



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Maestría en Ingeniería Química (Integración de
Procesos)

**“Análisis de la recuperación de cobalto de
baterías desechadas por tratamiento con
distintos ácidos”**

Tesis

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

(INTEGRACIÓN DE PROCESOS)

PRESENTA

I.B.Q. HUGO DANIEL RAMÍREZ MÉNDEZ

Declaratoria:

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad de presente trabajo titulado:

“ANÁLISIS DE LA RECUPERACIÓN DE COBALTO DE BATERÍAS DESECHADAS POR TRATAMIENTO CON DISTINTOS ÁCIDOS”

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo

Director

Dr. Gustavo Cruz Jiménez

Co-director

Miembros del Jurado del Examen Profesional que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química (Integración de Procesos), presenta el I.B.Q. Hugo Daniel Ramírez Méndez, con el trabajo titulado:

**“ANÁLISIS DE LA RECUPERACIÓN DE COBALTO DE BATERÍAS
DESECHADAS POR TRATAMIENTO CON DISTINTOS ÁCIDOS”**

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Presidente

Dr. Tzayam Pérez Segura

Secretario

Dra. María del Rosario Galindo González

Vocal

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Guanajuato por haberme brindado la oportunidad de continuar con mi formación académica en un grado que permite enfrentar los retos del mundo de forma más competitiva y preparada.

A mis profesores de programa de maestría por haberme aportado conocimientos tanto académicos como de su experiencia profesional, que me servirán como herramienta en futuros retos de carácter científico, académico y laboral.

A los administrativos de la División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato de la Universidad de Guanajuato por prestar de manera tan responsable, dedicada y útil sus servicios para llevar a cabo un proceso de grado satisfactorio y efectivo.

A mis directores de tesis, por el tiempo, esfuerzo y dedicación invertidos en mi proyecto de investigación, labor que llevaron más allá de lo correspondiente, y quienes mantuvieron una comunicación e interés constantes en todo momento.

A mis sinodales por el interés y dedicación invertidos en la obtención de un escrito de calidad correspondiente al grado.

A mi familia por el apoyo brindado durante mi proceso académico, por su paciencia, su tiempo, su amor y su comprensión, este logro es también de ustedes.

A mis compañeros de grado, por su agradable compañía en mis asignaturas, su cooperación para el trabajo en equipo, su paciencia y su aprecio a la calidad de mi trabajo como alumno.

A mi hijo y gran amigo, Dexter, por darme la motivación para ser un apropiado ejemplo a seguir.

A Coca, por darme el valor, la fuerza y la sabiduría para emprender este maravilloso viaje.

A todos aquellos que no tuvieron la oportunidad de disfrutar en vida este gran logro.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	iv
Resumen.....	1
Capítulo 1 Introducción	2
1 Consideraciones generales.....	3
1.1 Cobalto.....	5
1.1.1. Aspectos generales de la química del cobalto	6
1.1.1.1 Datos básicos	6
1.1.1.2 El cobalto en la Naturaleza.....	6
1.1.1.2.1 Cobalto en sistemas biológicos	6
1.1.2 Aplicaciones y usos del cobalto	7
1.1.2.1 Aleaciones de cobalto.....	7
1.1.2.2 Cobalto en las nuevas tecnologías energéticas	7
1.1.3 El cobalto como elemento estratégico	8
1.2 Baterías de Ion-Litio (LIB's)	9
1.3 Lixiviación	10
1.3.1 Lixiviación con ácido sulfúrico	10
1.3.2 Lixiviación con ácidos orgánicos	11
1.3.3 Lixiviación con ácidos biogénicos	15
1.4 Planteamiento del problema	15
1.5 Hipótesis	15
1.6 Justificación	16

1.7 Objetivo General	16
1.8 Objetivos Particulares	16
Capítulo 2 Antecedentes	18
2.1 Reciclaje de baterías secundarias ion-litio	19
2.2 Observaciones	22
Capítulo 3 Metodología	23
3.1 Obtención y análisis de la materia prima (baterías)	24
3.1.1 Recolección de baterías.....	25
3.1.2 Clasificación de las baterías	25
3.1.3 Pesaje de baterías	25
3.1.4 Descarga de baterías.....	26
3.1.4.1 Descarga de baterías por soluciones químicas	26
3.1.4.2 Descarga de baterías por suspensiones metálicas.....	26
3.1.4.3 Descarga de todas las baterías por el mejor método.....	26
3.1.5 Desintegración de las baterías.....	27
3.2 Determinación de las condiciones de lixiviación	28
3.3 Determinación y cuantificación de cobalto	29
Para poder llevar a cabo la cuantificación del cobalto, fue necesario realizar un proceso de filtrado para obtener así una solución concentrada, el polvo contenido en filtro durante este proceso fue pesado, permitiendo conocer la masa que reaccionó durante el proceso de lixiviación.....	30
3.5 Programación.....	30
Capítulo 4 Resultados	32
4.1 Pesaje de las baterías.....	33
4.2 Medición de voltaje de las baterías	34

4.3 Aplicación de porcentajes y masas teóricas de LiCoO_2 y Co en las muestras	35
4.4 Valores monetarios del cobalto teórico	36
4.5 Ensayos experimentales	38
4.6 Ejecución del programa	44
4.7 Análisis gráfico del programa.....	52
5 Conclusiones y Trabajo Futuro.....	59
5.1 Conclusiones.....	60
5.2 Trabajo Futuro.....	61
6 Bibliografía	63

Índice de tablas

Tabla 1. Marca, número de muestra, código y masa de las baterías desechadas.	33
Tabla 2. Total de muestras, masa total y promedio de masa por unidad.	33
Tabla 3. Medidas de carga remanente de las 23 primeras muestras de la marca SAMSUNG (volts).	34
Tabla 4. Cálculo de porcentaje de Co en LiCoO ₂ por pesos atómicos y peso molecular.	35
Tabla 5. Aplicación de porcentajes y masas teóricas de LiCoO ₂ y Co en las muestras.	36
Tabla 6. Aplicación de valores monetarios en USD y \$MN basados en las masas teóricas.	37
Tabla 7. Cálculos de masas y porcentajes teóricos y valores monetarios por marca (SAMSUNG)	37
Tabla 8. Cálculos de masas y porcentajes teóricos y valores monetarios del total de muestras.	37

Índice de figuras

Figura 1. Curva de calibración de los estándares de cobalto.....	38
Figura 2. Masa de las muestras de la marca Samsung	52
Figura 3. Masas del total de muestras (incluidas las muestras agregadas)	53
Figura 4. Acumulado ascendente del total de muestras (incluidas muestras agregadas).....	53
Figura 5. Masa de las muestras agregadas	54
Figura 6. Acumulado ascendente de las muestras agregadas.....	54
Figura 7. Masa del cobalto puro teórico presente en las muestras agregadas.	55
Figura 8. Masa del cobalto puro real presente en las muestras agregadas.	55
Figura 9. Comparativa entre la masa del cobalto puro real y la masa del cobalto teórico presente en las muestras agregadas.....	56
Figura 10. Comparativa entre el acumulado ascendente del cobalto puro real y el acumulado ascendente teórico en las muestras agregadas.	57
Figura 11. Comparativa entre el valor estimado en dólares de la masa de cobalto puro real y la masa del cobalto teórico en las muestras agregadas.....	58
Figura 12. Comparativa entre el acumulado ascendente del valor estimado en dólares del cobalto puro real y el acumulado ascendente del valor estimado en dólares del cobalto teórico presente en las muestras agregadas.....	58

Resumen

En el presente trabajo se analizó la recuperación de cobalto a partir de baterías descartadas de teléfonos móviles (celulares) a través de un proceso de lixiviación. La lixiviación de estos materiales con ácido sulfúrico ha mostrado muy buenos resultados en investigaciones previas, pero puede generar problemas de emisión de gases tóxicos y la solución residual puede ser perjudicial para el medio ambiente y a los seres vivos, por lo que al contemplar nuevas alternativas para la recuperación de cobalto se busca proponer un proceso con menor impacto al medio ambiente y que sea técnico y económicamente factible.

Dichas alternativas son el ácido cítrico y un ácido de cultivo biogénico de bacterias acidófilas, de manera preliminar estas alternativas se consideraron a un nivel teórico por medio de un algoritmo programado con ayuda del paquete computacional MatLab R2017b, después de seleccionar estos agentes lixiviantes alternos al ácido sulfúrico se realizó un estudio paramétrico variando la concentración, el tiempo, la relación sólido/líquido y la temperatura, para determinar las mejores condiciones de lixiviación para establecer una base de datos.

De igual manera se realizó un proceso experimental trabajando con ácido sulfúrico como agente lixivante en condiciones establecidas como las mejores para generar un punto de partida comparativo entre resultados experimentales y la predicción más precisa del algoritmo programado.

Estas condiciones fueron aplicadas a un polvo fino que contiene cobalto como materia prima extraído de las baterías descartadas, las cuales son: una relación sólido-líquido 1-10 con ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrógeno con agitación constante a 80°C durante 80 minutos.

Finalmente se obtuvieron resultados que se presentan de forma gráfica y que permitieron analizar visualmente las diferencias estadísticas entre la predicción teórica y los valores determinados de cobalto obtenidos experimentalmente.

Capítulo 1

Introducción

1 Consideraciones generales

La problemática relacionada con la basura (residuos) tecnológica continúa incrementándose, esto debido principalmente a que el poder adquisitivo de la población en general ha ido en aumento, no debido a una mejora en la economía de la población, sino a los planes de financiamiento diseñados para permitir a personas a partir de la clase media baja acceder a la posesión de diversos bienes, entre ellos dispositivos electrónicos, entre ellos teléfonos celulares, los cuales a diferencia de los primeros equipos que se comercializaron en la década de los 90's, los cuales tenían una vida útil más larga, en la actualidad suelen ser modelos prácticamente desechables, con un uso mínimo de un año y un uso promedio aproximado de un año y tres meses.

Esta generación excesiva de residuos también es consecuencia de otros factores, por ejemplo, en ocasiones puede ser más costoso realizar una reparación en un dispositivo dañado que la adquisición de uno nuevo, o al menos que las cuotas de pagos diferidos con las que se pueden adquirir.

Asimismo, existe una falta de consciencia por parte de la sociedad con relación al manejo de residuos tecnológicos, a pesar de diversas campañas de concientización, así como de instrucciones explícitas en los mismos productos con relación a su manejo, muchos de estos residuos se desechan de manera común en la basura general, sin considerar el impacto ambiental que causan debido a la composición química de los dispositivos.

Este trabajo se centra en la recuperación de componentes de las baterías de ion-litio que permiten el funcionamiento de dichos dispositivos por dos razones en particular, la primera de ellas es el impacto ambiental negativo de dichos compuestos o elementos y la segunda el valor agregado de algunos de los

materiales presentes en ellas, los cuales, con el debido proceso pueden ser recuperados y reutilizados tanto en nuevos procesos de fabricación de baterías como en otros procesos industriales. Para esta investigación, el metal de mayor interés es el cobalto, el cual se encuentra presente en este tipo de desechos en un porcentaje entre un 25% y 36%.

Es importante considerar que la predicción del porcentaje recuperable de cobalto, así como la realización de forma automática de un análisis económico capaz de generar una respuesta confiable que permita al usuario o empresa tener una noción de qué se puede esperar al momento de realizar un proceso de reciclaje enfocado a la recuperación de cobalto en las baterías descartadas, sea una herramienta accesible, razón por la cual, la creación de un algoritmo capaz de realizar estos cálculos, puede ser significativamente útil al momento de tomar una decisión.

La creación de este algoritmo, permitirá elegir la mejores opciones de recuperación de cobalto en materia de porcentaje recuperado, mayor ganancia económica ligada a la masa recuperado y el valor de mercado del cobalto con una pureza superior al 99%, el costo de inversión relacionado con cada uno de los procesos alternativos, el impacto ambiental que cada método puede generar, entre otros factores; asimismo el algoritmo considerará la utilización de valores predeterminados o valores proporcionados por el usuario, tales como agente lixivante, temperatura de reacción, tiempo de contacto, método de recolección, gasto de energía eléctrica, así como cualquier otro factor involucrado con cualquiera de los procesos a comparar.

1.1 Cobalto

A pesar de que el mercado mundial del cobalto es relativamente pequeño, cada día gana más relevancia estratégica. En 2017 la producción mundial fue de 123,000 toneladas y el 50% fue destinado a la fabricación de baterías recargables[1]. El principal productor mundial es la políticamente inestable República Democrática del Congo, que concentra un 52% del mercado con una producción de 64,000 toneladas durante 2017, muy por delante de otros productores que apenas alcanzan a sobrepasar las 5,000 toneladas anuales[1]. Uno de los principales productores privados del mundo es el grupo minero suizo Glencore, que controla dos grandes yacimientos en el Congo y que a mediados de 2017 firmó un acuerdo de cuatro años con el fabricante chino de baterías Contemporary Amperex Technology (CATL) para suministrarle 20,000 toneladas de cobalto. Por otra parte, la principal potencia mundial en cobalto refinado es precisamente China, que refinó 45,000 toneladas en 2016 y por su parte las baterías chinas CATL tendrán como principal destino los automóviles eléctricos que tiene previsto fabricar la empresa Volkswagen en los próximos años. Por otra parte, Glencore tiene como objetivo duplicar su producción de cobalto en 2020, llegando hasta 39,000 toneladas, para satisfacer el aumento de la demanda, aspirando a controlar el 40% del mercado a partir de 2019. También está en negociaciones con los grupos Tesla y Apple para abastecerlos en forma directa. Evidentemente, el escenario futuro consistirá en que los fabricantes de baterías eléctricas y de automóviles, junto a las grandes empresas tecnológicas, seguirán invirtiendo en acumular cobalto en los próximos años para mitigar los riesgos de suministro. De esta manera, los acuerdos que están firmando Glencore y otros productores con los fabricantes serán la práctica habitual y mantendrán el precio del cobalto en niveles elevados[1].

1.1.1. Aspectos generales de la química del cobalto

1.1.1.1 Datos básicos

El cobalto es un metal de la primera serie de transición, ubicado en el grupo 9 de la tabla periódica de los elementos. Su número atómico es $Z = 27$ y su estructura electrónica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Posee un solo isótopo natural estable (^{59}Co). Su peso atómico es de 58.9332. Su radio metálico (coordinación 12) es de 1.25 Å y su densidad es 8.90 g/cm³; su punto de fusión es de 1,495°C y el de ebullición 3,100°C. A temperatura ambiente su estructura es un empaquetamiento hexagonal compacto (α -Co), a temperaturas por encima de 417 °C la estructura cúbica compacta pasa a ser la modificación más estable (β -Co). Es uno de los tres metales magnéticos existentes en la naturaleza (los otros dos son hierro y níquel). Este nombre, aparentemente, proviene de la palabra germana Kobold, que se aplicaba a algunos de estos minerales que ahora sabemos contienen cobalto.[2]

1.1.1.2 El cobalto en la Naturaleza

En la corteza terrestre, el cobalto es el trigésimo elemento en abundancia (0.0029% p/p), y si bien se encuentra profusamente distribuido, es el menos abundante de todos los metales de la primera serie de transición, a excepción del escandio (0.0025% p/p)[3].

1.1.1.2.1 Cobalto en sistemas biológicos

El cobalto es un elemento esencial para los animales y el hombre, aunque está involucrado en una única pero muy importante función biológica, y esta es su presencia en la coenzima B12 (comúnmente llamada vitamina B12), la que participa

como cofactor en un importante y amplio grupo de reacciones enzimáticas. Un adulto humano normal posee alrededor de 1 mg de cobalto, y aproximadamente una décima parte de este está en forma de coenzima B12. La coenzima B12 es uno de los compuestos de coordinación naturales más complejos e intrincados, siendo especialmente remarcable la presencia en ella de un compuesto de 12 $\text{CoO}(\text{OH})$, producto de la siguiente reacción ($12 \text{CoO}(\text{OH}) \rightarrow 4 \text{Co}_3\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)[4].

1.1.2 Aplicaciones y usos del cobalto

Tanto el cobalto metálico como muchos de sus compuestos han encontrado importantes y variadas aplicaciones en diversos campos de la tecnología moderna, enfatizando aquellas que hacen del cobalto un elemento crítico o estratégico.

1.1.2.1 Aleaciones de cobalto

Como un grupo, las aleaciones basadas en cobalto generalmente se describen como aleaciones resistentes al desgaste, a la corrosión y a la temperatura. Esto es, aleaciones fuertes aún a temperaturas elevadas[5].

1.1.2.2 Cobalto en las nuevas tecnologías energéticas

Junto al litio, el cobalto ha adquirido una importancia central en el diseño de las nuevas baterías destinadas a su empleo en vehículos eléctricos o para el almacenamiento de energía y esto ha hecho que ambos elementos sean considerados actualmente como materiales estratégicos para las nuevas tecnologías energéticas. Para iniciar la discusión, analicemos brevemente la electroquímica del funcionamiento de una batería recargable de litio. La misma consiste en dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito separados por

una membrana polimérica permeable. Ambos electrodos son materiales de intercalación de litio. El proceso químico es el que se describe a continuación:

Electrodo positivo: Electrodo negativo: Reacción global de la batería: El grafito es el material más común de electrodo negativo, dado que posee una estructura ordenada en capas que puede acomodar e intercalar los iones Li^+ entre esas capas. En el electrodo positivo los iones Li^+ se intercalan reversiblemente en las estructuras de ciertos óxidos de metales de transición, como la espinela cúbica LiMn_2O_4 o los óxidos de estructura laminar LiCoO_2 o LiNiO_2 . El más utilizado de estos materiales ha sido hasta ahora el LiCoO_2 , o, eventualmente, óxidos similares en los que parte del cobalto se ha reemplazado por níquel, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. La propiedad de estos óxidos es que el cobalto puede cambiar de estado de oxidación cuando el Li^+ se desintercala: Cuando un ion Li^+ sale de la red cristalina un cobalto cambia su estado de oxidación de Co^{3+} a Co^{4+} , manteniendo la electroneutralidad de la red. Los electrolitos utilizados en estas baterías incluyen el carbonato de etileno, combinado con carbonatos de alquilo, tales como dimetil carbonato o dietil carbonato y etil metil carbonato, con sales como LiPF_6 o LiBF_4 , para aumentar la conductividad[6]. Se prevé que entre el 24% y el 46% de todos los vehículos de EE. UU. serán reemplazados por vehículos eléctricos para 2030[7].

1.1.3 El cobalto como elemento estratégico

Básicamente, el interés en torno al cobalto se ha hecho notable debido a su relativamente baja disponibilidad con relación a la de otros metales. Además, su extracción implica la manipulación y procesamiento de grandes cantidades de mineral, siendo, habitualmente, sólo un subproducto de la producción de otros metales. Por lo tanto, el interés en su extracción también depende fuertemente del precio de esos otros metales. Por otro lado, y como en el caso de otros metales críticos, el abastecimiento de cobalto está continuamente en riesgo debido a que la

mayoría de su producción proviene solo de unos muy pocos países. Y, en este caso concreto el mayor productor es la República Democrática del Congo, un país con problemas geopolíticos y una marcada inestabilidad política, situación que afecta directamente los precios del metal. De todas formas, resulta claro que el cobalto ya juega y jugará en el futuro próximo un rol muy importante, fundamentalmente en el campo que ha dado en llamarse como “economía energética verde”, principalmente por su uso en las baterías recargables de ion-litio, utilizables en vehículos eléctricos y en muchos otros dispositivos electrónicos de uso diario[1].

1.2 Baterías de Ion-Litio (LIB´s)

A pesar de las grandes inversiones en la industria del reciclaje realizadas por gobiernos a escala global, solo alrededor de 32% p/p de los LIB gastados en 2017 se reciclaron[8]. Se destaca que 500 mil toneladas de los LIB gastados se producirán en 2020, lo que equivale a 25 mil millones de unidades de LIB gastadas[9]. La Evaluación del ciclo de vida de los LIB gastados mostró que cada 100 toneladas de LIB gastadas, requiere 8.7×10^5 kg de material y 9×10^3 kJ de energía para reciclar[10]. Recientemente, se han hecho algunos intentos para introducir métodos de reciclado eficientes y amigables con el ecosistema de LIB gastados, entre ellos, el uso de agentes orgánicos en la lixiviación de litio y cobalto de LIB gastados han atraído mucho más atención, sin embargo, hay poca información sobre el origen, estructura y efecto de cada ácido orgánico sobre la recuperación de litio y cobalto de LIB gastadas[11].

El vertido, la estabilización y la incineración de los LIB gastados pueden contaminar el suelo y el agua subterránea debido a la solubilidad de metales en el agua, por lo tanto, vale la pena recuperar estos elementos de los LIB gastados en términos de conservación ambiental, atención médica y recuperación de recursos[11]. La hidrometalurgia es una tecnología explotable en comparación con la pirometalurgia y bio-hidrometalurgia que es aplicable para recuperación de metales valiosos de LIB gastados. El uso de agentes de lixiviación inorgánicos tiene

varios inconvenientes ambientales, a pesar del hecho de que los ácidos orgánicos son más débiles que los inorgánicos, son considerados como agentes quelantes fuertes con menor riesgo de impactos[11]. Debido al fuerte vínculo entre el cobalto y el oxígeno en la estructura de LiCoO_2 utilizando agentes reductores como ácido ascórbico, H_2O_2 , TW, y PA se asegura una eficacia de lixiviación mucho mejor. El mecanismo principal de agentes reductores que ayudan a la disolución de metales se sabe que es la reducción de metales a sus estados de oxidación más bajos que mejora la disolución del metal. En este caso, la reducción de Co (III) a Co (II) juega un papel clave[11].

1.3 Lixiviación

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico que consta de la separación de los minerales valiosos y no valiosos utilizando agua como medio de transporte y a su vez químicos específicos para la separación de estos. El agua es el principal reactivo para la formación de la fase acuosa, sin embargo, se conocen diversos reactivos capaces de disolver metales contenidos en minerales o concentrados para ser utilizados en la lixiviación, los reactivos más comunes son el ácido sulfúrico, ácido nítrico, y el ácido clorhídrico.[12]

Existen diferentes tipos de lixiviación:

- Lixiviación subterránea (*in situ*).
- Lixiviación en terrenos o pilas.
- Lixiviación en tanques a presión atmosférica.
- Lixiviación por percolación.
- Lixiviación por agitación.

1.3.1 Lixiviación con ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte que, cuando se calienta por encima de 30°C, desprende vapores y, por encima de 200°C, emite trióxido de azufre. En frío, reacciona con todos los metales, incluido el platino; en caliente, su reactividad se intensifica. El ácido sulfúrico diluido disuelve el aluminio, el cromo, el cobalto, el cobre, el hierro, el manganeso, el níquel y el zinc, pero no el plomo ni el mercurio. Tiene una gran afinidad por el agua, y es por esta razón que absorbe la humedad de la atmósfera y extrae el agua de las materias orgánicas, carbonizándolas. Descompone las sales de todos los demás ácidos, excepto las del ácido silícico. El ácido sulfúrico se encuentra, en estado natural, en las proximidades de algunos volcanes y, sobre todo, en los gases volcánicos. Riesgos: La acción del ácido sulfúrico en el organismo es la propia de un agente tóxico general y un potente cáustico. Cuando se introduce en el organismo, bien sea en forma líquida o vapor, produce gran irritación y quemaduras químicas en las mucosas de los tractos digestivo y respiratorio, los dientes, los ojos[13].

A través de la programación de expresión génica (GEP) se puede predecir el porcentaje de cobalto lixiviado de las LIB utilizando H_2SO_4 en presencia de H_2O_2 y los parámetros de reacción en la lixiviación que afectan el porcentaje de cobalto recuperado son: la temperatura de reacción, el tiempo de lixiviación y la relación sólido-líquido para la prueba de modelos GEP[14].

1.3.2 Lixiviación con ácidos orgánicos

Las baterías de iones de litio se utilizaron en la mayoría de los dispositivos electrónicos, como teléfonos móviles y computadoras portátiles, fueron elegidas por su larga vida útil. Sin embargo, se considera cuestionable como gestionar el manejo de residuos ya que es muy peligroso para la salud y el medio ambiente, las baterías de iones de litio contienen metales recuperables que son cobalto, litio y níquel. La composición de las baterías de iones de litio incluye 20-36% de cobalto, 5-10% de níquel, 5-7% de litio, 15% de productos químicos orgánicos y 7% de plásticos. En

cuanto a su composición, se puede concluir que la composición de cobalto en las baterías de iones de litio es alta y puede recuperarse. Para recuperar metales pesados, se investigaron varios métodos, como la pirometalurgia y la hidrometalurgia. Con el fin de obtener un alto porcentaje de recuperación con un pequeño consumo de energía, se eligió el proceso hidrometalúrgico. El proceso hidrometalúrgico tiene dos etapas principales, pretratamiento y tratamiento principal. El pretratamiento incluye desmontaje, destrucción y filtrado de baterías. Mientras que el tratamiento principal incluye lixiviación, extracción química y precipitación. La hidrometalurgia se considera el mejor proceso para recuperar metales a partir del desperdicio de baterías, especialmente las de ion de litio, porque las baterías de ion de litio se lixivian fácilmente. La lixiviación es un método de extracción sólido-líquido donde el proceso de separación se da entre los metales dentro de las baterías y el agente de lixiviación. Las baterías de iones de litio usadas se mezclarán con el agente de lixiviación y permitirán que el metal dentro del sólido se disuelva en el agente de lixiviación. Los agentes de lixiviación comúnmente utilizados son los ácidos inorgánicos como HCl, HNO₃ y H₂SO₄. Sin embargo, el uso de ácidos fuertes como agente de lixiviación es perjudicial para el medio ambiente porque produce emisiones de gases como Cl₂ y SO₃. Esos gases pueden dañar el ecosistema y nuestra salud. Para resolver este problema, los investigadores comenzaron a usar ácidos orgánicos como agentes de lixiviación. La razón por la cual se comenzó a sustituir el ácido inorgánico por el ácido orgánico es porque los desechos del proceso son más fáciles de procesar. Además, también es respetuoso con el medio ambiente y por sus características se degradan fácilmente por la naturaleza. La única desventaja de usar ácido orgánico como agente de lixiviación es su porcentaje de recuperación, porque la mayoría del ácido orgánico es ácido débil, por lo que con el ácido orgánico tiende a recuperarse menos metal que con el ácido inorgánico. Los ácidos orgánicos utilizados como agentes de lixiviación son ácido cítrico, ácido ascórbico y DL-málico. En un estudio previo, el ácido cítrico (C₆H₈O₇) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) alguna vez se usaron como agentes de lixiviación y los agentes reductores pudieron recuperar 92.53% de Co. Otro experimento que usa ácido orgánico como agente de lixiviación y peróxido de

hidrógeno (H_2O_2) como agente reductor puede recuperar el 93%. En base a los datos anteriores, se sabe que el ácido orgánico ahora se usa ampliamente. Generalmente durante el proceso de lixiviación, se agregaron agentes reductores para aumentar su porcentaje de recuperación. El investigador descubrió que la presencia de un agente reductor puede acelerar la eficiencia de recuperación. Investigaciones recientes encontraron que el peróxido de hidrógeno era el agente reductor más eficiente entre la glucosa y el ácido ascórbico[11].

Básicamente, la estructura de la molécula del ácido cítrico consiste en un grupo carboxilo ($-COOH$), H^+ en el carboxilo se unirá a los iones de metales disueltos. Mientras más ácido del grupo carboxilo tenga, más iones metálicos se pueden disolver en la solución. En comparación con el otro ácido orgánico, el ácido cítrico tiene la mayor cantidad de ácido carboxílico, lo que es bueno para el proceso de lixiviación[15].

El efecto de la temperatura de reacción variada ($50^\circ C$, $60^\circ C$, $70^\circ C$ y $80^\circ C$) se ha realizado con ácido cítrico 1 M, relación sólido/líquido (S/L:1/20), temperatura de reacción $80^\circ C$, tiempo de reacción 60 minutos y 20% de peróxido de hidrógeno. Este paso tiene como objetivo determinar el efecto de la reacción de lixiviación variando la temperatura de reacción. El aumento de la eficiencia de lixiviación se debe a la disociación del ácido cítrico presente en la reacción endotérmica. Si se compara con ácidos fuertes, el ácido cítrico requerirá una temperatura alta para lograr un alto porcentaje de eficiencia de lixiviación, porque la temperatura alta provocará que más H^+ se disocie del ácido cítrico. Sin embargo, cuando la temperatura de funcionamiento es superior a $90^\circ C$, la eficiencia de lixiviación disminuirá porque el ácido cítrico se evaporará de la solución. La temperatura de funcionamiento también afecta la velocidad de reacción química y la velocidad de transferencia de iones y afecta la energía de activación. El resultado óptimo de temperatura de reacción es $80^\circ C$ [16].

El estudio cinético se realizó para determinar el mecanismo de la reacción de lixiviación, porque la batería de litio de lixiviación se incluye en la reacción heterogénea, donde el proceso puede controlarse mediante reacción química o difusión. La reacción heterogénea controlada por la difusión depende de la temperatura de funcionamiento, mientras que, si el proceso está controlado por una reacción química, el proceso depende en gran medida de la temperatura de funcionamiento. Con este estudio se determinará si este proceso será controlado por reacción química o difusión. El estudio cinético se realiza variando el tiempo de agitación y la temperatura de la reacción de lixiviación. El proceso de lixiviación se realizó con una relación sólido/líquido de 20 mg/L, concentración de ácido cítrico 1 M y 20% de peróxido de hidrógeno. La temperatura varió de 50°C, 60°C, 70°C y 80°C. El tiempo de agitación varió de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos y 60 minutos. La temperatura es lineal al tiempo de reacción, un tiempo de reacción más largo dará como resultado una mayor eficiencia de lixiviación. Pero en cierto punto la eficiencia de lixiviación no será significativa. Esto se debe a las actividades de H⁺ que son difíciles de disociar cuando alcanzan su punto de saturación y el porcentaje constante de lixiviación resultante. Para determinar el mecanismo de evaluación del proceso de lixiviación, se requerirá una prueba que se ajuste al modelo de núcleo de contracción. Los datos cinéticos se obtendrán de experimentos de lixiviación a diferentes temperaturas.

Con base en este experimento, la eficiencia de lixiviación puede incrementarse con muchos factores que incluyen la concentración de ácido cítrico, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Este estudio también mostró que la mejor condición de operación es a una concentración de 1 M, temperatura de 80°C con un tiempo de agitación de 60 minutos, puede recuperar más del 90% de Co. Según el estudio cinético, la reacción de lixiviación de cobalto usando ácido cítrico se controla mediante un modelo de reacción química superficial con la energía de activación de 42.29 kJ/mol[17].

1.3.3 Lixiviación con ácidos biogénicos

En el área metalúrgica, la biolixiviación ha ganado atención, y se ha venido aplicando cada vez más en el reciclaje de metales provenientes de las baterías ion-litio; este método, de origen biológico, utiliza el proceso metabólico de hongos y bacterias para lograr lixiviar elementos como el Co y el Li[18]. Para la biolixiviación de cobalto y otros metales a partir de las baterías ion-litio, se han utilizado varias bacterias acidófilas resultando frecuente el uso de *Acidithiobacillus ferrooxidans* [19], [20], [21]. Así mismo, se han usado hongos cuyas actividades fúngicas propician la lixiviación metálica, así como *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*, *Penicillium chrysogenum*, entre otras[22].

Se ha informado que los procesos biohidrometalúrgicos han ido reemplazando gradualmente los hidrometalúrgicos, debido a su mayor eficiencia, menores costos y pocos requisitos industriales[19].

1.4 Planteamiento del problema

En la actualidad el creciente problema en el incremento de desechos tecnológicos representa un impacto ambiental de gran magnitud, no solo debido a los valores o cantidades que se manejan, sino también porque la tasa de recuperación de materiales es menor a la tasa de generación de más desechos, así mismo, las alternativas existentes para la recuperación de dichos materiales, se basan principalmente en procesos que involucran la utilización de ácidos minerales, principalmente ácido sulfúrico, los cuales generan su propio impacto ambiental durante el proceso.

1.5 Hipótesis

La elección apropiada de agente lixiviante y condiciones de operación permitirá la generación de un proceso económicamente factible para la

recuperación de cobalto de baterías desechadas de celulares, permitiendo reducir el impacto ambiental debido a la inapropiada disposición de desechos electrónicos. Asimismo, la predicción teórica del algoritmo, junto con su comparativa hacia los resultados experimentales, será capaz de determinar la mejor opción de manera rápida y logrando reducir significativamente el número de ensayos experimentales en cada método.

1.6 Justificación

La baja disponibilidad de cobalto en la naturaleza y sus múltiples aplicaciones hacen necesario el desarrollo de metodologías para su recuperación a partir de desechos electrónicos. Por otra parte, es indispensable el desarrollo de tecnologías con bajo impacto ambiental para dicha recuperación, con el fin de reintegrar el metal a la cadena productiva de manera eficiente en términos de costos y ambientales.

1.7 Objetivo General

Realizar un análisis técnico-económico sobre la recuperación de cobalto a partir de baterías descartadas de teléfonos móviles enfocándose en la parte de lixiviación de estos materiales con diferentes tipos de ácidos a partir de datos experimentales ya reportados y proponiendo la mejor alternativa de tratamiento a través cálculos teóricos comparativos.

1.8 Objetivos Particulares

1. Realizar un análisis completo de costos basado en los resultados obtenidos en investigaciones previas.

2. Realizar un análisis general del proceso de lixiviación con distintos agentes lixiviantes.
3. Proponer un diseño experimental adecuado para realizar la parte experimental del trabajo de investigación, utilizando la materia prima destinada a este.
4. Establecer un modelo del proceso de lixiviación que se llevaría a cabo en este trabajo de investigación.
5. Obtener una comparación precisa entre las predicciones teóricas del algoritmo y los resultados experimentales del proceso con el uso de ácido sulfúrico como agente lixivante.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Reciclaje de baterías secundarias ion-litio

La creciente preocupación pública sobre el medio ambiente en la última década ha dado como resultado regulaciones más estrictas en todo el mundo sobre lo relacionado con el destino adecuado de residuos peligrosos que contiene metales pesados, como baterías portátiles gastadas. Estas regulaciones han llevado a la sociedad a buscar alternativas técnicas para tratar este tipo de residuos. El consumo de baterías es considerable en todo el mundo. Por ejemplo, en Estados Unidos y Europa, el consumo de baterías. Se estima en 8 mil millones de unidades por año. En Japón, Alrededor de 6 mil millones de baterías se produjeron en 2004, mientras que casi cada año se consumen mil millones de unidades en Brasil[23]. Las baterías de alta potencia que contienen litio se usan ampliamente como fuentes de energía electroquímica en equipos de la vida moderna. A menudo se prefieren a los sistemas convencionales con solución acuosa: electrolitos como el níquel-cadmio (Ni-Cd) de baterías recargables. En 2003, baterías de litio primarias y de iones de litio, denominadas baterías recargables secundarias (LIB) representan aproximadamente el 28% del mercado mundial de baterías recargables. Hay una importante diferencia entre las baterías de litio primarias y las baterías secundarias de ion de litio recargables (LIBs). Las baterías primarias de litio utilizan litio metálico como cátodo y no contienen sustancias tóxicas. Sin embargo, existe la posibilidad de incendio si el litio metálico está expuesto a la humedad mientras las células se corroen. Baterías secundarias de litio recargables (LIB), por otro lado, no contienen litio metálico. La mayoría de los sistemas de iones de litio usan un material como LiXMA_2 en el electrodo positivo y grafito en el electrodo negativo. Algunos materiales utilizados en el cátodo. incluyen LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4 . Los LIB contienen sustancias tóxicas y electrolito inflamable, un líquido orgánico con sustancias disueltas como LiClO_4 , LiBF_4 y LiPF_6 . Contienen metales pesados, químicos orgánicos y plásticos en la proporción de 20-36% de cobalto, 5-10% de níquel, 5-7% de litio, 15% productos químicos orgánicos y 7% de plásticos, la composición varía ligeramente con diferentes fabricantes[24]. Las LIB contienen $36 \pm 9\%$ (p/p) de cobalto, excluyendo el plástico y coberturas metálicas. El cátodo LiCoO_2

generalmente está unido con papel de aluminio a través de un agente adhesivo como el poli vinilideno aglutinante de fluoruro (PVDF), que es químicamente estable y tiene muy buen rendimiento mecánico. PVDF aglutinante no puede reaccionar con la mayoría de los ácidos y bases fuertes, la mayoría de los oxidantes fuertes y halógeno, y no se pudo disolver en tales reactivos orgánicos como hidrocarburos grasos, hidrocarburos aromáticos, aldehídos y alcohol a temperatura ambiente y solo se pudo disolver parcialmente en óleum, algunas cetonas y éteres especiales. Algunos metales en LIBs normalmente se pueden encontrar a una concentración muy alta niveles, a veces incluso más altos que los encontrados en el procesamiento concentrado de minerales naturales. El uso de LIBs ha aumentado rápidamente porque hoy en día, son ampliamente utilizados como fuentes de energía electroquímica en teléfonos móviles, computadoras personales, videocámaras y otros aparatos de la vida moderna. No solo dominan los teléfonos celulares y las áreas de computadoras portátiles, también serán la primera categoría de baterías dinámicas elegidas para proporcionar potencia para automóviles electrónicos en el futuro. Debido a sus características de peso ligero, alta energía y buen rendimiento, los LIBs están sustituyendo cada vez más a otros baterías. En 2000, la producción mundial de LIBs alcanzó alrededor de 500 millones de unidades. De este consumo, el desperdicio de LIBs se estima anualmente en 200–500 TM, con un contenido de metal de 5–15% en peso de Co y 2–7% en peso de Li. El reciclaje de LIBs se ha vuelto cada vez más importante porque su eliminación segura puede convertirse en un problema grave debido a la presencia de elementos o compuestos inflamables y tóxicos, aunque los LIB gastadas generalmente no se clasifican como desperdicios peligrosos, y al mismo tiempo, algunos beneficios económicos podrían lograrse en la recuperación de los componentes principales de las LIB. A diferencia de otras baterías, las LIB a menudo explotan durante el proceso de reciclaje debido a la oxidación radical del metal litio producido a partir de metales de las baterías. Hay dos problemas por resolver; disposición de residuos nocivos y prevención de explosiones durante el reciclaje de residuos de LIBs. Dado que las LIBs gastadas representan un desperdicio de material valioso para la recuperación de metales presentes (Co, Li, Mn y Ni) o sus compuestos, puede resultar en el reciclaje de

baterías gastadas en beneficios económicos. Recuperación de cobalto y litio, es uno de los objetivos principales en el reciclaje de las LIB gastadas, ya que el cobalto es un metal raro y precioso, y es relativamente costoso en comparación con los otros componentes de LIBs, y el litio también es de vital importancia en muchas aplicaciones en la industria. Datos del *London Metal Exchange* han demostrado que el precio del cobalto es aproximadamente dos veces más que el níquel, 24 veces más que el de aluminio y 15 veces más que el de cobre. Todavía es necesario desarrollar un sistema de recolección eficiente para recibir las LIBs gastadas que se consumen en todo el mundo y reciclarlas. Desde el punto de vista de la preservación del medio ambiente, la recuperación de componentes principales o recursos valiosos, y provisión de materias primas, el reciclaje de LIBs gastadas es altamente deseable ya sea en el presente o en el futuro. De hecho, para la industria de baterías podría ser muy interesante recuperar los materiales para reciclar en la producción de nuevos. El proceso de reciclaje debe reducir el volumen de chatarra, separa componentes de la batería y enriquece metales valiosos y elimina o reduce el peligro de desperdicio de LIBs al medio ambiente. Dos clases básicas de procesos de reciclaje, incluidos los procesos físicos y procesos químicos, se han aplicado para la separación o la recuperación de cobalto, litio y otros componentes. Los procesos físicos implican principalmente procesos mecánicos, tratamiento térmico, proceso mecano-químico, disolución y procesos químicos implican principalmente lixiviación ácida o lixiviación de bases, biolixiviación, extracción con solventes, precipitación de químicos y proceso electroquímico. Es difícil, que un solo proceso de reciclaje puede lograr la recuperación completa de los elementos valorables, o logre recuperar una parte de componentes o solo ser un paso de un procedimiento completo para reciclar LIBs gastadas. Por lo tanto, la combinación de varios procesos de reciclaje individuales es necesarios para reciclar o recuperar los componentes principales. Resíntesis de electrodo materiales o síntesis de otros materiales reactivos del reciclado LIBs gastadas también se estudian a través de muchas investigaciones. Debido a que el litio metálico en las LIBs usadas puede formarse en ánodo de grafito por sobrecarga y deposición anormal, y la oxidación vigorosa de litio metálico con humedad o aire puede ser peligrosa durante el

tratamiento mecánico de las LIBs gastadas, la seguridad en el tratamiento mecánico y la minimización de residuos son considerado como el más importante para la recuperación exitosa de cobalto y litio de LIBs gastadas. Aunque hay muchos logros de investigación desarrollados sobre las tecnologías de reciclaje de las LIBs, la mayoría de ellos todavía en escala piloto o de laboratorio. La mayoría de los procesos propuestos. se basan en la química hidrometalúrgica y se desarrollan a escala de laboratorio[25].

2.2 Observaciones

En la actualidad, la mayor parte del trabajo de investigación de recuperación y reciclaje de las LIB se concentran en la recuperación o reciclaje de los metales preciosos como el cobalto, el níquel y el litio de los electrodos.-Los estudios sobre la recuperación o eliminación de otros materiales en las LIBs gastadas, son pocos. Las tecnologías metalúrgicas son los principales métodos que se utilizan para reciclar o deshacerse de las LIBs gastadas. Por lo tanto, Las tecnologías de reciclaje, recuperación y utilización serán desarrolladas junto con el desarrollo de las tecnologías metalúrgicas[26].

Capítulo 3

Metodología

3.1 Obtención y análisis de la materia prima (baterías)

La empresa OMI Soluciones Tecnológicas realizó una donación de 174 baterías del tipo Ion-Litio de diferente marcas, modelos y tamaños.

Las cuales se conforman de las siguientes marcas:

- Samsung
- iPhone
- Motorola
- Alcatel
- ZTE
- Huawei
- LG
- Sony
- Hisense
- Lanix
- Lenovo
- Nokia
- Sin marca (grandes)
- Sin marca (medianas)
- Sin marca (grandes)

Con masas que varían desde los 15.2 hasta los 121.5 g por unidad, siendo las marcas iPhone y Samsung las más homogéneas con relación a su masa y a su forma.

Esencialmente, todas están compuestas por una carcasa de plástico, aluminio y papel, siendo su núcleo una capa enrollada cuyo material más perceptible es el cobre.

3.1.1 Recolección de baterías

La recolección de las baterías se llevó cabo a través de su transportación por parte de la empresa donadora, haciéndolas llegar directamente hasta las instalaciones del laboratorio anexo del edificio B de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato.

3.1.2 Clasificación de las baterías

Debido al número de muestras de cada una de las marcas y que existían mayorías relativas notorias se clasificarán por marca, siendo las dos con mayor número de elementos las marcas, iPhone y Samsung, un cierto grupo de baterías no cuentan con la identificación pertinente por lo cual se clasificaran juntas como “sin marca”, el resto de la baterías se clasificó según su marca, otorgándoseles la una etiqueta por unidad con un código asignado que consta de las tres primeras letras de la marca (dos letras para la marca LG) y un número serial de tres dígitos comenzando en 001, continuando con el siguiente número entero y finalizando con el último número de unidad disponible según la marca.

Se estableció un rango apropiado por masa para las baterías seleccionables que se encuentra en un valor de entre 40 g. y 50 g., así como un orden de prioridad basado en la homogeneidad estructural de las baterías.

3.1.3 Pesaje de baterías

Se pesaron las 174 baterías registrando los pesos individuales, los totales por categoría (marca) y el total de todas las baterías.

3.1.4 Descarga de baterías

Se probaron distintos métodos de descarga de baterías, con la finalidad de elegir el método más eficiente, para proporcionar la seguridad del proceso y evitar posibles explosiones o incendios causados por la energía remanente presente en las baterías.

3.1.4.1 Descarga de baterías por soluciones químicas

Se realizó un estudio a 5 baterías sumergiéndolas en solución ácida y 5 baterías en solución básica, el tiempo de contacto será de 12 horas en ambos casos, la solución acida utilizada es HCl al 5% v/v y la solución básica es NaCl al 5% p/v.

Posteriormente se medirá nuevamente el voltaje de cada batería y se registrarán los resultados.

3.1.4.2 Descarga de baterías por suspensiones metálicas

Se realizará un estudio a 5 baterías poniéndolas en una suspensión de partículas de hierro y agitación mecánica por 6 horas.

Una nueva propuesta será poner en contacto 5 baterías en una suspensión de aluminio en polvo con agitación mecánica durante 6 horas.

3.1.4.3 Descarga de todas las baterías por el mejor método

Una vez determinado el método más efectivo para la descarga de las baterías, tanto el material de contacto, como el tiempo de tratamiento, se realizó el

proceso de descarga para el resto de las baterías, el cual fue la descarga por soluciones químicas.

3.1.5 Desintegración de las baterías

Para proceder con la obtención de cobalto, fue necesario primero realizar una separación entre el material a tratar y el material que no necesita tratamiento para su reciclaje. Para ello al total de baterías ya separadas por lotes según marca se le retiraron carcasas y se sometieron a molienda utilizando un equipo de cuchillas de 500 watts.



Ilustración 3.1 Carcasa de la batería desprendida mecánicamente.



Ilustración 3.2 Cinta desenrollada del núcleo de la batería.

Posteriormente cada lote fue tamizado en mallas de 1mm (#18), 0.5 mm (#35), 0.25 mm (#60), 0.106 mm (#140). El material con el que se trabajó fue el polvo más fino proveniente del fondo de la malla #140.



Ilustración 3.3 Proceso de tamizado y polvo fino de cobalto obtenido.

3.2 Determinación de las condiciones de lixiviación

Después de seleccionar el mejor agente de lixiviación para el material del cátodo de las baterías se decidió aplicar las condiciones ideales a la lixiviación tomando en cuenta las principales variables como son: concentración, tiempo, temperatura y relación de fases sólido-líquido.

Dichos parámetros también se basaron en los mejores resultados obtenidos en una investigación previa (lixiviación con ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrógeno como agente lixivante (Quintero y col., 2017), permitiendo elegir valores predeterminados considerados parámetros óptimos.

Estas condiciones fueron:

- Agente lixivante: H_2SO_4 2 mol/L en presencia de H_2O_2 20% v/v.
- Temperatura: 80°C.
- Tiempo de contacto: 80 minutos.
- Modo de mezclado: agitación constante a 800 rpm
- Presión: constante de 1 atm por medio de un sistema de enfriamiento.

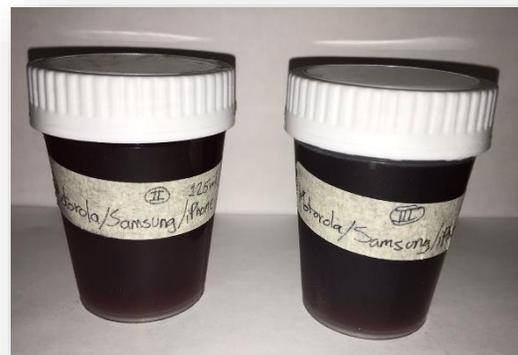


Ilustración 3.4 Proceso de lixiviación y filtrado de la solución concentrada.

3.3 Determinación y cuantificación de cobalto

La determinación del cobalto se realizó mediante un equipo de espectroscopia de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200, con las siguientes condiciones:

Flama:

- Flujo oxidante: 10.00 (l/min)
- Flujo de acetileno: 2.50 (l/min)

Lampara:

- Señal: absorción atómica
- Elemento: cobalto

- Longitud de onda: 240.73 (nm)
- Ranura: 1.8/1.35 (nm)

Para poder llevar a cabo la cuantificación del cobalto, fue necesario realizar un proceso de filtrado para obtener así una solución concentrada, el polvo contenido en filtro durante este proceso fue pesado, permitiendo conocer la masa que reaccionó durante el proceso de lixiviación.

La solución concentrada y filtrada se diluyó dos veces con agua destilada, la primera en una relación 1/100 y la segunda en una relación 1/50 para así obtener una dilución 1/5000, aplicada a cada una de las seis muestras.

Las soluciones diluidas fueron sometidas a su cuantificación de cobalto en el equipo de absorción atómica, previamente calibrado con los estándares de cobalto.

Los resultados obtenidos de la cuantificación se registraron para realizar los cálculos correspondientes y así obtener el porcentaje de cobalto recuperado de cada muestra.

Dichos valores se registraron en el programa para obtener una comparativa con los valores teóricos.

3.5 Programación

Para la realización del código se utilizó el paquete computacional MatLab R2017b, creando un script con las instrucciones correspondientes para realizar la predicción del cobalto recuperable según cada uno de los métodos de lixiviación a nivel teórico con sus respectivas condiciones reportadas, estos métodos fueron: lixiviación con ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrógeno como agente lixivante (Quintero y col., 2017), lixiviación con ácido cítrico como agente lixivante (Meng y col., 2020) y lixiviación con cultivo de pacido biogénico como agente lixivante (Estrada y col., 2020).

Se utilizaron variables de almacenamiento ligadas a los códigos individuales de cada una de las muestras del estudio, se realizaron sumatorias y promedios utilizando estos valores, y se aplicaron en ellas los porcentajes teóricos obtenidos de los promedios de los resultados experimentales de las investigaciones previas anteriormente mencionadas.

Se insertaron los siguientes comandos:

- **for**: para aislar procesos de sumatoria de valor de variables relacionados con la masa de las muestras de la base de datos.
- **menu**: para permitir al usuario elegir entre varias opciones cuya decisión determinará la ruta a seguir a partir de cada punto de decisión.
- **switch**: permite al programa elegir la opción seleccionada entre varios casos según la respuesta ingresada por el usuario en los comandos **menú**.
- **case**: este comando complementa al comando **switch** permitiendo al programa determinar la instrucción a seguir según el caso elegido por el usuario.
- **prompt**: genera una ventana solicitando el ingreso de valores numéricos al usuario ya sea para determinar la ejecución de otro comando o para almacenar valores en variables predeterminadas.
- **if-else**: permite al programa considerar o no el almacenamiento de una nueva variable dependiendo de si se cumple o no alguna condición predeterminada.

Además, se programaron los cálculos matemáticos correspondientes.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Pesaje de las baterías

Se realizó el pesaje de las 174 baterías, proporcionándole un código a cada unidad, posteriormente se colocaron los datos en una tabla utilizando únicamente el orden en el que fueron pesadas y acomodadas por columnas según su marca, también se registraron la masa total y el promedio de la masa de cada batería.

Tabla 4.1. Marca, número de muestra, código y masa de las baterías desechadas.

	Xi	Código	peso (g)		Xi	Código	peso (g)
SAMSUNG	1	SAM-033	20.67	HUAWEI	149	HUA-006	30.54
	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
	38	SAM-038	121.52		155	HUA-002	38.33
iPhone	39	IPH-016	25.47	LG	156	LG-002	31.9
	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
	69	IPH-008	43.81		160	LG-005	54.72
Sin Marca (CH)	70	SMC-015	21.34	SONY	161	SON-003	41.87
	⋮	⋮	⋮		162	SON-002	43.87
	91	SMC-005	44.77		163	SON-001	49.98
MOTOROLA	92	MOT-016	16.66	Hisense	164	HIS-002	40.16
	⋮	⋮	⋮		165	HIS-003	41.96
	108	MOT-004	64.99		166	HIS-001	43.59
Sin Marca (M)	109	SMM-011	35.55	Sin Marca (G)	167	SMG-003	66.36
	⋮	⋮	⋮		168	SMG-001	81.86
	124	SMM-008	58.16		169	SMG-002	110.5
ALCATEL	124	ALC-007	15.05	LANIX	170	LAN-001	24.69
	⋮	⋮	⋮		171	LAN-002	45.05
	137	ALC-003	54.87	Lenovo	172	LEN-002	40.28
XTE	138	ZTE-011	26.06		172	LEN-001	54.2
	⋮	⋮	⋮	SONY	174	SON-001	18.28
	148	ZTE-001	74.11				

Tabla 4.2. Total de muestras, masa total y promedio de masa por unidad.

número de muestras (N)	174
peso total (g)	6700.3
promedio (\bar{X})	38.51

4.2 Medición de voltaje de las baterías

Con propósitos de seguridad relacionados con el proceso de desensamblaje y trituración de las baterías descartadas se realizó la medición de voltaje para obtener un promedio de carga remanente presente en ellas y así posteriormente realizar un proceso de descarga, para esta medición se utilizó un multímetro calibrado para medir voltaje en la escala de 0 a 20 V, considerando que las especificaciones de las baterías regulares celulares tienen un límite de voltaje de hasta 4.2 volts, en la siguiente tabla se muestran los primeros 23 resultados de la primera marca de baterías, y se destacan tres tipos de mediciones: aquellas con un valor dentro del rango esperado, aquellas cuyo voltaje fue de cero, en este caso se podría tratar algún falso contacto por deterioro de la batería, ya que se considera que todas contienen una carga remanente y finalmente aquellas cuyos puertos no se encontraban expuestos, visibles o presentes y no fue posible realizar la medición.

Tabla 4.3. Medidas de carga remanente de las 23 primeras muestras de la marca SAMSUNG (volts).

	Xi	Código	peso (g)	energía remanente
SAMSUNG	1	SAM-033	20.67	0
	2	SAM-036	21.24	0
	3	SAM-034	25.99	3.64
	4	SAM-035	27.02	0
	5	SAM-008	27.32	0
	6	SAM-029	30.79	0
	7	SAM-032	30.93	3.81
	8	SAM-030	33.35	3.97
	9	SAM-031	33.47	3.66
	10	SAM-028	33.79	0
	11	SAM-013	35.48	2.96
	12	SAM-019	35.93	0
	13	SAM-020	36.21	0
	14	SAM-027	36.33	0
	15	SAM-006	36.43	-
	16	SAM-005	36.63	0
	17	SAM-026	37.16	0
	18	SAM-025	38.48	0
	19	SAM-009	38.55	3.71
	20	SAM-001	38.73	3.72
	21	SAM-004	40.95	3.81
	22	SAM-018	41.49	0
	23	SAM-023	42.07	0

4.3 Aplicación de porcentajes y masas teóricas de LiCoO_2 y Co en las muestras

Basándose en las proporciones obtenidas experimentalmente en un trabajo de lixiviación con ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrógeno como agente lixivante (Quintero y col., 2017), se determinaron los porcentajes teóricos de LiCoO_2 presentes en las baterías, de acuerdo con su masa, a través de un promedio de los porcentajes individuales de las 12 muestras, aplicando dicho porcentaje a las masas de este estudio, se determinó también la masa teórica de este óxido presente en cada batería.

A través del cálculo que se muestra en la Tabla 4.4 basado en los pesos atómicos de los elementos presentes y el peso molecular del óxido, se determinó la presencia de un 60.21% de Co en LiCoO_2 .

Aplicando este porcentaje a las masas de nuestro estudio, se realizó la tabla 4.5 que muestra los porcentajes y masas teóricas tanto de LiCoO_2 como de Co puro presente en nuestras muestras (se muestran 12 muestras de la marca SAMSUNG).

Tabla 4.4. Cálculo de porcentaje de Co en LiCoO_2 por pesos atómicos y peso molecular.

PA Li	PA Co	PA O	PM LiCoO_2	% de Co presente en LiCoO_2
6.94	58.93	16	97.87	60.21

Tabla 4.5. Aplicación de porcentajes y masas teóricas de LiCoO₂ y Co en las muestras.

No. de Ítem	Marca	Paso batería (g)	LiCoO ₂ obtenido (g)	% en peso de LiCoO ₂	Co Terórico contenido (g)	% en peso de Co teórico
1	Samsung	29.41	12.9	43.86	7.767	26.41
2	Nokia	17.43	4.88	28.00	2.938	16.86
3	Nokia	28.64	11.98	41.83	7.213	25.19
4	Huawei	23.03	9.61	41.73	5.786	25.12
5	Nokia	21.48	10.66	49.63	6.418	29.88
6	Ericsson	18.87	7.05	37.36	4.245	22.49
7	Blackberry	22.9	9.49	41.44	5.714	24.95
8	Nokia	19.12	7.5	39.23	4.516	23.62
9	LG	22.56	7.76	34.40	4.672	20.71
10	Samsung	54.33	22.11	40.70	13.312	24.50
11	Samsung	26.26	8.51	32.41	5.124	19.51
12	Alcatel	18.43	5.61	30.44	3.378	18.33
		302.46	118.06	39.03	71.084	23.50

4.4 Valores monetarios del cobalto teórico

Basados en el precio de mercado del Co más reciente disponible (\$50,470.00 USD/ton) según el LME cobalt|Bolsa de Metales de Londres cobalto (metalaradar.com) (9 de Julio 2021), se aplicó este valor a las masas teóricas de Co presente en cada una de las muestras, en la tabla 4.6 se muestra dicho valor en las primeras 12 muestras de la marca SAMSUNG en dólares, así como el equivalente en moneda de cambio para pesos mexicanos al día 11 de Julio de 2021.

En la Tabla 4.7 se muestra el análisis individual por marca de las masas teóricas totales y las masas teóricas promedio por muestra de LiCoO₂ y Co puro, así como su valor monetario en ambas monedas.

En la Tabla 4.8 se muestra el análisis individual de todas las muestras del estudio de las masas teóricas totales y las masas teóricas promedio por muestra de LiCoO_2 y Co puro, así como su valor monetario en ambas monedas.

Tabla 4.6. Aplicación de valores monetarios en USD y \$MN basados en las masas teóricas.

Xi	Código	peso (g)	% teórico en peso de LiCoO_2	LiCoO_2 teórico (g)	% teórico en peso de Co teórico	Co teórico-teórico contenido (g)	Costo en Dolares por la masa total de Co presente por muestra (g)	Costo en pesos mexicanos por la masa total de Co presente por muestra (g)
1	SAM-033	20.67	39.03	8.07	23.5	4.86	0.26	5.70
2	SAM-036	21.24	39.03	8.29	23.5	4.99	0.26	5.85
3	SAM-034	25.99	39.03	10.14	23.5	6.11	0.32	7.16
4	SAM-035	27.02	39.03	10.55	23.5	6.35	0.33	7.45
5	SAM-008	27.32	39.03	10.66	23.5	6.42	0.34	7.53
6	SAM-029	30.79	39.03	12.02	23.5	7.24	0.38	8.49
7	SAM-032	30.93	39.03	12.07	23.5	7.27	0.38	8.52
8	SAM-030	33.35	39.03	13.02	23.5	7.84	0.41	9.19
9	SAM-031	33.47	39.03	13.06	23.5	7.87	0.41	9.22
10	SAM-028	33.79	39.03	13.19	23.5	7.94	0.42	9.31
11	SAM-013	35.48	39.03	13.85	23.5	8.34	0.44	9.78
12	SAM-019	35.93	39.03	14.02	23.5	8.44	0.44	9.90

Tabla 4.7. Cálculos de masas y porcentajes teóricos y valores monetarios por marca (SAMSUNG)

total teórico LiCoO_2 por marca	614.73	\bar{X} teórico LiCoO_2 por marca	16.18
total teórico Co teórico por marca	370.13	\bar{X} teórico Co teórico por marca	9.74
mínimo teórico Co teórico	4.86	máximo teórico Co teórico	28.56
		valor total USD/\$M.N.	19.43
			434.10

Tabla 4.8. Cálculos de masas y porcentajes teóricos y valores monetarios del total de muestras

total LiCoO_2 teórico	total Co teórico
2615.13	1574.57
total \$USD	total \$/M.N.
82.66	1846.74

4.5 Ensayos experimentales

Como método de comprobación, se realizaron un total de seis ensayos con uno de los métodos de lixiviación reportados en el código predictivo.

Este método fue utilizando el ácido sulfúrico (H_2SO_4).

La Figura 4.1 muestra la curva de calibración obtenida en el equipo de absorción atómica.



Figura 4.1. Curva de calibración de los estándares de cobalto.

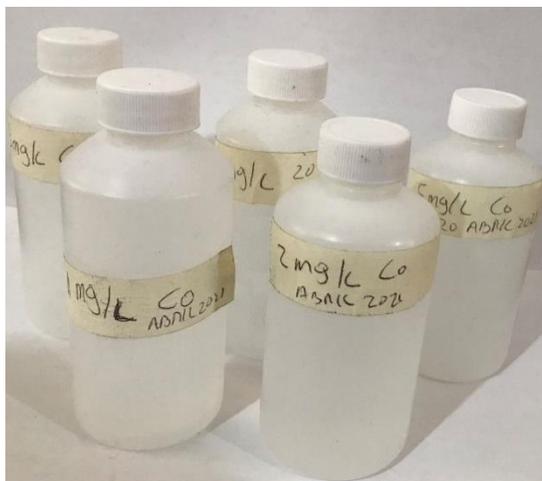


Ilustración 4.5 Estándares de cobalto utilizados para la calibración.

Una vez calibrado el equipo se obtuvieron los valores de cobalto presente en las diluciones, para determinar el porcentaje, se realizaron los siguientes cálculos.

Para determinar la cantidad de gramos que reaccionaron en el proceso (g_{reac}) a los 10 g iniciales se les resta el polvo retenido en el filtro.

$$g_{\text{reac}} = 10 \text{ g} - P_{\text{rf}}$$

Para obtener la concentración de la solución concentrada original (X_{con}), se divide la concentración de la dilución por un factor 1/5000.

$$X_{\text{con}} = \frac{X_{\text{dil}}}{1/5000}$$

Para obtener el valor en mg de cobalto presentes en la solución original se multiplica la concentración de la solución concentrada por el volumen inicial.

$$mg_{\text{Co}_{\text{con}}} = X_{\text{con}} * V_{\text{con}}$$

Para obtener el valor en g de cobalto en el volumen inicial de la solución concentrada, se realiza una conversión de mg a g.

$$g_{Co_{con}} = mg_{Co_{con}} \left(\frac{1 g}{1000 mg} \right)$$

Finalmente, para obtener el porcentaje de cobalto presente en polvo sometido al proceso, se divide la masa en gramos presentes en la solución inicial por la masa en gramos que reaccionaron al proceso y se multiplica por cien.

$$\%_{Co} = \frac{g_{Co_{con}}}{g_{reac}} * 100$$

Una vez realizados estos cálculos, observamos en la tabla 4.9 los siguientes valores.

Tabla 4.9. Curva de calibración de los estándares de cobalto.

# de muestra	etiqueta	masa retenida en el filtro	masa reaccionante al proceso	mg/L 1/5000	g de Co en solución filtrada	% de Co en muestra
1	Motorola	4.05	5.95	3.4	1.7	28.57
2	Samsung	4.26	5.74	3.792	1.896	33.03
3	iPhone	5.03	4.97	3.999	1.9995	40.23
4	Mix I	5.07	4.93	4.589	2.2945	46.54
5	Mix II	6.65	3.35	3.731	1.8655	55.69
6	Mix III	5.4	4.6	4.406	2.203	47.89

Con estos valores es posible realizar la comparación de resultados experimentales con resultados teóricos a través del programa, obteniendo de la

Con los valores obtenidos de la cuarta y sexta columna (masa reaccionante al proceso y gramos de solución filtrada) es posible realizar la comparación de resultados experimentales con resultados teóricos a través del programa.

El valor de la masa por muestra es registrado por el programa y genera a través del porcentaje teórico calculado un masa teórica de cobalto presente, arrojando datos que se grafican como masas teóricas, a su vez las masas de cobalto presente basadas en los resultados experimentales generan gráficas de masas reales, esto permite observar de manera gráfica las diferencias de ambos resultados, el predictivo y el experimental.

En la Ilustración 4.6 se pueden observar dos de las muestras obtenidas tras el proceso de lixiviación de manera concentrada tras haber sido filtradas.



Ilustración 4.6 Concentrado producto de la lixiviación con ácido sulfúrico. Filtrado.

La Ilustración 4.7 presenta una de las muestras de la Ilustración 4.6 diluida en una proporción de 1/100.

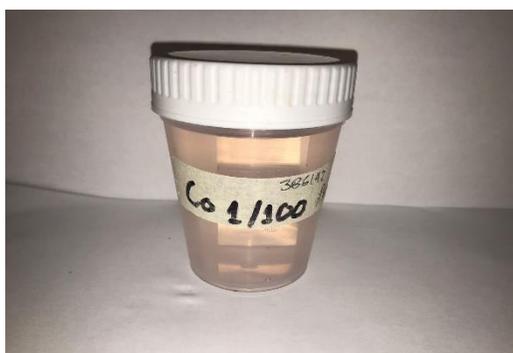


Ilustración 4.7 Dilución 1/100 de la solución concentrada filtrada.

Finalmente, la Ilustración 4.8 presenta las muestras de la Ilustración 4.7 diluidas en una proporción de 1/50, que es el equivalente a una dilución de 1/5000 respecto del concentrado filtrado original de la Ilustración 4.6.

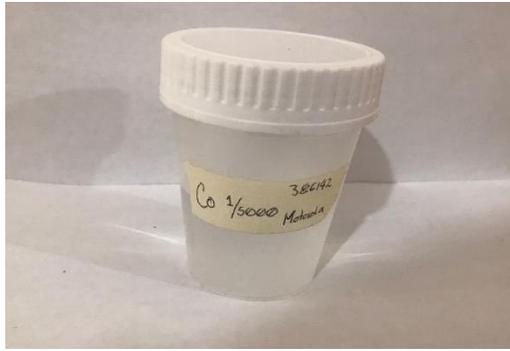


Ilustración 4.8 Dilución 1/5000 de la solución concentrada filtrada.

4.6 Ejecución del programa

Una vez redactado el código, los resultados en materia de interacción con el usuario son los siguientes.

Al comenzar a correr el programa, este permite la visualización de una ventana solicitando al usuario ingresar el compuesto de cobalto que se encuentra presente en las baterías a analizar, debido a que experimentalmente se cuenta con los datos de una sola ruta determinada, para poder realizar la comparativa, se seleccionó la opción de Óxido de Litio-Cobalto, compuesto presente en la mayoría de las baterías de Ion-Litio comerciales.

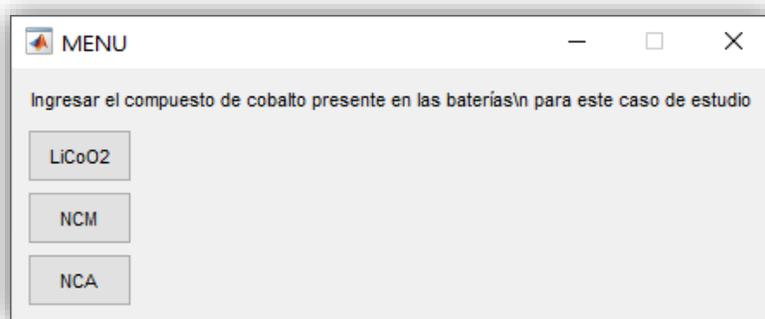


Figura 4.2 Menú de solicitud al usuario del compuesto de cobalto presente en las muestras.

Posteriormente, el programa solicita al usuario la posibilidad de agregar muestras al análisis, las cuales servirán como modo comparativo con las predicciones teóricas.

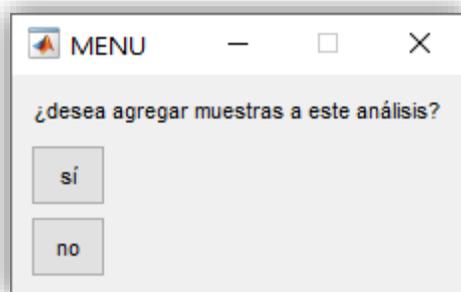


Figura 4.3 Menú de solicitud al usuario de agregar nuevas muestras al análisis.

Al solicitarle al programa agregar muestras, este realizará la solicitud de ingresar el número de muestras que se desea registrar, se ingresan seis, debido a que ese fue el número de muestras del proceso experimental.

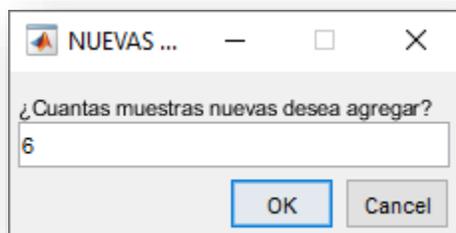


Figura 4.4 Solicitud al usuario del número de muestras que se desea agregar.

El código arrojará el mismo número de veces que se haya ingresado en cantidad de nuevas muestras, un ventana solicitando dos datos: la masa de la muestra y la masa del cobalto presente en dicha muestra, ambas variables se consideran en gramos.

En el caso de estas muestras, su masa inicial será de igual a la cantidad de gramos que reaccionaron en la lixiviación para cada una, debido a que se contempla esta masa como una representación de la masa total de cada categoría, por lo tanto, la masa del cobalto presente en cada una representa el porcentaje de cobalto presente en las baterías originales de acuerdo con su marca.

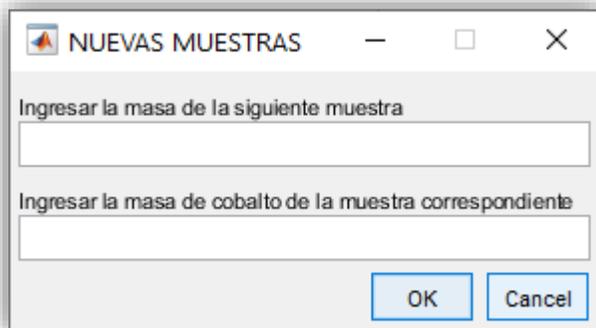


Figura 4.5 Ingreso de las masas de las nuevas muestras y las masas de cobalto presente en la nuevas muestras.

Tras haber ingresado los valores todas las muestras, el programa arroja la solicitud al usuario de ingresar algún costo relacionado con el método de recolección de baterías con la finalidad de contribuir al análisis económico del proceso.

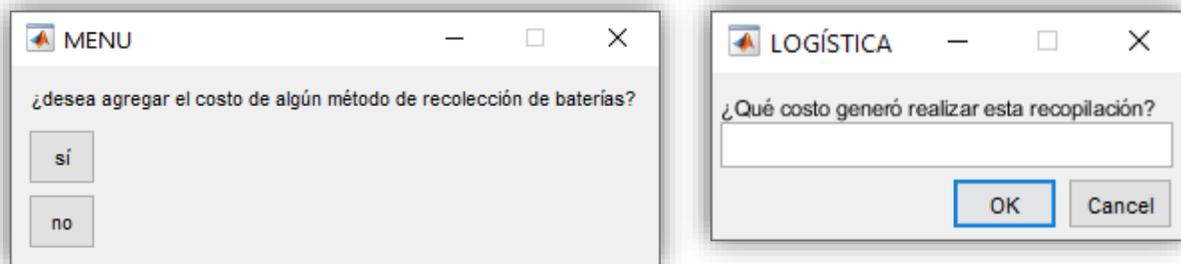


Figura 4.6 Solicitud al usuario de agregar un costo de recolección.

De igual manera se realiza la solicitud para llevar a cabo un análisis de gastos de transporte en el proceso de recopilación.

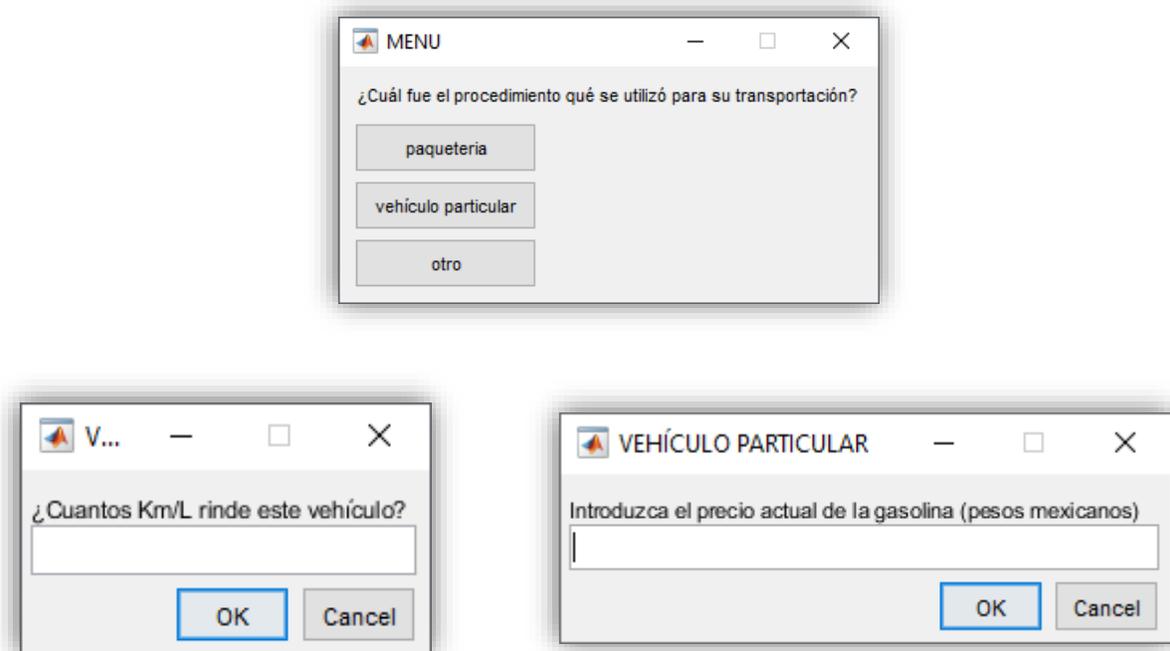


Figura 4.7 Solicitud al usuario de agregar costos de transporte.

Posteriormente el programa solicita el valor actualizado de la moneda de cambio de dólares a pesos mexicanos, para poder llevar a cabo la traducción en cuanto a los valores monetarios, debido que el precio de mercado del cobalto está tasado en dólares y la inversión económica para el proceso en pesos mexicanos.

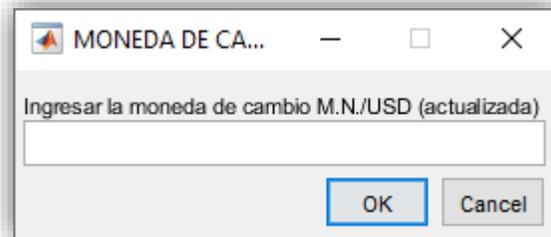


Figura 4.8 Ingreso del valor de la moneda de cambio actualizada de dólares a pesos mexicanos.

El programa ya incluye un valor predeterminado del precio de mercado del cobalto, actualizado al mes de Marzo de 2021, sin embargo, ofrece la oportunidad al usuario de ingresar un valor distinto al sugerido, el cual se muestra de manera informativa en la ventana.

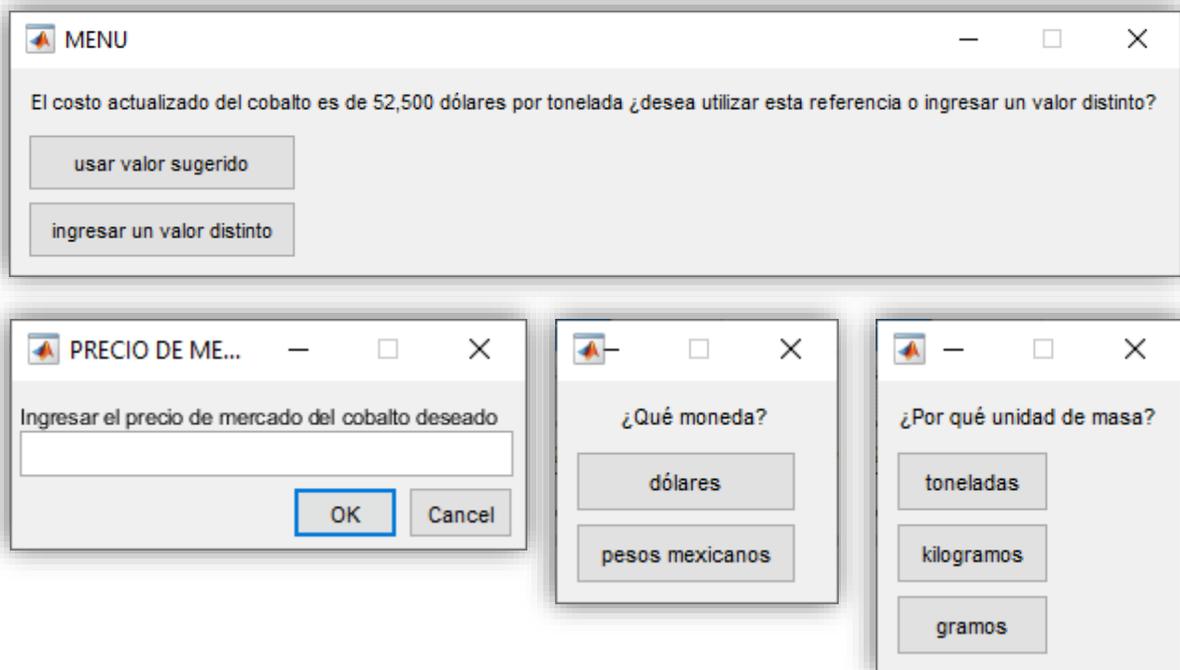


Figura 4.9 Selección del costo de mercado del cobalto.

Finalmente se determinan las condiciones de lixiviación, solicitando al usuario el agente lixivante, en este caso ácido sulfúrico (H_2SO_4).

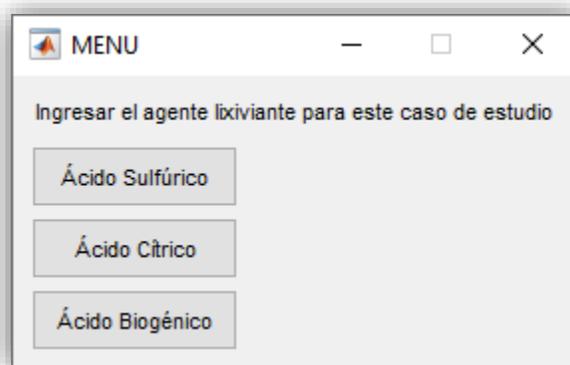


Figura 4.10 Selección del agente lixivante.

Y se solicitan los mejores parámetros establecidos para este proceso, en este caso, se utilizó 0.5 L de ácido sulfúrico, 80 minutos, 80°C.

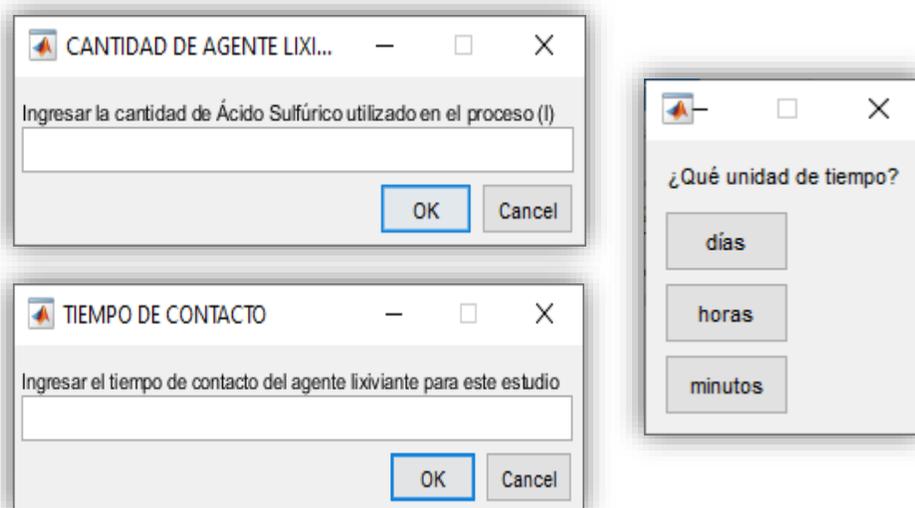


Figura 4.11 Ingreso de los datos relacionados con las condiciones de lixiviación establecidas.

Una vez concluido el registro de datos, el programa comenzará por arrojar un texto informativo al usuario con relación a la ruta que se eligió.

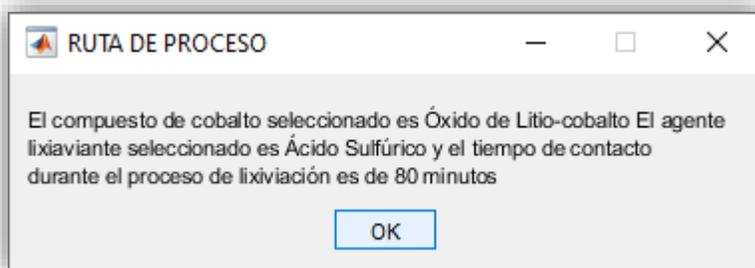


Figura 4.12 Ventana informativa de la ruta de proceso.

En la figura 4.13 se muestra un diagrama de flujo de las decisiones tomadas por el usuario con relación al método de lixiviación elegido, dependiendo de la ruta será o no posible hacer una comparativa entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas.

Debido a la información con la que cuenta hasta ahora el programa en su base de datos solamente dos rutas pueden generar una comparación real, el resto de las rutas, requiere el ingreso de datos experimentales que podrán ser proporcionados por el usuario y almacenados en la base de datos.

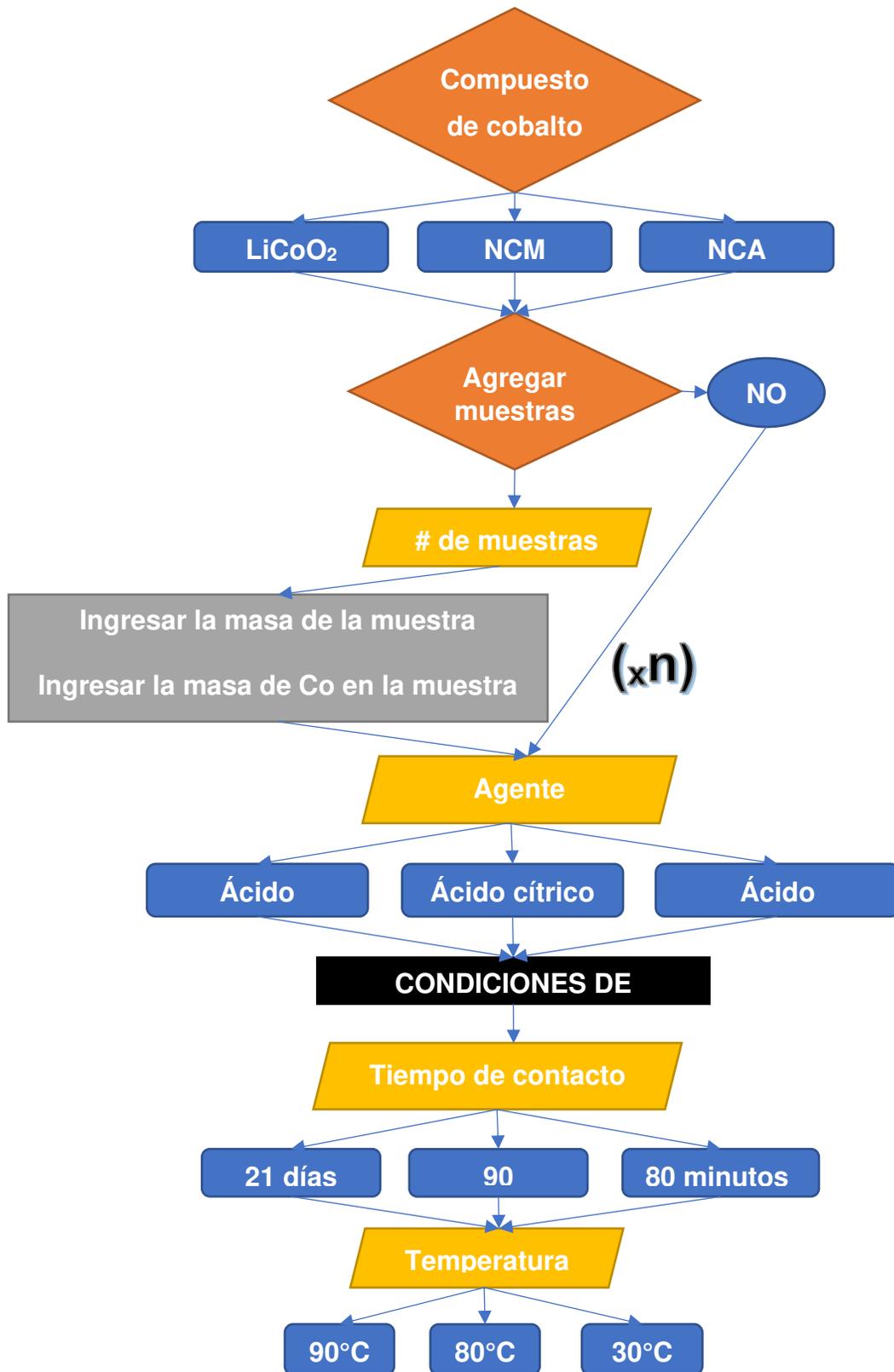


Figura 4.13 Diagrama de flujo de las decisiones tomadas por el usuario en el programa

En la figura 4.14 se muestran en color verde las únicas dos rutas que son capaces de generar una comparación con el método correspondiente, esto debido a que se cuenta con suficientes datos para este método.

Esta ruta lleva el siguiente orden: óxido de litio cobalto como compuesto de cobalto, agregar muestras, ácido sulfúrico como agente lixiviante, concentración de 2 mol/L, tiempo de contacto de 80 minutos y 80°C de temperatura, con la variante de no agregar muestras como única opción de ruta alternativa.

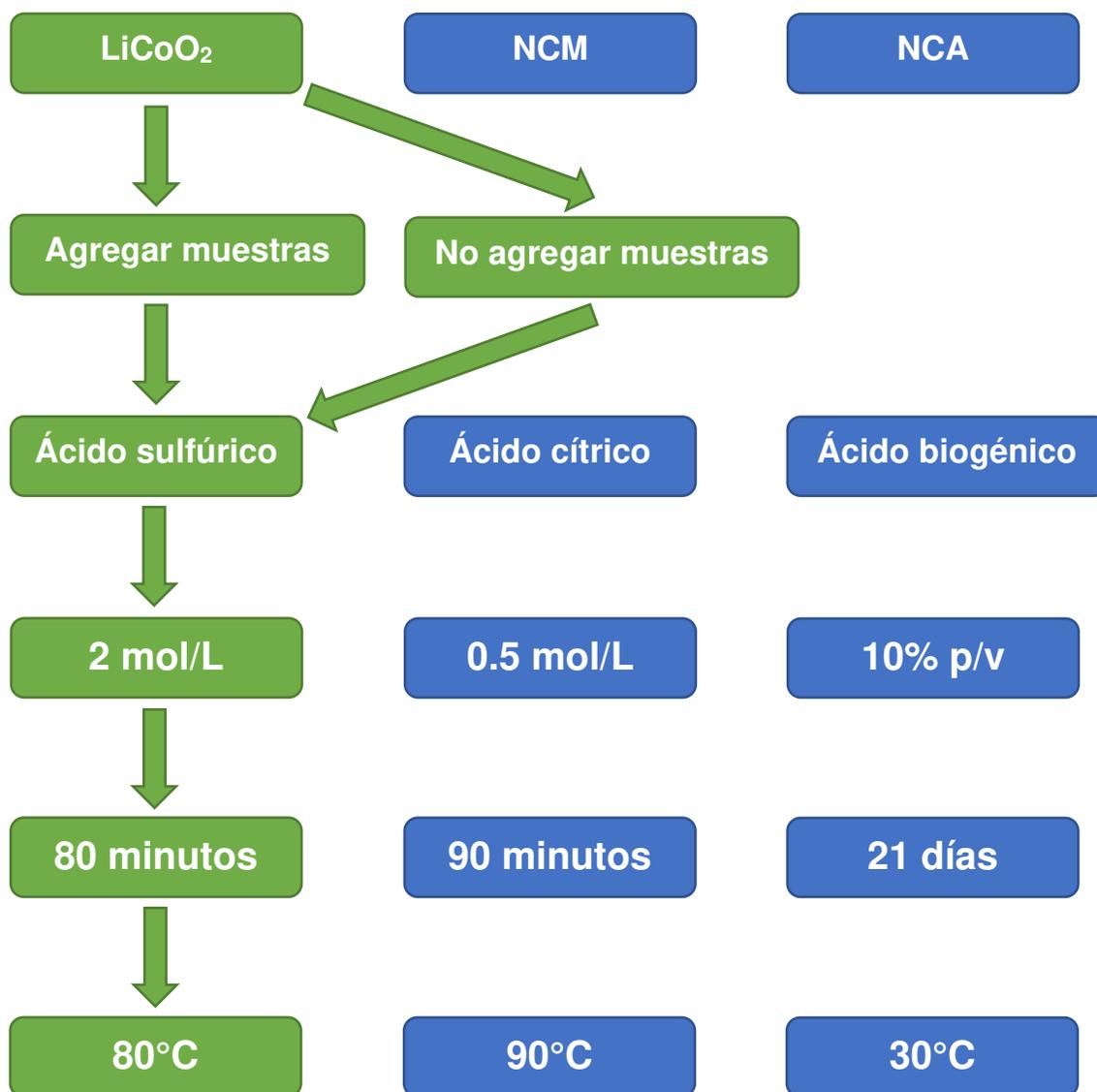


Figura 4.14 Rutas posibles de las decisiones tomadas por el usuario en el programa

4.7 Análisis gráfico del programa

El programa arroja un total de 139 figuras relacionadas con las masas de las muestras correspondientes a la base de datos y de las muestras ingresadas basadas en resultados experimentales, sus masas de cobalto tanto teóricas como experimentales, el valor monetario en dólares y en pesos mexicanos y finalmente una comparativa entre la predicción teórica y el valor real del cobalto presente en las muestras agregadas.

La Figura 4.15 muestra las masas de la base de datos basadas en la marca Samsung en el orden en que fueron registradas.



Figura 4.15. Masa de las muestras de la marca Samsung

En la Figura 4.16 se pueden observar los valores de las masas de todas las muestras, incluidas las muestras agregadas por el usuario, en el orden que fueron ingresadas, la masa de las últimas seis muestras es significativamente menor, debido a no se trata de la masa de una batería, sino de la cantidad inferior a los 10 g de polvo de batería que permeó el filtro.

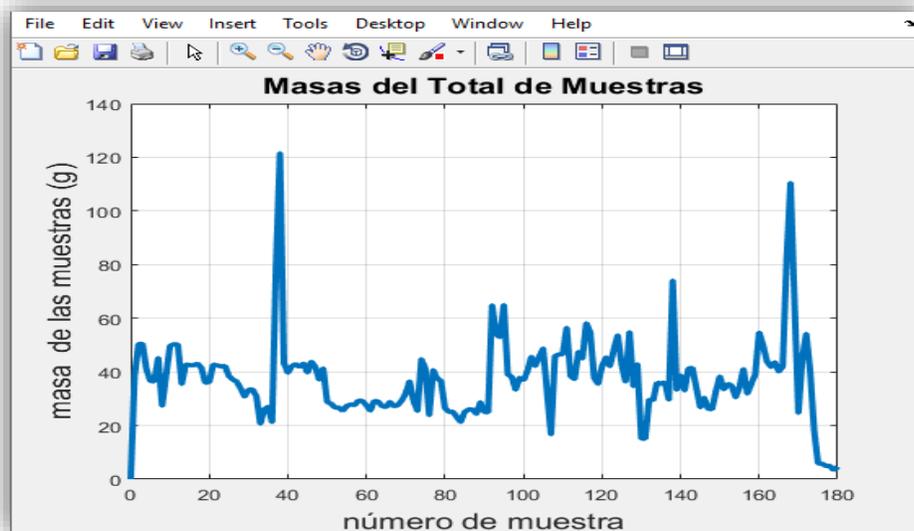


Figura 4.16. Masas del total de muestras (incluidas las muestras agregadas)

Para observar de manera suavizada los datos de la Figura 4.16, en la Figura 4.17 se muestran la masas de todas las muestras incluidas las muestras agregadas en orden ascendente y de manera acumulativa.

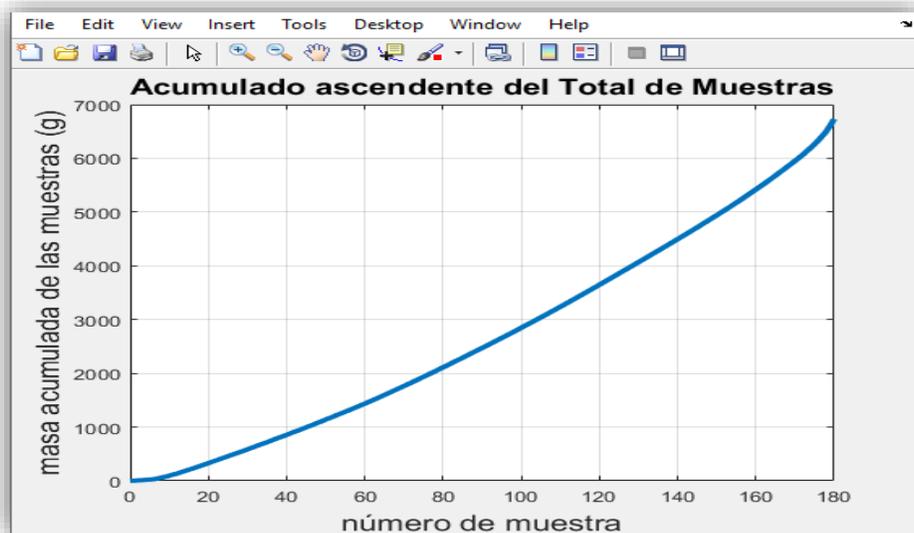


Figura 4.17. Acumulado ascendente del total de muestras (incluidas muestras agregadas).

De manera particular, la Figura 4.18 muestra las masas de muestras agregadas ordenas como fueron registradas.



Figura 4.18. Masa de las muestras agregadas.

La Figura 4.19 muestra la masas de las muestras agregadas en orden ascendente y de manera acumulativa.

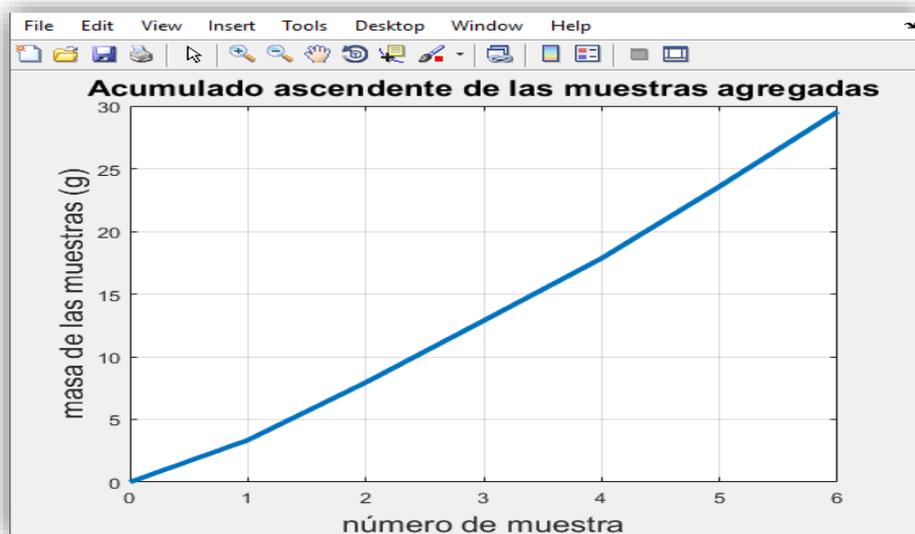


Figura 4.19. Acumulado ascendente de las muestras agregadas.

En la Figura 4.20 se observa según la predicción el cobalto puro teórico que se considera que tendrían cada una de las muestras según el promedio del porcentaje teórico, el comportamiento de los datos es igual al de las masas agregadas debido a que el porcentaje teórico de cobalto es un valor constante.



Figura 4.20. Masa del cobalto puro teórico presente en las muestras agregadas.

Por otro lado, los resultados del cobalto puro cuantificado en el proceso experimental se muestran en la Figura 4.21.



Figura 4.21. Masa del cobalto puro real presente en las muestras agregadas.

Como se muestra en la Figura 4.21, la comparativa entre ambos resultados permite ver un comportamiento relativamente similar, sin embargo, los resultados experimentales demostraron una mucho mayor recuperación de cobalto, de entre 28% y 55% del polvo, contra un 23.5% establecido como promedio porcentual teórico (valores estimados analíticamente).

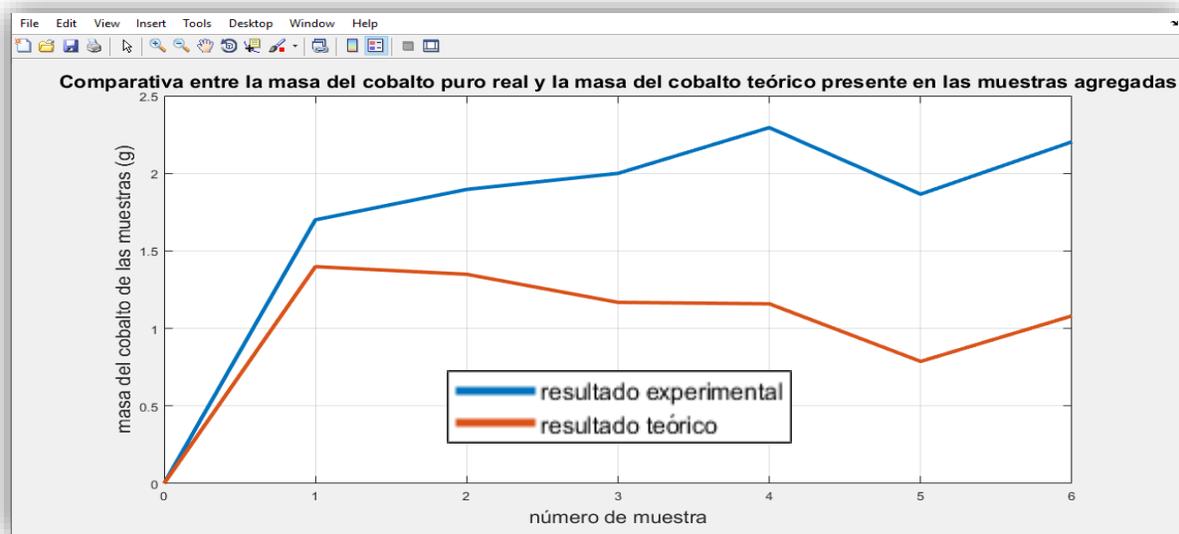


Figura 4.22. Comparativa entre la masa del cobalto puro real y la masa del cobalto teórico presente en las muestras agregadas

Se puede considerar que la razón por la cual el porcentaje de cobalto real presente en el polvo madre de las baterías es significativamente mayor a la predicción del algoritmo se debe a dos causas, la primera es que este porcentaje considera como 100% el polvo fino como producto del proceso de molienda y no incluye la masa correspondiente a los otros materiales presentes en las baterías descartadas, tales como el plástico, el papel y el cobre, que fueron separados de las baterías desde el proceso de separación mecánica y la segunda es el hecho que los parámetros apropiados ya se encontraban previamente establecidos, por lo cual la lixiviación se llevó a cabo de una manera más rigurosa en cuestión de metodología, lo que permitió la mejora del proceso y resultados más específicos.

Esta investigación permitió confirmar que las condiciones previamente establecidas pueden presentar resultados más eficientes en un proceso homogéneo, así como establecer una referencia con relación a uno de los métodos y permitir observar de manera comparativa los posibles resultados experimentales con los métodos alternativos.

Asimismo, todos los valores ingresados por el usuario en forma de resultados experimentales para cualquiera de los métodos formarán una base de datos más completa, capaz de generar una aproximación cada vez más precisa de los resultados que se pueden esperar, permitiendo detectar anomalías de datos que se encuentren fuera de un determinado rango.

El programa puede operar como una herramienta cuya precisión mejora constantemente en base a su utilización.

La Figura 4.23, muestra los mismos valores de la Figura 4.22, suavizados en una curva producto de un orden ascendente acumulativo.

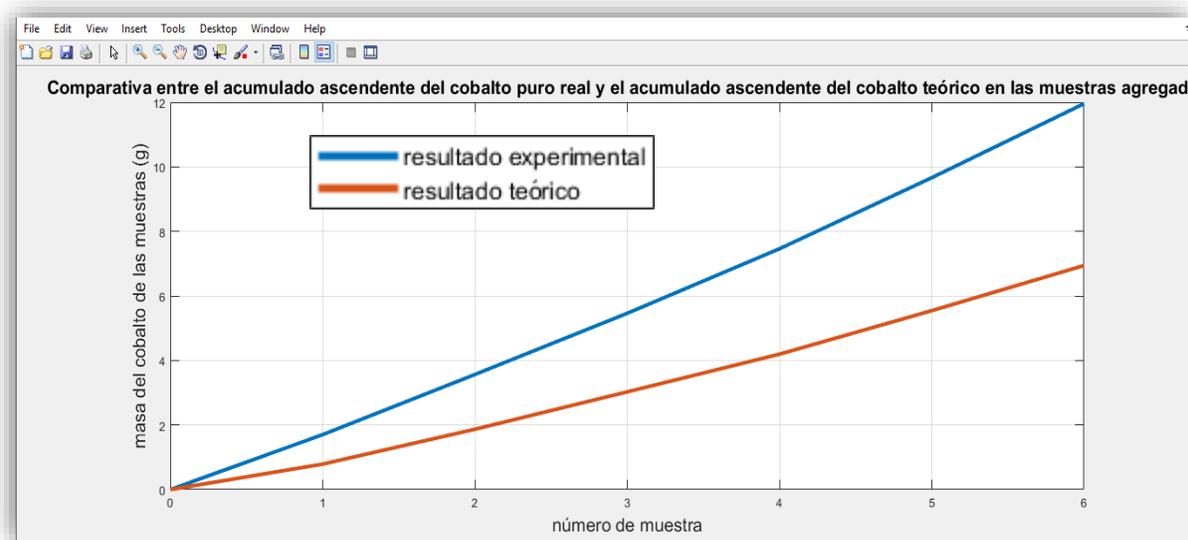


Figura 4.23. Comparativa entre el acumulado ascendente del cobalto puro real y el acumulado ascendente teórico en las muestras agregadas.

Este mismo comportamiento se muestra en las Figuras 4.24 y 4.25, debido a que el precio del cobalto en dólares depende directamente de la masa de cobalto presente en las muestras, en la primera figura 4.24 se muestra el valor en el orden de registro y en la figura 4.25 en orden ascendente acumulativo.

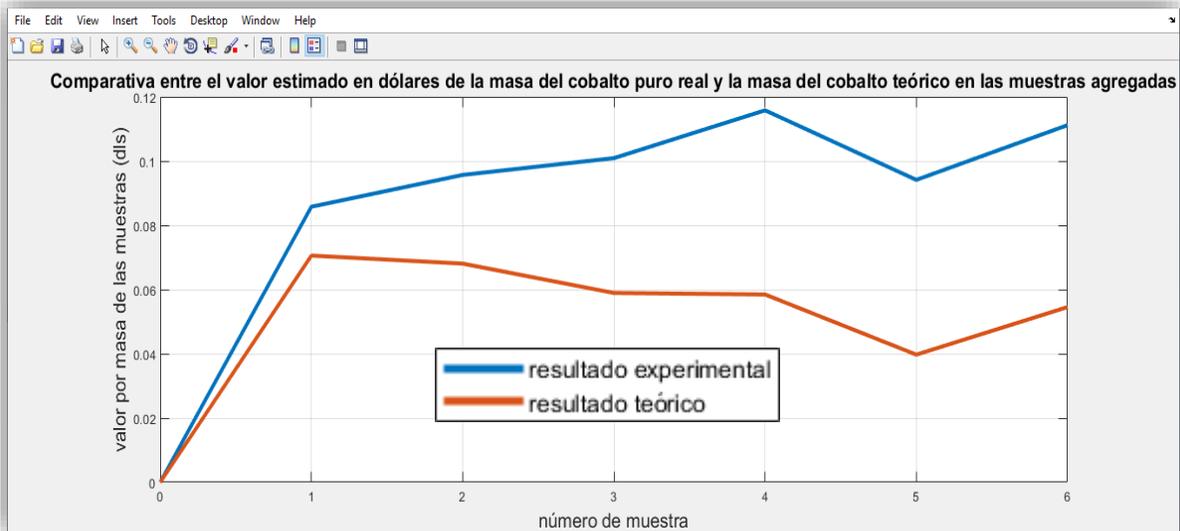


Figura 4.24. Comparativa entre el valor estimado en dólares de la masa de cobalto puro real y la masa del cobalto teórico en las muestras agregadas.

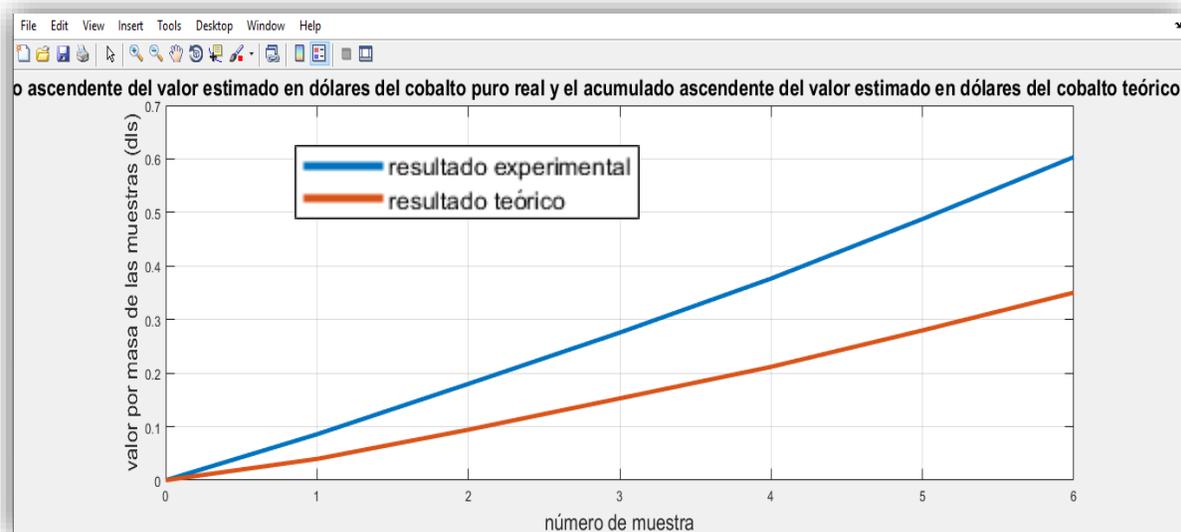


Figura 4.25. Comparativa entre el acumulado ascendente del valor estimado en dólares del cobalto puro real y el acumulado ascendente del valor estimado en dólares del cobalto teórico presente en las muestras agregadas.

5 Conclusiones y Trabajo Futuro

5.1 Conclusiones

En este trabajo en la parte experimental se pudieron utilizar de manera práctica las condiciones ideales en el proceso de lixiviación con ácido sulfúrico en presencia de peróxido de hidrogeno establecidas en una investigación previa (Quintero y col., 2017), las cuales fueron de significativa utilidad para realizar la comparativa con la predicción del algoritmo programado en este trabajo, estas condiciones permitieron determinar una presencia de cobalto significativamente mayor a la reportada, la cual era de entre 23% y 36%, obteniendo a través del proceso experimental la cuantificación de entre el 28% y el 55% presente en el polvo de cobalto de cada una de las seis categorías.

Con relación al programa predictivo, este fue capaz de arrojar resultados significativos que permiten realizar una interpretación preliminar de las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos de lixiviación con relación a su eficacia, en el caso de del método de lixiviación con ácido sulfúrico como agente lixivante, se logró realizar una comparativa directa, la cual permitió observar la gran diferencia entre una estimación teórica y los resultados obtenidos a través de un proceso establecido y homogéneo fueron superiores a la expectativa establecida, en tanto que en los casos de lixiviación con ácido cítrico y ácido biogénico como agentes lixiviantes, podrá permitir dicha comparativa una vez que se ingresen al programa valores experimentales de cada uno de los métodos, teniendo la predicción teórica como una base de datos que permita realizar la comparativa.

Las condiciones establecidas fueron 80°C durante un periodo de 80 minutos con un sistema de enfriamiento en una relación sólido-líquido de 1-10 y proceso de filtrado para obtener una solución concentrada.

Los resultados obtenidos por medio del programa representan una herramienta útil que puede continuar desarrollándose para generar información aún más específica relacionada con diferentes ramas, tales como: inversión económica, ganancia potencial, impacto ambiental, tiempo de recuperación para procesos aislados, tiempo de recuperación para procesos por lotes, e incluso la incorporación de métodos alternativos de lixiviación.

El programa puede ser optimizado para almacenar información de nuevas muestras e incorporarlas a la base de datos para generar nuevos porcentajes teóricos y mejorar la precisión de sus predicciones másicas de cobalto presente en las baterías, de igual forma al ingresar datos experimentales de métodos alternativos el programa generará una base de datos particular para cada uno de los métodos, también es posible generar ramificaciones para bases de datos relacionadas con otros materiales de interés como el cobre.

En general, se pudo comprobar una mejor eficiencia del proceso de determinación de cobalto a partir de los residuos de las baterías de teléfonos móviles, por el método de lixiviación con ácido sulfúrico, con alto potencial de reutilización.

5.2 Trabajo Futuro

Como continuación de este trabajo con el programa computacional MatLab R2017b se dejan sentadas las bases para una versión más detallada del mismo en una futura investigación, la cual deberá contar con los mismos parámetros que esta, así como seguir la línea establecida por el código predictivo actual.

En futuras investigaciones se debe profundizar en la realización de ensayos experimentales enfocados a los dos métodos de lixiviación restantes, utilizando como agente lixivante el ácido cítrico y el ácido biogénico. Dejando abierta la posibilidad a la utilización de algún otro agente lixivante que se proponga.

Asimismo, se deberán incluir los cálculos en el algoritmo correspondientes a un análisis ambiental y a un análisis global de comparación entre métodos que incluya el factor económico y el factor ambiental.

Se podrá mejorar la interfaz de interacción con el usuario agregando más opciones y métodos de selección con el comando [guide](#), así como incrementar el número de variables y el número de ventanas de interacción.

La continuación de este trabajo podrá ser una herramienta de alto impacto en materia de predicción para la cuantificación de cobalto por diferentes metodologías, y diferentes rutas de proceso establecidas por la variación de las condiciones, la relación costo/impacto ambiental entre cada una de las rutas, la cuantificación arbitraria de un valor global determinado por ambos factores y la comparativa directa de manera tanto analítica como gráfica de la predicción con relación a los resultados obtenidos de forma experimental, permitiendo al usuario realizar una selección de método que englobe la mejor alternativa según los objetivos establecidos para su propósito, ya sea a escala laboratorio para investigaciones relacionadas, a escala micro-industrial, o a escala industrial, tanto para generar un menor impacto ambiental, como para obtener el mayor beneficio económico posible en materia de recuperación de cobalto.

6 Bibliografía

1. Baran, E.J., *COBALTO: UN ELEMENTO CRÍTICO Y ESTRATÉGICO*. 2018: p. 77-106.
2. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. 2012: Elsevier.
3. Swanner, E.D., et al., *Cobalt and marine redox evolution*. Earth and Planetary Science Letters, 2014. 390: p. 253-263.
4. Park, J.-W. and C.-M. Park, *Mechanochemically induced transformation of CoO (OH) into Co₃O₄ nanoparticles and their highly reversible Li storage characteristics*. RSC advances, 2017. 7(17): p. 10618-10623.
5. Dunn, J.B., et al., *Material and energy flows in the production of cathode and anode materials for lithium ion batteries*. 2015, Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States).
6. Freitas, B.G., et al., *Synthesis and characterization of LiCoO₂ from different precursors by sol-gel method*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2017. 28(11): p. 2254-2266.
7. Dunn, J.B., et al., *Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries*. Environmental science & technology, 2012. 46(22): p. 12704-12710.
8. Jiang, J.J., X.L. Zeng, and J.H. Li. *Feasibility analysis of recycling and disposal of spent lithium-ion batteries in China*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Trans Tech Publ.
9. Zhang, X., et al., *Sustainable recycling and regeneration of cathode scraps from industrial production of lithium-ion batteries*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. 4(12): p. 7041-7049.
10. Rocchetti, L., et al., *Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from WEEE residues using a portable prototype plant*. Environmental science & technology, 2013. 47(3): p. 1581-1588.
11. Golmohammadzadeh, R., F. Rashchi, and E. Vahidi, *Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects*. Waste Management, 2017. 64: p. 244-254.

12. Almanza, D.Q., Z.G. Arroyo, and C.B.M. Pérez, *VALORIZACIÓN Y RECUPERACIÓN DE COBALTO A PARTIR DE BATERÍAS DE TELÉFONOS MÓVILES*. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 2016. 2(1): p. 5-10.
13. E., R., *Estudio de lixiviación para la recuperación de cobalto, litio, cobre, aluminio y níquel de las baterías de teléfonos móviles*. 2017: p. 31.
14. Ebrahimzade, H., G.R. Khayati, and M. Schaffie, *A novel predictive model for estimation of cobalt leaching from waste Li-ion batteries: Application of genetic programming for design*. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018. 6(4): p. 3999-4007.
15. Plantier, G., et al., *Biomedical Engineering Systems and Technologies: 7th International Joint Conference, BIOSTEC 2014, Angers, France, March 3-6, 2014, Revised Selected Papers*. Vol. 511. 2016: Springer.
16. Li, L., et al., *Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries*. *Waste management*, 2010. 30(12): p. 2615-2621.
17. Nurqomariah, A. and R. Fajaryanto. *Leaching and kinetics process of cobalt from used lithium ion batteries with organic citric acid*. in *E3S Web of Conferences*. 2018. EDP Sciences.
18. Liu, C., et al., *Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review*. *Journal of Cleaner Production*, 2019. 228: p. 801-813.
19. Mishra, D., et al., *Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste management*, 2008. 28(2): p. 333-338.
20. Li, L., et al., *Influences of solution pH and redox potential on the bioleaching of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries*. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2013. 56(2): p. 187-192.
21. Zeng, G., et al., *A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries*. *Journal of hazardous materials*, 2012. 199: p. 164-169.

22. Horeh, N.B., S. Mousavi, and S. Shojaosadati, *Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using Aspergillus niger*. Journal of Power Sources, 2016. 320: p. 257-266.
23. Salgado, A.L., et al., *Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272*. Journal of power sources, 2003. 115(2): p. 367-373.
24. Shin, S.M., et al., *Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes*. Hydrometallurgy, 2005. 79(3-4): p. 172-181.
25. Mantuano, D.P., et al., *Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272*. Journal of Power Sources, 2006. 159(2): p. 1510-1518.
26. Xu, J., et al., *A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries*. Journal of Power Sources, 2008. 177(2): p. 512-527.