



**UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
CARRERA DE INGENIERIA AMBIENTAL**

**EXTRACCIÓN DE COBALTO EN BATERÍAS DE ION
LITIO MEDIANTE LIXIVIACIÓN CON CÁSCARA DE
LIMÓN (*Citrus × aurantifolia*)**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

Trabajo de titulación presentado como requisito para la
obtención del título de
INGENIERA AMBIENTAL

**AUTOR
MEZA FREIRE YOLANDA STEFANIA**

**TUTOR
ING. DIEGO MUÑOZ NARANJO, M.Sc.**

GUAYAQUIL – ECUADOR

2021



UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
CARRERA DE INGENIERIA AMBIENTAL

APROBACIÓN DEL TUTOR

Yo, MUÑOZ NARANJO DIEGO IVAN, docente de la Universidad Agraria del Ecuador, en mi calidad de Tutor, certifico que el presente trabajo de titulación: EXTRACCIÓN DE COBALTO EN BATERÍAS DE ION LITIO MEDIANTE LIXIVIACIÓN CON CÁSCARA DE LIMÓN (*Citrus x aurantifolia*), realizado por la estudiante MEZA FREIRE YOLANDA STEFANIA; con cédula de identidad N° 095175631-1 de la carrera INGENIERIA AMBIENTAL, Unidad Académica GUAYAQUIL, ha sido orientada y revisada durante su ejecución; y cumple con los requisitos técnicos exigidos por la Universidad Agraria del Ecuador; por lo tanto se aprueba la presentación del mismo.

Atentamente,

Ing. Diego Iván Muñoz Naranjo

Guayaquil, 29 de noviembre del 2021



UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
CARRERA DE INGENIERIA AMBIENTAL

APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

Los abajo firmantes, docentes designados por el H. Consejo Directivo como miembros del Tribunal de Sustentación, aprobamos la defensa del trabajo de titulación: “EXTRACCIÓN DE COBALTO EN BATERÍAS DE ION LITIO MEDIANTE LIXIVIACIÓN CON CÁSCARA DE LIMÓN (*Citrus x aurantifolia*)”, realizado por la estudiante MEZA FREIRE YOLANDA STEFANIA, el mismo que cumple con los requisitos exigidos por la Universidad Agraria del Ecuador.

Atentamente,

MOROCHO ROSERO LUIS, M.Sc.
PRESIDENTE

GARCÍA YOANSY, M.Sc.
EXAMINADOR PRINCIPAL

GUILCAMAIGUA DORIS, M.Sc.
EXAMINADOR PRINCIPAL

MUÑOZ NARANJO DIEGO, M.Sc.
EXAMINADOR SUPLENTE

Guayaquil, 29 de noviembre del 2021

Dedicatoria

Dedico este trabajo de titulación a Dios ante todo porque gracias a mi fe en él no he decaído, también a mis grandiosos padres, quienes siempre han estado conmigo, han confiado en mí y me han apoyado, ellos son la mayor bendición que Diosito me ha dado.

Agradecimiento

Agradezco a Diosito, por haberme dado salud todos estos años y por todas las bendiciones dadas ya que sin ellas este trabajo de titulación no estaría culminado.

A mis admirables padres, Maricela y Miguel, quienes me apoyaron, dieron fuerzas y ánimos durante este trayecto para que yo no decaiga.

A mis increíbles amigas, Maytte, Kerlly y Jennifer, quienes estuvieron incondicionalmente junto a mí y por haberme apoyado en este ciclo universitario.

Por ultimo pero no menos importante, a mi tutor de tesis, el Ing. Diego Muñoz, por su guía y apoyo brindado en la realización de este trabajo de titulación.

Autorización de Autoría Intelectual

Yo, MEZA FREIRE YOLANDA STEFANIA, en calidad de autora del proyecto realizado, sobre “EXTRACCIÓN DE COBALTO EN BATERÍAS DE ION LITIO MEDIANTE LIXIVIACIÓN CON CÁSCARA DE LIMÓN (*Citrus x aurantifolia*)” para optar el título de INGENIERA AMBIENTAL, por la presente autorizo a la UNIVERSIDAD AGRARIA DEL ECUADOR, hacer uso de todos los contenidos que me pertenecen o parte de los que contienen esta obra, con fines estrictamente académicos o de investigación.

Los derechos que como autor(a) me correspondan, con excepción de la presente autorización, seguirán vigentes a mi favor, de conformidad con lo establecido en los artículos 5, 6, 8, 19 y demás pertinentes de la Ley de Propiedad Intelectual y su Reglamento.

Guayaquil, noviembre 29 del 2021

MEZA FREIRE YOLANDA STEFANIA

C.I. 095175631-1

Índice general

PORTADA	1
APROBACIÓN DEL TUTOR	2
APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN.....	3
Dedicatoria	4
Agradecimiento	5
Autorización de Autoría Intelectual	6
Índice general.....	7
Índice de tablas	11
Índice de figuras	12
Resumen.....	15
Abstract	16
1. Introducción	17
1.1 Antecedentes del problema.....	18
1.2 Planteamiento y formulación del problema	20
1.2.1 Planteamiento del problema	20
1.2.2 Formulación del problema	22
1.3 Justificación de la investigación.....	22
1.4 Delimitación de la investigación	23
1.5 Objetivo general	23
1.6 Objetivos específicos	23
1.7 Hipótesis.....	24
2. Marco teórico	25
2.1 Estado del arte	25
2.2 Bases teóricas.....	27

2.2.1 Baterías.....	27
2.2.1.1 Componentes básicos de una batería	28
2.2.1.2 Baterías primarias.....	29
2.2.1.3 Baterías secundarias	30
2.2.2 Cobalto	34
2.2.2.1 Propiedades físicas y químicas	35
2.2.2.2 Fuentes de cobalto	35
2.2.2.3 Aplicaciones.....	36
2.2.3 Procesos de reciclaje para baterías de ion-litio.....	37
2.2.3.1 Proceso hidrometalúrgico.....	38
2.3 Marco legal	39
2.3.1 Constitución de la República del Ecuador (2008).....	39
2.3.2 Ley de Gestión Ambiental, Codificación (2004).....	40
2.3.3 Ley de prevención y control de la contaminación ambiental (2004)	41
2.3.4 Acuerdo Ministerial 061 (2015).....	41
2.3.5 Acuerdo Ministerial 191 (2014).....	42
3. Materiales y métodos.....	44
3.1 Enfoque de la investigación	44
3.1.1 Tipo de investigación	44
3.1.2 Diseño de investigación	44
3.2.1 Variables.....	45
3.2.1.1. Variable independiente.....	45
3.2.1.2. Variable dependiente	45
3.2.2 Tratamientos	45

3.2.3	Diseño experimental	45
3.2.4	Recolección de datos	46
3.2.4.1.	<i>Recursos</i>	46
3.2.4.2.	<i>Métodos y técnicas</i>	46
3.2.5	Análisis estadístico.....	50
4.	Resultados.....	51
4.1	Conocer el contenido del cátodo de las baterías de ion litio recolectadas mediante revisión bibliográfica para la selección de las mismas.	51
4.2	Determinación de la distribución del tamaño de partícula de la cáscara de limón mediante aplicación de ecuación para el análisis del tamizado de la misma.	53
4.3	Optimización del proceso de extracción de cobalto mediante la experimentación para condiciones óptimas.	54
4.3.1	Análisis estadístico de las concentraciones de cobalto obtenidas de los tratamientos realizados.....	57
4.4	Determinación de la eficiencia de lixiviación de cobalto mediante la aplicación de ecuación para su posterior recuperación.	60
5.	Discusión.....	62
6.	Conclusiones	65
7.	Recomendaciones	66
8.	Bibliografía	67
9.	Anexos	72
9.1	Anexo 1. Ubicación geográfica	72
9.2	Anexo 2. Clasificación del limonero	72

9.3 Anexo 3. Diagramas de bloques de los procesos realizados en el presente estudio	73
9.4 Anexo 4. Fichas técnicas de las baterías de ion litio recolectadas	75
9.5 Anexo 5. Resultados obtenidos en el presente estudio	78

Índice de tablas

Tabla 1. Sistemas de baterías primarias comunes.	30
Tabla 2. Sistema de baterías secundarias comunes.	30
Tabla 3. Tratamientos a evaluar	45
Tabla 4. Equipos y materiales.	46
Tabla 5. Planteamiento estadístico	50
Tabla 6. Contenido del cátodo de las baterías de ion-litio recolectadas.	52
Tabla 7. Análisis por tamizado de las cáscaras de limón pre-tratadas.	53
Tabla 8. Composición másica de cobalto presente en la muestra inicial.	55
Tabla 9. Tratamientos desarrollados para la extracción de cobalto del cátodo de LIBs mediante lixiviación, cada uno con sus repeticiones respectivas.	55
Tabla 10. Resultados del análisis de concentración de cobalto en el licor de lixiviado en g/L.	56
Tabla 11. Cuadro de Análisis de la Varianza.	58
Tabla 12. Test de Tukey, Alfa=0.05, DMS=0.55947.	59
Tabla 13. Eficiencia de lixiviación de cobalto de los tratamientos correspondientes.	60
Tabla 14. Taxonomía del limonero (<i>Citrus x aurantifolia</i>).	72

Índice de figuras

Figura 1. La celda electroquímica y la división de la reacción de la celda	29
Figura 2. Proceso de carga y descarga de una batería de ion-litio	32
Figura 3. Principales usos finales del cobalto como porcentaje del consumo mundial en el año 2011	37
Figura 4. Montaje experimental propuesto para la lixiviación a escala de laboratorio.....	49
Figura 5. Porcentaje de las marcas de las LIBs recolectadas en las calles cercanas a la 29 y Colombia	51
Figura 6. Distribución de tamaño de partícula de las cáscaras de limón pre-tratadas.....	54
Figura 7. Comparación de las concentraciones de cobalto en el licor de lixiviados analizados de los 4 tratamientos con sus respectivas repeticiones	57
Figura 8. Representación de los datos obtenidos en el test de Tukey.....	59
Figura 9. Porcentaje de eficiencia de lixiviación de cobalto de los tratamientos correspondientes.	60
Figura 10. Ubicación geográfica del punto de recolección	72
Figura 11. Árbol limonero	73
Figura 12. Diagrama de bloques del pretratamiento de las baterías de ion litio	73
Figura 13. Diagrama de bloques del pretratamiento de las cáscaras de limón	74
Figura 14. Diagrama de bloques del proceso a seguir en el presente estudio.	74
Figura 15. Hoja de seguridad de una batería de ion litio	75
Figura 16. Ficha técnica de la LIB marca BlackBerry recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia	75

Figura 17. Ficha técnica de la LIB marca Samsung - modelo EB-BA750ABU recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia	76
Figura 18. Ficha técnica de la LIBs marca Samsung y Nokia recolectadas en las calles cercanas a la 29 y Colombia	76
Figura 19. Ficha técnica de la LIB marca LG recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia	77
Figura 20. Ficha técnica de la LIB marca Huawei recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia	77
Figura 21. Cáscaras de limón durante el proceso de secado correspondiente al pre-tratamiento.....	78
Figura 22. Proceso del tamizado para determinar el diámetro de la partícula de las cáscaras de limón pre-tratadas.....	78
Figura 23. Descarga de las baterías de ion litio seleccionadas después de la revisión bibliográfica de sus respectivas fichas técnicas	79
Figura 24. Disolución de los colectores de aluminio pertenecientes a las baterías desmanteladas en una solución 2M de NaOH	79
Figura 25. Cátodo de las LIBs antes (derecha) y después de la calcinación (izquierda) y tesista Yolanda Meza (centro) colocando la muestra del cátodo en la mufla a una temperatura de 700°C.....	79
Figura 26. Tratamiento 4 empleado para la extracción de cobalto con sus 3 repeticiones, T4R1 (derecha) y T4R2, T4R3 (izquierda)	79
Figura 27. Botellas con los licores de lixiviación de los respectivos tratamientos y repeticiones.....	79
Figura 28. Resultados de la concentración de cobalto en la muestra de cátodo pre-tratada	79

Figura 29. Resultados de los análisis para determinar la concentración de cobalto en los licores de lixiviados de los tratamientos y repeticiones correspondientes

..... 79

Resumen

El presente trabajo se realizó con el objetivo de extraer cobalto en baterías de ion litio mediante lixiviación con cáscara de limón (*Citrus x aurantifolia*) en función de agente lixivante valorizado como un residuo agrícola abundante. Se plantearon 4 tratamientos con cantidades diferentes de cáscaras de limón y concentraciones de peróxido de hidrogeno manteniendo fijo los siguientes parámetros para todos los tratamientos: tiempo de extracción (90 min.), temperatura ($\pm 90^{\circ}\text{C}$) y relación sólido/líquido (10 g/L). De acuerdo con los resultados, el tratamiento 4 demostró una eficiencia de lixiviación máxima de cobalto del 51.91 % de LIBs gastadas cuya composición del cátodo fuera LiCoO_2 empleando 3 g de cáscara de limón y una concentración de peróxido de hidrogeno del 10 %. Demostrando que el uso de residuos de cáscaras de frutas, en este caso limón, para recuperar cobalto del cátodo LIBs gastadas puede ser una estrategia ecológica y sostenible para minimizar la huella ambiental de ambos tipos de residuos.

Palabras clave: baterías de ion-litio, cáscara de limón, cobalto, extracción, lixiviación.

Abstract

The present study was carried out aimed of extracting cobalt in lithium ion batteries leaching with lemon peel (*Citrus x aurantifolia*) as leaching agent valued as an abundant agricultural residue. Four treatments were proposed with different amounts of lemon peels and hydrogen peroxide concentrations, establishing the following fixed parameters for all the treatments: extraction time (90 min.), temperature (± 90 °C) and solid/liquid ratio (10 g/L). According to the results, treatment 4 demonstrated a maximum cobalt leaching efficiency of 51.91 % of spent LIBs whose cathode composition was LiCoO_2 using 3 g of lemon peel and a hydrogen peroxide concentration of 10 %. The results at the end showed that the use of fruit peel waste, lemon in this case, to recover cobalt from the cathode spent LIBs can be an ecological and sustainable strategy to minimize the environmental footprint of both types of waste.

Keywords: cobalt, extraction, leaching, lemon peel, lithium-ion batteries.

1. Introducción

Actualmente, el uso de las baterías de ion litio se ha incrementado rápidamente porque se utilizan ampliamente como fuentes de energía electroquímica en teléfonos móviles, ordenadores personales, cámaras de vídeo entre otros aparatos electrónicos modernos. Además fueron elegidas como la primera categoría de baterías dinámicas encargadas de proporcionar energía para automóviles eléctricos (Xu et al., 2008).

Luego de cumplir con su vida útil, la mayoría de las baterías de ion litio son desechadas en los vertederos sin los tratamientos adecuados. Esto ocasiona que los electrolitos orgánicos filtrados y los metales tóxicos que contienen causen una seria preocupación ambiental (Guan et al., 2016).

Entre los metales que contienen las baterías de ion litio se encuentra el cobalto (Co) que en comparación de los otros metales de transición, el cobalto (Co) es menos abundante, más caro y también presenta problemas políticos y éticos debido a la forma en que se extrae en África (Li y Lu, 2020).

Pinegar y Smith (2019) estiman que “el mercado de cobalto (Co) se limite aún más en un futuro cercano debido a los recursos limitados y la posible monopolización de algunos países”.

Por esta razón el reciclaje de cobalto (Co) que contienen las LIBs es inevitable porque de esta manera se satisfarán las futuras demandas del suministro de cobalto para la producción de las mismas.

En otras palabras, Pinegar y Smith (2019) indican que “las reservas de cobalto se agotarán en los próximos 30 años, a menos que el consumo de cobalto en las LIBs se reduzca sustancialmente o el cobalto se recicle con una alta tasa de recuperación para la producción de las LIBs”.

Los procedimientos generalmente utilizados para la extracción de los metales contenidos en el cátodo (cobalto y litio) de las LIBs son: hidrometalurgia, pirometalurgia y biometalurgia. A comparación de la pirometalurgia, la hidrometalurgia opera a una temperatura mucho más baja con un período de rendimiento más corto, por lo que es más eficiente y aplicativa con menos costo (Yu et al., 2019).

Una de las operaciones para la extracción de metales mediante hidrometalurgia es la lixiviación, en la cual se han realizado numerosos estudios utilizando ácidos orgánicos como el ácido cítrico, ácido DL-málico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido fórmico, ácido láctico y ácido aspártico para lixiviar el material catódico de las LIBs desechadas (Musariri et al., 2019).

Por tanto, el propósito de este estudio es extraer cobalto en baterías de ion litio mediante lixiviación con cáscara del limón (*Citrus x aurantifolia*) para su posterior recuperación.

1.1 Antecedentes del problema

Antes de la comercialización de las baterías de ion litio conocidas como LIBs, existían muchas tecnologías de baterías. El mercado de las baterías genéricas comenzó con la invención de sistemas eléctricos portátiles como calculadoras electrónicas portátiles, dispositivos electrónicos implantables o incluso simples linternas (Li et al., 2018).

A principios de la década de 1980, Akira Yoshino concibió la batería de ion litio (LIBs) como resultado de la presión por la creciente necesidad de baterías recargables con mayor capacidad o tamaño y peso reducidos. Yoshino completó el prototipo práctico en 1986 y la solicitud de patente prioritaria se presentó en 1985 (Yoshino, 2012).

Siendo así sus primeros comercializadores Sony Corporation en 1991 y una empresa conjunta de Asahi Kasei y Toshiba en 1992, cumpliendo con las necesidades antes mencionadas y haciendo posible funcionar un teléfono celular con una sola celda (Blomgren, 2017).

Las LIBs se utilizan ampliamente para el almacenamiento de energía en muchas tecnologías, desde dispositivos portátiles hasta vehículos eléctricos. En comparación con otros tipos de baterías dentro su grupo como las de níquel-cadmio o níquel-hidruro, las baterías de iones de litio presentan un rendimiento eléctrico superior (Pinegar y Smith, 2019).

Las LIBs contienen Fe, C, Al, Cu, Li, Co y Ni como metales valiosos, LiPF_6 como material peligroso y contienen entre 0,3 y 0,4 en peso (%) de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos conocidos como RAEE (Innocenzi et al., 2017).

En el 2000, la producción mundial de LIBs alcanzó aproximadamente 500 millones de celdas. A raíz de este consumo, los desechos de LIBs se estiman anualmente en 200-500 tonelada métrica, con un contenido de metal de 5-15 % en peso de Co y 2-7 % en peso de Li (Golmohammadzadeh et al., 2018).

Por eso es importante mirar a las LIBs usadas o desgastadas como un recurso secundario importante para la extracción de metales como Co y Li, ya que el cobalto (Co) es un metal raro y precioso, y es un material relativamente caro en comparación con los otros componentes de las LIBs, y el litio (Li) también es de vital importancia en muchas aplicaciones industriales (Xu et al., 2008).

Actualmente, hay pocas regulaciones de política para el reciclaje de LIB establecidas en Norteamérica por ejemplo, los estados de California, Minnesota, Puerto Rico y Nueva York tienen políticas de reciclaje de LIBs (Pinegar y Smith, 2019).

Heelan et al. (2016) estimaron que la tasa de reciclaje de LIBs en Norteamérica sobre la base de las tasas de reciclaje de desechos electrónicos, que estaban equipados con LIBs y llegaron a la conclusión de que la tasa de reciclaje anual real de LIB en Norteamérica era solo 3 %.

Los países europeos han desarrollado regulaciones más estrictas para el reciclaje de baterías. Comenzaron en el 2016, cada miembro de la Unión Europea debe cumplir con la tasa de recolección de los desechos de equipos eléctricos/electrónicos en un 45 % en peso y con una eficiencia de reciclaje del 50 % en peso para baterías sin plomo-ácido y sin níquel-cadmio. Según Shmuel De-Leon Energy Ltd., la tasa de reciclaje global actual de LIBs estimada es del 5-7 % (Pinegar y Smith, 2019).

1.2 Planteamiento y formulación del problema

1.2.1 Planteamiento del problema

En las últimas décadas, el uso de baterías de ion litio en una gran cantidad de dispositivos portátiles, como teléfonos móviles, computadoras portátiles, tabletas, juguetes, equipos médicos y herramientas ha ocasionado un aumento en la producción de estas y a la vez este consumo ha generado una gran cantidad de baterías gastadas.

El Global E-Waste Monitor clasifica estos desechos electrónicos dentro de la categoría “pequeños equipos de telecomunicaciones y TI”, con una generación estimada de 3,9 millones de toneladas métricas en 2016 (Quintero et al., 2019).

En un teléfono móvil, la batería representa el 21,12 % del peso total junto con otros materiales como plásticos (25,75 % en peso), placas de circuito impreso (PCB) (17,67 % en peso), metales (17,30 % en peso) y pantallas (8,37 % en peso) (Tan et al., 2017).

En el mundo, hay alrededor de 780.000 toneladas métricas de LIBs gastadas, y solo en China, existe un aumento estimado de 500.000 toneladas métricas para 2020 (Quintero et al., 2019).

Las LIBs gastadas que no son enviadas a un proceso de reciclaje adecuado, a menudo son desechadas en vertederos. La eliminación directa de grandes cantidades de LIBs gastadas provoca varios problemas ambientales, como la liberación de sustancias tóxicas y los peligros de incendio/explosión dentro de los vertederos debido que causar daños físicos o colocar las celdas en condiciones adversas desencadena fácilmente reacciones químicas no deseadas (Pinegar y Smith, 2019).

Entre las principales materias primas de las LIBs, el cobalto está sujeto al mayor riesgo de escasez de recursos. Las reservas mundiales estimadas de cobalto son solo de 7,1 millones de toneladas, mientras que su demanda ha ido en aumento debido al fuerte crecimiento de las industrias aeroespacial y de baterías recargables (Pinegar y Smith, 2019).

El cobalto se produce como un subproducto del cobre o el níquel, excepto en las producciones en Marruecos y el Congo, donde se estima que son la mitad de las reservas mundiales de cobalto (Shedd, 2017).

Los datos de la Bolsa de Metales de Londres de enero a octubre del 2004 han demostrado que el precio del cobalto es aproximadamente dos veces más caro que el del níquel, 24 veces más caro que el aluminio y 15 veces más caro que el cobre (Xu et al., 2008).

Por lo antes mencionado y con el propósito de extraer cobalto de las baterías de ion litio recolectadas en la calles cercanas a la 29 y Colombia, es pertinente utilizar la cáscara de limón (*Citrus x aurantifolia*) como agente lixiviante

ecológico en la operación de la hidrometalurgia conocida como lixiviación y de esta manera desarrollar un proceso más eficiente para la extracción sostenible de cobalto de las LIBs gastadas.

1.2.2 Formulación del problema

¿Cuál es la efectividad de la extracción de cobalto mediante lixiviación con cáscara de limón (*Citrus x aurantifolia*) en baterías de ion litio?

1.3 Justificación de la investigación

Existen dos razones principales para reciclar baterías de ion litio, la primera es recuperar materiales valiosos, especialmente si su suministro es limitado, y la segunda es cumplir con las regulaciones gubernamentales sobre la eliminación de este tipo de batería gastada (Quintero et al., 2019).

Los desechos de las LIBs contienen litio, níquel, cobre y aluminio; sin embargo, hay una mayor composición de cobalto que los otros metales, por lo que es importante recuperarlo.

Para poder extraer el cobalto para su posterior recuperación es fundamental encontrar métodos amigables con el ambiente, de esta manera se cuida el ecosistema, se garantiza la salud humana y se gestiona la sostenibilidad de los recursos.

Recientemente, se han realizado algunos intentos para introducir métodos eficientes y ecológicos para el reciclaje de las LIBs gastados. Entre ellos, el uso de agentes orgánicos en la lixiviación de litio y cobalto de las LIBs gastados ha atraído mucha más atención (Musariri et al., 2019).

Por lo tanto, la extracción de cobalto del cátodo de las LIBs gastadas es beneficiosa no solo para la protección del ambiente, sino también para el suministro del mismo y otras materias primas caras como, el níquel y el litio.

Se considera necesario utilizar cáscara de limón (*Citrus x aurantifolia*) como agente lixivante debido a que es un desecho agrícola reutilizable, abundante y amigable con el ambiente. De esta manera se busca aprovechar al máximo las propiedades que esta contiene, específicamente el ácido cítrico para lograr una extracción sostenible de cobalto.

1.4 Delimitación de la investigación

- **Espacio:** La recolección se llevó a cabo en las calles cercanas a la 29 y Colombia que forman parte del sector Abel Gilbert con las siguientes coordenadas: 2°12'1.398"S 79°55'33.15"W.
- **Tiempo:** El período de estudio fue de 3 meses aproximadamente.
- **Población:** Las baterías fueron recolectadas en el sector Abel Gilbert, el cual cuenta con una población de 74258 habitantes (Olivo, 2006).

1.5 Objetivo general

Extraer cobalto en baterías de ion litio mediante lixiviación con cáscara de limón (*Citrus x aurantifolia*), para su posterior recuperación.

1.6 Objetivos específicos

- Conocer el contenido del cátodo de las baterías de ion litio recolectadas mediante revisión bibliográfica para la selección de las mismas.
- Determinar la distribución del tamaño de partícula de la cáscara de limón mediante aplicación de ecuación para el análisis del tamizado de la misma.
- Optimizar el proceso de extracción de cobalto mediante la experimentación para condiciones óptimas.
- Determinar la eficiencia de lixiviación de cobalto mediante la aplicación de ecuación para su posterior recuperación.

1.7 Hipótesis

La cáscara de limón como agente lixiviante permite la extracción de cobalto en baterías de ion-litio con una eficiencia mayor al 60 %.

2. Marco teórico

2.1 Estado del arte

Li et al. (2013) desarrollaron en su trabajo un proceso de lixiviación para la recuperación de cobalto y litio de baterías de iones de litio gastadas (LIBs), utilizando tres ácidos orgánicos diferentes, los cuales fueron: ácido cítrico, ácido málico y ácido aspártico, como reactivos de lixiviación en presencia de peróxido de hidrógeno.

La recuperación de cobalto y litio se optimizó variando las concentraciones de agente lixivante y H_2O_2 , la relación de sólido/líquido, la temperatura y duración de la reacción. Mientras que la lixiviación con ácido cítrico y málico recuperó más del 90 % de cobalto y litio, la lixiviación con ácido aspártico recuperó significativamente un porcentaje menor de estos metales (Li et al., 2013).

Un análisis ambiental del proceso antes mencionado indicó que este procedimiento de recuperar Co de las LIBs gastadas puede ser menos intensivo en energía y gases de efecto invernadero que producir óxido de cobalto virgen (Li et al., 2013).

Chen y Zhou (2014) en su trabajo propusieron un proceso hidrometalúrgico para recuperar metales valiosos de baterías de ion de litio gastadas de diferentes fabricantes y con diferentes tamaños mediante la aplicación de ácido cítrico. Se lograron eficiencias de lixiviación tan altas como 97 %, 95 %, 94 % y 99 % de Ni, Co, Mn y Li respectivamente, con las condiciones experimentales de lixiviación óptimas de concentración de ácido cítrico de 2 mol L^{-1} , temperatura de lixiviación de 80°C , tiempo de lixiviación de 90 min, relación sólido/líquido de 30 ml g^{-1} y 2 vol. % H_2O_2 .

En un estudio realizado en China se utilizaron LIBs proporcionadas por la compañía China Hubei Nuobang Chemical, cuyo enfoque fue reciclar metales preciosos de materiales catódicos de baterías de óxido de cobalto-litio gastadas mediante el uso de ácido cítrico orgánico y peróxido de hidrógeno (Zheng et al., 2016).

Los resultados mostraron que cuando la relación molar de ácido cítrico a óxido de litio-cobalto es de 4:1, la relación de sólido/líquido es de 15 g/L, la temperatura de reacción es de 90°C, el tiempo de reacción es de 5 horas y la concentración de H₂O₂ es 1,0 vol. %, la eficiencia de lixiviación podría ser de hasta 99,07 % (Zheng et al., 2016).

También en otro estudio se exploró una lixiviación hidrometalúrgica eficiente de Co y Li a partir de materiales catódicos de LIBs gastadas obtenidas de Nokia Investment Co., Ltd., Finlandia (BL-5J, 1320 mAh), utilizando un sistema de ácido cítrico/tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃). En la última instancia, aproximadamente un 96 % de Co y un 99 % de Li se reciclaron de las LIBs gastadas en este sistema de ácido cítrico/tiosulfato de sodio en las condiciones de lixiviación de una relación sólido/líquido de 20 gL⁻¹, concentración de Na₂S₂O₃ de 0,3 M, concentración de ácido cítrico de 1,2 M, tiempo de lixiviación de 30 min y temperatura de lixiviación de 70°C (Gao et al., 2019).

Además, se puede obtener azufre puro como subproducto durante el proceso de lixiviación del estudio antes mencionado, y el SO₂ producido durante la reacción se puede recolectar fácilmente como materia prima para la producción industrial de ácido sulfúrico (Gao et al., 2019).

Yu et al. (2019) también obtuvieron resultados de la lixiviación de LIBs gastados de vehículos eléctricos, los cuales muestran que bajo la condición de

ácido cítrico 1,0 M, peróxido de hidrógeno al 8 % ($V_{\text{peróxido de hidrógeno}} / V_{\text{ácido cítrico}}$), temperatura de reacción de 70°C, tiempo de lixiviación de 70 min y proporción de sólido/líquido de 40 g/L, la tasa de lixiviación alcanzó el 99 %.

Además indican que la solución de lixiviación podría usarse para preparar nuevos materiales de cátodo de LIBs, y además reciclar el papel de aluminio desprendido y el residuo.

Meng et al. (2020) desarrollaron un proceso de lixiviación simple y económico basado en el sistema de ácido cítrico para la lixiviación de metales de las LIBs de desechos industriales Tesla EV suministradas por Li-Cycle Inc., sin la separación manual de los colectores de corriente, es decir, láminas de cobre y aluminio. Los resultados mostraron eficiencias de lixiviación de metales significativamente más altas debido a la presencia de cobre y aluminio. Aproximadamente el 91 % de Li, el 90 % de Co, el 94 % de Ni y el 89 % de Mn se lixiviaron en las condiciones óptimas de lixiviación de 0,5 mol/L de ácido cítrico, proporción de sólido/líquido (S/L) de 80 g/L a 90°C para 80 min.

En Ecuador se realizó un estudio para analizar la capacidad de recuperar los metales de las baterías mediante procesos sustentables utilizando cáscara de naranja como un agente lixivante, procurando tener el menor impacto en el ambiente posible. Las condiciones óptimas que se encontraron para el proceso de extracción con cáscara de naranja fueron: 1 g de cáscara de naranja, peróxido de hidrógeno al 1 %, 50 g de material activo a una temperatura de reacción de 70°C durante 3 horas (Maldonado Velásquez, 2019).

2.2 Bases teóricas

2.2.1 Baterías

Son dispositivos que convierten la energía química de sus componentes de celdas en energía eléctrica. Contienen dos materiales que no pueden sufrir una

reacción de oxidación-reducción directamente, pero que pueden hacerlo si se permite que los electrones viajen de un material a otro a través de un circuito exterior mientras que los iones viajan simultáneamente dentro de la celda (ELECTROCHEM, 2014).

El almacenamiento de energía eléctrica requiere su conversión en otra forma de energía. En las baterías, la energía de los compuestos químicos actúa como medio de almacenamiento y, durante la descarga, se produce un proceso químico que genera energía que puede extraerse de la batería en forma de corriente eléctrica a un cierto voltaje (Kiehne, 2003).

Para varios sistemas de baterías, este proceso se puede revertir y la batería se puede recargar, la ingesta de energía eléctrica puede restaurar la composición química que contiene mayor energía y puede restablecer de cerca las estructuras originales dentro de la batería (Kiehne, 2003).

2.2.1.1 Componentes básicos de una batería

ELECTROCHEM (2014) afirma que “el funcionamiento de una batería está dado por una celda electrolítica, la cual es un dispositivo químico que produce electricidad”. Una batería consta de una o más celdas conectadas en serie, en paralelo o ambas. Las celdas electrolíticas constan de cuatro componentes fundamentales:

- **Ánodo:** un electrodo negativo al que migran los aniones (iones cargados negativamente). Dona electrones al circuito externo a medida que la celda se descarga.
- **Cátodo:** un electrodo positivo al que migran los cationes (iones cargados positivamente).

- Solución de electrolitos que contiene sales disociadas, que permiten la transferencia de iones entre los dos electrodos, proporcionando un mecanismo para que la carga fluya entre los electrodos positivos y negativos.
- Un separador que aísla eléctricamente los electrodos positivo y negativo, como se observa a continuación en la Figura 1:

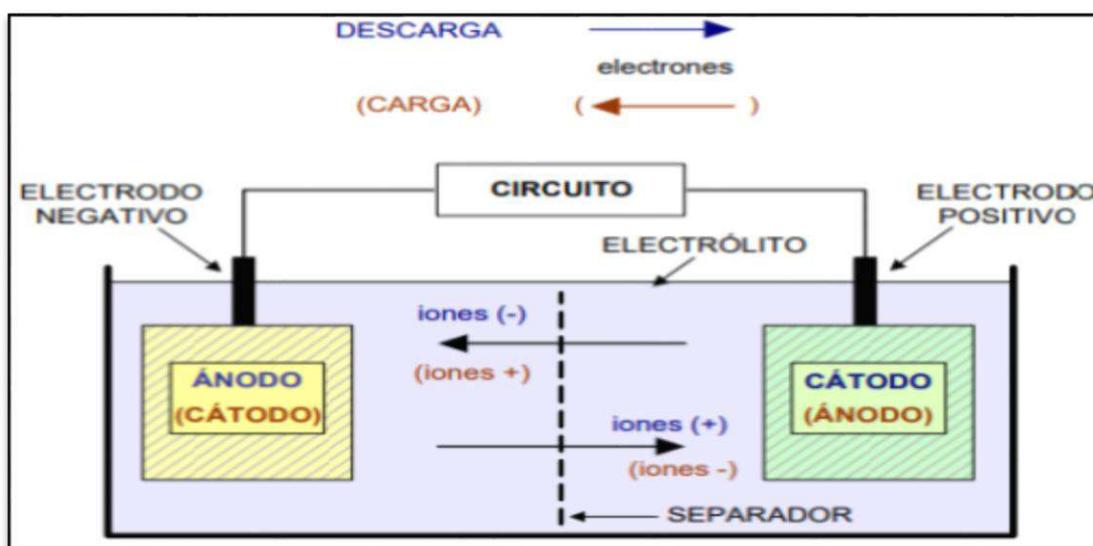


Figura 1. La celda electroquímica y la división de la reacción de la celda Viera, 2003

2.2.1.2 Baterías primarias

Están diseñadas para convertir su energía química en energía eléctrica una sola vez. Una vez que se han consumido, la batería no puede rejuvenecerse de manera rentable o fácil y debe desecharse. O en otras palabras, no se pueden recargar y reutilizar (Battery Technology, s.f.).

Las baterías primarias comunes se clasifican en: leclanché, manganeso alcalino, cloruro de tionilo, dióxido de litio/manganeso, entre otros, como se detalla en la Tabla 1:

Tabla 1. Sistemas de baterías primarias comunes.

Baterías primarias	Material del electrodo		Potencia (V)
	Positivo	Negativo	
Leclanché	MnO ₂	Zn	1.5
Manganeso alcalino	MnO ₂	Zn	1.5
Óxido de plata / zinc	Ag ₂ O	Zn	1.6
Aire / zinc (alcalino)	O ₂ (aire)	Zn	1.45
Dióxido de litio / manganeso	MnO ₂	Li	3.5
Cloruro de tionilo	SOCl ₂ ^d	Li	3.9

Presentación de los sistemas de baterías primarias comunes.
Kiehne, 2003

2.2.1.3 Baterías secundarias

Son conversiones de energía reversible y son diseñadas para descargas y cargas repetidas. La reacción REDOX se invierte durante la recarga. Dado que la energía eléctrica provoca el cambio químico, se convierte en energía química. Por lo tanto, la energía eléctrica se almacena en forma de energía química y se utiliza para suministrar la corriente cuando se necesita. Las baterías secundarias también se conocen como baterías de almacenamiento (Battery Technology, s.f.). En la Tabla 2 se pueden observar los diferentes tipos de baterías secundarias existentes:

Tabla 2. Sistema de baterías secundarias comunes.

Baterías secundarias	Material del electrodo		Potencia (V)
	Positivo	Negativo	
Plomo ácido	PbO ₂	Pb	2 ^b
Niquel-Cadmio	NiOOH	Cd	1.3 ^e
Niquel-Metal hidruro	NiOOH	H ₂ ^f	1.3 ^e
Ion-litio	Li _(1-x) MnO ₂	Li _x C	3.6

Presentación del sistema de baterías secundarias comunes.
Kiehne, 2003

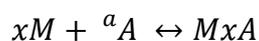
2.2.1.3.1 Baterías de Ion-litio

Desde la comercialización de las baterías de ion-litio por parte de la empresa Sony, estas han atraído mucha atención en todo el mundo. La producción

mundial de baterías de ion-litio ha aumentado continuamente en las dos últimas décadas, especialmente con la popularidad de los dispositivos electrónicos móviles personales, como teléfonos móviles, computadoras personales y vehículos eléctricos (Deng, 2015).

Las baterías de ion-litio utilizan un proceso conocido como intercalación, en el que los iones de litio se incorporan a la estructura de los materiales de los electrodos. Dentro de la celda, los iones de litio se mueven del electrodo positivo al negativo durante la carga y del electrodo negativo al positivo cuando se descarga la batería (Lighting Global, 2019).

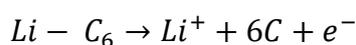
En general, la reacción que ocurre se puede describir de la manera siguiente:



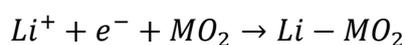
Donde A y M corresponden a dos compuestos de inserción, anfitrión y huésped respectivamente como electrodos y a corresponde a lugares vacantes del electrodo A (Fonseca, 2011).

Los electrones se mueven a través de un circuito externo en la misma dirección que los iones de litio, impulsados por un cargador externo (durante la carga) o por la energía química potencial almacenada (disponible para impulsar una carga) cuando la batería se está descargando (Lighting Global, 2019).

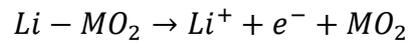
Battery Technology (s.f.) indica que “durante la descarga, los átomos de litio se oxidan, liberando electrones e iones de litio que migran a través del electrolito al cátodo”.



En el cátodo, los iones de litio se reducen a átomos de litio y se insertan en la estructura en capas de óxido metálico.



Durante la carga, los átomos de litio del óxido metálico se oxidan, liberando electrones e iones de litio. Los electrones fluyen a través del circuito externo y los iones de litio fluyen a través del electrolito hacia el electrodo de grafito y carbono.



En el electrodo de grafito, los iones de litio se reducen a átomos de litio y se insertan en la estructura en capas de grafito, como se observa en la Figura 2:

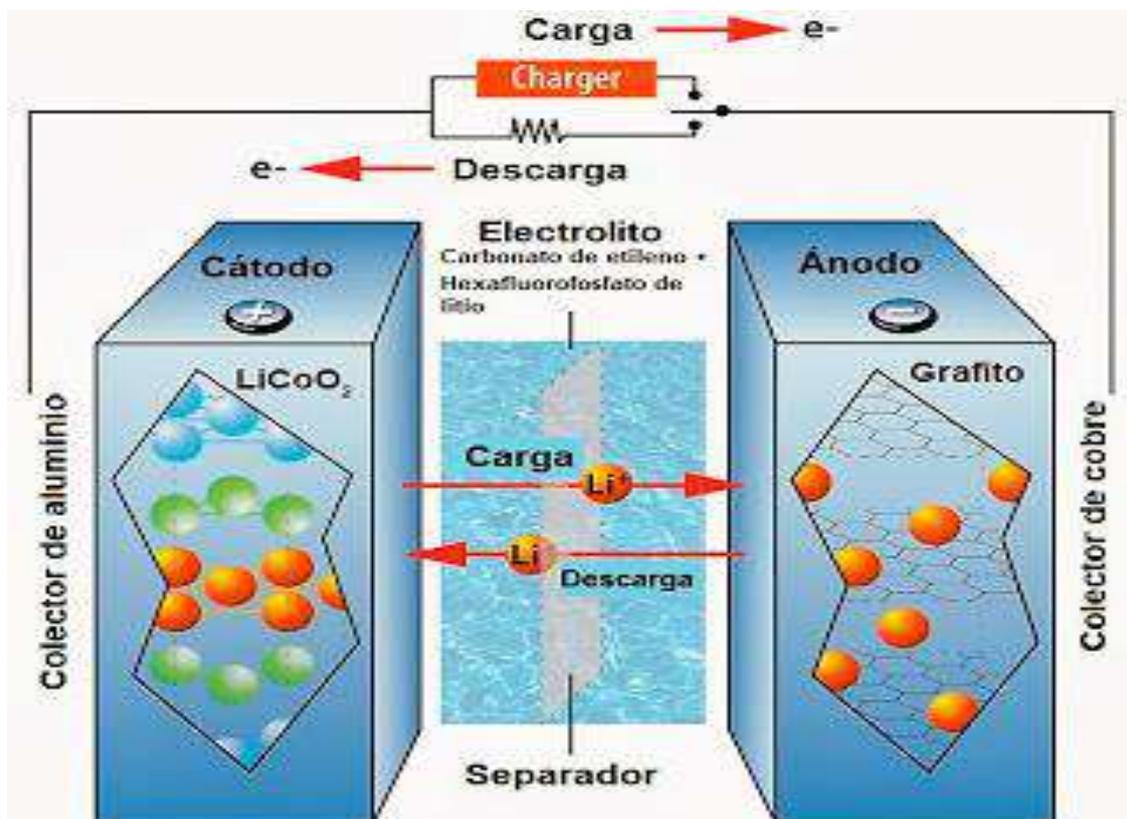
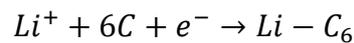


Figura 2. Proceso de carga y descarga de una batería de ion-litio
Mártel, 2019

De manera general, todas las celdas de una batería de ion-litio tienen cuatro partes funcionales: el electrodo positivo (cátodo), el electrodo negativo (ánodo), el electrolito y el separador.

- **Cátodo:** Las baterías de ion-litio a menudo se clasifican según la composición de sus electrodos positivos. Existen una serie de materiales que se han explorado para ser usados en el cátodo de una batería de ion-litio como: TiS_2 y MoS_2 (cátodo de 2 V); MnO_2 y V_2O_5 (cátodo de 3 V); LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 (spinel) y LiFePO_4 (cátodo de 4 V); LiMnPO_4 , LiCoPO_4 y $\text{Li}_2\text{MxMn}_4 - \text{xO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) (spinel) (cátodo de 5 V) (Deng, 2015).

Actualmente, LiCoO_2 y LiFePO_4 son los más utilizados en las baterías comerciales de ion-litio debido a su estabilidad, su buen ciclo de vida (> 500 ciclos) y su tolerancia a la temperatura (-20 to 70°C) (Lighting Global, 2019).

- **Ánodo:** Actualmente, los dos materiales más utilizados para el ánodo en una batería de ion-litio son el grafito y aleaciones metálicas con litio. Uno de los metales de aleación de litio comercializados es el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Los rendimientos electroquímicos, incluida la ciclabilidad, la velocidad de carga y la densidad de energía de las baterías de ion-litio, se ven significativamente afectados por los materiales del ánodo seleccionados (Mekonnen et al., 2016).
- **Electrolito:** Para una batería de ion-litio secundaria, existen dos tipos de tecnologías de electrolitos: base de polímero y electrolito líquido. Los electrolitos a base de polímeros añaden criterios de selección adicionales relacionados con la estabilidad electroquímica del polímero. Estos se convierten en un desafío debido a que solo hay pocas sales o polímeros a base de Li para lograr una alta conducción

de iones, siendo el óxido de polietileno (PEO) el más común (Mekonnen et al., 2016).

En cambio para los electrolitos líquidos, existen diferentes disolventes con constantes dieléctricas y de viscosidad específicas que se pueden seleccionar para lograr una conducción iónica más alta. Se han explorado varios disolventes orgánicos, que incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilo de etilo, carbonato de propileno, varias sales de litio, incluidas LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 y LiCF_3SO_3 (Deng, 2015).

- Separador: El separador de una batería de ion-litio desempeña un papel fundamental para evitar el contacto físico directo entre el cátodo y el ánodo, y evita que se produzcan cortocircuitos. Al mismo tiempo, este permite que los iones de litio del electrolito pasen a través de él (Deng, 2015).

Aunque se han explorado varios separadores, incluidas membranas de polímero microporoso, tapetes de tela no tejida y membranas inorgánicas, las membranas de polímero basadas en materiales de poliolefina microporosa son predominantes en baterías comerciales de ion-litio con electrolito líquido (Deng, 2015).

2.2.2 Cobalto

El cobalto es un metal de transición del bloque D, gris plateado que tiene diversos usos basados en ciertas propiedades principales, que incluyen ferromagnetismo, dureza y resistencia al desgaste cuando se alea con otros metales, baja conductividad térmica y eléctrica, alto punto de fusión, múltiples valencias y producción de colores azules intensos cuando es combinado con

sílice, por eso se utiliza principalmente en el cátodo de baterías recargables y en super-aleaciones para motores de turbina en aviones a reacción (Slack et al., 2017).

2.2.2.1 Propiedades físicas y químicas

Pourret y Faucon (2016) indican que “el cobalto es un elemento de transición, compatible y siderófilo (calcófilo y litófilo en la corteza terrestre), tiene un alto punto de fusión de 1495°C y es ferromagnético”. Además tiene una electronegatividad de 1,88 en la escala de Pauling y muestra un primer potencial de ionización de 7,88 eV.

Naturalmente el cobalto (Co) consiste de un solo isótopo estable: el ^{59}Co , mientras que el ^{60}Co es un isótopo artificial el cual es una fuente importante de rayos γ (gamma). El cobalto presenta dos estados de oxidación (2+ y 3+) siendo el Co^{2+} el estado de oxidación común para compuestos simples. Dependiendo de la geometría y el entorno, los radios iónicos del cobalto (Co) varían entre 56 pm y 90 pm (Pourret y Faucon, 2016).

2.2.2.2 Fuentes de cobalto

El cobalto se encuentra junto con otros elementos en minerales como carrolita [un sulfuro de cobre-cobalto (níquel)], esmaltita (un arseniuro de cobalto-níquel) y asbolita (un óxido de níquel-cobalto-manganeso) debido a que el cobalto puro no se encuentra en la naturaleza. La mayor parte del cobalto se produce como subproducto del procesamiento de minerales como cobre y níquel (U.S. Geological Survey, 2011).

U.S. Geological Survey (2011) indica que el cobalto se obtiene de los siguientes tipos de depósitos de mineral:

- Depósitos de cobre estratiformes alojados en sedimentos, como los del cinturón de cobre de África central en la República Democrática del Congo (RDC) y Zambia;
- Depósitos de sulfuro de níquel magmático, como los que se encuentran en Sudbury, Canadá, y en Norilsk, Rusia; y
- Depósitos de laterita de níquel, que se encuentran en regiones tropicales como Nueva Caledonia.

U.S. Geological Survey (2011) afirma que “también el cobalto se encuentra en los nódulos y costras de manganeso en el fondo marino profundo, pero los depósitos del fondo marino no se están extrayendo actualmente”.

2.2.2.3 Aplicaciones

A nivel mundial, el uso principal del cobalto es en la fabricación de materiales de cátodos para baterías recargables, principalmente baterías de ion-litio, níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico, las cuales se utilizan en productos electrónicos, vehículos eléctricos e híbridos, unidades de almacenamiento de energía y herramientas eléctricas. Además de ser utilizado para fabricar aleaciones magnéticas blandas y permanentes (Slack et al., 2017).

Otras aplicaciones químicas del cobalto incluyen agentes aglutinantes en neumáticos radiales con cinturón de acero; catalizadores para industrias químicas, petroleras y otras; agentes secantes para pintura; decolorantes de vidrio; fritas de esmalte de porcelana; indicadores de humedad; soportes de grabación magnéticos; pigmentos; y vitamina B₁₂, como se observa en la Figura 3 (Slack et al., 2017).

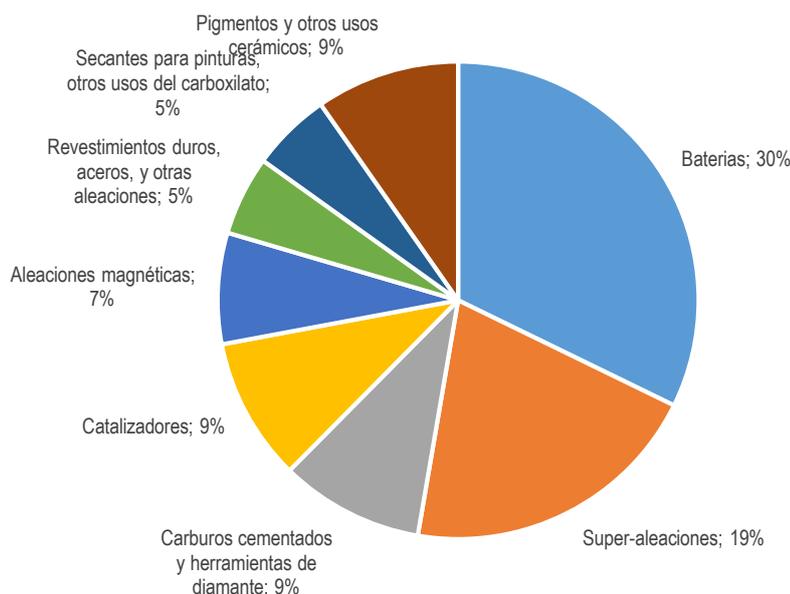


Figura 3. Principales usos finales del cobalto como porcentaje del consumo mundial en el año 2011
Meza, 2021

2.2.3 Procesos de reciclaje para baterías de ion-litio

La hidrometalurgia, pirometalurgia y biometalurgia son las tres técnicas de reciclaje típicas para las LIBs gastadas. En un proceso de pirometalurgia, las carcasas de plástico, los agentes conductores, los aglutinantes y los electrolitos orgánicos se queman para facilitar la posterior recuperación de metales valiosos. Sin embargo, esta técnica presenta bastantes desventajas, como el alto costo de capital, la emisión de gases peligrosos (HF), los polvos y el consumo de energía intensiva (Gao et al., 2018).

Por otro lado, la biometalurgia es una tecnología muy prometedora por su bajo costo y su modesto requerimiento de instrumentos, pero la escasa adaptabilidad y las rigurosas condiciones de lixiviación reducen su aplicabilidad (Liu et al., 2013).

Por estas razones, para la recuperación efectiva de metales y el consumo de energía relativamente bajo, se ha prestado una significativa atención a la

hidrometalurgia. En un proceso de reciclaje hidrometalúrgico típico, el proceso de lixiviación con solución ácida es esencial para recuperar efectivamente los metales provenientes del cátodo, que se considera la fracción más importante de una LIBs (debido al contenido de materiales catódicos y papel de aluminio de alta pureza) (Gao et al., 2018).

2.2.3.1 Proceso hidrometalúrgico

Los procesos hidrometalúrgicos empleados para el reciclaje de las LIBs a menudo van precedidos de una separación física/mecánica primaria o procesos pirometalúrgicos. Estos procesos comienzan con la descarga de las LIBs gastadas seguido del desmontaje y la separación de las partes, después de la cual los materiales activos se separan mediante métodos mecánicos y químicos (Bai et al., 2020).

Un proceso hidrometalúrgico típico a escala industrial implica principalmente la lixiviación, en la que las fracciones metálicas de las aleaciones se disuelven o desalean de forma selectiva para facilitar la recuperación del metal de las soluciones del metal disuelto. Luego, las soluciones metálicas se someten a procesos de separación que producen los metales respectivos como Co, Ni, Fe, Cu y Al (Bai et al., 2020).

2.2.3.1.1 Lixiviación

Bai et al. (2020) indican que “la lixiviación es una de las técnicas hidrometalúrgicas más utilizadas para recuperar metales valiosos de las LIBs gastadas”. La mayoría de las metodologías de lixiviación convencionales implican lixiviación con ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, de base biológica, alcalina, intensificada y selectiva, que normalmente se utilizan por separado o en combinación entre sí.

El proceso de lixiviación comercial más comúnmente utilizado es la lixiviación con ácido inorgánico debido a la incorporación sencilla, la flexibilidad del proceso y el ahorro de costos. Este proceso generalmente implica el uso de ácidos minerales como ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) y ácido fosfórico (H₃PO₄) en combinación con o sin peróxido de hidrógeno (H₂O₂), bisulfito de sodio (NaHSO₃) como agentes reductores. Una ventaja importante en el uso de la lixiviación con ácido inorgánico es que la efectividad en la recuperación de metales costosos como Li, Ni y Co de sus respectivas aleaciones es superior al 95% (Bai et al., 2020).

También se aplica la lixiviación con ácidos orgánicos, en la cual se emplea ácidos de baja resistencia como ácido succínico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido aspártico, ácido málico, ácido fórmico, ácido maleico, ácido acético, ácido oxálico y ácido tartárico con o sin la adición de peróxido de hidrógeno o compuestos orgánicos como agentes reductores. Este tipo de lixiviación no genera subproductos perjudiciales que afecten al ambiente (Bai et al., 2020).

2.3 Marco legal

2.3.1 Constitución de la República del Ecuador (2008)

Título II. Derechos. Capítulo II: Del buen vivir. Sección II, Ambiente Sano

Art. 14.- Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*.

Se declara de interés público la preservación del ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país, la prevención del daño ambiental y la recuperación de los espacios naturales degradados (pág. 24).

Art. 15.- El Estado promoverá, en el sector público y privado, el uso de tecnologías ambientalmente limpias y de energías alternativas no contaminantes y de bajo impacto. La soberanía energética no se alcanzará en detrimento de la soberanía alimentaria, ni afectará el derecho al agua.

Se prohíbe el desarrollo, producción, tenencia, comercialización, importación, transporte, almacenamiento y uso de armas químicas, biológicas y nucleares, de contaminantes orgánicos persistentes altamente tóxicos, agroquímicos internacionalmente prohibidos, y las tecnologías y

agentes biológicos experimentales nocivos y organismos genéticamente modificados perjudiciales para la salud humana o que atenten contra la soberanía alimentaria o los ecosistemas, así como la introducción de residuos nucleares y desechos tóxicos al territorio nacional (pág. 24) .

Título II. Derechos. Capítulo VI: De libertad.

Art. 66.- Se reconoce y garantizará a las personas:

Numeral 27. El derecho a vivir en un ambiente sano, ecológicamente equilibrado, libre de contaminación y en armonía con la naturaleza (pág. 50).

Título II. Derechos. Capítulo VII: De la naturaleza.

Art. 73.- El Estado aplicará medidas de precaución y restricción para las actividades que puedan conducir a la extinción de especies, la destrucción de ecosistemas o la alteración permanente de los ciclos naturales (pág. 52).

Título II. Derechos. Capítulo IX: De responsabilidades.

Art. 83.- Son deberes y responsabilidades de las ecuatorianas y los ecuatorianos, sin perjuicio de otros previstos en la Constitución y la ley:

Numeral 6. Respetar los derechos de la naturaleza, preservar un ambiente sano y utilizar los recursos naturales de modo racional, sustentable y sostenible (pág. 59).

Título VI. Régimen de desarrollo. Capítulo I: Principios generales.

Art. 275.- El régimen de desarrollo es el conjunto organizado, sostenible y dinámico de los sistemas económicos, políticos, socio-culturales y ambientales, que garantizan la realización del buen vivir, del *sumak kawsay* (pág. 135).

2.3.2 Ley de Gestión Ambiental, Codificación (2004)

Título II. Del régimen institucional de la gestión ambiental. Capítulo III: Del sistema descentralizado de gestión ambiental.

Art. 10.- Las instituciones del Estado con competencia ambiental forman parte del Sistema Nacional Descentralizado de Gestión Ambiental y se someterán obligatoriamente a las directrices establecidas por el Consejo Nacional de Desarrollo Sustentable.

Este Sistema constituye el mecanismo de coordinación transectorial, integración y cooperación entre los distintos ámbitos de gestión ambiental y manejo de recursos naturales; subordinado a las disposiciones técnicas de la autoridad ambiental (pág. 3).

Título III. Instrumentos de gestión ambiental. Capítulo II: De la evaluación de impacto ambiental y del control ambiental.

Art. 20.- Para el inicio de toda actividad que suponga riesgo ambiental se deberá contar con la licencia respectiva, otorgada por el Ministerio del ramo (pág. 5).

2.3.3 Ley de prevención y control de la contaminación ambiental (2004) **Capítulo III: De la prevención y contaminación de los suelos.**

Art. 11.- Para los efectos de esta Ley, serán consideradas como fuentes potenciales de contaminación, las sustancias radioactivas y los desechos sólidos, líquidos o gaseosos de procedencia industrial, agropecuaria, municipal o doméstica (pág. 3).

2.3.4 Acuerdo Ministerial 061 (2015)

Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria. Capítulo VI: Gestión integral de residuos sólidos no peligrosos y desechos peligrosos y/o especiales. Sección II: Gestión integral de desechos peligrosos y/ especiales.

Art. 79 Desechos peligrosos.- A efectos del presente Libro se considerarán como desechos peligrosos, los siguientes:

a) Los desechos sólidos, pastosos, líquidos o gaseosos resultantes de un proceso de producción, extracción, transformación, reciclaje, utilización o consumo y que contengan alguna sustancia que tenga características corrosivas, reactivas, tóxicas, inflamables, biológicoinfecciosas y/o radioactivas, que representen un riesgo para la salud humana y el ambiente de acuerdo a las disposiciones legales aplicables (pág. 24).

Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria. Capítulo VI: Gestión integral de residuos sólidos no peligrosos y desechos peligrosos y/o especiales. Sección II: Gestión integral de desechos peligrosos y/ especiales. Parágrafo II: Almacenamiento.

Art. 91 Del almacenaje de los desechos peligrosos y/o especiales.- Los desechos peligrosos y/o especiales deben permanecer envasados, almacenados y etiquetados, aplicando para el efecto las normas técnicas pertinentes establecidas por la Autoridad Ambiental Nacional y la Autoridad Nacional de Normalización, o en su defecto normas técnicas aceptadas a nivel internacional aplicables en el país. Los envases empleados en el almacenamiento deben ser utilizados únicamente para este fin, tomando en cuenta las características de peligrosidad y de incompatibilidad de los desechos peligrosos y/o especiales con ciertos materiales (pág. 26).

Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria. Capítulo VI: Gestión integral de residuos sólidos no peligrosos y desechos peligrosos y/o especiales. Sección II: Gestión integral de desechos peligrosos y/ especiales. Parágrafo V: Del aprovechamiento.

Art. 123 Del aprovechamiento.- En el marco de la gestión integral de los desechos peligrosos y/o especiales, bajo el principio de jerarquización de los mismos y el de responsabilidad extendida del productor, es obligatorio para las empresas privadas generadoras del desecho, el impulsar y establecer programas de aprovechamiento-tratamiento o reciclaje como medida para la reducción de la cantidad de desechos peligrosos y/o especiales a disponer finalmente. Se incluyen para el aprovechamiento-tratamiento, procesos físicos o químicos, valorización térmica, u otros que reduzcan la cantidad y peligrosidad de los desechos (pág. 32).

Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria. Capítulo VI: Gestión integral de residuos sólidos no peligrosos y desechos peligrosos y/o especiales. Sección II: Gestión integral de desechos peligrosos y/ especiales. Parágrafo VI: De la disposición final.

Art. 125 De los sitios para disposición final.- Los únicos sitios en los cuales está permitida la disposición final de desechos peligrosos y/o especiales, bajo condiciones técnicamente controladas, son aquellos que cuentan con el permiso ambiental emitido por la Autoridad Ambiental Competente (pág. 33).

2.3.5 Acuerdo Ministerial 191 (2014)

Instructivo de aplicación del principio de responsabilidad extendida establecido en el reglamento para la prevención y control de la contaminación por sustancias químicas peligrosas, desechos peligrosos y especiales, para equipos celulares en desuso. Capítulo II: Sistema de gestión de los equipos celulares en desuso. Sección II: Recolección, transporte y almacenamiento.

Art. 18.- Los sitios como ánforas para la recolección de equipos celulares en desuso instalados en oficinas y centros de atención al cliente como parte de las campañas de recolección de estos desechos u otros similares, no serán sujetos de regularización ambiental, no obstante la entrega de lo recolectado debe realizarse únicamente a prestadores de servicio (gestores) autorizados (pág. 7).

Art. 19.- Todos los envases a través de los cuales se movilicen o almacenen equipos celulares en desuso deberán contar con el etiquetado respectivo que indique el tipo de desecho que se está almacenando o transportando (pág. 7).

Art. 22.- Las operadoras del servicio móvil, distribuidores, comercializadores, puntos de venta autorizados deben entregar los equipos celulares en desuso solo a prestadores de servicio para el manejo de desechos peligrosos (gestores) que cuenten con el permiso ambiental respectivo (pág. 7).

Instructivo de aplicación del principio de responsabilidad extendida establecido en el reglamento para la prevención y control de la contaminación por sustancias químicas peligrosas, desechos peligrosos y especiales, para equipos celulares en desuso. Capítulo III: Prohibiciones.

Art. 30. - Se prohíbe la incineración de equipos celulares en desuso, sus componentes o elementos constitutivos (pág. 9).

Art. 33.- Se prohíbe la disposición final, en el territorio ecuatoriano, de equipos celulares en desuso, sus componentes o elementos constitutivos que sean factibles de ser reutilizados, reciclados, tratados o dispuestos finalmente fuera del país, bajo condiciones ambientalmente amigables, para lo cual, el tenor de los desechos debe gestionar el respectivo trámite en el

marco del Convenio de Basilea como lo indica el artículo 28 de la Sección 4 del presente instructivo (pág. 9).

Art. 34.- Se prohíbe la disposición de equipos celulares en desuso, sus componentes o elementos constitutivos en conjunto con la basura común o domiciliaria o en rellenos sanitarios (pág. 9).

3. Materiales y métodos

3.1 Enfoque de la investigación

3.1.1 Tipo de investigación

La presente investigación fue de tipo aplicada, de campo y laboratorio y experimental.

- Investigación aplicada porque mediante la información obtenida en revisiones bibliográficas se adquirieron nuevos conocimientos con aplicación directa basados en fundamentos científicos a soluciones de problemáticas ambientales.
- Investigación de campo y laboratorio, debido a que se recolectaron baterías de diferentes marcas para la realización del presente estudio y se requirieron condiciones adecuadas tanto para el acondicionamiento del cátodo para la mayor extracción de cobalto y el proceso de lixiviación con cáscara de limón y peróxido de hidrógeno.
- Investigación experimental puesto que se realizó un pretratamiento a las baterías de ion-litio como acondicionamiento para su posterior lixiviación y se extrajo cobalto en baterías de ion-litio mediante lixiviación utilizando cáscara de limón y peróxido de hidrógeno.

3.1.2 Diseño de investigación

El diseño de la presente investigación fue de tipo experimental, en el cual se acondicionaron las baterías de ion-litio provenientes de celulares con un pretratamiento para su posterior lixiviación, se llevó a cabo la extracción de cobalto en las baterías de ion-litio mediante lixiviación utilizando cáscara de limón y peróxido de hidrógeno, así se obtuvieron valores óptimos de las variables, se estimó la eficiencia de lixiviación del cobalto mediante la ecuación

correspondiente y se mejoró el desempeño de la lixiviación a fin de desarrollar un proceso más eficiente para la extracción sostenible de cobalto de las LIBs gastadas.

3.2 Metodología

3.2.1 Variables

3.2.1.1. Variable independiente

- Cáscara de limón (*Citrus x aurantifolia*) (g).
- Concentración de peróxido de hidrógeno, H₂O₂.

3.2.1.2. Variable dependiente

- Concentración de cobalto en el licor de lixiviado
- Eficiencia de lixiviación de cobalto.

3.2.2 Tratamientos

Los tratamientos evaluados en este estudio se muestran a continuación en la

Tabla 3:

Tabla 3. Tratamientos a evaluar.

Tratamiento	Cáscara de limón (g)	Peróxido de hidrógeno (%)
1	2	2.5
2	2.5	5
3	2.5	10
4	3	10

Descripción de los tratamientos a evaluar.

Meza, 2021

3.2.3 Diseño experimental

Para el presente estudio se plantea un diseño completamente al azar, el cual comprende de 4 tratamientos con 3 repeticiones cada uno.

En cada tratamiento se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: tiempo de extracción (90 min.), temperatura ($\pm 90^{\circ}\text{C}$) y relación sólido/líquido (10 g/L).

3.2.4 Recolección de datos

3.2.4.1. Recursos

En la Tabla 4 se detallan los equipos, materiales y sustancias de laboratorio y materiales de campo que se emplearon para el desarrollo del presente estudio experimental.

Tabla 4. Equipos y materiales.

Equipos de laboratorio	Materiales y sustancias de laboratorio	Materiales de campo
Multímetro	Vasos de precipitación	Baterías de ion-litio
Horno para secar	Na ₂ SO ₄	Cáscaras de limón (<i>Citrus x aurantifolia</i>)
Balanza analítica	Espátula	Jeringas
Estufa	Agua destilada	Molino
Horno de mufla	Pinzas	
Plancha de calentamiento	NaOH	
Termómetro	Piseta	
	Crisoles de porcelana	
	Mortero	
	H ₂ O ₂	
	Varilla agitadora	
	Balones	
	Soporte	
	Tamices	
	Matraces aforado	

Descripción de los equipos y materiales a utilizar.
Meza, 2021

3.2.4.2. Métodos y técnicas

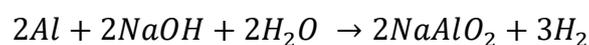
3.2.4.2.1 Pretratamiento de las baterías de ion-litio

Descarga de las baterías de ion-litio: Se realizó una medición inicial del voltaje de las baterías de ion-litio con un multímetro para determinar su estado de carga. Posterior a esto, las baterías de ion-litio fueron sumergidas por 24 horas en una solución de Na₂SO₄ al 10 % peso/volumen para eliminar cualquier remanente de carga que esté presente. Cumplidas las 24 horas, las baterías de ion-litio se removieron de la solución, lavaron con agua destilada y se volvió a comprobar la carga de las mismas, la cual fue de 0 voltios, caso contrario las baterías se sumergieron 24 horas más. Verificada la descarga completa de las

baterías de ion-litio, se realizaron orificios superficiales en la cubierta plástica de las mismas con la punta de una jeringuilla, de esta manera se evaporó cualquier remanente existente de la solución.

Separación del cátodo: Las baterías de ion-litio descargadas se desmantelaron de manera manual, removiendo el material de recubrimiento y accediendo a la parte interna de las mismas para separar el cátodo de los demás componentes innecesarios para este estudio.

Disolución del colector de corriente: El cátodo se encuentra adherido a una lámina de aluminio que contienen las baterías de ion-litio por esta razón se diluyó esta lámina en una solución 2M de NaOH por 2 horas, cuya relación entre cátodo y solución será de 1:4. La reacción que se generó fue la siguiente:



Al reaccionar el aluminio con el hidróxido de sodio, forma aluminato de sodio separándose del cátodo.

Cumplido el tiempo estipulado, el material activo del cátodo se dejó sedimentar por 2 horas más y después se extrajo manualmente el sólido.

Secado: Con el objetivo de eliminar trazas de hidróxido de sodio, el cátodo fue puesto en un horno de secado a 60°C por 24 horas.

Calcinación: El cátodo también presenta compuestos orgánicos como carbono y fluoruro de polivinildieno, por esta razón luego de la operación de secado, se calcinó a 700°C por 2 horas en un horno de mufla, para asegurar la evaporación de los compuestos antes mencionados.

Molienda: Para homogenizar el tamaño de la partícula del cátodo, el mismo se maceró con un mortero hasta que se obtenga visualmente una muestra más fina.

3.2.4.2.2 *Pretratamiento de la cáscara de limón*

Secado: Las cáscaras de limón recolectadas se secaron a 60°C por 4 horas en un horno evitando que se quemem.

Molino y tamizado: Las cáscaras de limón secas se molieron para su posterior tamización y se conoció la distribución del tamaño de partícula mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

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

Donde:

Dp_i : Diámetro de la partícula.

Ab_n : Abertura malla.

Ab_{n-1} : Abertura malla anterior.

El tamaño de partícula medio será 0.425 mm y se utilizará 1 malla por encima y 1 malla por debajo del medio, estas mallas tendrán aberturas entre 0.500 mm y 0.35 mm. Se seleccionarán las mallas número 35, 40 y 45 según las normas ASTM E.

3.2.4.2.1 *Lixiviación*

Para el proceso de lixiviación se pesó en una balanza analítica con exactitud la cantidad fija de 0.5 g de material activo, es decir cátodo y se preparará una solución de 50 mL de peróxido de hidrógeno en cantidades específicas recordando la variable independiente que se estaba evaluando. El montaje experimental se observa en la Figura 4:

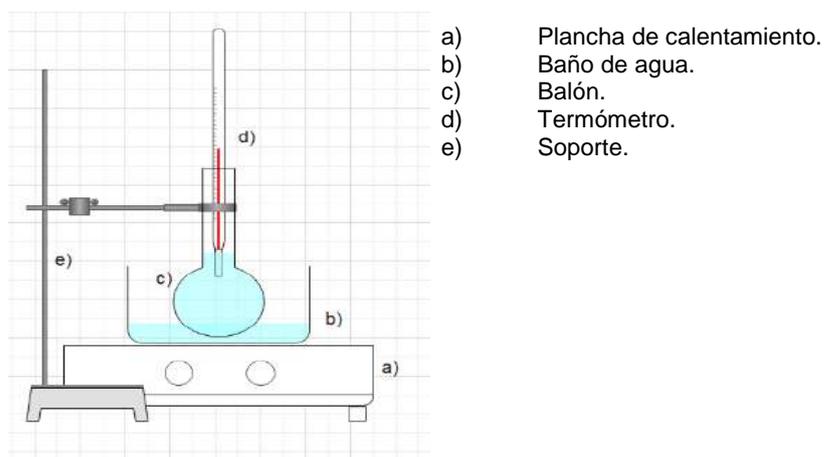


Figura 4. Montaje experimental propuesto para la lixiviación a escala de laboratorio
 Meza, 2021

El cátodo se agregó a la solución de peróxido de hidrógeno junto con la cáscara de limón y de manera posterior la solución preparada alcanzó la temperatura de reacción establecida de $\pm 90^{\circ}\text{C}$ y el proceso de lixiviación duró 100 min.

Cuando el proceso de lixiviación finalizó, se extrajo la muestra restante y se analizó mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica en un laboratorio privado para obtener la concentración de cobalto.

Eficiencia de lixiviación de los metales: Se realizó una estimación de la eficiencia de lixiviación del metal analizado (cobalto) mediante la siguiente ecuación (Chen et al., 2015).

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

Donde:

L = Eficiencia de lixiviación de los metales.

C_0 = Concentración de iones metálicos en el licor de lixiviación en g/L.

V_0 = 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.

3.2.5 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los datos obtenidos en el presente estudio se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) con el fin de determinar alguna variabilidad significativa entre los tratamientos propuestos.

En este estudio se evaluaron los resultados de las concentraciones de cobalto de los diferentes tratamientos con el Test de Tukey a un nivel de significancia del 5 %.

Las hipótesis que se establecen en el presente estudio son las siguientes:

Hipótesis nula (H_0): Los tratamientos propuestos son igual de eficientes para la extracción de cobalto, con 95 % de confiabilidad.

Hipótesis alternativa (H_1): Los tratamientos propuestos no son igual de eficientes para la extracción de cobalto, con 95 % de confiabilidad.

El modelo de ANOVA a implementar, de acuerdo al diseño experimental planteado, es el que se detalla a continuación en la Tabla 5:

Tabla 5. Planteamiento estadístico.

Factor de variación		Grados de libertad
Tratamientos	t-1	3
Error	N-t	8
Total	N-1	11

Presentación del planteamiento estadístico.
Meza, 2021

La Universidad Carlos III de Madrid (s.f.) afirma que “se observa que al suponer interacción nula, el efecto de la interacción y el error experimental se juntan”.

4. Resultados

4.1 Conocer el contenido del cátodo de las baterías de ion litio recolectadas mediante revisión bibliográfica para la selección de las mismas.

La recolección de las baterías de ion litio se realizó en los hogares de las calles cercanas a la 29 y Colombia que forman parte del sector Abel Gilbert. Se recolectaron baterías de ion litio de diferentes marcas siempre y cuando provinieran de celulares y se encontraran desgastadas.

Un total de 39 baterías de ion litio fueron recolectadas de los diferentes hogares visitados. Del total de LIBs recolectadas, un 54 % son de la marca Samsung, 23 % de la marca Nokia, 5 % de la marca LG, 2 % de las marcas ZTE, MCJC y BLUE respectivamente y un 3 % de las marcas BlackBerry, NIC, Huawei y una marca desconocida respectivamente, como se observa en la Figura 5:

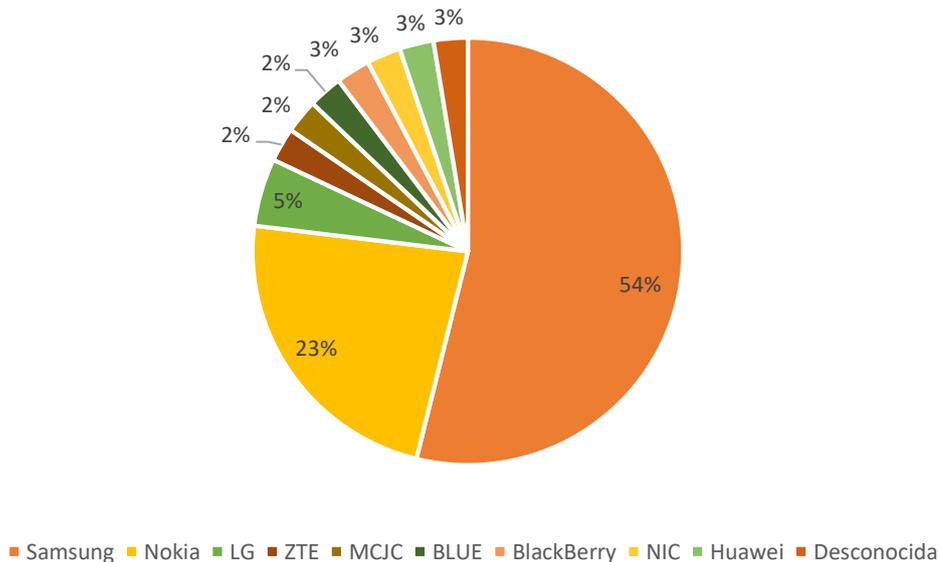


Figura 5. Porcentaje de las marcas de las LIBs recolectadas en las calles cercanas a la 29 y Colombia
Meza, 2021

El contenido del cátodo de las baterías de ion litio recolectadas se consultó mediante revisión bibliográfica de las fichas técnicas correspondientes para su

posterior selección. Además se descartaron aquellas LIBs que se encontraban sopladas o en un estado muy defectuoso debido a un futuro riesgo de explosión durante la etapa de desmantelación manual.

Se identificó que la composición del cátodo de 24 LIBs de las 39 recolectadas fue LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto, en su mayoría LIBs de las marcas Samsung y Nokia, como se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6. Contenido del cátodo de las baterías de ion-litio recolectadas.

Marca de las LIBs recolectadas	Modelos	Cátodo
Samsung	EB494358VU, EB424255VU, EB-BG313BBE, EB-BJ7100CBC (2), B100AE, EB-F1M7FLU, EB-BA750ABU, EB-BJ120CBE, EB-BG530CBE, EB-BG900BBC, AB463446BC.	LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto.
Nokia	BL-5J (2), BL-5CB, BL-4U (2), BL-5CA (3), BL-4C.	LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto.
LG	BL-45F1F (2)	LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto.
ZTE	Li3712T42P3h654246h	No se encontró la ficha técnica.
BLU	N4C820T	No se encontró la ficha técnica.
MCJC	BL-5BT	No se encontró la ficha técnica.
BlackBerry	BAT-17720-002	Li-SOCl_2 , Litio Cloruro de Tionilo.
NIC	C-S2	No se encontró la ficha técnica.
Huawei	HB366481ECW	LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto.
Desconocida	BL-4V	No se encontró la ficha técnica.

Descripción del contenido del cátodo de las baterías de ion-litio recolectadas.
Meza, 2021

Li et al. (2018) indican en su estudio que se pueden lograr eficiencias de lixiviación de hasta 98-100 % utilizando ácido cítrico, en este caso es

reemplazado por las cáscaras de limón, en baterías cuyo contenido de cátodo es LiCoO_2 .

Por esta razón para la realización del presente trabajo se seleccionaron solo las LIBs cuya composición del cátodo fuera LiCoO_2 , seleccionándose 24 LIBs representando el 61.54 % del total de LIBs recolectadas provenientes de celulares.

4.2 Determinación de la distribución del tamaño de partícula de la cáscara de limón mediante aplicación de ecuación para el análisis del tamizado de la misma.

Las cáscaras de limón pasaron por un pre-tratamiento antes del tamizado, el cual consistió de un secado y una molienda. Una vez se logró disminuir el tamaño de las cáscaras de limón y visualmente se obtuvo un polvo más fino del molino manual, se procedió a realizar el análisis del tamizado con las mallas N° 35, 40 y 45 como se muestra a continuación en la Tabla 7:

Tabla 7. Análisis por tamizado de las cáscaras de limón pre-tratadas.

N° malla	Abertura (mm)	Dpi (mm)	Masa retenida (g)	Fracción másica
Auxiliar, malla 30	0.600	---	---	---
35	0.500	0.550	14.68	0.0596
40	0.425	0.463	181.67	0.7371
45	0.355	0.390	50.11	0.2033
	Total		246.46	1

Descripción del análisis por tamizado de las cáscaras de limón pre-tratadas. Meza, 2021

En relación con la distribución del tamaño de partícula, se evidenció que las cáscaras de limón pre-tratadas tienen un diámetro entre 0.550 mm y 0.390 mm, además la mayor cantidad de estas cáscaras se encuentran en un diámetro de

0.463 mm, representando un 73.71 % del total, como se representa en la Figura 6:

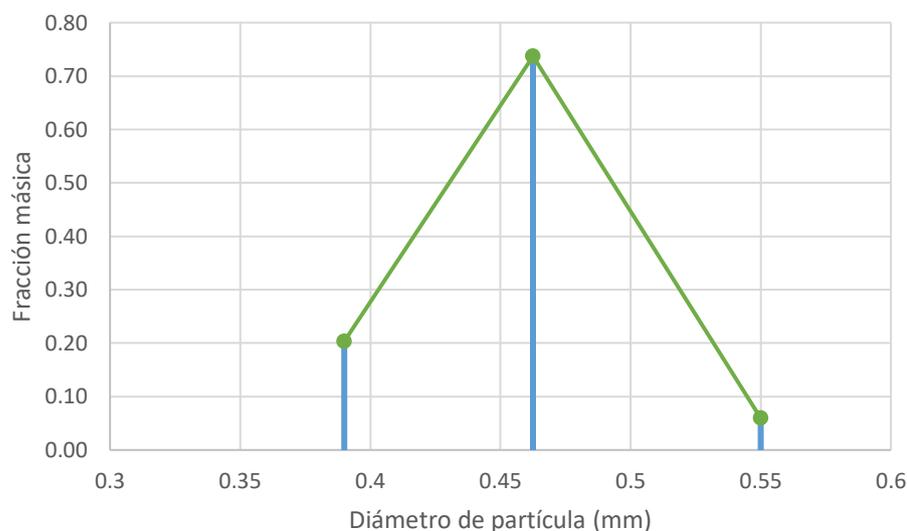


Figura 6. Distribución de tamaño de partícula de las cáscaras de limón pre-tratadas
Meza, 2021

Maldonado Velásquez, (2019) en su trabajo recomienda utilizar las cáscaras retenidas en un tamiz de 0.350 mm de diámetro, por lo cual para los procesos de lixiviación del presente estudio se escogió utilizar las cáscaras de limón pre-tratadas retenidas en el tamiz de 0.355 mm de diámetro, las cuales tienen un diámetro de partícula de 0.390 mm y que representan el 20.33 % del total.

4.3 Optimización del proceso de extracción de cobalto mediante la experimentación para condiciones óptimas.

Después del pre-tratamiento realizado al cátodo de las LIBs recolectadas fue indispensable obtener la concentración de cobalto en la muestra de cátodo pre-tratado, por lo cual 100 g de muestra fueron enviados a un laboratorio privado para su análisis. Los resultados se detallan a continuación en la Tabla 8:

Tabla 8. Composición másica de cobalto presente en la muestra inicial.

Parámetro	g/100g	%w
Cobalto	17.576	0.17576

Descripción de la composición másica de cobalto presente en la muestra inicial. Meza, 2021

El planteamiento de los 4 tratamientos propuestos con sus repeticiones respectivas en la lixiviación del cátodo de LIBs para la extracción de cobalto, los cuales fueron desarrollados de manera óptima se detallan en la Tabla 9:

Tabla 9. Tratamientos desarrollados para la extracción de cobalto del cátodo de LIBs mediante lixiviación, cada uno con sus repeticiones respectivas.

Tratamiento	Cáscara de limón (g)	Peróxido de hidrógeno (%)	Número de repeticiones
1	2	2.5	3
2	2.5	5	3
3	2.5	10	3
4	3	10	3

Descripción de los tratamientos desarrollados para la extracción de cobalto del cátodo de LIBs mediante lixiviación. Meza, 2021

En cada uno de los tratamientos desarrollados, incluidas sus repeticiones, la temperatura se estableció en $\pm 90^{\circ}\text{C}$, la cantidad de cátodo usado fue 0.5 g, el volumen de peróxido de hidrógeno usado fue de 50 mL, cumpliendo con la relación sólido/líquido planteada (10 g/L) y el tiempo de extracción duró 90 min., es decir 1 hora y media.

Una vez concluido cada tratamiento, se procedió a enviar las muestras del licor de lixiviado a un laboratorio privado para el análisis de concentración de cobalto en cada una de ellas. Los resultados obtenidos y el promedio de cada tratamiento se muestran a continuación en la Tabla 10:

Tabla 10. Resultados del análisis de concentración de cobalto en el licor de lixiviado en g/L.

Tratamiento	Repeticiones			Promedio
	R1	R2	R3	
T1	0.088	0.336	0.161	0.195
T2	0.275	0.635	0.421	0.444
T3	0.584	0.994	1.062	0.880
T4	0.617	1.013	1.105	0.912

Descripción de los resultados del análisis de concentración de cobalto en el licor de lixiviado en g/L.

Meza, 2021

Los resultados muestran que los tratamientos 3 y 4 obtuvieron los mayores valores promedios de concentración de cobalto en el licor de lixiviado analizado. Encontrándose así el valor de concentración de cobalto más alto de 1.105 g/L en el tratamiento 4 – repetición 3. Cabe mencionar que tanto en el tratamiento 3 y 4 se utilizó una concentración de peróxido de hidrógeno al 10 % como agente reductor.

En cambio el promedio más bajo de concentración de cobalto en el licor de lixiviado analizado se encontró en el tratamiento 1 siendo de 0.195 g/L., siendo así el valor de concentración de cobalto más bajo de 0.088 g/L en el tratamiento 1 – repetición 1. En este tratamiento junto con sus repeticiones se usó la cantidad más baja de cáscara de limón que fue de 2 g y la concentración más baja de peróxido de hidrógeno que fue de 2.5 %.

Junto a los resultados antes presentados, también se realizó una comparación de las concentraciones de cobalto en el licor de lixiviados analizados entre las repeticiones de los 4 tratamientos siendo las repeticiones 1 de los 4 tratamientos las que presentan las concentraciones más bajas de cobalto (g/L) como se observa en la Figura 7:

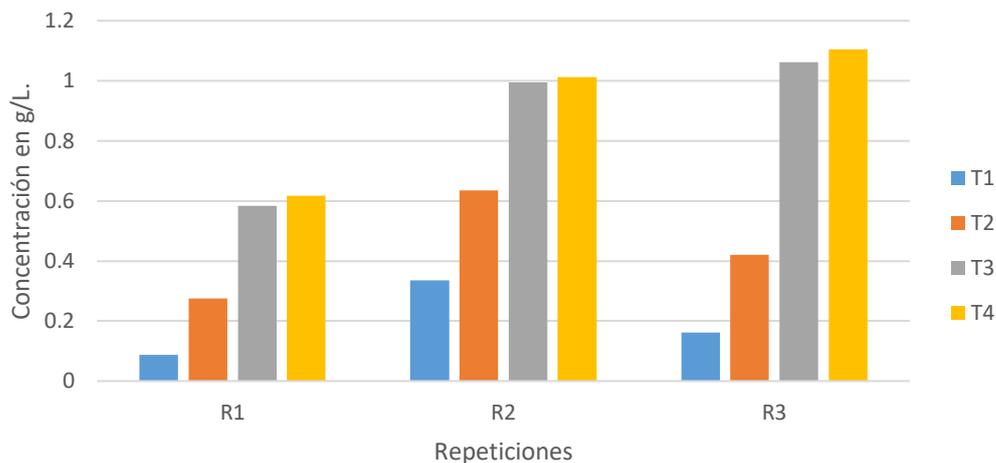


Figura 7. Comparación de las concentraciones de cobalto en el licor de lixiviados analizados de los 4 tratamientos con sus respectivas repeticiones Meza, 2021

Estos resultados se pueden adjudicar a que los montajes experimentales de estas repeticiones (R1) para los 4 tratamientos se realizaron en una placa de calentamiento, en la cual el tiempo empleado para alcanzar la temperatura establecida de $\pm 90^{\circ}\text{C}$ fue mayor en comparación del tiempo empleado en la otra placa de calentamiento utilizada para el montaje experimental de las repeticiones 2 y 3.

Esto implica que el volumen evaporado de las repeticiones 1 fue menor que el de las repeticiones 2 y 3, por lo que el licor de lixiviado obtenido visualmente fue mayor. Esta diferencia de los volúmenes obtenidos entre los licores de lixiviados de las repeticiones 1 y las repeticiones 2 y 3 podría haber ocasionado una mayor concentración de cobalto en las repeticiones 2 y 3 debido a que el licor de lixiviado obtenido fue menor.

4.3.1 Análisis estadístico de las concentraciones de cobalto obtenidas de los tratamientos realizados.

Se realizó un análisis de las concentraciones de cobalto obtenidas de los tratamientos realizados mediante la aplicación del análisis ANOVA.

Se planteó como hipótesis nula que los tratamientos propuestos son igual de eficientes para la extracción de cobalto, con 95 % de confiabilidad y como hipótesis alternativa que los tratamientos propuestos no son igual de eficientes para la extracción de cobalto, con 95 % de confiabilidad.

Los datos fueron análisis mediante la utilización del software para análisis estadístico InfoStat y los resultados se muestran a continuación en la Tabla 11:

Tabla 11. Cuadro de Análisis de la Varianza.

F.V	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	1.09	3	0.36	7.95	0.0088
Tratamientos	1.09	3	0.36	7.95	0.0088
Error	0.37	8	0.05		
Total	1.46	11			

Presentación del cuadro de análisis de la varianza.
Meza, 2021

Se puede observar que el nivel de significancia es de 0.0088, el cual equivale a un valor menor a 0.05 por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, la cual indica que los tratamientos propuestos no son igual de eficientes para la extracción de cobalto, con 95 % de confiabilidad.

Mediante el test de Tukey se compararon las medias individuales provenientes los tratamientos para determinar cuáles son significativamente diferentes.

Los resultados indican que los tratamientos 1 y 2 no son significativamente diferentes, es decir que son igual de eficientes para la extracción de cobalto, pero el tratamiento 1 es estadísticamente diferente a los tratamientos 3 y 4. Además de que los tratamientos 2, 3 y 4 no son significativamente diferentes como se detallan en la Tabla 12:

Tabla 12. Test de Tukey, Alfa=0.05, DMS=0.55947.

Tratamientos	Medias	n	E.E		
T1	0.2	3	0.12	A	
T2	0.44	3	0.12	A	B
T3	0.88	3	0.12		B
T4	0.91	3	0.12		B

Descripción del Test de Tukey.
Meza, 2021

El tratamiento 4 fue el que mejor desempeño tuvo estadísticamente, mientras que el tratamiento 1 fue el desempeño más bajo estadísticamente, siendo solo no significativamente diferente con el tratamiento 2 como se observa a continuación en la Figura 8:

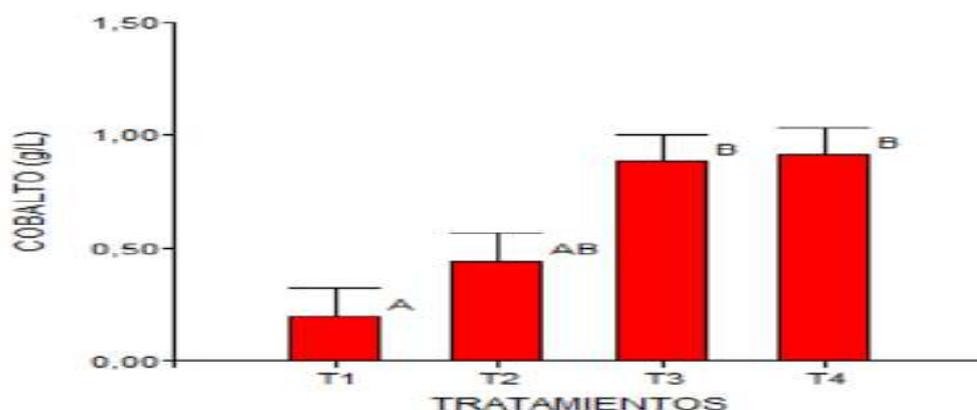


Figura 8. Representación de los datos obtenidos en el test de Tukey
Meza, 2021

El principal resultado de este proceso de optimización indica que a medida que la concentración de peróxido de hidrogeno usado como agente reductor aumentó, la concentración de cobalto en el licor de lixiviado fue mayor. Es decir que con la concentración del peróxido de hidrógeno al 10 % se obtuvo una mayor concentración de este metal en el licor de lixiviado.

4.4 Determinación de la eficiencia de lixiviación de cobalto mediante la aplicación de ecuación para su posterior recuperación.

Con los resultados obtenidos en el objetivo 3 se determinaron las estimaciones para la eficiencia de lixiviación empleando la ecuación correspondiente detallada en la metodología. En la concentración de iones metálicos en el licor de lixiviación en g/L se utilizó el valor promedio de cada tratamiento, obteniendo los resultados se detallan en la Tabla 13 y se ilustran en la Figura 9:

Tabla 13. Eficiencia de lixiviación de cobalto de los tratamientos correspondientes.

Tratamientos	% Eficiencia
T1	11.1
T2	25.27
T3	50.09
T4	51.91

Presentación de la eficiencia de lixiviación de cobalto de los tratamientos correspondientes.

Meza, 2021

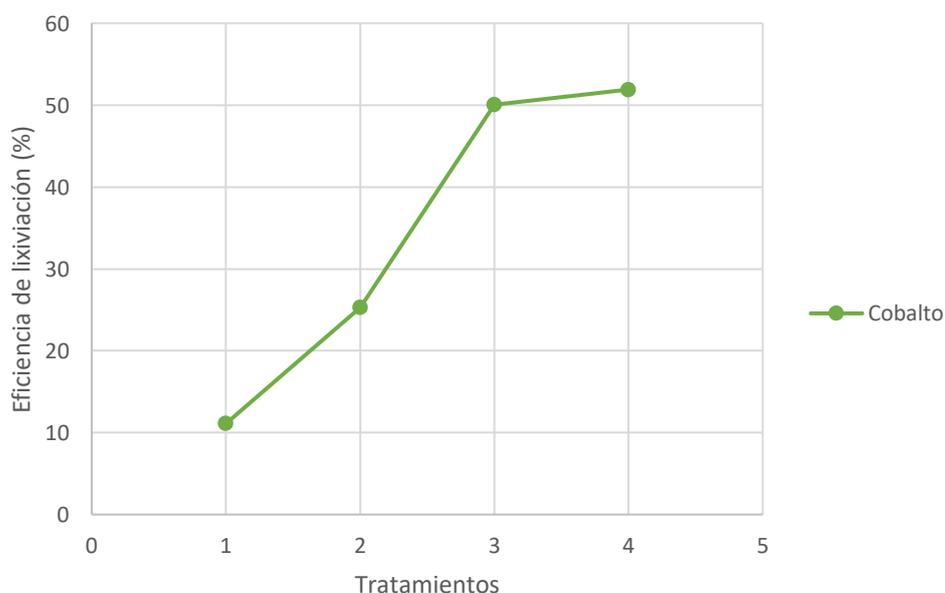


Figura 9. Porcentaje de eficiencia de lixiviación de cobalto de los tratamientos correspondientes

Meza, 2021

A partir de los resultados logrados se puede observar un incremento de la eficiencia de lixiviación al emplear diferentes tratamientos, logrando una eficiencia máxima de 51.91 % para cobalto en el tratamiento 4 seguido del tratamiento 3 con una eficiencia de 50.09 %.

Debido a que en los tratamientos 3 y 4 se utilizó una concentración de peróxido de hidrogeno del 10 % y una cantidad de 2.5 g y 3 g de cáscara de limón respectivamente, las mayores empleadas en los 4 tratamientos, este comportamiento indica que conforme aumente la concentración de peróxido de hidrógeno y se establezca la cantidad de cáscara de limón a emplear, la reacción se va acercando a su punto de equilibrio.

5. Discusión

En el primer objetivo, la revisión bibliográfica de las fichas técnicas de los diferentes modelos de LIBs recolectadas de distintas marcas estableció que la composición del cátodo del 61.54 % del total de LIBs fue LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto, en su mayoría LIBs de las marcas Samsung y Nokia. En conforme con lo indicado en el trabajo Li et al. (2018) se decidió seleccionar para su posterior pre-tratamiento solo las LIBs cuya composición del cátodo fue la antes mencionada debido a que se pueden lograr eficiencias de lixiviación en cobalto de hasta el 90 % utilizando ácido cítrico, en este caso reemplazado por las cáscaras de limón pre-tratadas. Como lo indican en sus estudios también Meng, Zhang y Dong (2018) y Guan et al. (2016) en los cuales utilizaron baterías tipo BL-5CA del teléfono móvil Nokia y LIBs gastadas de teléfonos móviles de Samsung Electronics Co. Ltd. respectivamente para lograr una alta eficiencia en la extracción de cobalto.

En el segundo objetivo, se determinó que la distribución del tamaño de partícula de las cáscaras de limón pre-tratadas se encontraba entre un diámetro de 0.550 mm y 0.390 mm. Lo cual no discrepara con los resultados presentados en el trabajo de Maldonado Velásquez (2019), en el cual el diámetro del tamiz inferior que se utilizó fue de 0.350 mm., y las partículas retenidas en este fueron utilizadas para todos los experimentos de esa investigación. Por esta razón para la presente investigación se utilizaron las cáscaras de limón pre-tratadas retenidas en el tamiz de 0.355 mm de diámetro, debido a que, mientras menor sea el diámetro de la partícula, mayor será la superficie de contacto en la reacción.

Los resultados obtenidos en el tercer y cuarto objetivo se encuentran estrechamente relacionados debido a que la eficiencia de lixiviación es obtenida a partir de los valores de concentración de cobalto en el licor de lixiviado, es decir, mientras mayor sea la concentración del metal en el licor de lixiviado, mayor será la eficiencia de lixiviación y viceversa. Por lo cual el porcentaje de eficiencia es el más utilizado y representativo en el ámbito científico.

Maldonado Velásquez (2019) en su trabajo empleó cáscara de naranja (2 g) como agente lixivante y peróxido de hidrógeno en concentraciones de 2.5 %, 5 % y 10 % como agente reductor obteniendo una eficiencia de lixiviación de 48 %, 46 % y 33 % para cobalto respectivamente en un tiempo de extracción de 3 horas indicando que a medida que la concentración de peróxido de hidrógeno aumenta, la eficiencia de lixiviación de los metales disminuye, determinando que la concentración óptima de peróxido de hidrógeno fue 2.5 % discrepando totalmente con los resultados obtenidos en el presente trabajo. En el cual al contrario de los resultados presentados en el trabajo antes mencionado, la menor eficiencia de lixiviación se obtuvo en el tratamiento 1, en el que se empleó una concentración de peróxido de hidrógeno de 2.5 % y 2 g de cáscara de limón, siendo del 11.11 %.

En el presente trabajo los mayores promedios de concentraciones de cobalto en el licor de lixiviado analizado se dieron en los T3 y T4 con sus respectivas repeticiones (3) por lo cual estos tratamientos presentan las mayores eficiencias de lixiviación, siendo de 50.09 % y 51.91 % respectivamente bajo las siguientes condiciones de lixiviación: temperatura ($\pm 90^{\circ}\text{C}$), cátodo (0.5 g), relación sólido/líquido (10 g/L), tiempo de extracción (90 min.), volumen de H_2O_2 (50 mL.), concentración de H_2O_2 (10 %) y cáscara de limón 2.5 g (T3) y 3g (T4).

Esta discrepancia de eficiencias se puede deber al tiempo de extracción de 3 horas empleado por Maldonado Velásquez (2019) debido a que mientras mayor sea el tiempo de extracción y menor sea la relación sólido/líquido la posibilidad de adsorción de los metales es mayor. Comparando las eficiencias de lixiviación obtenidas con las reportadas con autores que emplearon el mismo agente reductor y ácido cítrico como agente lixivante se observa que tanto Li et al. (2018) y Yu et al. (2019) lograron una eficiencia mayor e igual al 99 %.

Mientras que Guevara y Vargas (2019) lograron una eficiencia del 76.70 % para cobalto. Estos altos valores de eficiencia obtenidos en los trabajos antes mencionados demuestran que utilizar ácido cítrico como agente lixivante potencia de mejor manera la concentración del H^+ , por lo que actualmente es más favorable para la lixiviación del cátodo ($LiCoO_2$) de LIBs gastadas.

6. Conclusiones

En relación con los resultados presentados, se concluye que el contenido del cátodo del 61.54 % de las LIBs recolectadas fue LiCoO_2 , óxido de litio-cobalto, en su mayoría baterías de las marcas Samsung y Nokia, las cuales fueron seleccionadas para el posterior pre-tratamiento.

Así también se concluye que la distribución del tamaño de partícula de las cáscaras de limón pre-tratadas se encontró entre un diámetro de 0.550 mm y 0.390 mm, demostrando que mientras menor sea el diámetro de la partícula, mayor será la superficie de contacto en la reacción.

Se concluye que los tratamientos 3 y 4 presentaron los porcentajes más altos de eficiencia de lixiviación de entre el 50 % y 52 % empleando 2.5 g y 3 g de cáscara de limón respectivamente y 10 % de peróxido de hidrógeno mientras que el tratamiento 1, en el cual se usó de 2 g de cáscara de limón y 2.5 % de peróxido de hidrógeno presentó el porcentaje más bajo de eficiencia de lixiviación siendo solo del 11.1 %.

Además se concluye que los valores de eficiencia de lixiviación menores al 60 % propuesto en la hipótesis son originados por el uso de NaOH en la disolución del colector de corriente debido a que este compuesto no elimina completamente la cantidad de aluminio del cátodo en el proceso de pre-tratamiento y puede llegar a afectar negativamente a la lixiviación debido a que actúa como una impureza. Aun así en el presente estudio se determinó que la cáscara de limón puede actuar como un agente lixivante para la extracción de cobalto en LIBs gastadas.

7. Recomendaciones

Se recomienda el uso de la cáscara de limón como agente lixivante solo en LIBs gastadas cuya composición del cátodo sea LiCoO_2 – óxido de litio-cobalto.

Para futuras investigaciones relacionadas, se recomienda utilizar NMP en la separación del colector de corriente debido a que permite la recuperación completa de la lámina de aluminio del cátodo y de sus metales del material activo (Ni, Co, Li) generando menos impurezas en durante el proceso de lixiviación y mayores eficiencias de lixiviación.

Se recomienda no utilizar concentraciones mayores 20 % de peróxido de hidrogeno debido a su rápida descomposición cuando es sometido a temperaturas mayores a 90°C .

Así también se recomienda controlar la relación sólido/líquido y la cantidad de cáscara de limón empleada en los procesos de lixiviación ya que tener mucha cáscara de limón no implica mayor extracción, al contrario el cobalto se puede adsorber o crear complejos metálicos que no permitan una lixiviación óptima.

Por último, se recomienda realizar más experimentos con diferentes tratamientos variando la cantidad de cáscara de limón y la concentración de peróxido de hidrógeno o utilizando diferentes desechos orgánicos.

8. Bibliografía

- ANATEL. (2016). *Certificado de Conformidade Técnica R2 Certificado de Conformidade BL-45F1F, LG Electronics do Brasil Ltda.* FCC ID. <https://fccid.io/ANATEL/04335-16-01003/Certificado-de-Conformidade-T%C3%A9cnica-R2/87DC2481-635F-44B1-8154-0FAD1966AE6A>
- Bai, Y., Muralidharan, N., Sun, Y., Passerini, S., Stanley Whittingham, M., & Belharouak, I. (2020). Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport. *Materials Today*, 41, 304-315. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.001>
- Battery Technology. (s.f.). *Chapter 2 Battery Technology*. Ikbbooks. https://www.ikbooks.com/home/samplechapter?filename=333_Sample-Chapter.pdf
- BlackBerry. (2019). *Battery Information Sheet*. BlackBerry. https://www.blackberry.com/content/dam/blackberry-com-v3/radar-support/BlackBerry_Radar_Battery_Draft_rev4_8.5x11_icon.pdf
- Blomgren, G. (2017). The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (1), A5019. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0251701jes/meta>
- CABI. (2019). *Citrus aurantiifolia (lime)*. CABI. <https://www.cabi.org/isc/datasheet/13438>
- Chen, X., & Zhou, T. (2014). Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. *Waste Management & Research*, 32 (11), 1083-1093. <https://doi.org/10.1177/0734242X14557380>
- Chen, X., Luo, C., Zhang, J., Kong, J., & Zhou, T. (2015). Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: A green process. *ACS Sustainable Chem. Eng*, 3 (12), 3104-3113. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01000>
- Deng, D. (2015). *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/282791010_Li-ion_batteries_basics_progress_and_challenges
- DESAY. (2017). *MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS)*. MANUAL SHELF. <https://www.manualshelf.com/manual/huawei/51090jah/safety-data-sheet-english.html>
- ELECTROCHEM. (2014). *Battery Basics, Cell Chemistry, and Cell Design*. ELECTROCHEM. https://s24.q4cdn.com/142631039/files/doc_presentations/Primary-Battery-Basics-Cell-Chemistry-and-Cell-Design.pdf
- Fonseca, J. (2011). CELDAS, PILAS Y BATERÍAS DE IONLITIO UNA ALTERNATIVA PARA...??? *Journal Boliviano De Ciencias*, 8(22), 41-48. *Journal Boliviano De Ciencias*. <https://www.kimerius.com/app/download/5783123155/Celdas%2C+pilas+y+bater%C3%ADas+de+l%C3%B3n-Litio+una+alternativa+para....pdf>
- Gao, G., He, X., Lou, X., Jiao, Z., Guo, Y., Chen, S., . . . Yuan, H. (2019). A Citric Acid/Na₂S₂O₃ System for the Efficient Leaching of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *JOM*, 71, 3673-3681. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03629-y>

- Gao, W., Liu, C., Cao, H., Zheng, X., Lin, X., Wang, H., . . . Sun, Z. (2018). Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, *75*, 477-485. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.023>
- Golmohammadzadeh, R., Fajari, F., & Rashchi, F. (2018). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, *136*, 418-435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
- Guan, J., Li, Y., Guo, Y., Su, R., Gao, G., Song, H., . . . Guo, Z. (2016). Mechanochemical Process Enhanced Cobalt and Lithium Recycling. *ACS Sustainable Chem. Eng*, *5*(1), 1026-1032. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02337>
- Guevara, A. M., & Vargas, S. (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*. Fundación Universidad de América. <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7410/1/6141261-2019-1-IQ.pdf>
- Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., & Wang, Y. (2016). Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. *JOM*, *68* (10), 2632-2638. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>
- Innocenzi, V., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2017). Design and construction of an industrial mobile plant for WEEE treatment: Investigation on the treatment of fluorescent powders and economic evaluation compared to other e-wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *80*, 769-778. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.019>
- Kiehne, H. A. (2003). *Battery Technology Handbook*. CRC Press.
- Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Guan, Y., Fan, E., Wu, F., & Chen, R. (2018). Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. *Waste Management*, *71*, 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.028>
- Li, L., Dunn, J., Zhang, X., Gaines, L., Chen, R., Wu, F., & Amine, K. (2013). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources*, *233*, 180-189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>
- Li, M., & Lu, J. (2020). Cobalt in lithium-ion batteries. *Science Magazine*, *367* (6481), 979-980. <https://doi.org/10.1126/science.aba9168>
- Li, M., Lu, J., Chen, Z., & Amine, K. (2018). 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, *30* (33). <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- Lighting Global. (2019). *Lithium-ion Batteries Part I: General Overview and 2019 Update*. Lighting Global. https://www.lightingglobal.org/wp-content/uploads/2019/06/Lithium-Ion_TechNote-2019_update.pdf
- Liu, Y., Shen, J., Huang, L., & Wu, D. (2013). Copper catalysis for enhancement of cobalt leaching and acid utilization efficiency in microbial fuel cells. *Journal of Hazardous Materials*, *262*, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.004>
- Maldonado Velásquez, N. (2019). Recuperación “verde” de metales de baterías de ionlitio utilizando cáscara de naranja. [Tesis de Pregrado].

- Universidad San Francisco de Quito.
<https://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/8248/1/142647.pdf>
- Mártil, I. (2019). *Funcionamiento de una batería de ion-litio*. El Blog de Ignacio Mártil.
<https://blogs.cdecomunicacion.es/ignacio/2019/02/21/funcionamiento-de-una-bateria-de-ion-litio-pros-y-contras/>
- Mekonnen, Y., Sundararajan, A., & Sarwat, A. (2016). A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *SoutheastCon*, 1-6.
<https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639>
- Meng, F., Liu, Q., Kim, R., Wang, J., Liu, G., & Ghahreman, A. (2020). Selective recovery of valuable metals from industrial waste lithium-ion batteries using citric acid under reductive conditions: Leaching optimization and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 191, 105160.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105160>
- Meng, Q., Zhang, Y., & Dong, P. (2018). A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO₂ batteries: Process optimization and kinetics aspects. *Waste Management*, 71, 372-380.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.030>
- Ministerio del Ambiente. (2004). *Ley de prevención y control de la contaminación ambiental*. Ministerio del ambiente.
<https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/09/LEY-DE-PREVENCIÓN-Y-CONTROL-DE-LA-CONTAMINACIÓN-AMBIENTAL.pdf>
- Ministerio del Ambiente. (2014). *Acuerdo Ministerial 191*. Ministerio del Ambiente. https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2014/05/AM-191-Intructivo-para-reciclaje-para-celulares_final.pdf
- Ministerio del Ambiente. (2015). *Acuerdo Ministerial 061*. Ministerio del Ambiente.
<http://www.cip.org.ec/attachments/article/2749/AM%20061%20REFORMA%20LIBRO%20VI%20TULSMA.pdf>
- Musariri, B., Akdogan, G., Dorfling, C., & Bradshaw, S. (2019). Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. *Minerals Engineering*, 137, 108-117.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
- Olivo, F. (2006). *Grupo de Sectores Municipales de Guayaquil*. Dspace Espol.
https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/14779/43/2_SEC TORES%20MUNICIPALES.pdf
- Pinegar, H., & Smith, Y. (2019). Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *J. Sustain. Metall*, 5, 402-416.
<https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9>
- Pourret, O., & Faucon, M.-P. (2016). Cobalt. *ResearchGate*.
https://www.researchgate.net/publication/305302314_Cobalt
- Quintero, D., Gamiño, Z., Sánchez, L., Gómez, F., Uribe, A., Aguilera, A., & Ocampo, L. (2019). Recovery of Cobalt from Spent Lithium-Ion Mobile Phone Batteries Using Liquid-Liquid Extraction. *Batteries*, 5, 44.
<https://doi.org/10.3390/batteries5020044>

- República del Ecuador. (2004). *Ley de Gestión Ambiental, Codificación*. Ministerio del Ambiente. <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/09/LEY-DE-GESTION-AMBIENTAL.pdf>
- República del Ecuador. (2008). *CONSTITUCION DE LA REPUBLICA DEL ECUADOR 2008*. Presidencia del Ecuador. <https://www.wipo.int/edocs/lexdocs/laws/es/ec/ec030es.pdf>
- SAMSUNG SDI Co., Ltd. . (2018). *Safety Data Sheet*. KOMSA. https://komsa.com/fileadmin/herstellergarantien/Galaxy_A7_2018_SM-A750_MSDS.pdf
- Shedd, K. (2017). *Cobalt*. US Geol Surv Miner Commod Summ. <https://pubs.usgs.gov/pp/1802/f/pp1802f.pdf>
- Slack, J., Kimball, B., & Shedd, K. (2017). *Cobalt*. USGS science for a changing world. <https://pubs.usgs.gov/pp/1802/f/pp1802f.pdf>
- Tan, Q., Dong, Q., Liu, L., Song, Q., Liang, Y., & Li, J. (2017). Potential recycling availability and capacity assessment on typical metals in waste mobile phones: a current research study in China. *Journal of Cleaner Production*, 148, 509-517. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.036>
- U.S. Geological Survey. (2011). *Cobalt—For Strength and Color*. U.S. Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/fs/2011/3081/pdf/fs2011-3081.pdf>
- Universidad Carlos III de Madrid. (s.f.). *Universidad Carlos III de Madrid*. Modelos de diseños factoriales y diseños 2k. <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/Disenno/tema3DE.pdf>
- Viera Pérez, J. C. (2003). *Carga rápida de baterías de Ni-Cd y Ni-MH de media y gran capacidad. Análisis, síntesis y comparación de nuevos métodos*. Universidad de Oviedo. <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/11142/UOV0036TJCVP.pdf>
- Wang, R.-C., Lin, Y.-C., & Wu, S.-H. (2009). A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 99, 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.005>
- wentronic DEUTSCHLAND. (2016). *Technical Material Data Sheet*. wentronic DEUTSCHLAND. https://cdn-reichel.de/documents/datenblatt/C200/43116_TMDS.pdf
- Xu, J., Thomas, H., Francis, R., Lum, K., Wang, J., & Liang, B. (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177, 512-527. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.074
- Yoshino, A. (2012). The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 5798-5800. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>
- Yu, M., Zhang, Z., Xue, F., Yang, B., Guo, G., & Qiu, J. (15 de Mayo de 2019). A more simple and efficient process for recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries with citric acid. *Separation and Purification Technology*, 215. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.027>
- Zheng, Y., Long, H., Zhou, L., Wu, Z., Zhou, X., You, L., . . . Liu, J. (2016). Leaching Procedure and Kinetic Studies of Cobalt in Cathode Materials from Spent Lithium Ion Batteries using Organic Citric acid as Leachant.

International Journal of Environmental Research, 10, 159-168.
<https://doi.org/10.22059/ijer.2016.56898>

9. Anexos

9.1 Anexo 1. Ubicación geográfica



Figura 10. Ubicación geográfica del punto de recolección Google Maps, 2021

9.2 Anexo 2. Clasificación del limonero

Tabla 14. Taxonomía del limonero (*Citrus x aurantifolia*).

	Taxonomía
Dominio:	Eukaruota
Reino:	Plantae
Filo:	Spermatophyta
Sub-filo:	Angiospermae
Clase:	Dicotyledonae
Orden:	Rutales
Familia:	Rutaceae
Género:	<i>Citrus</i>
Especie:	<i>C. x aurantifolia</i>

Descripción de la taxonomía del limonero.
CABI, 2019



Figura 11. Árbol limonero
Meza, 2021

9.3 Anexo 3. Diagramas de bloques de los procesos realizados en el presente estudio

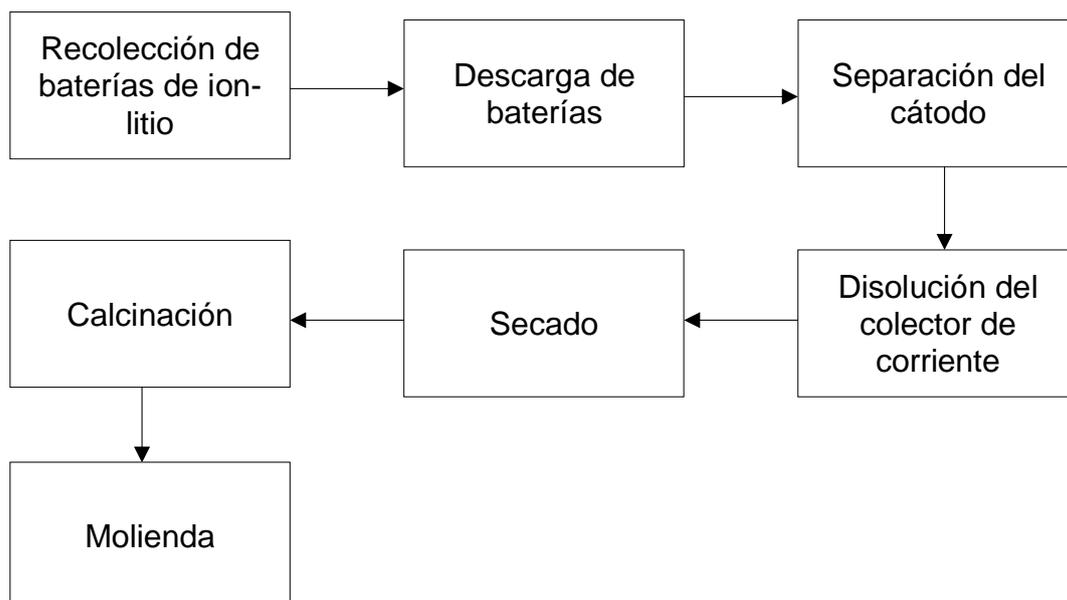


Figura 12. Diagrama de bloques del pretratamiento de las baterías de ion litio
Meza, 2021

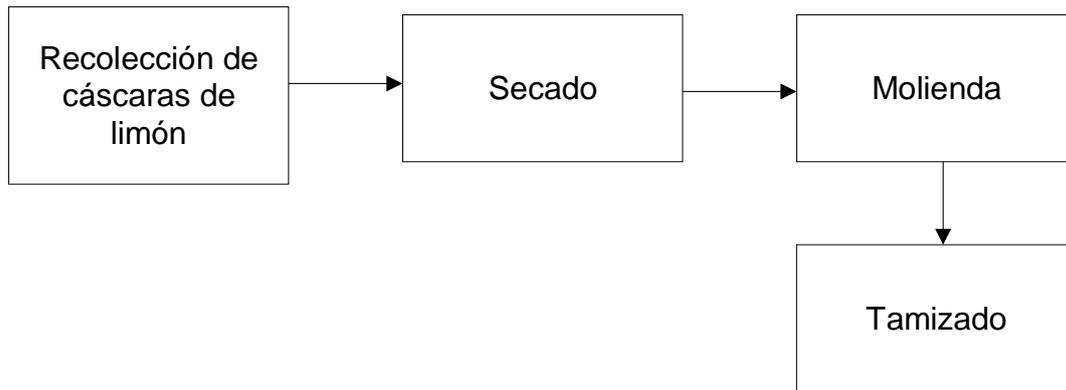


Figura 13. Diagrama de bloques del pretratamiento de las cáscaras de limón Meza, 2021

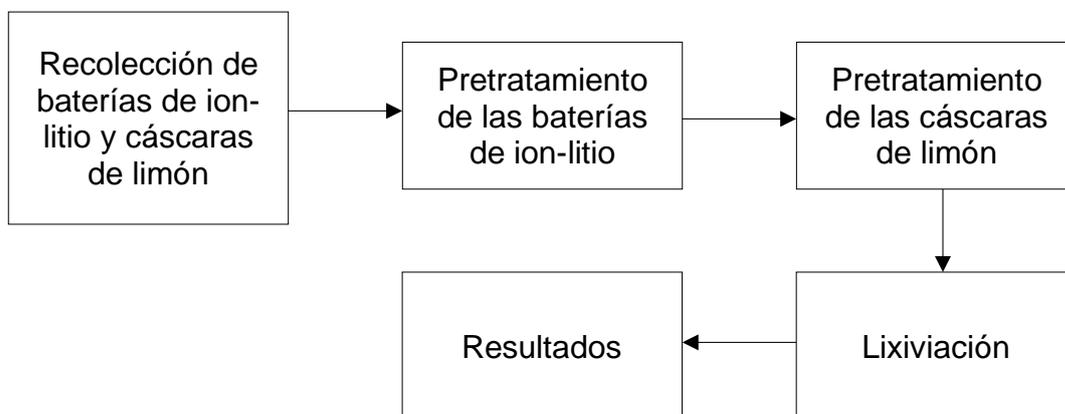


Figura 14. Diagrama de bloques del proceso a seguir en el presente estudio Meza, 2021

9.4 Anexo 4. Fichas técnicas de las baterías de ion litio recolectadas



SAMSUNG SDI Co., LTD
Date: March 13, 2014
MODEL EB-BG900BBE

Revision no.: 00

SAMSUNG SDI

Material Safety Data Sheet

1. Product and Company Identification

Important Note: As a solid, manufactured article, exposure to hazardous ingredients is not expected with normal use. This battery is an article pursuant to 29 CFR 1910.1200 and, as such, is not subject to the OSHA Hazard Communication Standard requirement. The information contained in this Material Safety Data Sheet contains valuable information critical to the safe handling and proper use of the product. This MSDS should be retained and available for employees and other users of this product.

Commercial product name
EB-BG900BBE

Use of the substance/preparation
Lithium-Ion battery

Manufacturer
SAMSUNG SDI Co., LTD

Address
HQ: 150-20, Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

Company/undertaking identification
Emergency Contact (Chemtrec)
1-800-424-9300: US and Canada / 1-703-527-3887: International

Further Information
Battery-System: Lithium-Ion (Li-Ion)
Nominal Voltage: 3.65V
Rated Capacity: 2.8 Ah
Wh rating: 10.78 Wh
Anode (negative electrode): based on intercalation graphite
Cathode (positive electrode): based on lithiated metal oxide (Cobalt, Nickel, Manganese)

Figura 15. Hoja de seguridad de una batería de ion litio Samsung SDI Co, 2014

 **BlackBerry** **Battery Information Sheet**

Purpose and Introduction:

The BlackBerry Radar Battery Information Table may be used for estimating container sizes, total weight, etc. for coordinating End of Life battery recycling with waste and battery recyclers.

BlackBerry Radar devices use Lithium Metal batteries, specifically Lithium Thionyl Chloride. If mishandled or abused these batteries can pose a safety hazard – see Battery Safety section, below. End of Life batteries must be recycled using appropriate waste or battery recycling companies. Refer to BlackBerry.com/RadarSupport – Radar section for some recommended recycling partners.

Safety Data Sheets (SDS) may be provided on request.

Battery Safety:

BlackBerry Radar devices use a non-rechargeable, lithium metal battery. If the battery is mistreated or abused, there is a possibility of fire, explosion, and severe burn hazard!

	Do not attempt to recharge the battery.
	Do not puncture, crush, cut, or otherwise physically abuse the battery pack.
	Do not put the battery in contact with liquids.
	Do not heat the battery above 212°F (100°C) or place in fire.
	Do not disassemble the removable battery pack assembly or sealed BlackBerry Radar-M module.

Figura 16. Ficha técnica de la LIB marca BlackBerry recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia BlackBerry, 2019

SAMSUNG SDI Co., Ltd.
Date: Jul 05, 2018
MODEL: EB-BA750ABU
Document Number: M180705-04

Revision no.: 00



Safety Data Sheet

1. Product and Company Identification

Important Note: As a solid, manufactured article, exposure to hazardous ingredients is not expected with normal use. This battery is an article pursuant to 29 CFR 1910.1200 and, as such, is not subject to the OSHA Hazard Communication Standard requirement. The information contained in this Safety Data Sheet contains valuable information critical to the safe handling and proper use of the product. This SDS should be retained and available for employees and other users of this product.

Commercial product name:
EB-BA750ABU

Use of the substance/preparation:
Lithium-ion batteries

Synonyms:
Lithium-ion Cell, Lithium-ion Pack, Lithium-ion Battery, Li-Ion Cell, Li-Ion Pack, Li-Ion Battery

Manufacturer:
SAMSUNG SDI Co., Ltd.

Address:
HQ: 150-20, Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

Company/undertaking identification:
Emergency Contact (Chemtrec)
1-800-424-9300: US and Canada / 1-703-527-3887: International

Further information:
Battery-System: Lithium-ion (Li-Ion)
Nominal Voltage: 3.85 V
Rated Capacity: 3.30 Ah
Wh rating: 12.70 Wh
Anode (negative electrode): based on intercalation graphite
Cathode (positive electrode): based on lithiated metal oxide (Cobalt, Nickel or Manganese)

Figura 17. Ficha técnica de la LIB marca Samsung - modelo EB-BA750ABU recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia SAMSUNG SDI Co., Ltd., 2018

1. Chemical Product and Company Identification

Item:

- 62718 MP for SAM Galaxy J1 1850mAh
- 62717 MP for SAM Galaxy J5 2300mAh
- 63504 MP for ERI K800 (BST-33) 650mAh LION
- 63319 MP for ERI K850 (BST-38) 650mAh LION
- 63404 MP for MOT V3 RAZR/U6PEBL 650mAh LION
- 43328 MP for NOK 1100 (BL-5C)1050mAh LION
- 43324 MP for NOK 3120 (BL-4U) 850mAh LION
- 43332 MP for NOK 5100 (BL-4C)750mAh LION
- 63322 MP for NOK 5140/3220 (BL-5B) 650mAh LION
- 42019 MP for NOK 5220/6303 (BL-5CT)800mAh LION
- 43339 MP for NOK 5700 (BP-5M) 900mAh LION
- 42154 MP for NOK 5800 (BL-5I) 1000mAh LION
- 43319 MP for NOK 8210/6510 (BLB-2)900mAh LION
- 43780 MP for SAM Galaxy Ace 3 1500mAh LION (N)
- 62706 MP for SAM Galaxy Ace 4 1500mAh LION
- 62705 MP for SAM Galaxy Ace 55830 950mAh LION
- 44104 MP for SAM Galaxy Alpha 1700mAh LION
- 47108 MP for SAM Galaxy Note 4 3220mAh
- 42961 MP for SAM Galaxy S 1900 1300mAh LION
- 43027 MP for SAM Galaxy S2 19100 1400mAh LION
- 43116 MP for SAM Galaxy S3 9300 2100mAh LION
- 43326 MP for SAM Galaxy S4 19500 2600mAh LION
- 43571 MP for SAM Galaxy S4 mini 1900mAh LION
- 40688 MP for SAM Galaxy S5 15500 2800mAh LION
- 47111 MP for SAM Galaxy S5 mini 1900mAh LION
- 43263 MP for SAM Galaxy W/Cover 1450mAh LION
- 47164 MP for SAM Galaxy X/Cover 2 1800mAh LION
- 40628 MP for SAM Galaxy S3 mini/Ace 2 1500mAh
- 43347 MP for SIE C55/S55 (EBA-510)750mAh LION

ITEM	Nominal Value
Nom. Voltage	3.7~3.85 V
Nom. Capacity	700~2800 mAh
Lithium Content	Wh: less than 100 Wh per battery

wentronic
DEUTSCHLAND

Technical Material Data Sheet

Prepared by: TF Checked and approved by: TF
Creation Date: 2016-01-06
Version: 1.0

2. Composition / Information on Ingredient

Chemical Name	CAS No.	Percentage %
Metal Oxide (proprietary)	/	/
Stainless steel, Nickel and Inert materials	Remainder	N/A
Aluminium foil	7429-90-5	5.8
Copper foil	7440-50-8	10.9
Lithium cobalt oxide	12190-79-3	42.4
Styrene-butadiene copolymer (SBR)	9003-55-8	0.5
N-methyl-pyrrolidone (NMP)	872-50-4	0.3
Sodium Carboxymethyl Cellulose (CMC)	9004-32-4	0.3
Polyvinylidene Fluoride (PVDF)	24937-79-9	1.5
Carbon (proprietary)	7782-42-5	19.9
Electrolyte (proprietary)	616-38-6	18.3
	623-53-0	

3. Hazards Identification

IMPORTANT NOTE: May explode in fire, which could release hydrogen fluoride gas. Use extinguishing media suitable for

Figura 18. Ficha técnica de la LIBs marca Samsung y Nokia recolectadas en las calles cercanas a la 29 y Colombia wentronic DEUTSCHLAND, 2016

	INSTITUTO BRASILEIRO DE CERTIFICAÇÃO <small>Matriz: Rua Maestro Francisco Manoel da Silva, nº 85 – Jardim Santa Genebra Campinas – SP. CEP: 13080-190 CNPJ: 04.469.737/0001-09 Telefone: +55 (19) 3578-0100</small> <small>Filial: SRTV/SUL, Quadra 701, Centro Empresarial Brasília, Bloco A, Sala 701 Brasília – DF. CEP: 70340-907 Telefone: +55 (61) 3226-8220</small>		
	CERTIFICADO DE CONFORMIDADE TÉCNICA CERTIFICATE OF TECHNICAL CONFORMITY INTRANSFERÍVEL (CANNOT BE TRANSFERRED)		
Número do Certificado: 00098779 <small>(Certificate Number)</small>	Data da Certificação: 07/10/2016 <small>(Certification Date D/M/Y)</small>	Data de Validade: 07/10/2017 <small>(Expiration Date D/M/Y)</small>	
Solicitante (Applicant): LG Electronics do Brasil Ltda Av. Chucri Zaidan, 940 04583-110 - São Paulo - São Paulo - Brasil CNPJ: 01.166.372/0002-36	Fabricante (Manufacturer): LG Electronics do Brasil Ltda Av. Dom Pedro I, 7777, Área Industrial do Piracangagua II 12091-000 - Taubaté - São Paulo - Brasil CNPJ: 01.166.372/0001-55		
Modelo (Model): BL-45F1F Tipo de Produto (Type of Product): Bateria de lítio Categoria (Category): I Serviço / Aplicação (Service / Application): Serviço Móvel Pessoal – SMP; Serviço Telefônico Fixo Comutado - STFC			
Norma(s) Técnica(s) Aplicável(eis) / (Technical Standard(s) Applicable): IEC 61960/2011; Resolução nº 481 \ Resolution nº 481			

Figura 19. Ficha técnica de la LIB marca LG recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia ANATEL, 2016

DESAY 德赛电池

MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS)

NO.DS1433007170313

HUIZHOU DESAY BATTERY CO., LTD.

MODEL: HB366481ECW-

Product Name: Li-ion Polymer Battery

Physical and Chemical Properties: Nominal Voltage: 3.82V

Rated Capacity: 2900mAh

Rated Power: 11.08Wh

Issued and Revised Date: 13- March-2017

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product Name: Li-ion Polymer Battery

Applicable Models/Sizes: All model of Desay battery manufactured with the cells below.

Battery P/N	Customer P/N	STCS P/N	Cell description
HB366481ECW-		1433007-LA	ICP336479LI
		1433007-LB	ICP336479LI
		1433007-LC	ICP336479LI

Supplier Identification: Huizhou Desay Battrey Co., Ltd.

Address: No. 6 Zone, Zhongkai, High & Technology Development Zone, Huizhou Guangdong CHINA

Telephone number: 86-752-2629834

Fax number: 86-752-2629828

2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

Information about the chemical nature of product:

Chemical Name	%	CAS Number
Lithium Cobalt Dioxide	20-50	12190-79-3
Lithium hexafluorophosphate	≤0.2	21324-40-3
Propylene carbonate	5-10	108-32-7

Figura 20. Ficha técnica de la LIB marca Huawei recolectada en las calles cercanas a la 29 y Colombia DESAY, 2017

9.5 Anexo 5. Resultados obtenidos en el presente estudio



Figura 21. Cáscaras de limón durante el proceso de secado correspondiente al pre-tratamiento Meza, 2021



Figura 22. Proceso del tamizado para determinar el diámetro de la partícula de las cáscaras de limón pre-tratadas Meza, 2021



Figura 23. Descarga de las baterías de ion litio seleccionadas después de la revisión bibliográfica de sus respectivas fichas técnicas
Meza, 2021



Figura 24. Disolución de los colectores de aluminio pertenecientes a las baterías desmanteladas en una solución 2M de NaOH
Meza, 2021



Figura 25. Cátodo de las LIBs antes (derecha) y después de la calcinación (izquierda) y tesista Yolanda Meza (centro) colocando la muestra del cátodo en la mufla a una temperatura de 700°C
Meza, 2021

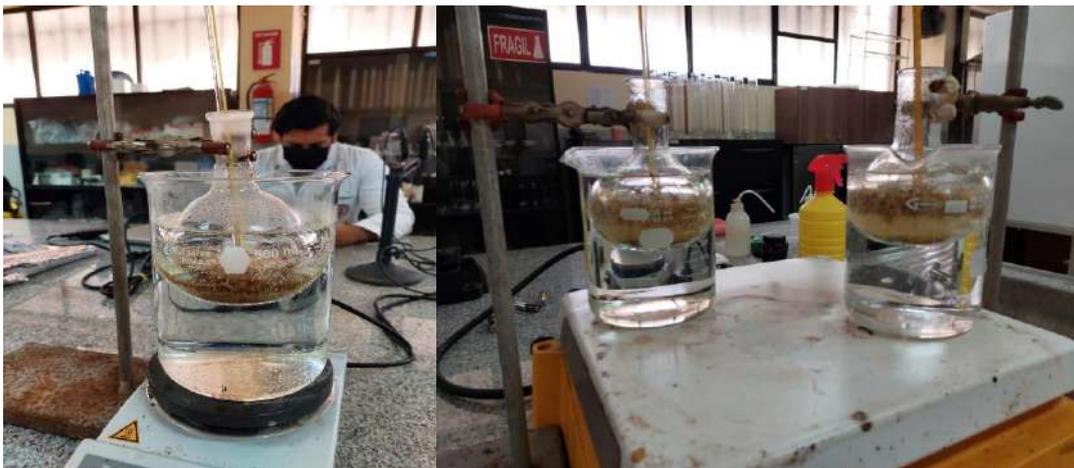


Figura 26. Tratamiento 4 empleado para la extracción de cobalto con sus 3 repeticiones, T4R1 (derecha) y T4R2, T4R3 (izquierda)
Meza, 2021



Figura 27. Botellas con los licores de lixiviación de los respectivos tratamientos y repeticiones
Meza, 2021


Escuela Superior Politécnica del Litoral
Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
Laboratorio de Análisis Químico Instrumental
LAQUINS – ESPOL

INFORME DE ANÁLISIS

Informe de Análisis N°:	097-2021
Cliente:	Yolanda Meza
Dirección:	Colombia y la 29^{ava}
Solicitado por:	Yolanda Meza
Fecha de recepción de muestra:	16-09-2021
Fecha de realización y finalización de ensayo:	20-09-2021 / 23-09-2021
Analizado por:	Ing. Julio Cedeño E.
Fecha de emisión del informe:	24 de septiembre de 2021

Parámetro	Unidad	Resultado	U k=2±	Límite máximo permisible	Método de Análisis
Cobalto	%	17.576	N/A	N/A	EPA 3050B

Los ensayos marcados con (*) están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE.
 Los datos proporcionados por el cliente se encuentran subrayados y no son responsabilidad del Laboratorio.
 Si es aplicable, la declaración de conformidad se basa en la guía ILAC G8:09/2019 y/o en las normas o reglamentos que correspondan y que se indican.

Observaciones: Muestra entregada e ingresada por el cliente como: "Cátodo de batería"
EPA3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils

Figura 28. Resultados de la concentración de cobalto en la muestra de cátodo pre-tratada
Meza, 2021



**Escuela Superior Politécnica del Litoral
Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
Laboratorio de Análisis Químico Instrumental
LAQUINS – ESPOL**

INFORME DE ANÁLISIS

Informe de Análisis N°: 104-2021
 Cliente: **Yolanda Meza**
 Dirección: **Colombia y la 29^{ava}**
 Solicitado por: **Yolanda Meza**
 Fecha de recepción de muestra: 11-10-2021
 Fecha de realización y finalización de ensayo: 13-10-2021 / 15-10-2021
 Analizado por: Ing. Julio Cedeño E.
 Fecha de emisión del informe: 15 de octubre de 2021

Muestra	Parámetro	Unidades	Resultado	U k=2±	Método de Análisis
T1 R1	Co	g/l	0.088	N/A	SM3030/3111
T1 R2	Co	g/l	0.336	N/A	SM3030/3111
T1 R3	Co	g/l	0.161	N/A	SM3030/3111
T2 R1	Co	g/l	0.275	N/A	SM3030/3111
T2 R2	Co	g/l	0.635	N/A	SM3030/3111
T2 R3	Co	g/l	0.421	N/A	SM3030/3111
T3 R1	Co	g/l	0.584	N/A	SM3030/3111
T3 R2	Co	g/l	0.994	N/A	SM3030/3111
T3 R3	Co	g/l	1.062	N/A	SM3030/3111
T4 R1	Co	g/l	0.617	N/A	SM3030/3111
T4 R2	Co	g/l	1.013	N/A	SM3030/3111
T4 R3	Co	g/l	1.105	N/A	SM3030/3111

Los ensayos marcados con (*) están incluidos en el alcance de la acreditación del SAE.
 Los datos proporcionados por el cliente se encuentran subrayados y no son responsabilidad del Laboratorio.
 Si es aplicable, la declaración de conformidad se basa en la guía ILAC G8:09/2019 y/o en las normas o reglamentos que correspondan y que se indican.

Figura 29. Resultados de los análisis para determinar la concentración de cobalto en los licores de lixiviados de los tratamientos y repeticiones correspondientes
 Meza, 2021