los costos indirectos se requiere de un capital de \$99,261,965.20 COP

5.2 CAPITAL DE TRABAJO

Para calcular el capital de trabajo, el cual es necesario para que la empresa tenga un correcto funcionamiento se toma como el 15% de los costos fijos, siendo estos la suma de los costos directos e indirectos. Al sumar el valor obtenido con el total de los costos fijos se obtiene el requerimiento de inversión total para llevar a cabo el proceso de recuperación de litio y cobalto a partir del cátodo baterías de ion litio, obteniendo como resultado una estimación de inversión de \$657,728,688.43 COP.

¹⁹⁶ PETERS, Max Stone; TIMMERHAUS, Klaus D. y WEST, Ronald E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5. ed., internat. ed. ed. Boston [u.a.]: McGraw-Hill, 2002. p.557 9780072392661

Tabla 43. Capital de inversión total

	Costos (COP)
Total de costes directos	472,676,024.74
Total de costes indirectos	99,261,965.20
Inversión capital fijo	571,937,989.94
Capital de trabajo	85,790,698.49
Total de capital de inversión	657,728,688.43

Fuente: Elaboración propia

5.3 COSTOS DE OPERACIÓN

Los costos de operación se dividen en costos de materia prima, costos de mano de obra directa e indirecta, mantenimiento y costos directos e indirectos. Para realizar este cálculo se siguió el procedimiento propuesto por Baca¹⁹⁷.

5.3.1 Costos de Mantenimiento. El costo de mantenimiento se calcula anualmente y equivale al 10% del costo de los equipos¹⁹⁸ como se muestra a continuación:

$$\text{Costo mantenimiento} = \$472,676,024.74 \text{ COP} * 0.1 = \$47,267,602.47 \text{ COP}$$

5.3.2 Costo de Materias Primas. El costo de las materias primas se calcula según lo calculado en el balance de masa de la tabla 33 y tabla 34. Se determina la cantidad en kg/año de las sustancias requeridas y se calcula el costo total por año de las materias primas requeridas, obteniendo un total de \$251,417,549.38 COP/año.

Tabla 44. Costo materias primas

Materia Prima	kg/año	Costo (COP/kg)	Total (COP/año)
NaSO ₄	73,447.20	1,567.03 ¹⁹⁹	115,093,965.82
H ₂ O	1,743,084.00	13.45 ²⁰⁰	23,449,709.05

¹⁹⁷ BACA URBINA, Gabriel. Evaluación De Proyectos. 2001.

¹⁹⁸ ARGUETA MAYORGA, Oscar Fernando. Estudio De Prefactibilidad Para La Instalación De Una Planta Productora Y Envasadora De Alcohol En Gel, En El Municipio De Mixco Del Departamenro De Guatemala. 2011.

¹⁹⁹[Anónimo] Made in China. {En línea}. {20 Noviembre de 2018}. Disponible en: <https://es.made-in-china.com/productSearch?keyword=naso4&encodeCateCode=&type=Product&size=> ed. 2018.

²⁰⁰ Acueducto. Empresa De Acueducto De Bogotá. {En línea}. {20 Noviembre de 2018} Disponible en: https://www.acueducto.com.co/wpsdev/wps/portal/EAB!/ut/p/z1/tVNbT8lwGP0tPOxR-rEb4FtRMySCCSqwvpiutKO6raMrQ_311lSiCZcYpC-9fOc7PTn5DiJohkhBa5lS11VBM3uPSfjY7V7ilgvuKOp3PcCTsXuN7y8ARiGallJlIyeQcxeD6NEwAfI8JVwhKA0apYEnSCjqsTVsfSFaY0ixQzCIN6tCBirIvN6-YUQ7QiutaMqm ed. 2018.

Tabla 41. Continuación

NaOH	79,884.00	1,253.62 ²⁰¹	100,144,180.08
Ácido cítrico	3,862.80	2,350.54 ²⁰²	9,079,665.91
H ₂ O ₂	727.20	2,193.84 ²⁰³	1,595,360.45
H ₂ C ₂ O ₄	248.40	2,099.81 ²⁰⁴	521,592.80
H ₃ PO ₄	568.80	2,695.28 ²⁰⁵	1,533,075.26
Total			251,417,549.38

Fuente: Elaboración propia

5.3.3 Costos Mano de Obra. Dentro de los costos de mano de obra se tiene en cuenta la mano de obra directa, en donde hace parte el personal que interviene directamente en el proceso como operarios y ayudantes, e indirecta, en donde se tiene en cuenta los ingenieros y supervisores involucrados en el proceso.

Para la mano de obra directa se supone que el sueldo de los operarios es de \$1,000,000 COP/mes, mientras que a los ayudantes se les asigna un salario mínimo legal vigente en Colombia para el año 2018 y que equivale a \$781,242 COP/mes.

En cuanto a la mano de obra indirecta se requieren ingenieros, a quienes se les asigna un sueldo de \$4,000,000 COP/mes y supervisores con un sueldo de \$2,800,000 COP/mes.

Se supone un 35% adicional correspondiente a las prestaciones sociales²⁰⁶ tanto para mano de obra directa como indirecta, para obtener un total de \$716,545,083.60 COP/año.

Tabla 45. Costos mano de obra

Cargo	Cantidad	Salario (COP/mes)	Total (COP/año)
Ingenieros	2	4,000,000.00	96,000,000.00
Supervisores	4	2,800,000.00	134,400,000.00
Operadores	18	1,000,000.00	216,000,000.00
Ayudantes	9	781,242.00	84,374,136.00
Total			530,774,136.00

Fuente: Elaboración propia

$$\text{Costo mano obra} = 530,774,136 \frac{\text{COP}}{\text{año}} * 0.35 = \$716,545,083.60 \frac{\text{COP}}{\text{año}}$$

²⁰¹Made in China. {En línea}. {20 Noviembre de 2018}. Disponible en: <https://es.made-in-china.com/productSearch?keyword=naso4&encodeCateCode=&type=Product&size=ed.2018>.

²⁰²ibid.

²⁰³ibid.

²⁰⁴ibid.

²⁰⁵ibid.

²⁰⁶ BACA URBINA, Gabriel. Evaluación De Proyectos. 2001.

5.3.4 Total Costos de operación. Una vez calculados todos los costos involucrados en los costos de operación, se tiene que para el proceso de reciclaje de baterías de ion-Litio se requiere un total para costo de operación de \$1,578,168,228.39 COP/año

Tabla 46. Costos de operación

	Costo (COP/año)
Costos directos	472,676,024.74
Costos indirectos	99,261,965.20
Mantenimiento	47,267,602.47
Materia Prima	251,417,549.38
Mano de Obra	716,545,083.60
Total	1,587,168,225.39

Fuente: Elaboración propia

6. CONCLUSIONES

- Luego de consultar los métodos empleados en lixiviación ácida, se encontró que se han empleado ácidos tanto orgánicos como inorgánicos siendo estos últimos los preferidos. Sin embargo, se encontró que se están realizando investigaciones en donde se emplean ácidos orgánicos y se obtienen buenos rendimientos. Para este trabajo se evaluaron cinco opciones en donde se tuvo en cuenta las condiciones de operación y precauciones en el manejo de las sustancias para escoger la mejor opción. Se determinó que el ácido cítrico junto con H_2O_2 tiene potencial para realizar la lixiviación del cátodo de baterías de ion litio. Por ser un ácido orgánico, el impacto ambiental generado es menor, autores incluso consideran la recuperación de este ácido una vez realizada la lixiviación²⁰⁷.
- Se realizó experimentalmente la extracción de litio y cobalto en dos partes: pretratamiento, en donde se realiza la separación del cátodo eliminando la mayor cantidad de impurezas, y lixiviación ácida, en donde se evalúa el efecto del tiempo, la concentración del ácido, la temperatura y la relación sólido/líquido en el rendimiento. Se obtuvieron rendimientos de 76.7% y 80.49% de cobalto y litio respectivamente, en 120 minutos, ácido cítrico 2M, 80°C y con una relación sólido/líquido de 20 g/L como condiciones adecuadas.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, se considera que una de las variables más influyentes es la temperatura. Cuando se manejan temperaturas bajas, los rendimientos no superan el 55% mientras que, a temperaturas altas, los rendimientos suben significativamente. Otra de las variables influyentes en el proceso es la relación sólido/líquido, se encontró que este parámetro disminuye significativamente los rendimientos especialmente el de cobalto cuando se tiene una relación S:L alta, presuntamente por las impurezas encontradas en el cátodo, por lo que es de gran importancia realizar un pretratamiento adecuado, que asegure la máxima eliminación de estos componentes que pueden generar problema.
- Se realizó una revisión bibliográfica para determinar los procesos de recuperación profunda. Se encontró que la precipitación selectiva es uno de los métodos que cumple con el propósito que es la recuperación de litio y cobalto, además de ser uno de los procesos que no requiere de condiciones rigurosas, por lo que su implementación se hace sencilla. Una vez establecido el método de recuperación profunda, se identificaron las operaciones

²⁰⁷ CHEN, Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS Sustainable Chemistry and Engineering. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

involucradas y se realizó la propuesta para el proceso, en donde se define una capacidad de procesamiento de 1440 kg/día con una recuperación de 53.7% para cobalto y 56% para litio.

- Se realizó la estimación de costos del proceso de recuperación profunda de litio y cobalto. En este análisis se tiene en cuenta el capital de trabajo requerido para llevar a cabo el proceso propuesto, se hizo cuenta de los costos directos e indirectos y se determina que el capital de trabajo requerido para obtener litio y cobalto con las especificaciones de diseño propuestas es de \$657,728,688.43 COP. Además del capital de trabajo, también se obtuvieron los costos de operación, dando un total de \$1,587,168,225.39 COP/año.

7. RECOMENDACIONES

- El desarrollo de la presente investigación inicia una línea de investigación que puede ser investigada más a fondo con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos.
- Es necesario revisar otros métodos de lixiviación que empleen diversos ácidos o solventes de distinta naturaleza, pero en especial otros agentes reductores como el ácido ascórbico y la D-glucosa.
- En el proceso de lixiviación, el incluir un mezclado asistido con ultrasonido puede llegar a mejorar los porcentajes de lixiviación de litio y cobalto.
- Con el objetivo de desarrollar un proceso de reciclaje de baterías de ion-litio más amplio, se puede investigar la recuperación de los otros metales presentes en el material activo del cátodo como el manganeso y el níquel.
- Durante la experimentación se emplearon baterías usadas, sin embargo, no se evaluó la influencia que se tiene en los resultados de la lixiviación de acuerdo con el estado de las baterías empleadas. Como se ve afectada la extracción de metales cuando las baterías presentan un alto grado de deterioro y cuando su uso ha sido por un tiempo más corto.
- Cuando se realizó la caracterización inicial se determinó que la muestra utilizada es heterogénea ya que se utilizaron dos tipos diferentes de celdas. Con el fin de determinar la influencia de este factor, se puede evaluar que variación se pueden presentar cuando se trabaja con una muestra homogénea y con una muestra altamente heterogénea.
- La lixiviación se realizó por un tiempo máximo de 2 horas, sin embargo, no se llegó a un equilibrio en los resultados finales. Para la mayoría de las pruebas se ve una tendencia a la mejora del porcentaje de recuperación, por lo cual, se puede realizar por un mayor tiempo con el fin de encontrar una mejor eficiencia en la lixiviación.
- Realizar experimentalmente la recuperación profunda de los metales de interés, evaluando varias de las técnicas mencionadas en el capítulo 1.4.3.2.
- Con el fin de continuar con la recuperación de los metales en su estado puro, se puede continuar con la investigación de la purificación de los metales una vez se ha realizado la recuperación profunda.

BIBLIOGRAFÍA

- ALCAÑIZ, Ernesto. Universidad de Alcalá: Ácidos y bases conjugados. 2002.
- ARCE, Enrique. Introducción al Diseño Básico de los Procesos Químicos. México D.F.: 2011. 136-138 p.
- ARMSTRONG,R. D., et al. Electroseparation of cobalt and nickel from a simulated wastewater. En: JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY. vol. 27, no. 8, 1997. p. 965-969
- BAAY, David M. Nickel-cadmium batteries. En: ELECTRONIC PRODUCTS (GARDEN CITY, NEW YORK). vol. 31, no. 11, 2001. p. 1-15
- BADAWY, Sayed M., et al. Cobalt separation from waste mobile phone batteries using selective precipitation and chelating resin. En: JOURNAL OF MATERIAL CYCLES AND WASTE MANAGEMENT. vol. 16, no. 4, 2014. p. 739-746
- BAKIK,S. P.; PRABAHARAN,G. y KUMAR,L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. En: JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION. vol. 147, 2017. p. 37-43
- BERNARDES,A. M.; ESPINOSA,D. C. R. y TENÓRIO,J.,A.S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 130, no. 1-2, 2004. p. 291-298
- BETANCUR, Juan Fernando. Recuperación de cobalto y litio de baterías ion - litio por métodos no convencionales. Universidad Nacional de Colombia, 2016. p. 21.
- BLOMGREN,G. E. Power Sources. vol. 8, no. 1, p. 112-118
- CAMEO Chemicals. SULFURIC ACID | CAMEO Chemicals | NOAA. {En línea}. {10 octubre de 2018}. Disponible en: <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/5193>
- CHAGNES, Alexandre y POSPIECH, Beata. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. En: J CHEM TECHNOL BIOTECHNOL. 2013. p. 1191-1199
- CHEN,Xiangping, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. En: JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION. Jan 20,.vol. 112, 2016. p. 3562-3570

CHEN,Xiangping, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process. En: ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY AND ENGINEERING. vol. 3, no. 12, 2015. p. 3104-3113

CHEN,Xiangping y ZHOU,Tao. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. En: WASTE MANAGEMENT & RESEARCH. 2014. p. 1082-1093

CHINYAMA, Gabriel. Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries. Luleå University of Technology, 2016. p. 1-119.

CLARÍN. Qué hacer con las pilas y baterías en desuso. 2011

CLAUS, Daniel. Materials and Processing for lithium-ion Batteries. [En línea]. <https://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0809/daniel-0809.html>. Recuperado, 10 Noviembre de 2018.

DEAN, John A. Lange' s Handbook of chemistry. 1999.

DONOSO, Francisco; GARAY, Victor y CANTALLOPTS, Jorge. MERCADO INTERNACIONAL DEL LITIO Y SU POTENCIAL EN CHILE. 2017. p. 7.

DRACO. Filtro prensa. [En línea]. <https://toroequipment.com/wp/wp-content/uploads/2015/10/Cat%C3%A1logo-Filtro-Prensa-DRACO.pdf>. Recuperado, 12 Noviembre de 2018.

DURACELL. Alkaline-Manganese Dioxide. 2005. 13

EBENSPERGER, Arlene; MAXWELL, Philip y MOSCOSO, Christian. The lithium industry : Its recent evolution and future prospects. vol. 30, 2005. p. 218-231

EHS News,. Environmental, Health and Safety News: FREE - DOE Webinar May 23: Hydrogen Production by PEM Electrolysis—Spotlight on Giner and Proton. Disponible en: <http://ehsmanager.blogspot.com/2011/05/free-doe-webinar-may-23-hydrogen.html>

EQUINLAB. Hornos alta temperatura Thermconcept KU 450 ° C, 650 ° C, 850 ° C | EQUINLAB S.A.C. [En línea]. <https://www.equinlabsac.com/catalog/700>. Recuperado, 20 Noviembre de 2018.

EREAN. EREAN - European Rare Earth (Magnet) Recycling Network - a FP7 Marie-Curie Initial Training Network. Disponible en: <http://erean.eu/wordpress/msx-technology-to-be-up-scaled/>

ESPEC. High-Temperature Tests To Drying and Heat Processing. Disponible en: <https://www.espec.co.jp/english/inquiry/catalog/pvph.pdf>

ESPINOSA, Denise Croce Romano; BERNARDES, Andréa Moura y TENÓRIO, Jorge Alberto. An overview on the current processes for the recycling of batteries. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 135, no. 1, 2004. p. 311-319

FONSECA, Jaime. CELDAS, PILAS Y BATERÍAS DE ION-LITIO UNA ALTERNATIVA PARA...??? En: JOURNAL BOLIVIANO DE CIENCIAS. vol. 8, no. 22, 2011. p. 41-48

FOSTER, Chad R.; JUGULUM, Rajesh y FREY, Daniel D. Evaluating an adaptive One-Factor-At-a-Time search procedure within the Mahalanobis-Taguchi System. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF INDUSTRIAL AND SYSTEMS ENGINEERING. Jun 26, vol. 4, no. 6, 2009. p. 600-614

FREY, Daniel; ENGELHARDT, Fredrik y GREITZER, Edward M. A role for "one-factor-at-a-time" experimentation in parameter design. En: RESEARCH IN ENGINEERING DESIGN. May, vol. 14, no. 2, 2003. p. 65-74

GAISA. RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO - GAISA EN ARGENTINA 2017. Disponible en: <https://www.viarural.com.ar/viarural.com.ar/insumosagropecuarios/agricolas/riego/gaisa/resinas-de-intercambio.htm>

GAO, Wenfang, et al. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. En: WASTE MANAGEMENT. 2018.

GARRITZ. Equilibrios de solubilidad t7. 2017. p. 1-14

GERT, et al. Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. En: ENERGIES. Sep 1, vol. 10, no. 9, 2017. p. 1314

GOLMOHAMMADZADEH, Rabeeh; RASHCHI, Fereshteh y VAHIDI, Ehsan. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. En: WASTE MANAGEMENT. Jun, vol. 64, 2017. p. 244-254

GONZÁLEZ, Luis. Vida y muerte de una batería de ion-litio (parte I). Disponible en: <https://forococheelectricos.com/2013/04/vida-y-muerte-de-una-bateria-de-ion.html>

GRATZ, Eric, et al. A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. Sep 15, vol. 262, 2014. p. 255-262

- HABASHI, Fathi. Handbook of extractive metallurgy. Wiley-VCH, 1997.
- HARRIS, W. I. Ion Exchange Resins. En: EP PATENT 0,101,943. 1982. p. 1-7
- HE, Li-Po, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 cathode of lithium-ion batteries. En: WASTE MANAGEMENT. Jun.vol. 64, 2017. p. 171-181
- HERNÁNDEZ, Antonio. Análisis económico de un sistema de almacenamiento para la disminución de desvíos de producción en un parque eólico. 2016. p. 45-59
- INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789538585678 153 p.
- INOXI MEXICO. Tanques de acero inoxidable. [En línea]. <https://www.inoximexico.com/index.php/tanques?start=24>. Recuperado, 20 Noviembre de 2018.
- INTI. Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina. 2016. p. 10-11
- KANG, Jingu, et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. En: HYDROMETALLURGY. vol. 100, no. 3-4, 2010. p. 168-171
- KNOVEL. Knovel Critical Tables (2nd Edition). [En línea]. https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpKCTE000X/viewerType:toc//root_slug:knovel-critical-tables/url_slug:knovel-critical-tables. Recuperado, 10 octubre de 2018.
- LEGISCOMEX. LegisComex. Sistema de Inteligencia Comercial. [En línea]. <https://www.legiscomex.com/>. Recuperado, 10 Noviembre de 2018
- LI, Li, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. En: WASTE MANAGEMENT. vol. 71, 2018. p. 362-371
- LI, Li, et al. Economical recycling process for spent lithium-ion batteries and macro-and micro-scale mechanistic study. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 377, 2018. p. 70-79
- LI, Li, et al. Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. En: ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. Jun 5, vol. 5, no. 6, 2017. p. 5224-5233

LI, Li, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. Sep 15, vol. 262, 2014. p. 380-385

LIVENT. High-Performance Lithium Products & Solutions. [En línea]. <https://livent.com/>. Recuperado, 12 Noviembre de 2018

LUPI,C.; PASQUALI,M. y DELL'ERA,A. Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. En: WASTE MANAGEMENT. vol. 25, no. 2, 2005. p. 215-220

LV, Weiguang, et al. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. En: ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. Feb 5, vol. 6, no. 2, 2018. p. 1504-1521

MANRIQUE, Alejandro. Explotación del Litio , producción y comercialización de baterías de litio en Argentina. 2014. p. 1-111.

MEEHAN, Chris. How long do lithium ion batteries last? - Solar Estimate News. [En línea]. <https://www.solar-estimate.org/news/2018-04-11-how-long-do-lithium-ion-batteries-last>. Recuperado, 10 Noviembre de 2018.

MEKONNEN, Yemeserach; SUNDARARAJAN, Aditya y SARWAT, Arif I. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. En: SoutheastCon. 2016. p. 1-6

MIKLOVICZ, Tamás. Investigation on the potential of combined heat, power and metal extraction in Hungary. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/317388065_Investigation_on_the_potential_of_combined_heat_power_and_metal_extraction_in_Hungary

MINAMBIENTE. Gestión Integral de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. 2017.

MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA, Y DESARROLLO TERRITORIAL. Decreto número 4741 de 2005. p. 1-27

MURILLO, Juan. Análisis de viabilidad de una planta de reciclado de baterías de Li-ion. 2016.

NAYAKA,G. P., et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. En: HYDROMETALLURGY. vol. 161, 2016. p. 54-57

NAYL, A. A., et al. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. En: ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY. May. vol. 10, 2017. p. S3639

NICHOLLS, D. The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel. Pergamon Press, 1975.

NITTA, Naoki, et al. Li-ion battery materials : present and future. vol. 18, no. 5, 2015.

OSPINA, Julio. Características físico mecánicas y análisis de calidad de granos. Univ. Nacional de Colombia, 2001. 1-191 p. ISBN 9789587011821

PANIAGUA, Miguel, et al. Tema 8: Equilibrio ácido-base. [En línea]. <http://www.qfa.uam.es/labqui/presentaciones/Tema8.pdf>. Recuperado, 10 de octubre 2018.

PERRY, Robert y GREEN, Den. Manual del Ingeniero Químico - Perry - Sexta Edición.pdf. 1999.

PERSONS, Jeffrey. Assessment of Adaptive One-Factor-at-a-Time Methods vs. Fractional Factorial Methods Using Reconfigurable Paper Aircraft. Massachusetts Institute of Technology, 2006.

PETERS, Max Stone; TIMMERHAUS, Klaus D. y WEST, Ronald E. Plant design and economics for chemical engineers. 5. ed., internat. ed. ed. Boston [u.a.]: McGraw-Hill, 2002. 557 p.

PINNA, Eliana G., et al. Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. En: HYDROMETALLURGY. vol. 167, 2017. p. 66-71

PRABAHARAN, G., et al. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries. En: WASTE MANAGEMENT. vol. 68, 2017. p. 527-533

PROVAZI, Kellie, et al. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. En: WASTE MANAGEMENT. vol. 31, no. 1, 2011. p. 59-64

QY Research. China Leads Global Electric Bike Market by 2025 - QY Research. [En línea]. <https://www.prnewswire.com/news-releases/china-leads-global-electric-bike-market-by-2025-qy-research-825848602.html>. Recuperado, 22 de noviembre 2018.

RAO, S. R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier, 2006. 71 p. ISBN 0080463207

REDDY, T. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2010. 1-1457 p. ISBN 9780071624190

RÖMPP Thieme. Lithiumphosphate. [En línea].: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-02295>. Recuperado, 12 Noviembre de 2018.

SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY INC. Material Safety Data Sheet Lactic acid. 2009.

SCIENCE LAB. Material Safety Data Sheet Citric acid MSDS. 2005.

SCIENCE LAB. Material Safety Data Sheet Hydrochloric acid MSDS. 2013.

SCIENCE LAB. Material Safety Data Sheet Maleic acid MSDS. 2013.

SHANKLEMAN, Jessica, et al. We're Going to Need More Lithium. Disponible en: <https://www.bloomberg.com/graphics/2017-lithium-battery-future/>

SHENZHEN CHAOWEI RENEWABLE ENERGY CO. About Us. [En línea]. <http://www.chaoweipower.com/index.php/about-us/company-profile>. Recuperado, 22 Noviembre de 2018.

SIDDIQUI, Mubashir y YANG, Kai. Adaptive sequential experimentation technique for 3^3 factorial designs based on revised simplex search. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF EXPERIMENTAL DESIGN AND PROCESS OPTIMISATION. vol. 1, no. 4, 2010. p. 296

SWAIN, Basudev, et al. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries. En: JOURNAL OF POWER SOURCES. vol. 167, no. 2, 2007. p. 536-544

TAKACOVA, Zita, et al. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach. En: HYDROMETALLURGY. vol. 163, 2016. p. 9-17

TALENS PEIRÓ, Laura; VILLALBA MÉNDEZ, Gara y AYRES, Robert U. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. En: JOM. vol. 65, no. 8, 2013. p. 986-996

TIENDA, INVIA. FILTRO PRENSA. [En línea]. <http://www.tiendainvia.com/es/filtros-tauro-inox/42-filtro-prensa-400-x-400-tauro-inox-20-placas-sin-bomba.html>. Recuperado, 20 Noviembre de 2018.

TNJ. Oxalato De Cobalto. Disponible en: http://es.tnjchem.com/cobalt-oxalate_p799.html

VALLEJO, Felipe. Convertir las bicicletas convencionales a eléctricas ya es posible. En: REVISTA VEC. 2018.

VALLEJO, Maximino. PREDICCIÓN Y CONTROL DE INCRUSTACIONES MINERALES EN POZOS PETROLEROS. 2011.

VIERA, Juan Carlos. CARGA RÁPIDA DE BATERÍAS DE Ni-Cd Y Ni-MH DE MEDIA Y GRAN CAPACIDAD. ANÁLISIS, SÍNTESIS Y COMPARACIÓN DE NUEVOS MÉTODOS. 2003.

WANG,H.; VEST,M. y FRIEDRICH,B. Hydrometallurgical processing of Li-Ion battery scrap from electric vehicles. En: PROCEEDINGS OF EMC. vol. 5, 2011. p. 1-16

WANG, Honggang y FRIEDRICH, Bernd. Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Process for Automotive Li-Ion Batteries. En: JOURNAL OF SUSTAINABLE METALLURGY. Jun.vol. 1, no. 2, 2015. p. 168-178

WANG, Rong-Chi; LIN, Yu-Chuan y WU, She-Huang. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. En: HYDROMETALLURGY. vol. 99, no. 3, 2009. p. 194-201

YANG, Li; XI, Guoxi y XI, Yuebin. Recovery of Co , Mn , Ni , and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials. En: CERAMICS INTERNATIONAL. vol. 41, no. 9, 2015. p. 11498-11503

YAO, Lu; FENG, Yong y XI, Guoxi. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries. En: RSC ADVANCES. May 15, vol. 5, no. 55, 2015. p. 4417-44114

YOSHIO,M.; BRODD,R. J. y KOZAWA,A. Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies. Springer New York, 2010.

YUPING, Wu. Lithium-ion batteries Fundamentals and Applications. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. 1-582 p.

YURKANIS BRUICE, Paula; GONZÁLEZ, Pozo y FARFÁN, Norberto. Química orgánica. Pearson Educación, 2008.

ZABALETA, Javier Guembe; SAN MARTÍN, Idoia y PASCUAL, Julio. Cálculo del estado de carga en baterías de plomo-ácido: diseño y validación experimental. Universidad Pública de Navarra, 2016.

ZENG, Xianlai; LI, Jinhui y SHEN, Bingyu. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. Sep 15,.vol. 295, 2015. p. 112-118

ANEXOS

ANEXO A ESPECIFICACIONES TÉCNICAS BATERÍA CHILWEE SERIE BN

BN Series Lithium Ion Battery for Electric Vehicle

Chilwee BN Series Lithium Ion Battery Pack is designed based on MnNiCo Composite Material with excellent cycle performance and high safety. BN Series is mainly applied to electric bicycles, tricycles and other electric vehicles. The battery pack is comprised of soft-packed battery cells in series and battery protection module is included to ensure supreme reliability.



SPECIFICATION

Model No.	Voltage (V)	Rated Capacity (Ah)	Dimension (mm)			Reference Weight (Kg)
		2HR Rate	Length	Width	Height	
BN4810AB	48V	10Ah	390	110	75	3.9Kgs
BN4812BD	48V	12Ah	365	136	89	3.9Kgs
BN4812DY	48V	12Ah	116.5	83.5	255	4.0Kgs
BN4812DV	48V	12Ah	199	149	96	3.9Kgs
BN4812LD	48V	12Ah	250	140	73	3.7Kgs
BN4815LY	48V	15Ah	275	150	80	4.5Kgs
BN4820CI	48V	20Ah	195	160	175	7.1Kgs
BN4820LK	48V	20Ah	290	190	80	7.1Kgs
BN6020LE	60V	20Ah	300	181	150	9.5Kgs
BN7220LE	72V	20Ah	300	181	150	11Kgs

ANEXO B ESPECIFICACIONES BATERÍA MXUS CON CELDAS 18650

CHEMISTRY	Chemical abbreviation	NMC
	Cathode	LiNiMnCoO ₂
	Anode	carbon
TIME	Standard charge	3 hours
	Rapid charge	2 hours
TEMPERATURE	Storage (less than 1 month)	-20 – 60 °C
	Storage (less than 3 month)	-20 – 45 °C
	Storage (less than 1 year)	-20 – 25 °C
	Temp charge, min	0.00 °C
	Temp charge, max	45.00 °C
	Temp discharge, min	-20.00 °C
	Temp discharge, max	60.00 °C
ADDITIONAL	Cycle life rated std. min.	500 cycles

ANEXO C

ESPECIFICACIONES GENERALES ESTACIÓN DE TRABAJO DE RAYOS X

ARL 9900

ARL 9900 Series
X-ray fluorescence spectrometers
with integrated XRD capability

General specifications for ARL 9900 IntelliPower

Element range

Boron (Nr. 5) to transuranics (>Nr. 92) providing all necessary crystals are fitted on a universal goniometer. Fluorine (Nr. 9) to transuranics (>Nr. 92) with SmartGonio

Spectrometer environment

Stabilized vacuum using molecular pump

Spectrometer design

Analysis devices contained in a vacuum chamber made of grey cast iron and temperature controlled at $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$. Temperature control by a differential heating and cooling system. Crystals regulated to $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Spectrometer arrangement

X-ray tube mounted vertically at 90° above sample surface. Analytical devices positioned on a 360° ring looking down at the sample surface.

X-ray tube

High performance Rh anode end window tube with thin Be window (0.075 mm). Extra thin (0.05 mm) window option further increases sensitivity for light elements. Optional W or Mo anodes with 0.125 mm Be window.

Monochromators

Fixed mechanical systems using curved crystal optics (flat optics for light elements) and flow proportional, sealed and scintillation detectors. Each monochromator has its individual temperature control to $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. For ultra-high countrates, absorbing filters can be fitted. Dual Pulse height integration to discriminate and correct for 2nd order peaks.

Universal goniometer

Gearless, microprocessor controlled goniometer using optical encoders. Fully automatic programming of:

- Up to 9 flat crystals
- Up to 4 primary collimators: fine, medium, coarse, extra-coarse
- 2 detectors: scintillation and flow proportional (Ar/CH4 10 %: flow 5 to 10 ml/min)

Independent rotation of crystals and detectors

Maximum slewing speed: $4800^{\circ}/2\theta/\text{min}$
Accuracy of peak positions vs. ASTM table on LiF crystals: 0.015°
Angular reproducibility $< \pm 0.0002^{\circ}$
Angular resolution 0.001°
Total angle range: 0° - 153° 2θ (Flow proportional counter: 17° - 153° . Scintillation counter: 0° - 115°)
Continuous digital scans: from $0.25^{\circ}/\text{min}$ to $327^{\circ}/\text{min}$ as function of measuring time and increment.
Step scan range: Minimum step: 0.001° .
Maximum practical: 1.00°
Time of measurement for each step: 0.1 s. - 655 s.

SmartGonio

Gearless, microprocessor controlled compact goniometer using optical encoders. Fully automatic programming of:

- 3 flat crystals
- 2 detectors: scintillation and flow proportional (Ar/CH4 10 %: flow 5 to 10 ml/min)

Fixed collimator selected according to customer's application

Independent rotation of crystals and detectors
Maximum slewing speed: $5500^{\circ}/2\theta/\text{min}$
Accuracy of peak positions vs. ASTM table on LiF crystals: 0.015°
Angular reproducibility $< \pm 0.0002^{\circ}$
Angular resolution 0.001°
Total angle range: 0° - 150° 2θ (Flow proportional counter: 17° - 150° . Scintillation counter: 0° - 90°)
Continuous digital scans: from $0.25^{\circ}/\text{min}$ to $320^{\circ}/\text{min}$ as function of measuring time and increment.
Step scan range: Minimum step: 0.001° .
Maximum practical: 1.00
Time of measurement for each step: 0.1 s. - 655 s.

Free Lime Channel

Microprocessor-controlled compact X-ray diffraction system for determination of free lime in clinker and slags, limestone additions in cement, hot meal calcination monitoring and quartz in raw materials.

Compact patented XRD system

Microprocessor-controlled compact X-ray diffraction system for determination of phase content in various process monitoring.

X-ray WorkStation™ including NeXRD™

Full X-ray diffraction system integrated using Co anode X-ray tube and theta/theta geometry.

- Includes additional solid state 2 kW high frequency generator. Maximum line voltage variation -15 % to +10 %.
- Stability ± 0.0001 % per 1 % variation. Dimensions: H 59 cm, L 78 cm, W 29 cm
- Typical capacity of the X-ray WorkStation (no PBF):
 - NeXRD + 12 fixed channels
 - NeXRD + 1 SmartGonio + 6 fixed channels.
 - NeXRD + 1 universal goniometer + 5 fixed channels
- Cassettes opening of 33mm diameter.
- Additional weight: 55kg

Counting electronics

Multi-channel analyzer to discriminate peaks of higher energy. Digital Automatic Gain Control (AGC) for pulse shrinkage correction. Automatic dead time correction ensures linearity of response up to 2 Mcps on flow proportional counter, 1.5 Mcps on scintillation counter, 1 Mcps on sealed detectors.

Sample changer and cassettes

Basic magazine: 12 cassettes for samples of max. height 40 mm and diameter 60 mm. Large capacity X-Y changer: 98 cassettes for samples of max. height 30 mm and diameter 52 mm or 98 samples on supports for direct introduction. Exposed opening 29 mm diameter (basic). Rotation of cassettes in analysis position: 60 rpm. Large changer is easily retrofittable.

Primary beam filter

Up to 4 position programmable primary beam filter for modifying X-ray excitation.

- Cu: For analysis of Ru, Rh, Pd, Ag and Cd (elements that are interfered by Rh lines from the X-ray tube) in light and variable matrices
- Al: To improve peak to background ratio on Pb or As in light matrices
- Others filters on request

Laboratory information

Optional phone service support through Modem connection. Safety standards: Electrical and protection: IEC 1010-1, IEC 950. Radiation (fully protected system): ORap (CH)414.501 and BGB1.1 norms ($< 1 \mu\text{Sv/h}$). Electro-magnetic immunity: CENELEC EN 50081-2 + EN 50082-2 (industrial).

ANEXO D

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS EQUIPO PERKIN ELMER 5000

Specifications

Dimensions (w x d x h in cm)	119 x 61 x 75 (Spectrometer)
Weight (kg)	ICP Generator: 204
Power	200-240 V/50 Hz, 250 VA (spectrometer)220 V/50 Hz, 280 VA (data system)380 V (3 phases), 50 Hz, 4.5 kVA (generator)
Spectrometer	40.8 cm Czerny-Turner, purged
Photometer	double-beam
Grating	UV: 2880 lines/mm, 84 x 84 mm, blazed at 210 nm, holographic VIS: 1440 lines/mm, 84 x 84 mm, blazed at 580 nm
Wavelength range	175-900 nm (2 gratings), computer-controlled wavelength drive (0.25 – 50 nm/min)
Bandpass	0,03; 0.07; 0.2; 0.7; 2.0 nm (UV)0.06; 0.14; 0.4; 1.4; 4.0 nm (VIS)
Detector	
Background correction	Computer-controlled dynamic correction
ICP generator	Crystal-controlled; power-stabilised

ANEXO E CATALOGO PARA EL FILTRO PRENSA

MODELO	Nº de placas	Nº de cámaras	Longitud mm (A)	Anchura mm (B)	Altura mm (C)	Peso en vacío (Kg)	Peso en carga (Kg)	Superficie filtrante total (m²)	Volumen torta total FP (l)	Tamaño placas y telas
FPA 47/	5	4	1.470	1.170	1.370	750	780	1,4	19	470
	10	9	2.330	1.170	1.370	800	865	3,2	43	470
	15	14	3.240	1.170	1.370	860	960	5,0	67	470
	20	19	4.110	1.170	1.370	900	1.040	6,8	91	470
	25	24	4.670	1.170	1.370	970	1.140	8,6	115	470
	30	29	5.715	1.170	1.370	1.050	1.260	10,4	139	470
Caudal bomba (l/m): 7,5			Volumen depósito (l): 39		Potencia: 3 Kw		Calculado para un espesor de torta de: 30 mm			
FPA 63/	5	4	1.570	1.450	1.530	1.240	1.390	2,6	38	630
	10	9	2.443	1.450	1.530	1.360	1.560	5,9	85	630
	15	14	3.265	1.450	1.530	1.480	1.730	9,1	132	630
	20	19	4.130	1.450	1.530	1.600	1.900	12,4	179	630
	25	24	5.045	1.450	1.530	1.750	2.100	15,6	226	630
	30	29	5.930	1.450	1.530	1.900	2.310	18,9	273	630
Caudal bomba doble (l/m): 12+4			Volumen depósito (l): 58		Potencia: 2,2 Kw		Calculado para un espesor de torta de: 32 mm			
FPA 80/	15	14	3.455	1.700	1.700	2.300	2.637	15,3	224	800
	20	19	4.385	1.700	1.700	2.511	2.968	20,7	305	800
	25	24	5.424	1.700	1.700	2.755	3.330	26,2	385	800
	30	29	6.350	1.700	1.700	3.000	3.697	31,6	465	800
Caudal bomba doble (l/m): 12+4			Volumen depósito (l): 75		Potencia: 2,2 Kw		Calculado para un espesor de torta de: 32 mm			
FPA 100/	20	19	4.731	1.870	1.900	5.900	6.530	32,7	490	1.000
	25	24	5.650	1.870	1.900	6.300	7.300	41,3	619	1.000
	30	29	6.510	1.870	1.900	6.720	7.840	49,9	748	1.000
Caudal bomba doble (l/m): 33+5			Volumen depósito (l): 100		Potencia: 4 Kw		Calculado para un espesor de torta de: 32 mm			
FPA 120/	20	19	4.850	2.100	2.100	7.000	8.000	46,9	676	1.200
	25	24	5.791	2.100	2.100	7.700	9.000	59,3	854	1.200
	30	29	6.810	2.100	2.100	8.350	9.900	71,6	1.032	1.200
Caudal bomba doble (l/m): 33+5			Volumen depósito (l): 100		Potencia: 4 Kw		Calculado para un espesor de torta de: 32 mm			
Bastidor: Material ST-52/AISI-304, Acabado: Pintura Epoxi										
Accionamiento: Automático										

ANEXO F
Catalogo horno de calentamiento a altas temperaturas

Model		SSPH-102	SSPH-202
System		Forced hot-air circulation / ventilation system	
Performance ¹	Temp. range ²	+ 100 to + 700°C	
	Temp. fluctuation ²	±0.5°C at + 100 to + 500°C ±0.8°C at + 501 to + 700°C	
	Temp. uniformity ²	±0.8°C at + 100°C ±2.8°C at + 300°C ±4.8°C at + 500°C ±7.0°C at + 700°C	
	Temp. heat-up time	Ambient temp. to + 700°C within 120min.	within 160min.
Construction	Interior	Stainless steel plate	
	Insulation	Glass wool, Ceramic fiber	
	Heater	Iron chrome strip wire heater	
	Air circulator	Stainless steel propeller fan	
	Damper	Circulation/ Ventilation (manual switching)	
Fittings		Power cable (approx 2m from chamber), Specimen power supply control terminals Electrical compartment cooling fan	
Inside dimensions W×H×Dmm (in)		450×450×450 (17.7×17.7×17.7)	600×600×600 (23.6×23.6×23.6)
Outside dimensions W×H×Dmm (in) ³		1190×1110×795 (46.9×43.7×31.3)	1340×1260×945 (52.8×49.6×37.2)
Capacity (L)		91	216
Weight (kg)		250	330
Allowable ambient conditions		Temp.: 0 to + 40°C Humid.: to 75%rh	
Utility requirements	Power supply (±10% of rated value)	200 / 220V AC 3 φ 50/60Hz, 380V AC 3 φ 4W 50Hz	
	Max. power consumption	8.3 kVA	9.5 kVA