



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**Recuperación de Li y Co de baterías de LiCoO_2 por medio de
lixiviación con ácido oxálico**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Barbosa Alonso Víctor Manuel

Director de Tesis: **Dr. José Elías Pérez López**

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

FECHA: Diciembre 2024



UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso
DERECHOS RESERVADOS
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Recuperación de Li y Co de baterías de LiCoO₂ por medio de lixiviación con ácido oxálico © 2024 by Víctor Manuel Barbosa Alonso is licensed under [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Hidrometalurgia adscrito al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y en el Laboratorio de Polímeros adscrito al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre julio de 2023 a octubre de 2024, bajo la dirección de Dr. José Elías Pérez López y fue apoyado por Becas Nacional (Tradicional) 2022 – 2 de CONAHCYT.

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000896. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 832975. Número de CVU: 1243256.

Los datos del trabajo titulado “Recuperación de Li y Co de baterías de LiCoO_2 por medio de lixiviación con ácido oxálico” se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Programa de Maestría

Formato M12

Solicitud de Registro de Tesis Maestría

San Luis Potosí SLP a

14/octubre/2024

Comité Académico

En atención a: Coordinador/a del Posgrado

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de tema de tesis de Maestría, el cual quedo definido de la siguiente manera: Recuperación de Li y Co de baterías de LiCoO_2 por medio de lixiviación con ácido oxálico.

que desarrollará el/la estudiante: Víctor Manuel Barbosa Alonso

bajo la dirección y/o Co-dirección de: Dr. José Elías Pérez López

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno involucrará el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

() Sí debido a que: _____

() No

(X) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

Víctor Manuel Barbosa Alonso

Dr. José Elías López Pérez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**“Recuperación de Li y Co a partir de baterías de
LiCoO₂ por medio de lixiviación con ácido oxálico”**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Barbosa Alonso Víctor Manuel

SINODALES:

Presidente:

Dr. Roel Cruz Gaona

Secretario:

Dr. José Elías Pérez López

Vocal:

Dra. Alma Gabriela Palestino

Escobedo

Vocal:

Dr. José Rurik Farías Mancilla

Vocal:

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

FECHA: Diciembre 2024

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dr. José Elías Pérez López: Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo: Tutor de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Roel Cruz Gaona: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Metalurgia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. José Rurik Farías Mancilla: Tutor de tesis. Adscrito al Departamento de Física y Matemáticas del Instituto de Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, Chihuahua.

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 14/ octubre /2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 14 del mes de octubre del año 2024 El que suscribe Víctor Manuel Barbosa Alonso Alumno(a) del programa de posgrado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dr. José Elías Pérez López y cede los derechos del trabajo titulado "Recuperación de Li y Co de baterías de LiCoO_2 por medio de lixiviación con ácido oxálico" a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección victor.mbarbosa@outlook.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Víctor Manuel Barbosa Alonso



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Maestría

Formato M28

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 14 de noviembre 2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada **Recuperación de Li y Co de baterías de LiCoO_2 por medio de lixiviación con ácido oxálico** presentada por el autor **Víctor Manuel Barbosa Alonso**. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de **14%** excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una revisión exhaustiva de forma de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Erik César Herrera Hernández
Coordinador Académico del Posgrado
en Ciencias en Ingeniería Química

Agradecimientos.

El presente trabajo de investigación fue realizado en el laboratorio de Hidrometalurgia del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí con el apoyo de CONACYT a través de la beca de maestría número 832975.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al siguiente personal de la universidad por su colaboración, sin la cual este proyecto no habría sido posible:

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su invaluable orientación y ayuda para realizar diversas pruebas en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la Q.B.F. María de Lourdes González González por su apoyo y asesoría para realizar diversas pruebas en el laboratorio de polímeros.

A la L.Q. Izanami López Acosta y al resto del personal del Laboratorio de Análisis Químicos por su apoyo para la realización de análisis químicos por espectroscopía de absorción atómica.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar y a la L.Q. Claudia Hernández Galván por su apoyo en la caracterización de muestras minerales mediante difracción de rayos X.

A Ana Iris Peña Maldonado del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT).

Dedicatoria.

Quiero dedicar esta tesis con profundo cariño y gratitud a mis padres, a mi hermano Carlos y a mi novia Fer, quiénes han sido un pilar muy importante para mí y siempre me han apoyado incondicionalmente. Sin ellos no hubiera logrado llegar hasta aquí.

Agradezco especialmente al Dr. Elías Pérez por brindarme la oportunidad de unirme a su grupo de trabajo y por adentrarme a estudiar un área desconocida para mí, que hoy me ha permitido crecer tanto profesional como personalmente. También quiero agradecer al Dr. Roel Cruz Gaona por su valiosa guía, conocimientos y su constante disposición para apoyarme en cada etapa de este proyecto.

A mis compañeros de maestría y de laboratorio; Antonio, Mariana, Jitzell, Edgar, Alonso y Abel, gracias por su amistad y su ayuda a lo largo de este camino. También agradezco a Luis Navarro por su confianza en mí, dándome la oportunidad de aplicar mis conocimientos en la práctica, permitiéndome crecer profesionalmente.

Finalmente, agradecer a mis amigos, quienes han estado a mi lado durante muchos años, compartiendo buenos momentos y brindándome su apoyo incondicional. Los nombro con afecto, sin seguir un orden en particular: Arroyo, Daniel, Roberto, Fer Torres, Arturo Robledo, Diana, Lupita, Arturo Sánchez, Valeria y Mario.

Resumen

Este trabajo estudia un método de reciclaje de baterías de LiCoO_2 mediante un proceso de lixiviación con ácido oxálico. Este ácido forma oxalato de litio, el cual es soluble, y oxalato de cobalto, el cual se precipita, simplificando la separación posterior. Este método incluye un pretratamiento para extraer el material catódico de LiCoO_2 , la optimización de la lixiviación a través de un diseño de experimentos tipo Box-Behnken, la recuperación de ácido oxálico, y la conversión de los productos de litio y cobalto en formas útiles para la fabricación de nuevas baterías.

El pretratamiento consistió en un desmantelamiento, tratamiento térmico, trituración y clasificación del material por tamaño de partícula, lo que permitió recuperar el LiCoO_2 de manera segura y con menos impurezas. Durante la lixiviación, se logró recuperar el 96% del litio y 99% de cobalto en dos etapas bajo condiciones de 80°C , 2 horas y una concentración de ácido oxálico 2.1M. Se logró recuperar el 51% del ácido oxálico del oxalato de cobalto mediante una lixiviación con HCl 5M, seguido de una cristalización por enfriamiento a 4°C . Se logró precipitar el 71% de litio como Li_2CO_3 y el 99.3% de cobalto como $\text{Co}(\text{OH})_2$. El estudio demuestra que este método es una opción eficiente para reincorporar litio y cobalto en nuevas baterías. Este estudio resulta relevante al demostrar que el uso de ácido oxálico tiene el potencial de simplificar los procesos hidrometalúrgicos convencionales, facilitando las etapas posteriores de separación.

Palabras Clave: baterías, recuperación, litio, cobalto, ácido oxálico.

Abstract

This work studies a recycling method for LiCoO_2 batteries through a leaching process with oxalic acid. This acid produces lithium oxalate, which is soluble, and cobalt oxalate, which precipitates, simplifying subsequent separation. This method includes a pretreatment to extract the cathode material from LiCoO_2 , optimization of leaching through a Box-Behnken design of experiments, recovery of oxalic acid, and conversion of the lithium and cobalt into products which can be used for the manufacture of new batteries.

The pretreatment consisted of dismantling, heat treatment, crushing and classification of the material by particle size, which allowed the LiCoO_2 to be recovered safely and with fewer impurities. During leaching, 96% of the lithium and 99% of cobalt were recovered in two stages under conditions of 80°C , 2 hours and a concentration of 2.1M oxalic acid. It was possible to recover 51% of the oxalic acid from cobalt oxalate by leaching with 5M HCl, followed by crystallization by cooling to 4°C . It was possible to precipitate 71% of lithium as Li_2CO_3 and 99.3% of cobalt as $\text{Co}(\text{OH})_2$. The study demonstrates that this method is an efficient alternative to reincorporate lithium and cobalt into new batteries. This study is significant as it demonstrates that the use of oxalic acid has the potential to simplify conventional hydrometallurgical processes by facilitating subsequent separation stages.

Keywords: batteries, recovering, lithium, cobalt, oxalic acid.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.	16
2. ANTECEDENTES.	18
2.1. Baterías de Li.	18
2.2. Materiales Catódicos.	19
2.3. Litio (Li).	21
2.4. Cobalto (Co).	22
2.5. Problemas con disposición.	23
2.6. Legislación.	23
2.7. Métodos de reciclaje.	25
2.8. Lixiviación con ácidos inorgánicos.	28
2.9. Lixiviación con ácidos orgánicos.	28
2.10. Ácido Oxálico.	29
2.11. Diagramas de Pourbaix.	31
3. JUSTIFICACIÓN.	32
4. HIPÓTESIS.	32
5. OBJETIVO GENERAL.	32
5.1. Objetivos Específicos.	33
6. MATERIALES Y MÉTODOS.	34
6.1. Pretratamiento.	34
6.1.1. Recolección.	34
6.1.2. Descarga.	34
6.1.3. Desmantelamiento.	35
6.1.4. Identificación de cátodos.	35
6.1.5. Tratamiento térmico.	36
6.1.6. Trituración y clasificación por tamaño de partícula.	37

6.2.	Caracterización del material catódico.	38
6.3.	Lixiviación con ácido oxálico.	38
6.3.1.	Diseño de experimentos.	38
6.3.2.	Procedimiento de lixiviación.	40
6.3.3.	Caracterización de los productos de lixiviación.	41
6.4.	Recuperación de Ácido oxálico del precipitado.	41
6.5.	Modificación de productos en materiales precursores de baterías de litio. 42	
6.5.1.	Precipitación de Litio.	42
6.5.2.	Precipitación de Cobalto.	42
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	43
7.1.	Pretratamiento.	43
7.1.1.	Recolección.	43
7.1.2.	Descarga.	43
7.1.3.	Desmantelamiento.	44
7.1.4.	Identificación de cátodos.	45
7.1.5.	Tratamiento térmico.	46
7.1.6.	Trituración y Clasificación.	49
7.2.	Caracterización de Material Catódico.	51
7.3.	Lixiviación con ácido oxálico.	51
7.3.1.	Diseño de experimentos.	51
7.3.2.	Optimización.	59
7.3.3.	Segunda Etapa de Lixiviación.	60
7.3.4.	Análisis UV-VIS del lixiviado.	61
7.3.5.	Análisis por FTIR-ATR del precipitado.	62
7.3.6.	Análisis de Difracción de Rayos X del precipitado.	63

7.4.	Recuperación de ácido oxálico.	64
7.4.1.	Lixiviación de oxalato de cobalto con HCl.....	64
7.4.2.	Cristalización de ácido oxálico.....	65
7.5.	Modificación de productos en materiales precursores de baterías de litio.	67
7.5.1.	Precipitación de Cobalto.....	67
7.5.2.	Precipitación de Litio.	68
7.6.	Caso de estudio.	71
8.	CONCLUSIONES.	73
9.	BIBLIOGRAFÍA.	75
10.	ANEXOS.....	81

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, las baterías de litio (Li) dominan el mercado global debido a su alto desempeño energético en comparación con otros tipos de baterías. Entre sus principales ventajas se encuentran su alta densidad energética, baja tasa de autodescarga, mayor eficiencia en los ciclos de carga y descarga, y un largo tiempo vida útil (Deng & Aifantis, 2023). Estas características han consolidado el uso de las baterías de litio en diferentes aplicaciones; tales como dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos e híbridos y sistemas de almacenamiento de energía.

La superioridad de las baterías de litio radica en las propiedades únicas del litio, un elemento químico con bajo peso molecular y con un alto potencial electroquímico, confiriéndole una densidad energética superior en comparación con otros tipos de baterías (Yamaki, 2009). Las baterías están conformadas por cuatro componentes principales: cátodo, ánodo, separador y electrolito. El cátodo es el elemento que contiene el litio en forma de óxido, el cual es reforzado con algún otro metal, tales como cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn). Estos metales contribuyen a mejorar las propiedades del material catódico dependiendo de los requisitos de desempeño de la batería. El material catódico más utilizado en dispositivos electrónicos es el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) debido a su excelente rendimiento energético y durabilidad (Zeng et al., 2014).

En los últimos años, el auge del mercado de las baterías de litio ha generado preocupaciones debido al impacto ambiental que presentan al final de su vida útil; así como la disponibilidad de los materiales necesarios para su fabricación. Las tasas de reciclaje de baterías de litio en economías desarrolladas, como la Unión Europea y los Estados Unidos, son muy bajas, alcanzando solo un 5 % (Jacoby, 2019). Por otra parte, si no se invierte en la extracción y en el desarrollo de nuevas tecnologías de recuperación de materiales de las baterías, la industria global podría enfrentar una escasez de litio y cobalto en los próximos años (International Energy Agency, 2022). Sin embargo, estos problemas representan un área de oportunidad en los ámbitos de investigación y de negocios. Las baterías usadas contienen concentraciones más altas de litio y cobalto que las fuentes naturales. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2023), se necesitarían reciclar entre 5 y 15 toneladas de baterías para recuperar una tonelada de cobalto,

y 28 toneladas para obtener una tonelada de litio. En comparación, para obtener una tonelada de cobalto se requiere de 300 toneladas de mineral proveniente de la naturaleza; y para una tonelada de litio se necesitan procesar 750 toneladas de salmuera natural. Por lo tanto, el reciclaje de baterías de litio representa una oportunidad para impulsar la sostenibilidad y fomentar una economía circular.

En los últimos años, se han estudiado diferentes procesos para el reciclaje de baterías de litio, entre los que se encuentran los pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y el reciclaje directo. Los procesos pirometalúrgicos consisten en fundir las baterías en hornos que operan a altas temperaturas, y así formar aleaciones. Los procesos hidrometalúrgicos implican la disolución de los metales en ácidos, seguidos de su separación por medio de una extracción con solventes y posteriormente una precipitación. Por su parte, el reciclaje directo tiene como objetivo recuperar y restaurar los componentes de las baterías sin descomponerlos ni sintetizarlos nuevamente. Entre estos procesos, los hidrometalúrgicos han destacado ya que requieren un menor consumo energético, y permiten recuperar una mayor variedad de materiales con una alta pureza.

Dentro del enfoque de los procesos hidrometalúrgicos, la etapa de lixiviación se puede realizar con ácidos inorgánicos u orgánicos. La lixiviación con ácidos inorgánicos está basada en la capacidad que presentan para disolver los metales presentes en los minerales. Por otro lado, los ácidos orgánicos contienen grupos funcionales que pueden formar complejos con los metales, facilitando su disolución y extracción. Uno de los ácidos orgánicos más prometedores es el ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), el cual puede actuar como agente lixivante, reductor y precipitante. Estas características permiten que los procesos de lixiviación, separación y precipitación ocurran simultáneamente (Verma et al., 2019). Durante la lixiviación utilizando ácido oxálico, metales como el litio tienden a formar compuestos de oxalato solubles; mientras que otros, como el cobalto, precipitan como oxalatos insolubles. El uso de ácido oxálico tiene el potencial de simplificar los procesos hidrometalúrgicos convencionales, facilitando la separación posterior a la lixiviación y disminuyendo los costos del proceso.

Por lo anteriormente descrito, el presente trabajo propone un método eficiente de lixiviación selectiva con ácido oxálico con el objetivo de recuperar litio

y cobalto a partir baterías de LiCoO_2 . Donde, una vez recuperados el litio y el cobalto, estos puedan ser utilizados para la fabricación de nuevos cátodos de baterías de litio.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Baterías de Li.

Las baterías son dispositivos electroquímicos capaces de convertir energía química en eléctrica y viceversa. Éstas consisten en dos o más celdas electroquímicas conectadas entre sí, las cuales convierten la energía química en eléctrica a partir de reacciones electroquímicas en los electrodos (Pistoia, 2005). Una batería típica consta de cuatro elementos principales: cátodo, ánodo, electrolito y separador. El cátodo, electrodo positivo, recibe electrones del circuito externo durante la descarga. Por otra parte, el ánodo, electrodo negativo, libera electrones hacia el circuito externo durante el mismo proceso. El electrolito actúa como puente entre el ánodo y el cátodo, manteniendo el balance de cargas entre ellos. Mientras que el separador es una barrera permeable que previene cortocircuitos al mantener una separación física entre el cátodo y el ánodo.

Las baterías de litio comerciales aprovechan la capacidad del litio para almacenar y liberar energía mediante el proceso electroquímico de intercalación del litio. Durante el proceso de carga de una batería de litio, los iones litio (Li^+) se desintercalan del material catódico, liberando electrones hacia el circuito externo. Posteriormente, los Li^+ se intercalan en la estructura del ánodo, donde por medio de un electrón proveniente del circuito externo, vuelven a su estado atómico original, permitiendo así el almacenaje de energía química. Por otra parte, durante el proceso de descarga, los Li^+ se desintercalan de la estructura del material anódico y regresan a la estructura del cátodo (Korthauer, 2018). Al mismo tiempo, en el ánodo se libera un electrón hacia el circuito eléctrico para suministrar electricidad en algún dispositivo electrónico. Este proceso se puede observar en la **Figura 1.**

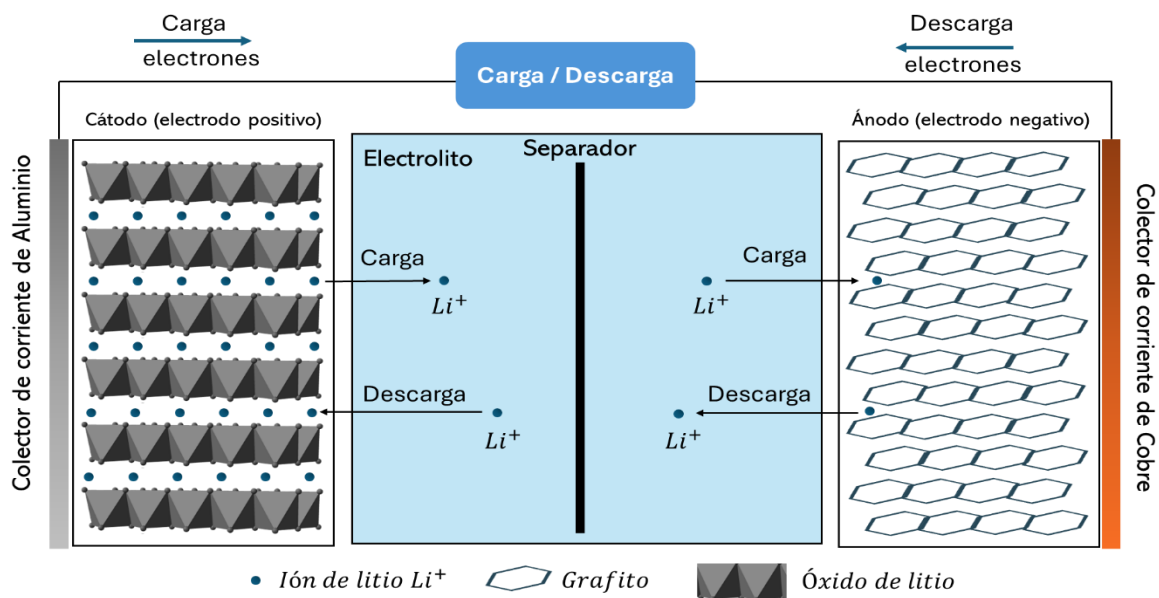


Figura 1. Diagrama de funcionamiento de batería de litio.

Los componentes principales de las baterías de litio tienen diferentes composiciones. Los cátodos se componen de óxidos de litio como el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), el óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) y el fosfato de litio y hierro (LiFePO_4), mientras que los ánodos se fabrican utilizando grafito. Los electrolitos consisten en sales de litio disueltas en solventes orgánicos, y los separadores están hechos de polímeros.

En la fabricación de las celdas, el primer paso es la elaboración de los electrodos. El cátodo se fabrica revistiendo una lámina delgada de aluminio con una mezcla de negro de carbono (aditivo conductor), fluoruro de polivinilideno (aglutinante), n-metil-2-pirrolidona (solvente) y el óxido de litio correspondiente. Posterior al revestimiento, el cátodo es calentado para evaporar el solvente. Por otro lado, los ánodos son fabricados de manera similar utilizando una lámina delgada de cobre con una mezcla de grafito y fluoruro de polivinilideno. Las láminas de los electrodos positivo y negativo son intercaladas con separadores en forma de “sándwich”, enrollándose e introduciéndose en una carcasa (Yamaki, 2009). Antes de sellar la celda, ésta se llena con el electrolito adecuado.

2.2. Materiales Catódicos.

Los cátodos se pueden fabricar con diferentes óxidos de litio dependiendo de los requerimientos de las baterías. Los cátodos son los componentes más

valiosos de las baterías debido a los materiales que lo conforman. Los materiales más utilizados son LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) y LiCoO_2 (LCO).

2.2.1. LiMn_2O_4 – Óxido de litio y manganeso (LMO).

El óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) es un compuesto con una estructura cristalina de tipo espinela. Esta estructura confiere una mayor estabilidad térmica y facilita el flujo de iones de litio en la celda, permitiendo una carga y descarga rápida (Hannan et al., 2018). Además, sus componentes son más baratos que otros materiales catódicos que incluyen Co y Ni. Sin embargo, este material presenta limitaciones; como un límite de capacidad de almacenamiento de energía de aproximadamente 120 mAh/g y una mayor pérdida de carga durante los ciclos de carga y descarga, la cual es atribuida a la desintegración del manganeso en el electrolito debido a las altas temperaturas (Gandoman et al., 2019). El LiMn_2O_4 encuentra su principal aplicación en herramientas eléctricas, sistemas de almacenamiento de energía y vehículos eléctricos.

2.2.2. LiFePO_4 – Fosfato de litio y hierro (LFP).

El fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) es un compuesto con una estructura cristalina de tipo olivino. Este material se destaca por ser económico, altamente seguro y amigable con el ambiente. Su estructura de olivino le otorga una baja resistencia eléctrica, lo que se traduce en un tiempo de vida útil prolongado y una capacidad de carga mejorada. Además, es altamente estable en condiciones de sobrecarga, pudiendo operar en un amplio rango de temperaturas, desde $-30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $60\text{ }^\circ\text{C}$, y sus componentes son económicos y no tóxicos (Huang et al., 2006). Sin embargo, su capacidad específica, aproximadamente 150 mAh/g, y su voltaje de operación, 3.5 V, son inferiores en comparación con otros materiales catódicos (Zanoletti et al., 2024). Las baterías de LiFePO_4 tienen aplicaciones en herramientas y vehículos eléctricos, debido a su seguridad, fiabilidad y respeto medioambiental.

2.2.3. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ – Óxido de litio-cobalto-níquel-manganeso (NMC).

Este óxido de litio conformado por una mezcla de níquel, manganeso y cobalto es uno de los más demandados por la industria. Este material catódico tiene una estructura en capas y exhibe un buen desempeño energético. La cantidad de Ni, Co y Mn necesarios en el cátodo se determina en función de los requisitos de la batería. Una mayor concentración de níquel mejora la capacidad de descarga de la batería, una mayor presencia de manganeso mejora la estabilidad y una mayor cantidad cobalto mejora la eficiencia de carga y descarga de la batería (Warner, 2019). Las baterías de NMC son las preferidas en la industria de vehículos eléctricos debido a su alta capacidad energética de 160 mAh/g y su alto voltaje de operación de 3.9 V (Huang et al., 2022). A pesar de su excelente desempeño, estas baterías son muy costosas debido al precio del níquel y cobalto.

2.2.4. LiCoO_2 – Óxido de litio y cobalto (LCO).

El LiCoO_2 se destaca como el material más utilizado en baterías de litio actualmente. Este material tiene una estructura en capas que le permite alcanzar una alta energía específica de 142 mAh/g y un alto voltaje de operación entre 3.8-4.2 V (Eftekhar, 2019). El LiCoO_2 presenta limitaciones, como una vida útil relativamente corta, baja estabilidad térmica y capacidad de carga limitada (Buchmann, 2016). Debido al costo elevado del cobalto, se han hecho esfuerzos para reducir la cantidad de cobalto utilizada en las celdas y/o reemplazarlo con otros elementos. A pesar de esto, la presencia del LiCoO_2 sigue siendo significativa en el mercado global de baterías, siendo el más utilizado para dispositivos portátiles como celulares y computadores portátiles.

2.3. Litio (Li).

El litio es el componente más importante para la fabricación de baterías de litio, ya que el almacenamiento de energía depende de la presencia de este material en las baterías. El litio es el elemento metálico con menor peso molecular y es fuertemente electropositivo, haciéndolo muy reactivo. Este elemento se considera moderadamente abundante al estar presente con una abundancia de 65 partes por millón en la corteza terrestre. Los principales depósitos de litio se encuentran en

forma de salmueras, arcillas y en el agua de mar. Los depósitos de salmuera representan el 66% de las reservas de litio a nivel mundial, y la extracción de litio a partir de salmueras es la opción más rentable (Dirección General de Desarrollo minero, 2018).

El mercado de litio tuvo un valor de \$8.20 billones de dólares en 2023, proyectándose un crecimiento anual del 12.8 % para el período 2024-2030 (Grand View Research, 2024). Las reservas mundiales de litio se estiman en alrededor de 105 millones de toneladas, principalmente ubicadas en Bolivia, Chile, Argentina y Australia (US Geological Survey, 2024). Sin embargo, la extracción de litio requiere de grandes cantidades de agua, y los países con mayores reservas de litio tienen problemas de estrés hídrico. Por otro lado, debido al incremento en la demanda de litio y a pesar de las inversiones en la extracción de grandes cantidades, se espera una escasez de este elemento a partir del 2028 (International Energy Agency, 2022). Por ende, se deben estudiar fuentes alternativas a las salmueras y nuevos métodos para la extracción de litio.

2.4. Cobalto (Co).

El cobalto es uno de los componentes principales en la fabricación de cátodos para baterías de litio. Éste es un elemento metálico duro pero quebradizo con tonalidad gris plateado.

El mercado del cobalto estuvo valorado en \$15.81 billones de dólares en 2022 y tiene una proyección de crecimiento anual del 5.8 % para el período 2024-2032 (Grand View Research, 2024). El cobalto es empleado principalmente en la producción de baterías para carros eléctricos, aunque también tiene aplicaciones en la industrias médica y aeroespacial. Las reservas mundiales de cobalto fácilmente extraíbles, estimadas en 8.3 millones de toneladas, se ubican principalmente en Australia, Congo, Cuba, Indonesia y Rusia (US Geological Survey, 2023).

El país con la mayor producción de cobalto es Congo, donde la explotación de este mineral se lleva a cabo de manera artesanal en pequeñas minas y en condiciones laborales precarias, con casos de trabajo infantil, largas jornadas laborales y falta de medidas de seguridad adecuadas. Además, las comunidades

locales enfrentan problemas de salud debido a la exposición a productos químicos tóxicos utilizados durante la extracción de cobalto. Esta situación se agrava con la vinculación de la extracción de cobalto con conflictos armados por el control de este recurso mineral. A pesar de los esfuerzos por sustituir al cobalto por otros elementos más económicos para producir baterías de litio, la creciente demanda y la previsión de escasez de cobalto a partir del 2025 (International Energy Agency, 2022) plantean desafíos en la cadena de producción de nuevas baterías de litio.

2.5. Problemas con disposición.

Se estima que menos del 1 % de las baterías de litio se reciclan al final de su vida útil (Yanamandra et al., 2022). Esta tasa baja de reciclaje indica que la mayoría de las baterías de litio son confinadas o desechadas en vertederos no regulados. La gestión de las baterías de litio desechadas depende de las regulaciones de cada país. Mientras que en algunos países hay sistemas de recolección bien definidos y regulados, en otros no existe legislación alguna. Por lo general, las baterías de litio de menor tamaño son recolectadas en puntos designados o por medio de centros de recolección de basura electrónica y residuos peligrosos; donde posteriormente son transportadas a centros de reciclaje o confinamiento.

A pesar de llevarse a cabo el confinamiento, existe el riesgo de incendio el cual puede provocar la liberación de polvos y gases peligrosos al ambiente (Mrozik et al., 2021). Además, las baterías también pueden terminar en vertederos no regulados donde también existe el riesgo de incendio, y además la corrosión de las baterías puede liberar sustancias peligrosas como el electrolito y metales pesados, que pueden contaminar los suelos y el agua (Mrozik et al., 2021). La problemática del manejo actual de las baterías de litio al finalizar su vida útil, plantea la necesidad de investigar y desarrollar tecnologías de reciclaje más avanzadas para evitar un mayor impacto en el medio ambiente.

2.6. Legislación.

2.6.1. Estados Unidos.

La legislación en Estados Unidos no se ha actualizado para atender el

reciclaje de baterías de litio. La única normativa vigente es el acta de Baterías de 1996, que se centra en baterías de Ni-Cd y plomo-ácido. Esta ley estandariza el etiquetado de las baterías, prohíbe la fabricación de cierto tipo de baterías que contienen mercurio y establece programas educativos para el reciclaje de baterías. Pocos estados de Estados Unidos han actualizado sus políticas para reciclar baterías de litio. Estas actualizaciones incluyen la responsabilidad de los fabricantes en asumir los costos asociados con la recolección, reciclaje y disposición de las baterías recargables, la reducción del contenido de sustancias peligrosas y la provisión de información clara para el reciclaje de baterías.

En 2022 se presentó la Iniciativa Estadounidense Sobre Materiales Para Baterías y se implementó la Ley de Reducción de Inflación. Estas regulaciones buscan mitigar los efectos del cambio climático, fomentar el uso de energías renovables y fortalecer las cadenas de suministro domésticas de baterías. La Iniciativa Estadounidense Sobre Materiales Para Baterías busca producir 2 millones de baterías para vehículos eléctricos y establecer una producción doméstica de los materiales necesarios para fabricarlas (The White House, 2022).

La ley de Reducción de Inflación otorga incentivos tanto a fabricantes como compradores de vehículos eléctricos (Inflation Reduction Act, 2022). Sin embargo, para ser elegibles a estos incentivos, los componentes de las baterías usadas en estos vehículos deben ser adquiridos de manera que se fortalezcan las líneas de suministro de Estados Unidos. Se estima que para los años 2027 y 2029, el 80 % y 100 % de materiales esenciales para las baterías deben ser extraídos, procesados o reciclados en Estados Unidos o en países con tratados de libre comercio con Estados Unidos. A partir de 2024, solo podrán aplicar a estos incentivos los vehículos eléctricos que cumplan con estos requisitos.

2.6.2. Unión Europea.

Los países de la Unión Europea han demostrado un mayor progreso en el ámbito del reciclaje de baterías de litio. La Unión Europea estableció un Reglamento Relativo a Pilas y Baterías y sus Residuos (2023) y la Directiva Sobre Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (2012) para abordar este tema. Estos reglamentos establecen esquemas de recolección de baterías al final de su vida útil, a través de puntos de recolección y la responsabilidad financiera de los

fabricantes de baterías para cubrir los costos de recolección, tratamiento, reciclaje y disposición.

En 2020 se presentó una modificación al reglamento que establece como objetivo de recolección el 65 % de las baterías de litio para el 2025. Además, para el 2025 se han fijado tasas de recuperación entre el 90-95 % para cobalto, cobre y níquel y entre el 35-70 % para el litio. Así mismo, se establecieron nuevos requerimientos para la fabricación de baterías que incluyen un etiquetado más amplio, un pasaporte para baterías con capacidades mayores a 2 kWh, contenidos mínimos de material reciclado para nuevas baterías industriales y de automóviles y estándares de rendimiento y durabilidad mínima.

En 2020, la comisión europea propuso un nuevo etiquetado que deberá incluir información del fabricante, tipo de batería, modelo de batería, composición química, sustancias peligrosas, huella de carbono, materiales recuperados y materias primas críticas contenidas. Esta información debería ir en la parte externa de las baterías o en un código.

2.6.3. China.

China es líder en la implementación de políticas de reciclaje de baterías de litio. Desde 2016, con la introducción de la Política de Técnicas de Prevención de la Contaminación de Baterías Residuales, el país estableció medidas para mitigar el impacto de las baterías de litio desechadas, además de imponer la responsabilidad extendida a los fabricantes (Sun et al., 2021). Estas políticas se han actualizado con el tiempo, abarcando la necesidad de que los fabricantes diseñen baterías de fácil desensamble, la obligación de proporcionar información sobre el tratamiento de las baterías, y promover la reutilización de las baterías, estableciendo objetivos de recuperación de materiales del 98 % para Ni, Co y Mn, 85 % para Li y 97 % para tierras raras y otros metales (Neumann et al., 2022).

2.7. Métodos de reciclaje.

2.7.1. Pirometalúrgicos.

Estos métodos se basan en la exposición de las baterías a temperaturas elevadas con el objetivo de tratar los óxidos metálicos, permitiendo la recuperación

y separación de sus diferentes componentes. En este tipo de procesos, las baterías son introducidas en un horno a altas temperaturas para producir aleaciones sin ningún pretratamiento.

Los principales pasos de este proceso incluyen el precalentamiento, pirólisis y fundición (Zhou et al., 2020). Durante el precalentamiento, la temperatura se incrementa a 300 °C para evaporar los compuestos orgánicos y el electrolito. En la etapa de pirólisis, la temperatura es elevada hasta 700 °C con el objetivo de eliminar los plásticos presentes en las baterías. Finalmente, en la fase de fundición, la temperatura aumenta alrededor de 1500 °C para formar aleaciones de cobalto, cobre, níquel y hierro, mientras que el litio y el aluminio se separan como escoria (Zanoletti et al., 2024). Durante estos procesos se puede incorporar carbón como agente reductor y agente formador de escoria. Además, los componentes orgánicos presentes en las baterías se pueden aprovechar en la minimización del consumo energético (Neumann et al., 2022).

A pesar de las ventajas de estos procesos, en términos de simplicidad y requerimientos operacionales mínimos, aún presentan desafíos importantes. Estos procesos implican un alto consumo energético y la obtención de metales con baja pureza. Así mismo, estos procesos generan gases contaminantes y producen escorias que contienen litio. Donde, para recuperar el litio de la escoria y refinar las aleaciones, resulta necesario recurrir a procesos de refinación adicionales.

2.7.2. Hidrometalúrgicos.

Los procesos hidrometalúrgicos implican el uso de disolventes con el fin de recuperar y separar los componentes de las baterías. Estos procesos consisten generalmente de tres etapas: lixiviación, extracción con solventes y precipitación. En estos procesos, las baterías requieren un pretratamiento, generalmente consiste en; descarga, desmantelamiento y trituración de las baterías. En algunos casos, en la fase de pretratamiento se pueden aplicar procesos de pirólisis, con el objetivo de eliminar los plásticos, componentes orgánicos y el electrolito presentes en las baterías.

Durante la lixiviación, usualmente se emplean soluciones de ácidos inorgánicos como ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido clorhídrico (HCl) para disolver los metales presentes en las baterías. En años recientes, se ha investigado el uso de

ácidos orgánicos como el ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), los cuales tienden a disolver metales y algunos pueden formar especies solubles e insolubles que facilitan su separación.

Una vez que los metales en solución se encuentran disueltos, se realiza una extracción con solventes para separarlos y de esta forma obtener productos con elevada pureza. En esta fase, es aprovechada la diferencia de solubilidad de los iones metálicos en los diferentes solventes, facilitando la separación de estos. Por lo general, en la separación de metales como cobalto y níquel, se emplean solventes orgánicos no polares como el Cyanex 272, favoreciendo a que el litio permanezca en la solución acuosa. Finalmente, los metales separados son precipitados mediante la adición de agentes precipitantes, así como el ajuste del pH y de la temperatura, esto con el fin de disminuir la solubilidad de las especies presentes en la solución y facilitar su separación.

Entre las ventajas de estos procesos se encuentran; minimización del consumo energético, gran versatilidad, obtención de productos de elevada pureza y alta eficiencia de recuperación. No obstante, también presentan desventajas, como la producción de agua altamente ácida y contaminada, y la producción de gases peligrosos como gas cloro (Cl_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x) durante la lixiviación ácida. Así mismo, estos procesos requieren varias secuencias operacionales y un pretratamiento para las baterías. Los procesos hidrometalúrgicos a menudo se combinan con procesos pirometalúrgicos para obtener las ventajas de ambos tipos de procesos.

2.7.3. Reciclaje Directo

El reciclaje directo es un proceso de regeneración de las propiedades del material activo en los cátodos. Este método consiste en reintroducir litio en el material catódico degradado para restaurar su composición química y corregir defectos estructurales (Wei et al., 2023). Se han explorado diferentes métodos para llevar a cabo este proceso, los cuales generalmente incluyen la recuperación del material catódico, la eliminación del aglutinante, la reintroducción del litio en el material degradado y un tratamiento térmico final (Larouche et al., 2020).

Entre las ventajas de estos procesos destacan su menor consumo energético, su seguridad, la alta tasa de regeneración, su rapidez y su menor

consumo de reactivos. Sin embargo, también presentan desventajas como su complejidad, la gran cantidad de requerimientos operacionales necesarios y la falta de claridad sobre el tiempo de vida útil de los materiales regenerados.

2.8. Lixiviación con ácidos inorgánicos.

Los agentes lixiviantes más utilizados en la industria extractiva son los ácidos inorgánicos tales como el H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 , entre otros. Numerosos estudios se han realizado para lixiviar diferentes tipos de baterías con ácidos inorgánicos. Guimarães et al. (2022) lograron una recuperación del 90% de níquel, cobalto y manganeso de baterías de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ con ácido sulfúrico (1 M) a 50°C durante 1 hora, con una relación sólido/líquido 1:10 y sin uso de un agente reductor. Shuva & Kurny (2013) obtuvieron una recuperación del 89% del litio y cobalto de baterías de LiCoO_2 mediante una solución de HCl (3M) y peróxido de hidrógeno al 3.5% a 80°C durante 1 h y una relación sólido líquido de 1:20 (g/mL). Pinna et al. (2019) lograron disolver 99% del LiCoO_2 a 90°C durante 1 h, con una relación sólido-líquido de 8 g/L y utilizando una solución de ácido fosfórico al 2% (v/v) y peróxido de hidrógeno al 2% (v/v).

Si bien el uso de ácidos inorgánicos presenta ventajas como su bajo costo, disponibilidad y alta efectividad de disolución, su uso conlleva riesgos y desventajas. Los ácidos orgánicos no son selectivos en la disolución de componentes, haciendo necesarios procesos de separación posteriores. Por otro lado, estos compuestos pueden producir gases contaminantes y peligrosos como gases SO_x y gas cloro, lo que representa un riesgo para el ambiente. Además, su alta corrosividad puede afectar a los equipos utilizados, acortando su vida útil y aumentando los costos de mantenimiento.

2.9. Lixiviación con ácidos orgánicos.

El uso de ácidos orgánicos se investigó a partir de la necesidad de buscar alternativas más amigables con el ambiente en comparación con los ácidos inorgánicos tradicionales. Ácidos orgánicos como el ácido cítrico, tartárico, láctico y ascórbico han sido objeto de estudio en este sentido. En una investigación realizada por Xu et al. (2021) se lograron recuperaciones del 99.5% cobalto y 97%

de litio empleando una solución compuesta por ácido cítrico (1.5 M), ácido salicílico (0.2 M) y peróxido de hidrógeno al 6% (v/v) a 90°C durante 90 minutos y una relación sólido/líquido de 15g/L. He et al. (2017) informaron una recuperación de 99.07% de litio y 98.64% de cobalto de baterías de NMC utilizando una solución de ácido tartárico (2 M) y peróxido de hidrógeno al 4% (v/v) a 70°C durante 30 minutos, con una relación sólido líquido de 17 g/L. Santhosh & Nayaka (2021) obtuvieron una recuperación de 99% de litio y 98% de cobalto mediante una solución de ácido láctico (0.5 M) y ácido ascórbico (0.02 M) a 90°C durante 6 h y una relación sólido/líquido de 2 g/L.

A pesar de que los ácidos orgánicos tienen un costo superior al de los ácidos inorgánicos, estos tienen varios beneficios. Los ácidos orgánicos son menos dañinos para el ambiente debido a que son biodegradables, no emiten gases tóxicos al ser utilizados como agentes lixiviantes y pueden ser reciclados (Meshram et al., 2020). Por otro lado, algunos ácidos orgánicos como el ácido oxálico y el ácido ascórbico, pueden ser lixiviantes selectivos al formar especies insolubles y agentes reductores (Verma et al., 2020). Esto simplifica los procesos de separación posteriores y evita la necesidad de tener que usar un agente reductor en el proceso de lixiviación.

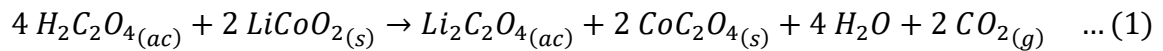
2.10. Ácido Oxálico.

El ácido oxálico es un ácido orgánico con dos grupos funcionales carboxilo (-COOH) en su estructura, se presenta como un sólido cristalino incoloro y se encuentra de forma natural en plantas, aunque también se produce sintéticamente. Este ácido, al ser utilizado como agente lixivante, tiende a formar sales, conocidas como oxalatos. Estas sales, dependiendo de la composición de los metales presentes, pueden ser solubles e insolubles, facilitando la separación de los metales lixiviados. Así mismo, el ácido oxálico elimina la necesidad de agregar un agente reductor; ya que al oxidarse los oxalatos, se liberan electrones que pueden reducir los metales (Verma et al., 2019).

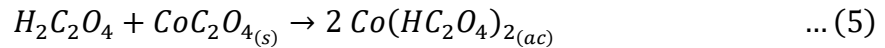
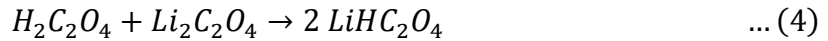
Estudios previos han demostrado la efectividad del ácido oxálico en la recuperación de litio y cobalto. Zeng et al. (2015) lograron una recuperación del 98% de litio y 97% de cobalto, mediante una solución de ácido oxálico (1 M) a 95°C

durante 150 minutos y una relación sólido-líquido de 15 g/L. Sohn et al. (2006), obtuvieron una recuperación del 99% de litio y disolvieron menos del 1% de cobalto mediante una solución de ácido oxálico (3 M) a 80°C durante 90 minutos y una relación sólido-líquido de 50 g/L. Verma et al. (2020) reportaron una recuperación del 98% de litio y 99% de cobalto utilizando ácido oxálico de 0.46 M a 100°C y una relación sólido/líquido de 15 g/L. Mediante un diseño de experimentos factorial, Rouquette et al. (2023) identificaron las condiciones óptimas para la lixiviación con ácido oxálico en baterías de NMC, siendo estas a 60°C durante 60 min con una concentración 0.6 M y una relación sólido/líquido de 50g/L. Estos hallazgos destacan la eficacia y el potencial del ácido oxálico como agente lixivante para recuperar diferentes metales.

La reacción general de la lixiviación de LiCoO_2 utilizando ácido oxálico se observa en la ecuación (1) Esta reacción indica la formación del oxalato de litio ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$), el cual permanece en solución, y del oxalato de cobalto (CoC_2O_4), el cual es precipitado. De los cuatro moles de ácido oxálico necesarios para la reacción, tres se emplean en la formación de los oxalatos de litio y cobalto, mientras que uno se utiliza para reducir el Co^{3+} a Co^{2+} . La reducción del cobalto se puede observar en las ecuaciones (2) y (3).



Además de estas reacciones principales, pueden ocurrir otras reacciones secundarias, como la formación de complejos de oxalato. Todos los complejos de oxalato son especies solubles, lo cual dificulta la separación del oxalato de cobalto y, por lo tanto, se consideran reacciones indeseadas. Estas reacciones secundarias se pueden observar en las ecuaciones (4) y (5). Estas reacciones pueden ocurrir por temperaturas altas, exceso de ácido oxálico y tiempos de reacción superiores a 2 horas (Wisgerhof & Geus, 1983). Por lo tanto, se deben buscar las condiciones óptimas para que se lleven a cabo las reacciones principales y se minimice la formación de complejos de oxalato de cobalto mediante un diseño de experimentos adecuado.



2.11. Diagramas de Pourbaix.

Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas que muestran la estabilidad de las especies presentes en un sistema en función del pH y el potencial electroquímico. Estos diagramas ayudan a predecir que especies existen bajo determinadas condiciones de temperatura y composición, y son especialmente útiles para la predicción de productos de lixiviación (Ahmad, 2006). Estos diagramas se construyen en base a la ecuación de Nernst y la solubilidad de las especies en equilibrio.

En la **Figura 2** se presenta un ejemplo de un diagrama de Pourbaix para un sistema de cobalto y ácido oxálico a 25 °C. Las líneas punteadas representan las reacciones redox del agua. Por encima de la línea punteada superior se produce hidrógeno por la reducción de H^+ y H_2O . Por debajo de la línea punteada inferior se produce oxígeno por la oxidación de H_2O y OH^- . Estos diagramas son útiles en los procesos de lixiviación para determinar las especies que se pueden formar durante el proceso de lixiviación a ciertos valores de temperatura y composición.

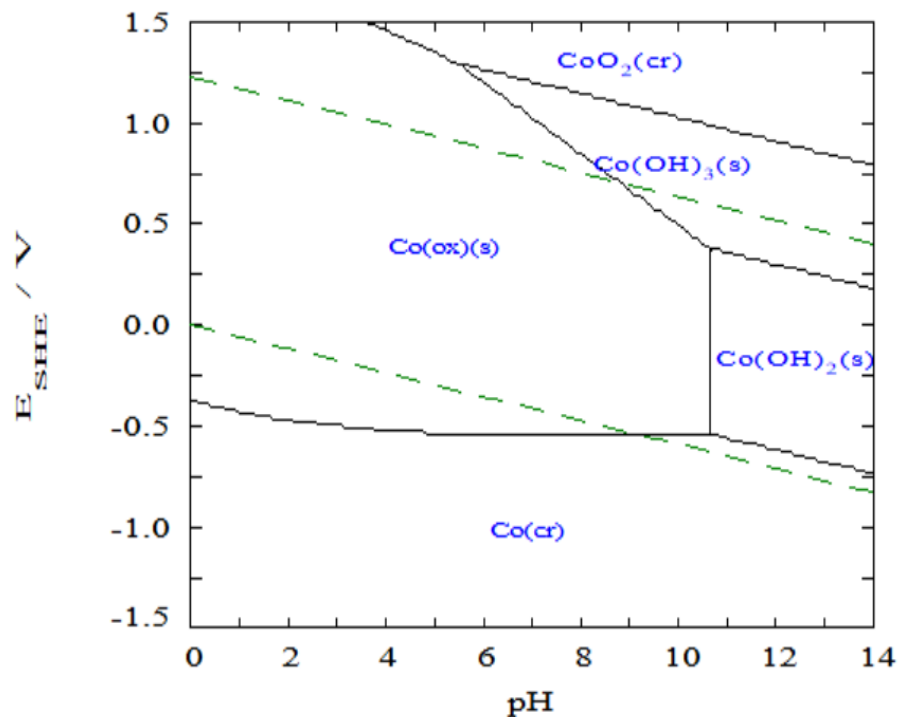


Figura 2. Diagrama de Pourbaix de sistema Co-H₂C₂O₄.

3. JUSTIFICACIÓN.

En la actualidad, debido a la creciente demanda de baterías de litio y la baja tasa de reciclaje de estas, surge la necesidad de desarrollar métodos eficientes y sostenibles para la recuperación de metales valiosos, como el litio y el cobalto, presentes en las baterías de litio. La falta de procesos adecuados de reciclaje de baterías de litio conlleva a la pérdida de valiosos recursos, contribuyendo a la contaminación ambiental y la dependencia de la extracción de materias primas. Además, la extracción directa de metales provenientes de la naturaleza implica impactos negativos en el ambiente e incluso, problemas sociales. Por lo tanto, es necesario desarrollar enfoques alternativos que permitan recuperar eficientemente estos materiales valiosos de las baterías de litio; reduciendo así la necesidad de extraerlos de la naturaleza y mitigando los impactos ambientales y sociales asociados.

En este contexto, se propone un proceso hidrometalúrgico de lixiviación utilizando ácido oxálico para la recuperación eficiente y sostenible de litio y cobalto presentes en las baterías de litio usadas. Además, es necesario que los productos obtenidos a través del proceso propuesto puedan ser reintegrados en la cadena de producción de baterías de litio, promoviendo así un enfoque de economía circular.

4. HIPÓTESIS.

La implementación de un proceso de lixiviación selectiva, utilizando ácido oxálico, favorecerá a una alta eficiencia de recuperación de litio y cobalto en forma de productos que cuáles pueden ser utilizados para la fabricación de nuevos cátodos para baterías de litio. Este método proporcionará una alternativa segura y eficiente para la recuperación de metales valiosos de las baterías, contribuyendo a reducir la dependencia de materias primas extraídas de la naturaleza, mitigando así el impacto ambiental.

5. OBJETIVO GENERAL.

El presente trabajo propone un método de lixiviación selectiva con ácido oxálico, el cual sea eficiente en la recuperación de litio y cobalto a partir baterías desechadas de LiCoO_2 . Los materiales recuperados de la lixiviación se modificarán en productos que puedan ser utilizados en la fabricación de nuevos cátodos para

baterías de litio.

5.1. Objetivos Específicos.

- Implementar un método de pretratamiento seguro y que permita recuperar el LiCoO_2 de los cátodos de las baterías con la menor presencia de impurezas.
- Caracterizar el material recuperado de los cátodos para determinar su composición química e identificar impurezas.
- Determinar las condiciones óptimas de lixiviación con ácido oxálico para lograr una recuperación eficiente de litio y cobalto del material catódico.
- Modificar los productos de la lixiviación de manera que se puedan utilizar en la fabricación de nuevas baterías de litio.
- Desarrollar un proceso de regeneración del ácido oxálico a partir del precipitado de oxalato de cobalto para minimizar el uso de reactivos.

6. MATERIALES Y MÉTODOS.

La parte experimental fue realizada en el Laboratorio de Hidrometalurgia del Instituto de Metalurgia y en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP). En la **Figura 3** se presenta la metodología de la parte experimental.

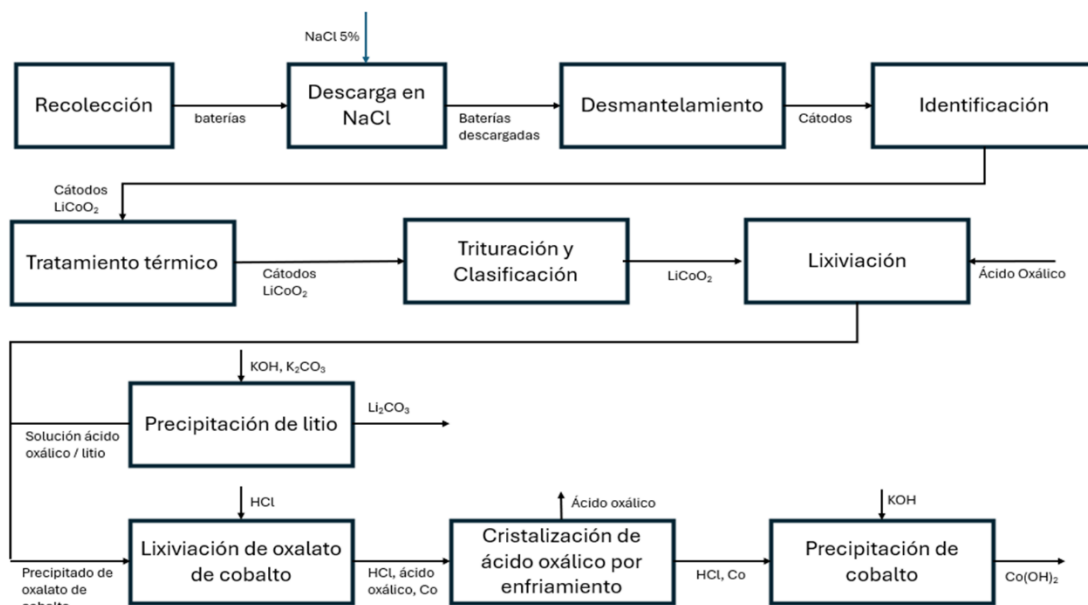


Figura 3. Metodología experimental para la recuperación de Li y Co mediante lixiviación con ácido oxálico.

6.1. Pretratamiento.

6.1.1. Recolección.

La recolección de baterías de litio se hizo con el apoyo de colaboradores y miembros de la Universidad Tecnológica de San Luis Potosí, donde se realizó una campaña de recolección de residuos peligrosos. Se registraron los pesos individuales de cada batería recolectada y el total de todas las baterías recolectadas.

6.1.2. Descarga.

El proceso de descarga de las baterías es importante para la manipulación segura de las baterías de litio. Si las baterías no se encuentran descargadas, puede existir el riesgo de ocasionar un cortocircuito entre los electrodos y ocasionar incendios durante el posterior desmantelamiento de las baterías. Las baterías deben alcanzar un voltaje seguro para el manejo, estableciéndose en el rango de

0 a 1 V (Kaya, 2022).

La descarga de las baterías se realizó sumergiendo las baterías en una solución salina de cloruro de sodio (NaCl). Durante este proceso, la diferencia de potencial entre los electrodos desencadena la electrólisis del agua, la cual aprovecha la electricidad residual de las baterías. La electrólisis del agua es un proceso donde las moléculas del agua se descomponen en gas hidrógeno y oxígeno mediante energía eléctrica.

Este proceso de descarga de las baterías se llevó a cabo sumergiendo las baterías en una solución salina de NaCl (Sigma-Aldrich, 99.5%) al 5% p/p durante 24 horas, seguido de un período de secado de 24 horas al aire libre. La verificación del voltaje post-descarga se realizó mediante un multímetro (Stereon MUL-285).

6.1.3. Desmantelamiento.

El litio y el cobalto se encuentran en el cátodo de las baterías, lo que hace necesario desmantelarlas para poder recuperar los cátodos. El proceso de desmantelamiento se realizó manualmente utilizando herramientas electrónicas, en un entorno protegido por una campana de extracción. Esta medida se adoptó para prevenir la exposición a los gases provenientes de los solventes orgánicos presentes en el electrolito de las baterías. Al final del desmantelamiento, se procedió a pesar los diferentes componentes recuperados de las baterías.

6.1.4. Identificación de cátodos.

Dado que este proyecto se centra en los cátodos de LiCoO_2 , es necesario identificar el tipo de óxido presente en los cátodos recuperados del desmantelamiento. Para identificar el tipo de óxido de litio presente en el material catódico, se emplearon las técnicas de fluorescencia de Rayos X (FRX) y espectroscopía de difracción de Rayos X (DRX). Estas metodologías analíticas permiten caracterizar la composición y estructura de los cátodos, permitiendo la identificación de los óxidos de litio presentes en los cátodos.

Para el análisis de FRX, se utilizó un equipo XRF Olympus. Se llevaron a cabo tres mediciones en diferentes zonas de cada cátodo para cuantificar los contenidos de Co, Ni, Mn y Fe. Posteriormente, se realizó un análisis para clasificar

los cátodos en categorías tales como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, en base a los contenidos de estos elementos.

Dado a que la técnica de FRX es semicuantitativa, es necesario validar la presencia de LiCoO_2 en los cátodos mediante otra técnica de caracterización. Para esto, se empleó la técnica de DRX mediante un equipo XRD Bruker D8 Advance con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ en el intervalo de $0-90^\circ$. En este estudio, se analizaron tres muestras previamente clasificadas como LiCoO_2 , seleccionando aquellas con el contenido de cobalto más alto, más bajo y un valor intermedio.

6.1.5. Tratamiento térmico.

Uno de los principales obstáculos en la recuperación del LiCoO_2 de los cátodos radica en la presencia del aglutinante. Para lograr la mayor recuperación de LiCoO_2 , es necesario descomponer el polímero aglutinante mediante un tratamiento térmico. Además, el tratamiento térmico permitirá la eliminación de otros materiales presentes, como electrolitos, solventes y polímeros.

Tabla 1. Temperaturas de descomposición de los diferentes componentes presentes en las baterías.

Componente	Uso	Temperatura de Descomposición
PVDF	Aglutinante	400-510 °C
Carbonato de etileno	Solvente	248 °C
Carbonato de propileno	Solvente	242 °C
LiPF_6	Electrolito	200 °C
Dimetilcarbonato	Solvente	90 °C
Dimetilsulfoxido	Solvente	189 °C
Perclorato de litio	Electrolito	430 °C
LiBF_4	Electrolito	277-417 °C
Polietileno	Separador	290 °C
Polipropileno	Separador	286 °C
Politetrafluoroetileno	Aglutinante	440 °C
Metil-pirrelidona	Solvente	202 °C

La **Tabla 1** muestra distintos compuestos que pueden estar presentes en los cátodos, junto con sus respectivas temperaturas de descomposición. La determinación de la temperatura de tratamiento de los cátodos se llevó a cabo mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Se emplearon 100.5 mg del material catódico en un equipo Perkin Elmer TGA con una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 700 °C en atmósfera de aire y con un flujo de aire de 40 ml/min.

Para establecer el tiempo necesario de eliminación del aglutinante, el material catódico se sometió térmicamente a la temperatura definida del estudio previo, durante períodos de 15 y 30 minutos. Se analizaron las muestras antes del tratamiento térmico y después de los tiempos establecidos, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) para identificar el tipo de polímero aglutinante presente y el tiempo necesario para descomponerlo se analizaron. Se utilizó un equipo FTIR-ATR Agilent Technologies modelo Cary 600. Así mismo, se realizó un análisis por DRX para identificar cambios estructurales y del estado de oxidación del cobalto. Estas técnicas permiten definir condiciones óptimas para el tratamiento térmico de los cátodos y proporcionan información sobre los cambios en la composición y eliminación del aglutinante.

6.1.6. Trituración y clasificación por tamaño de partícula.

Una vez que los cátodos fueron tratados térmicamente, se procedió a la trituración de los cátodos para la recuperación del LiCoO_2 y posteriormente separarlo del material colector de aluminio. Debido a las distintas propiedades mecánicas del aluminio, de naturaleza metálica, y del LiCoO_2 , de tipo cerámico, se espera que los trozos de aluminio triturado sean de mayor tamaño que los de LiCoO_2 .

La trituración de los cátodos de LiCoO_2 se llevó a cabo empleando una licuadora de 250 W. Posteriormente, el material catódico triturado fue clasificado por tamaño de partícula procesándolo en un dispositivo Rot-Up con mallas de la serie ASTM de 50 (300 μm), 60 (250 μm), 100 (150 μm), 140 (106 μm) y 200 (75 μm). El material retenido en cada malla fue pesado y la cantidad del aluminio presente en el material retenido en cada malla se midió mediante FRX.

6.2. Caracterización del material catódico.

La composición elemental del material catódico se determinó mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Esta es una técnica analítica capaz de determinar cuantitativamente una gran variedad de elementos. Para este análisis se utilizó un analizador ICP-MS Thermo Scientific serie II y se analizó la materia prima por triplicado para determinar la composición elemental de Li, Co, Mn, Ni y Al.

6.3. Lixiviación con ácido oxálico.

6.3.1. Diseño de experimentos.

Para determinar las condiciones óptimas de operación para el proceso de lixiviación se realizó un diseño de experimentos de superficie de respuesta de tipo Box-Behnken. Este diseño se caracteriza por organizar los niveles de los factores en puntos medios y utiliza un conjunto de puntos centrales para minimizar el número de experimentos requeridos. Los factores y sus respectivos niveles para el estudio se detallan en la **Tabla 2**. Los factores considerados en el estudio son la temperatura, el tiempo de lixiviación y la concentración inicial de ácido oxálico en base a la relación estequiométrica Co:Ác. Oxálico.

El diseño del estudio se presenta en la **Tabla 3** y comprendió un total de 17 experimentos, incluyendo 5 repeticiones del punto central y 12 puntos axiales. Los intervalos de los valores de las condiciones experimentales fueron establecidos de acuerdo a la literatura (Rouquette et al., 2023; Verma et al., 2021; Zeng et al., 2015). Se estableció una relación sólido/líquido de 50 g/L, un valor más acorde con las prácticas industriales y una agitación de 400 rpm para asegurar condiciones homogéneas y minimizar la influencia de fenómenos de transporte en el sistema. Los modelos obtenidos son representativos solamente en el rango de las condiciones experimentales. Los coeficientes del modelo se estimaron mediante el método de mínimos cuadrados utilizando el software Design Expert. La significancia de los modelos se analizó por medio de un análisis de varianza (ANOVA) y la varianza de las respuestas se evaluó con el coeficiente de determinación (R^2).

Tabla 2. Factores y Niveles del diseño de experimentos.

Factores	Niveles		
	Bajo	Centro	Alto
	-1	0	+1
Temperatura (°C) (X1)	50	65	80
Tiempo (min) (X2)	30	75	120
Concentración AO (M) (X3)	1.11 (1:2)	1.66 (1:3)	2.21 (1:4)

Tabla 3. Matriz de experimentos.

No. corrida	Orden Estándar	Factores			Temperatura (°C)	Tiempo (min)	[AO] (M)
		X1	X2	X3			
9	1	-1	-1	0	50	30	1.66
15	29	1	-1	0	80	30	1.66
6	3	-1	1	0	50	120	1.66
4	4	1	1	0	80	120	1.66
11	5	-1	0	-1	50	75	1.11
2	6	1	0	-1	80	75	1.11
16	7	-1	0	1	50	75	2.21
12	8	1	0	1	80	75	2.21
5	9	0	-1	-1	65	30	1.11
13	10	0	1	-1	65	120	1.11
10	11	0	-1	1	65	30	2.21
3	12	0	1	1	65	120	2.21
14	13	0	0	0	65	75	1.66
1	14	0	0	0	65	75	1.66
7	15	0	0	0	65	75	1.66
17	16	0	0	0	65	75	1.66
8	17	0	0	0	65	75	1.66

6.3.2. Procedimiento de lixiviación.

Los experimentos de lixiviación con ácido oxálico se realizaron en un matraz tres bocas de 500 mL sumergido en un baño con agua y agitación magnética de 400 rpm. El control de temperatura se realizó manualmente por medio de una parrilla de calentamiento, y se instaló un condensador para evitar la evaporación de agua. Se utilizó ácido oxálico comercial para simular las condiciones más cercanas a un entorno industrial. Las soluciones se prepararon disolviendo ácido oxálico anhidro (Tensoactivos de México, 99.75%) en agua destilada en un volumen de solución de 100 mL, y se pesaron 5 g de material catódico para cada experimento, manteniendo una relación sólido líquido de 50 g/L. En la **Figura 4**, se observa el sistema experimental para la lixiviación.

Antes de comenzar la lixiviación, la solución de ácido oxálico fue calentada hasta alcanzar la temperatura requerida en cada experimento. Una vez alcanzada la temperatura, se agregó el LiCoO_2 , marcando así el inicio del tiempo de lixiviación. Al concluir el tiempo de lixiviación, para separar el lixiviado del precipitado, la solución se filtró al vacío con papel filtro de poro cerrado. El precipitado se dejó secar para cuantificar la cantidad de precipitado formado.

Para analizar el contenido elemental en el lixiviado y el precipitado, se utilizó un espectrómetro de absorción atómica (AAS) Perkin Elmer 3110. La recuperación de los metales en el precipitado se calculó utilizando la ecuación (6), mientras que para la recuperación en el lixiviado se utilizó la ecuación (7).

$$\varepsilon_i = \frac{C_i * V}{m_o * w_o} \quad \dots (6)$$

$$\varepsilon_i = \frac{w_i * m}{m_o * w_o} \quad \dots (7)$$

Donde C_i es la concentración del elemento i en el lixiviado, V es el volumen del lixiviado, w_i es el porcentaje en peso del elemento i en el precipitado, m es la masa del precipitado, m_o es la masa inicial de LiCoO_2 y w_o es el porcentaje en peso del elemento i en el LiCoO_2 .



Figura 4. Sistema Experimental para lixiviación con ácido oxálico.

6.3.3. Caracterización de los productos de lixiviación.

Para verificar la formación de complejos de oxalato durante la lixiviación, se realizó un análisis UV-VIS en una de las muestras de lixiviado. El análisis se realizó mediante un equipo UV-VIS Cary 60. Así mismo, se llevó a cabo un análisis FTIR para confirmar la formación de oxalatos, y un análisis DRX para identificar la estructura cristalina y analizar la formación de CoC_2O_4 y la eliminación de LiCoO_2 . Estos análisis proporcionan información detallada sobre la composición química y la estructura cristalina de los productos de la lixiviación. Además, permiten analizar la eficacia del proceso y las transformaciones químicas que ocurren durante la lixiviación.

6.4. Recuperación de Ácido oxálico del precipitado.

Para recuperar el ácido oxálico del precipitado de oxalato, obtenido de la lixiviación con ácido oxálico, se realizó una lixiviación con HCl, seguido de una etapa de cristalización de ácido oxálico por enfriamiento. La primera etapa tiene como objetivo disolver los oxalatos presentes en el precipitado, con la finalidad de obtener un lixiviado rico en ácido oxálico y cobalto. Para esto, se realizó una lixiviación a $80\text{ }^\circ\text{C}$ con ácido clorhídrico (Sigma-Aldrich, 37 %) a diferentes concentraciones (2-7 M) durante 5 horas y con un volumen de 15 mL. La relación sólido-líquido fue de 100 g/L y se fijó una agitación de 400 rpm. El lixiviado fue

filtrado y el residuo fue pesado para determinar la eficiencia de la lixiviación.

Posteriormente, el lixiviado fue sometido a un enfriamiento a 4 °C durante 10 horas, y consecutivamente filtrado al vacío. Esta etapa de enfriamiento permite la cristalización del ácido oxálico presente en la solución y facilita su separación del lixiviado. El lixiviado se analizó antes y después de la cristalización mediante un analizador de carbono orgánico total (TOC) marca Shimadzu modelo TOC-LCSN para calcular la recuperación de ácido oxálico.

6.5. Modificación de productos en materiales precursores de baterías de litio.

6.5.1. Precipitación de Litio.

Para la recuperación del litio en forma de carbonato de litio (Li_2CO_3), proveniente de la lixiviación con ácido oxálico, se ajustó el pH de 25 mL de solución del lixiviado a temperatura ambiente, hasta alcanzar un pH de 12, agregando gradualmente una solución 3 M de KOH (Sigma-Aldrich, 85%). Al alcanzar el pH requerido, se agregó una solución 3 M de K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%) en 100% en exceso con respecto del litio. El precipitado formado se filtró al vacío y se analizó mediante difracción de Rayos X y espectroscopía de absorción atómica.

6.5.2. Precipitación de Cobalto.

Para recuperar el cobalto del lixiviado de ácido clorhídrico en forma de hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$) se ajustó el pH de 25 mL de lixiviado a temperatura ambiente a un valor 8-9. Para esto se agregó gradualmente una solución de 3 M de KOH (Sigma-Aldrich, 85%). Posteriormente, el precipitado fue lavado con agua caliente a 70 °C para remover impurezas. El precipitado también se analizó mediante DRX y la solución filtrada mediante AAS.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.1. Pretratamiento.

7.1.1. Recolección.

Se recolectaron 72 baterías de tipo laminar de diferentes tamaños y marcas, de las cuales 62 eran utilizadas en celulares y 10 en equipos de cómputo portátiles. El promedio de peso de las baterías fue de 41.94 g y el rango fue de 14.24-74.79 g. Los fabricantes de baterías se muestran en la **Tabla A1** en Anexos.

7.1.2. Descarga.

En la **Figura 5**, se puede observar el proceso de descarga de las baterías. Al momento de sumergir las baterías en la solución salina, se observó la formación de burbujas. Esto confirma la ocurrencia de la electrólisis del agua y, por ende, la descarga de las baterías. Así mismo, se observó una disminución en la formación de burbujas, indicando el agotamiento del voltaje y señalando el fin del proceso de descarga. Las mediciones de voltaje a niveles cercanos a cero indicaron que las baterías se encontraban descargadas después de ser sumergidas en la solución salina. Por otro lado, se observó la formación de un sedimento por la posible corrosión de los electrodos y otros componentes de las baterías.



Figura 5. Descarga de las baterías

La descarga de baterías con NaCl fue efectiva al permitir descargar las baterías. Sin embargo, aún se pueden optimizar las condiciones de descarga. De acuerdo con Torabian et al (2022), se puede lograr una descarga en 5 minutos con

una solución de NaCl al 5 % y sin formación de sedimentos si se sumergen de manera vertical con solamente los contactos de los electrodos sumergidos dentro de la solución salina. De esta forma se podría disminuir la cantidad de solución de NaCl necesaria y disminuir el tiempo de descarga.

7.1.3. Desmantelamiento.

Los componentes obtenidos del proceso de desmantelamiento se presentan en la **Figura 6**. Se lograron recuperar un total de 856 g de material catódico y 838.98 g de material anódico. En promedio, los cátodos representaron en promedio un 37.57 % del peso total de la batería y los ánodos un 27.08 %. En un estudio realizado por Horeh et al., (2016), los cátodos representaron el 35 % y los ánodos el 18 % en promedio del peso de baterías de celulares.

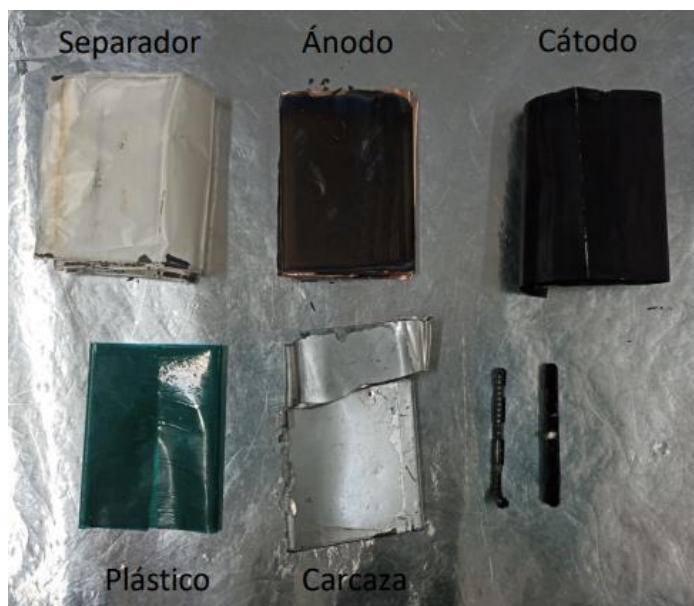


Figura 6. Componentes principales de baterías desmanteladas

El desmantelamiento manual permitió recuperar los componentes de las baterías, pero resultaría un procedimiento poco práctico a escala industrial debido al tiempo requerido y los riesgos de seguridad asociados con la inflamabilidad de algunos componentes como el electrolito. Es necesario el desarrollo de tecnologías automatizadas y diseños más sencillos de desmantelar para un desmantelamiento más eficiente y seguro. El empleo de robots, adhesivos reversibles y electrodos no adheridos podría simplificar significativamente el proceso de desmantelamiento de

baterías (Thompson et al., 2020). Así mismo, se pueden aplicar métodos de trituración, separación por densidad, separadores magnéticos y de clasificación por tamaño de partícula para fragmentar los materiales de las baterías en diferentes tamaños debido a sus diferentes propiedades físicas (Heimes et al., 2023).

7.1.4. Identificación de cátodos.

El contenido de cada uno de los cátodos analizados mediante FRX viene en la **Tabla A2** en los Anexos. Se llevó a cabo una clasificación inicial basada en los contenidos de Co, Ni y Mn determinados por FRX. La clasificación según los contenidos de Co, Ni y Mn se detalla en la **Tabla 4**. Al no observar cantidades significativas de Fe en las muestras, se excluyeron las baterías de LiFePO_4 . Las baterías se categorizaron en LiCoO_2 (LCO), NMC ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$) y LiMn_2O_4 (LMO). Inicialmente, la clasificación se realizó en función de la cantidad de Ni, identificando 60 de las 72 baterías con porcentajes de Ni de 0 a 2%, mientras que las restantes 12, con porcentajes superiores al 4%, fueron designadas como NMC debido a su contenido elevado de Ni. Luego, la clasificación se basó en el contenido de Co, identificando 6 baterías sin Co y clasificándolas aparte, y asignando las 12 baterías NMC a la categoría con 15-30% de Co. Las 54 baterías restantes, con 0-2% de Ni, y 30-45% de Co, se clasificaron como LCO. Posteriormente, se evaluó el contenido de Mn, confirmando que las 6 baterías sin Co tenían niveles más altos de Mn (42-46%) y, por ende, fueron designadas como LMO. Todas las baterías clasificadas como NMC presentaban entre 2-12% de Mn, validando su clasificación. Finalmente, las 54 baterías restantes, con contenidos de Mn inferiores al 2%, se confirmaron como fabricadas de LCO.

Tabla 4. Preclasificación de baterías según contenidos de Ni, Co y Mn.

	LCO	NMC	LMO
%Ni	0-2%	>4.8%	0%
%Co	35-50%	15-35%	0%
%Mn	0-2%	2-12%	40-50%
Cantidad	54	12	6

Debido a que la técnica de FRX es semicuantitativa, es necesario confirmar la composición de los cátodos clasificados como LiCoO_2 mediante DRX. Se tomaron como referencia la muestra de mayor cantidad de Co (CA41), una de las muestras con menor cantidad de Co (CA24) y una muestra intermedia (CB3). En la **Figura 7** se muestran los patrones de análisis por DRX. Al comparar los patrones de las tres muestras con el espectro de LiCoO_2 (PDF 01-083-9897), se confirma la presencia de LiCoO_2 en las muestras analizadas, validando así la clasificación realizada anteriormente. Por otro lado, en el patrón 7 b) se indica la existencia de un material amorfo, posiblemente por la presencia de fluoruro de polivinilideno (PVDF) o sustancias relacionadas con el electrolito utilizado como aglutinante en los cátodos.

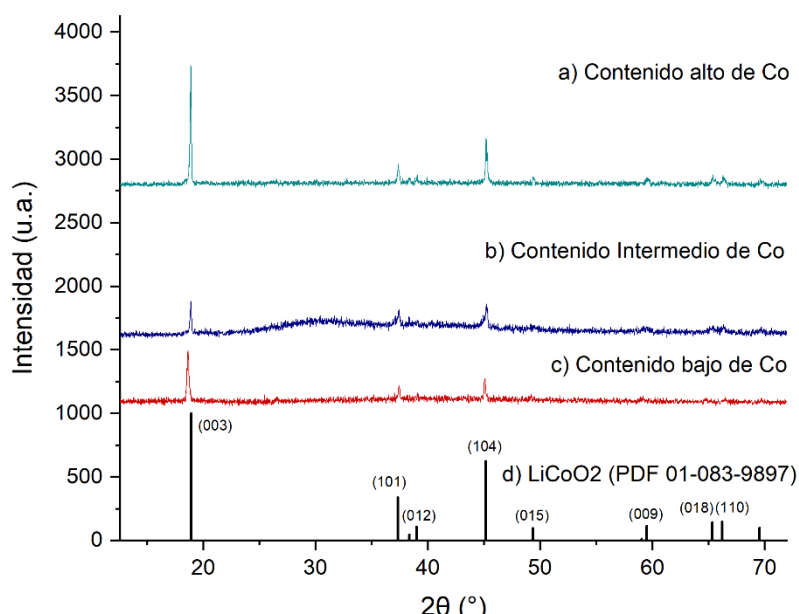


Figura 7. Patrones de DRX de a) muestra con contenido alto de Co, b) muestra con contenido intermedio de Co, c) muestra con contenido bajo de Co y d) Patrón de difracción de LiCoO_2 (PDF 01-083-9897).

7.1.5. Tratamiento térmico.

El análisis termogravimétrico (TGA) fue llevado a cabo en la muestra con contenido intermedio de cobalto, ya que el análisis de DRX realizado anteriormente para la identificación de cátodos de LiCoO_2 sugirió la presencia de un material amorfo relacionado posiblemente con materiales aglutinantes y componentes del electrolito. Los resultados del TGA, representados en la **Figura 8**, revelan tres

procesos distintos. Los primeros dos procesos, con pérdidas máximas de peso a 180°C y 290°C, se atribuyen a la descomposición de los solventes orgánicos presentes en el electrolito, mientras que el tercer proceso, con una pérdida máxima a 538°C, corresponde a la descomposición del PVDF utilizado como aglutinante (Zhang et al., 2020). Basándose en estos resultados, se sugiere una temperatura adecuada para el tratamiento de los cátodos de 550°C, donde se espera la descomposición completa del aglutinante y otros compuestos orgánicos presentes. Una temperatura superior a 600°C provocaría que el material colector de aluminio de los cátodos sea muy frágil y complicado de separar (Kim et al., 2021).

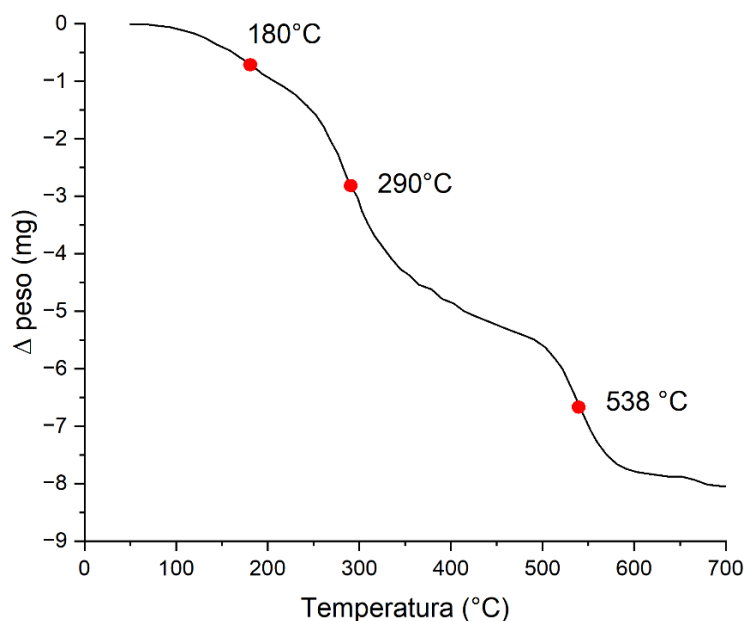


Figura 8. Análisis termogravimétrico de material catódico.

En la **Figura 9** se puede observar el efecto del tiempo en la descomposición del PVDF a 550°C. En la muestra no sometida al tratamiento térmico, se identificaron picos asociados al aglutinante PVDF (836-1761 cm⁻¹), incluyendo vibraciones de deformación de C-F en 879 cm⁻¹, estiramiento de C-F en compuestos alifáticos difluorados en 1072 cm⁻¹, y bandas de grupos alcano polifluorados en 1165 y 1268 cm⁻¹. En las muestras tratadas a 550°C durante 15 y 30 minutos, los picos relacionados con el PVDF ya no están presentes. Además, se observó que el polvo de LiCoO₂ se desprendió fácilmente del colector de

aluminio al manipular el cátodo. Las condiciones óptimas para el tratamiento térmico de cátodos serían de 15 minutos a 550°C para garantizar la eliminación completa del aglutinante PVDF.

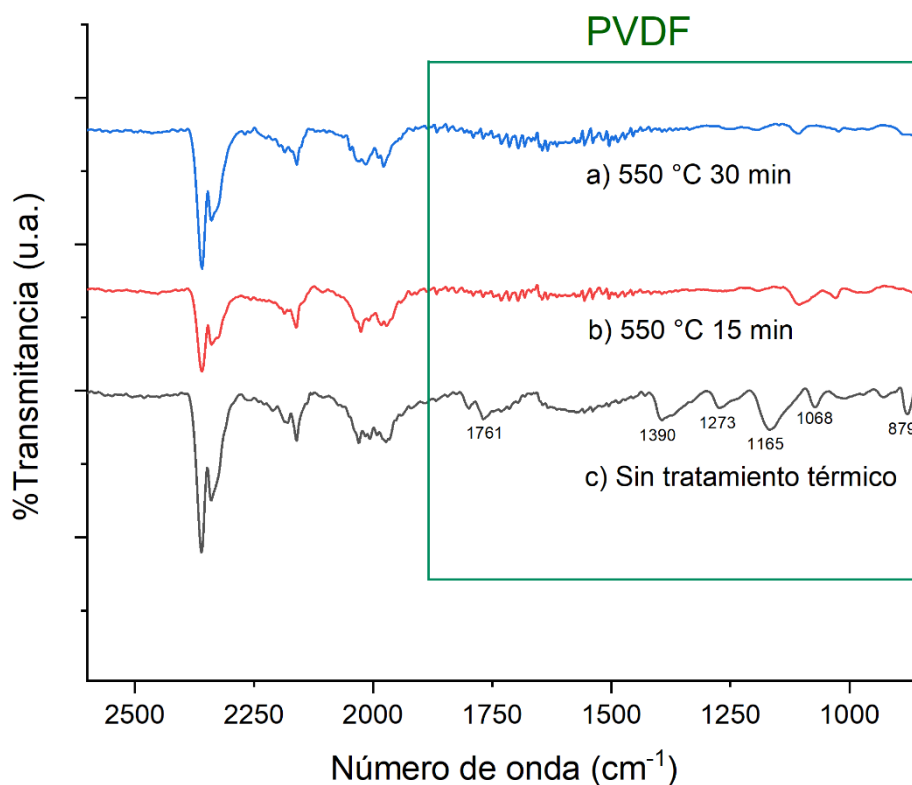


Figura 9. Espectro FTIR-ATR para a) material catódico tratado a 550°C durante 30 min, b) material catódico tratado a 550°C durante 15 min y c) material catódico sin tratar.

En la **Figura 10** se muestran los patrones DRX de la muestra antes y después del tratamiento térmico. La presencia de la estructura amorfa presente en el intervalo de 20° a 60° desaparece después del tratamiento térmico. Debido a la eliminación de PVDF después del tratamiento térmico se expusieron picos relacionados con el Co₃O₄. Este compuesto se relaciona se forma por la degradación del LiCoO₂ durante los procesos de carga y descarga de las baterías (Santana et al., 2017). Sin embargo, la presencia de este compuesto no indica la reducción de Co³⁺ a Co²⁺. Esto sugiere que los compuestos orgánicos presentes no actúan como agentes reductores durante el tratamiento térmico.

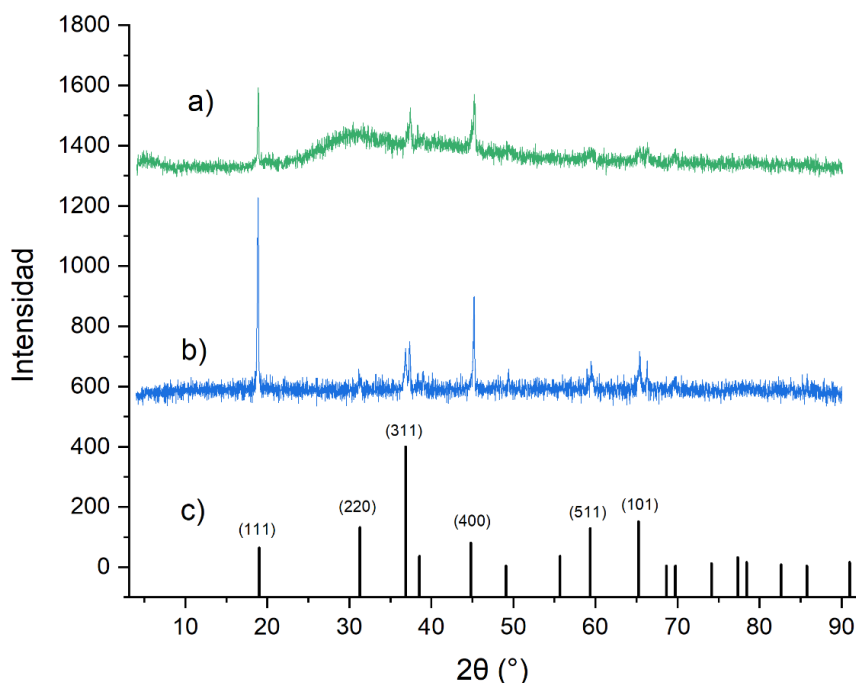


Figura 10. Patrón DRX de a) muestra sin tratamiento térmico, b) muestra con tratamiento térmico y c) patrón de difracción de Co₃O₄ (PDF 00-043-1003).

7.1.6. Trituración y Clasificación.

Tabla 5. Análisis Granulométrico de material catódico.

No. de malla	Abertura (mm)	Peso retenido (g)	Peso retenido acumulado (g)	% Peso retenido	% Retenido acumulado
50	0.3	177.7	177.7	22.54%	22.5%
60	0.25	18.1	195.8	2.30%	24.8%
100	0.15	50.2	246	6.37%	31.2%
140	0.106	38.3	284.3	4.86%	36.1%
200	0.075	35.2	319.5	4.46%	40.5%
fondos	0	468.9	788.4	59.47%	100.0%

En la **Tabla 5** se presenta la masa de material catódico retenido en diferentes mallas después de la clasificación por tamaño de partícula. El 22.5 % de material se retuvo en la primera malla de 300 μm y se pudo observar a simple vista que este retenido estaba compuesto principalmente por aluminio triturado. A partir de la

mallas de 250 μm ya se podía observar un material rico en LiCoO_2 . A simple vista, se pudieron observar fragmentos de aluminio hasta la malla 60 (250 μm), mientras que de la malla 100 en adelante, fue complicado observar los fragmentos de aluminio. Debido a esto se realizó un análisis composicional por medio de FRX a los retenidos en las mallas y los fondos.

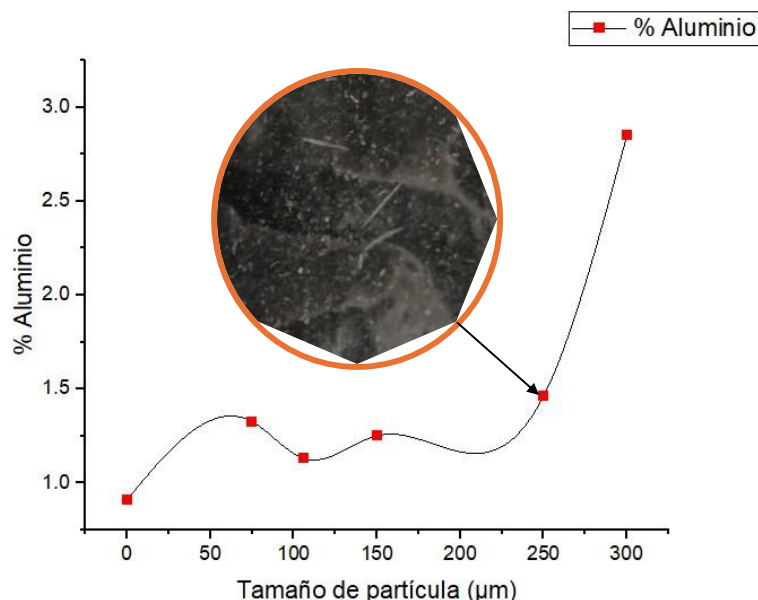


Figura 11. Contenido de Al por tamaño de partícula por FRX.

En la **Figura 11**, se puede observar el contenido de aluminio en los retenidos de las mallas y los fondos. El contenido de aluminio tiende a ser constante hasta la malla 60. En la malla 50, el contenido de aluminio incrementa hasta 2.7%. Sin embargo, en la malla 60 se pudieron apreciar filamentos de aluminio largos que pudieran aumentar el contenido de aluminio. Debido a esto, se seleccionó el material pasante de la malla 60 (250 μm) para ser utilizado como materia prima en la lixiviación con ácido oxálico. La malla con abertura de 250 μm es capaz separar eficientemente el material catódico de otros materiales como el aluminio, plásticos y elementos de la carcasa (Kaya, 2022; T. Zhang et al., 2014). Una alternativa para la remoción de aluminio del material catódico sería mediante una lixiviación alcalina con hidróxido de sodio (NaOH). Al lixiviar la mezcla del material catódico con aluminio, se producen cristales de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Nan et al. (2006) lograron remover el 98 % de aluminio mediante una solución 10 % en peso de NaOH a temperatura ambiente durante 5 h y una relación sólido-líquido 1:10.

7.2. Caracterización de Material Catódico.

Tabla 6. Composición elemental del material catódico analizado mediante ICP-MS.

Elemento	% Peso
Li	5.6%
Co	65.1%
Ni	0.18%
Mn	0.17%
Al	1.1%

Los resultados de este del análisis elemental por ICP-MS se detallan en la **Tabla 6**. La composición de Li y Co difiere del LiCoO_2 puro (7% de litio y 60% de cobalto). Durante el funcionamiento de la batería, el litio puede quedar atrapado en otros componentes durante el funcionamiento de la batería, lo que disminuye la cantidad de litio en los cátodos (Korthauer, 2018). El contenido de Al es muy similar al registrado por FRX, demostrando que esta técnica de FRX fue precisa para medir elementos en el material catódico. Dada la importancia del Li y Co, el estudio se centrará en la recuperación de estos elementos.

7.3. Lixiviación con ácido oxálico.

7.3.1. Diseño de experimentos.

Tabla 7. Recuperaciones de Li y Co.

No. corrida	Orden Estándar	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Conc. OA	% Rec Li	% Rec Co
9	1	50	30	1.66	55.83	1.53
15	2	80	30	1.66	72.54	0.52
6	3	50	120	1.66	68.68	1.70
4	4	80	120	1.66	80.67	0.14
11	5	50	75	1.11	62.75	2.31
2	6	80	75	1.11	76.45	0.43
16	7	50	75	2.21	65.92	2.84

12	8	80	75	2.21	78.41	0.29
5	9	65	30	1.11	68.93	1.66
13	10	65	120	1.11	80.62	2.55
10	11	65	30	2.21	68.85	1.41
3	12	65	120	2.21	77.13	0.48
14	13	65	75	1.66	69.65	1.88
1	14	65	75	1.66	77.28	0.74
7	15	65	75	1.66	77.32	1.85
17	16	65	75	1.66	77.43	1.09
8	17	65	75	1.66	77.63	1.35

Las condiciones experimentales examinadas durante el diseño de experimentos y los resultados de la recuperación de Li y Co se detallan en la **Tabla 7**. El porcentaje de recuperación de Li en el lixiviado se encontró en un rango de 55.83 % hasta 80.67 %. En cambio, el porcentaje de recuperación de Co en el lixiviado se encontró en un rango de 0.14 % hasta 2.84 %. No se detectó la presencia de Ni y Mn en el lixiviado. Se detectó la presencia de Al en el lixiviado, indicando que el oxalato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) es soluble en ácido (Haynes, 2014).

La **Tabla 8** presenta los modelos de regresión para la recuperación de Li y Co junto con sus respectivos coeficientes de determinación R^2 . La validación de los modelos se llevó a cabo utilizando un nivel de significancia $p < 0.05$. Los puntos centrales incluidos en el diseño se emplearon para estimar tanto el error como la falta de ajuste.

Tabla 8. Modelos de regresión de recuperación de Li y Co.

Modelo	R^2
$(\%rec\ Li)^{0.78} = -14.2996 + 1.0285 X_1 + 0.1131 X_2 - 5.9199e^{-4} X_1 X_2$ $- 6.4899e^{-3} X_1^2 - 2.657e^{-4} X_2^2$	0.92
$(\%Co)^{-0.5} = 7.94291 - 0.2137 X_1 - 0.03904 X_2 - 0.3066 X_3 + 4.777e^{-4} X_1 X_2$ $+ 7.587e^{-3} X_2 X_3 + 1.6615e^{-3} X_1^2$	0.91

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para la recuperación de litio se presentan en la **Tabla 9**. El modelo de regresión asociado con la recuperación de Li muestra significancia, con un valor $p < 0.05$. Los factores significativos fueron la temperatura y el tiempo, mientras que la concentración de ácido oxálico no tuvo un impacto significativo dentro del rango de estudio. Se llevó a cabo la prueba de falta de ajuste, y al obtener un valor p superior a 0.05, se concluye que la falta de ajuste no es significativa. Este buen ajuste se respalda con un coeficiente de determinación del 92%, indicando una descripción adecuada del sistema por parte del modelo. Aunque la significancia de AB y B^2 no fue significativa, se incluyeron en el modelo para mejorar el ajuste del modelo.

Tabla 9. Análisis ANOVA para modelo de recuperación de Li.

Elemento	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SS)	Media cuadrática (MS)	Valor f	Valor p
Litio	Modelo	5	66.36	13.27	25.25	<0.0001
	Temperatura (A)	1	35.48	35.48	67.51	<0.0001
	Tiempo (B)	1	19.61	19.61	37.32	<0.0001
	AB	1	0.64	0.64	1.22	0.2938
	A^2	1	9.00	9.00	17.13	0.0016
	B^2	1	1.22	1.22	2.33	0.1555
	Residual	11	5.78	0.53		
	Falta de ajuste	7	1.34	0.19	0.17	0.9779
	Error puro	4	4.44	1.11		
	Total	16	72.14			

. En la **Tabla 10** se muestran el error estándar y los intervalos de confianza para cada factor en su forma codificada. La **Figura 12** exhibe un gráfico de la respuesta predicha versus la respuesta observada, evidenciando un ajuste satisfactorio del modelo a los resultados experimentales. Este hallazgo se respalda

con un coeficiente de determinación del 91%, indicando que el modelo describe de manera adecuada el sistema. En la **Figura 13**, la distribución aleatoria de los residuales a lo largo del orden de los experimentos sugiere la independencia de los errores y la ausencia de correlación. En la **Figura 14**, se aprecia que los residuales se distribuyen aleatoriamente en relación con los valores de respuesta, sin mostrar correlaciones evidentes.

Tabla 10. Error estándar e intervalos de confianza de factores del modelo de regresión de recuperación de Li.

Factor	Valor de coeficiente codificado	Error estándar	Intervalo de confianza (95%)
Intercepción	29.24	0.29	28.60 – 29.87
Temperatura (A)	2.11	0.26	1.54 – 2.67
Tiempo (B)	1.57	0.26	1.00 – 2.13
AB	-0.40	0.36	-1.20 – 0.40
A ²	-1.46	0.35	-2.24 - -0.68
B ²	-0.54	0.35	-1.31 – 0.24

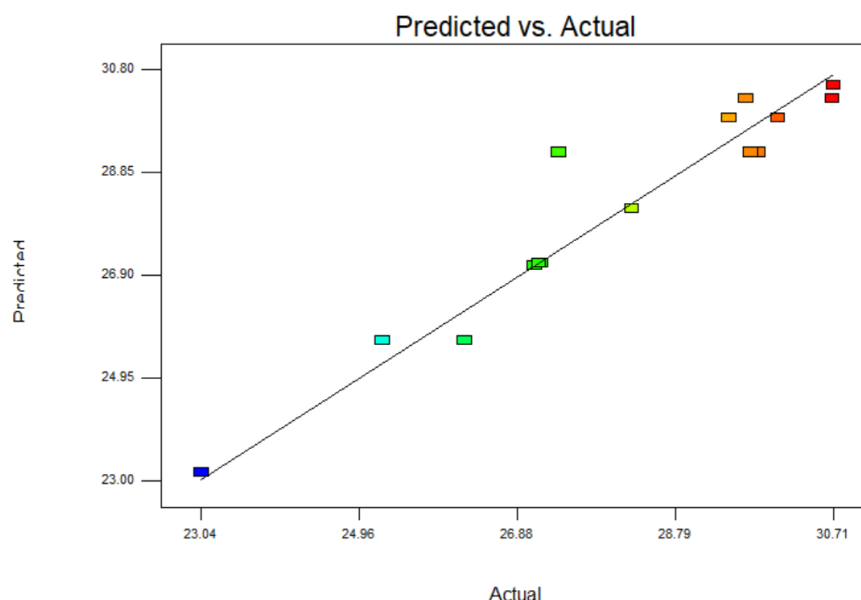


Figura 12. Respuesta predicha por el modelo matemático de recuperación de Li vs Respuesta Real.

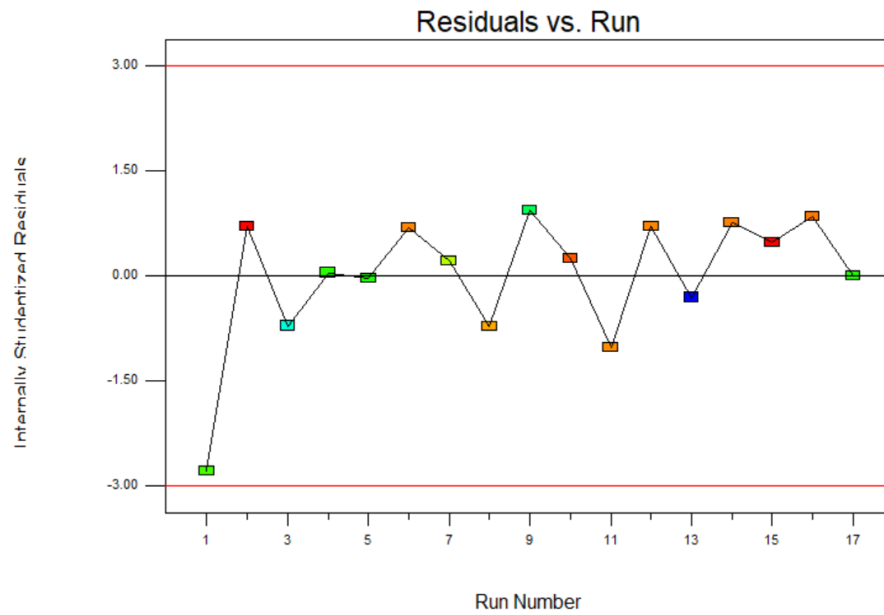


Figura 13. Residuales vs orden de corrida experimental.

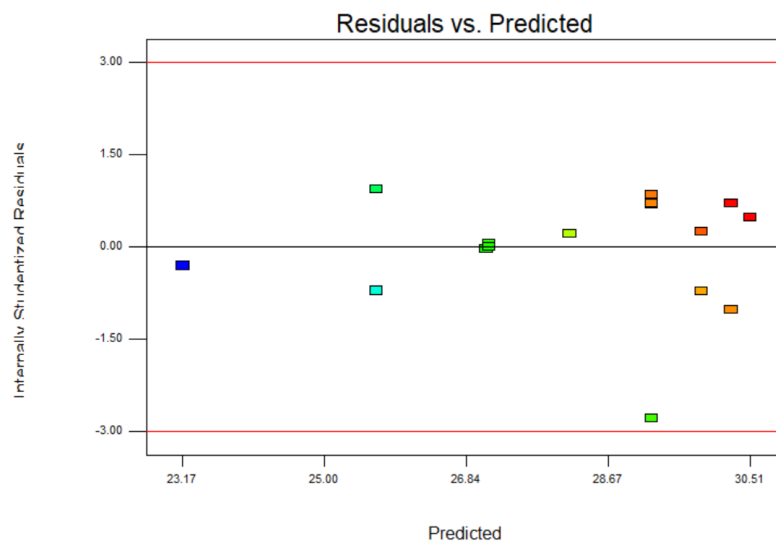


Figura 14. Residuales vs respuesta predicha por el modelo matemático propuesto para la recuperación de Li.

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para la recuperación de cobalto se detallan en la **Tabla 11**. El modelo de regresión asociado con la recuperación de Co se considera significativo, con un valor $p < 0.05$. Todos los factores considerados en el diseño de experimentos se consideran significativos. En el caso de la concentración de ácido oxálico y su interacción con el tiempo (BC) no se consideran significativos, pero no se pueden descartar al tener un valor de $p < 0.1$. Al realizar la prueba de falta de ajuste, se obtuvo un valor superior a 0.05,

por lo que se concluye que la falta de ajuste es no significativa.

Tabla 11. Análisis ANOVA para modelo de recuperación de Co.

Elemento	Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SS)	Media cuadrática (MS)	Valor f	Valor p
Cobalto	Modelo	6	4.27	0.71	16.85	0.0001
	Temperatura (A)	1	2.61	2.61	61.77	<0.0001
	Tiempo (B)	1	0.34	0.34	8.14	0.0171
	[Ác. Oxálico] (C)	1	0.17	0.17	3.95	0.0750
	AB	1	0.42	0.42	9.86	0.0105
	BC	1	0.14	0.14	3.34	0.0975
	A ²	1	0.59	0.59	14.03	0.0038
	Residual	10	0.42	0.042		
	Falta de ajuste	6	0.29	0.049	1.51	0.3603
	Error puro	4	0.13	0.032		
	Total	16	4.69			

En la **Tabla 12** se muestran el error estándar y los intervalos de confianza para cada factor en su forma codificada. En la **Figura 15**, se presenta un gráfico que compara la respuesta predicha con la respuesta observada, evidenciando un ajuste satisfactorio del modelo a los resultados experimentales. Este buen ajuste se respalda con un coeficiente de determinación del 91%, indicando una descripción adecuada del sistema por parte del modelo. La **Figura 16** muestra la distribución aleatoria de los residuales en relación con el orden de los experimentos, corroborando la independencia de los errores y la ausencia de correlación. Adicionalmente, se observa en la misma **Figura 17** que los residuales están distribuidos aleatoriamente en comparación con los valores de respuesta, sin mostrar correlaciones significativas.

Tabla 12. Error estándar e intervalos de confianza de factores del modelo de regresión de recuperación de Co.

Factor	Valor de coeficiente codificado	Error estándar	Intervalo de confianza (95%)
Intercepción	0.90	0.068	0.77 - 1.06
Temperatura (A)	0.57	0.073	0.41 – 0.73
Tiempo (B)	0.21	0.073	0.045 – 0.37
[Ác. Oxálico] (C)	0.14	0.073	-0.018 – 0.31
AB	0.32	0.10	0.094 – 0.55
BC	0.19	0.10	-0.041 – 0.42
A ²	0.37	0.100	0.15 – 0.60

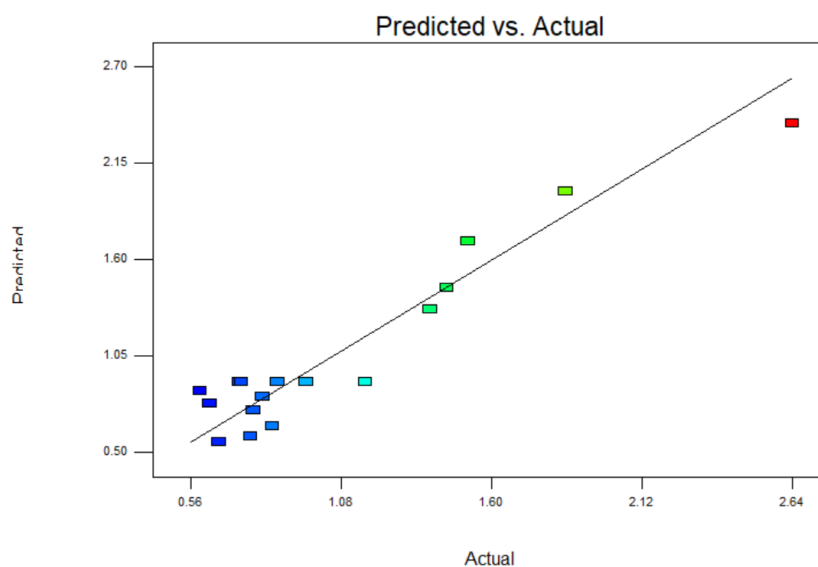


Figura 15. Respuesta predicha por el modelo matemático de recuperación de Co vs Respuesta Real.

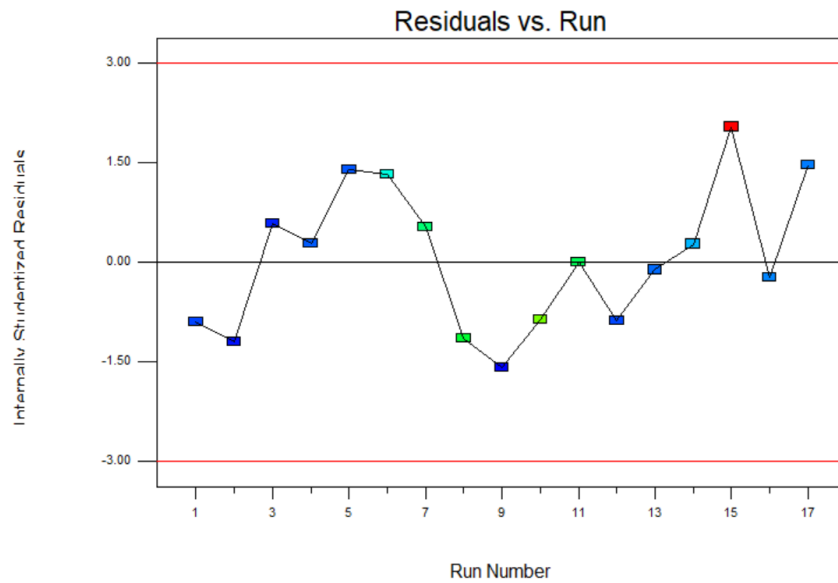


Figura 16. Residuales vs orden de corrida experimental.

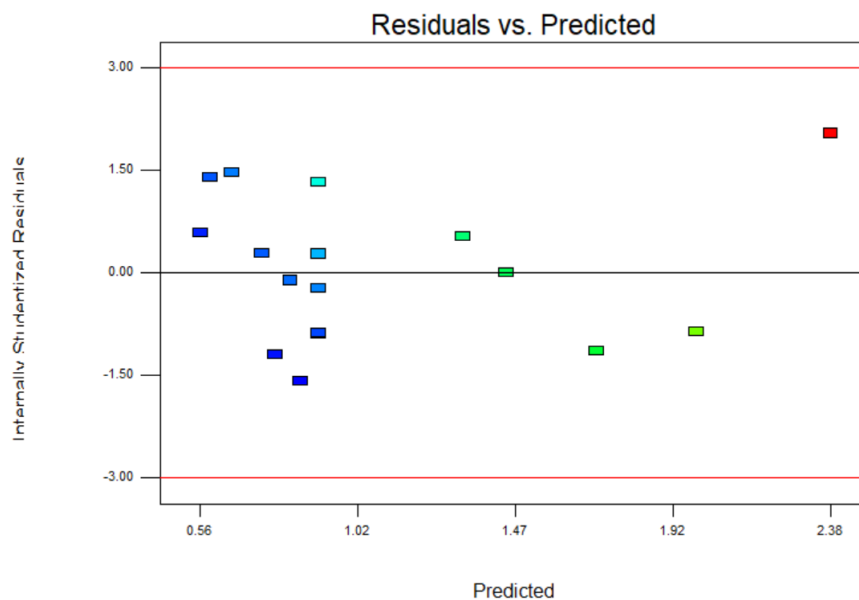


Figura 17. Residuales vs respuesta predicha por el modelo matemático propuesto para la recuperación de Co.

Las **Figura 18** y la **Figura 19** muestran las superficies de respuesta para las recuperaciones de Li y Co. La temperatura y el tiempo tienen un efecto positivo en la lixiviación de Li debido a que la recuperación de Li es mayor con el aumento de temperatura y el tiempo. Con respecto a la concentración inicial de ácido oxálico, según el modelo, este factor no tiene un efecto en la recuperación de litio en el rango de estudio. Sin embargo, la máxima recuperación de Li se logra con la mayor concentración inicial de ácido oxálico. Por lo tanto, un incremento en la temperatura,

el tiempo y la concentración de ácido oxálico tienen un efecto positivo en la recuperación de Li. El experimento donde se obtiene una recuperación mayor de Li fue a 80°C, 120 min y una concentración inicial de ácido oxálico 1.66 M. En estas mismas condiciones se logró una recuperación de 0.144% de Co.

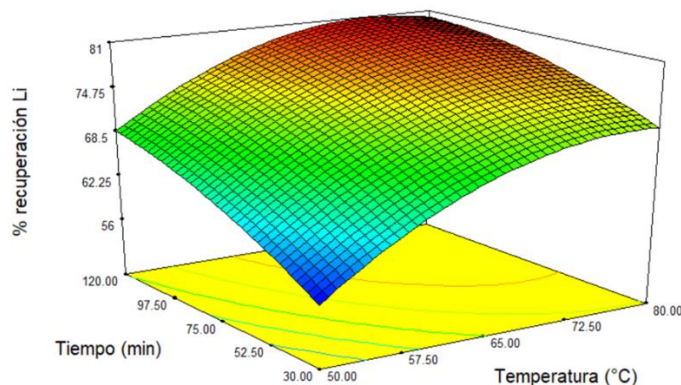


Figura 18. Superficie de Respuesta de Recuperación de Li en el lixiviado.

La superficie de respuesta de recuperación de Co indica una recuperación de 0.144 % hasta 2.55 % del Co en el lixiviado. Todos los factores tienen un efecto negativo en la recuperación de Co en el lixiviado debido a que la recuperación de Co disminuye con el aumento de los factores. El experimento donde se obtiene una recuperación menor de Co también fue a 80°C, 120 min y una concentración inicial de ácido oxálico 1.66 M. Por lo tanto, un aumento en el valor de los factores mejora la eficiencia de lixiviación, incrementando tanto la recuperación de Li en el licor de lixiviación como la cantidad de Co precipitado (Sun & Qiu, 2012).

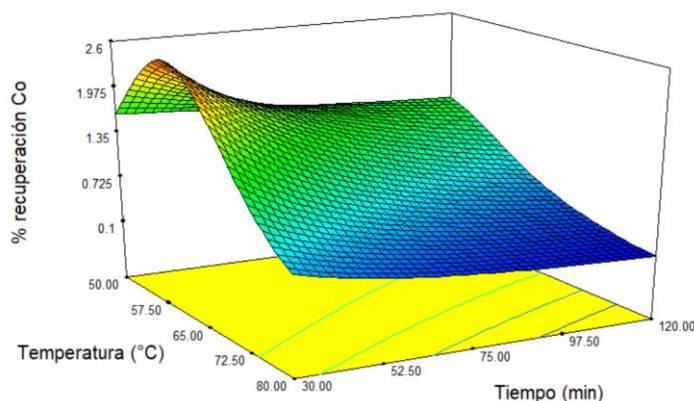


Figura 19. Superficie de Respuesta de recuperación de Co en el lixiviado.

7.3.2. Optimización.

A partir de los modelos obtenidos en el diseño de experimentos, se hizo la

optimización por medio del software Design Expert para determinar las condiciones que maximizan la recuperación de litio y minimizan la presencia de cobalto en el lixiviado. Las condiciones óptimas fueron: 2 horas de lixiviación, una concentración inicial de ácido oxálico de 2.1 M ($\text{Co}:\text{Ác.oxálico} \rightarrow 1:3.8$) y una temperatura de 80°C. Según los modelos, en estas condiciones se calculan recuperaciones de 80.1 % de litio y 0.14 % de cobalto en el lixiviado. En un estudio realizado por Verma et al. (2021), se logró una recuperación de ~80 % de Li a 75°C, una relación $\text{Co}:\text{Ác. Oxálico}$ de 1:3, 120 min y una relación sólido líquido de 15 g/L. Estos resultados son similares al óptimo encontrado en el estudio actual.

Para verificar estos valores óptimos, se realizó un experimento bajo las condiciones óptimas determinadas por los modelos, obteniéndose una recuperación del 92 % de litio y 0.168 % de cobalto en el lixiviado. La diferencia observada entre los porcentajes de recuperación predichos por los modelos y los obtenidos experimentalmente puede atribuirse a las limitantes del diseño de experimentos tipo Box Behnken, el cual puede tener ciertas discrepancias para predecir resultados en los valores extremos (Montgomery, 2005). En contraste, otros estudios han reportado una recuperación >90% de Li y <2% de Co usando LiCoO_2 grado batería a 100 °C durante 120 minutos con una relación $\text{Co}:\text{Ác}$ de 1:4 (Verma et al., 2020), y Rouquette et al. (2023) informaron una recuperación completa de Li con una solución 0.6 M de ácido oxálico a 60 °C durante 60 min y una relación sólido/líquido de 50 g/L. Dado que en este estudio no se pudo recuperar la totalidad del litio del material de LiCoO_2 , se decidió realizar una segunda etapa de lixiviación en las condiciones óptimas.

7.3.3. Segunda Etapa de Lixiviación.

Esta segunda etapa de lixiviación se realizó bajo las mismas condiciones óptimas que la primera. En esta etapa, se obtuvo una recuperación del 52 % de litio y 0.244 % de cobalto en el lixiviado. Considerando las dos etapas de lixiviación, se logró una recuperación del 96 % de litio y un 0.85 % de cobalto en el lixiviado. Por lo tanto, en el precipitado se recuperó el 99.15 % de cobalto. Para favorecer la rentabilidad del proceso de lixiviación es necesario incrementar el valor de la relación sólido líquido. Sin embargo, un incremento en la relación sólido líquido puede afectar la eficiencia de la lixiviación (Meshram et al., 2015). Por lo tanto, sería

necesario implementar una segunda etapa de lixiviación para que el proceso sea rentable y eficiente. Dado que se utilizaron las mismas condiciones de la primera etapa de lixiviación, se deben buscar las condiciones óptimas para esta segunda de lixiviación.

7.3.4. Análisis UV-VIS del lixiviado.

En todos los experimentos, el lixiviado adquirió un color a un verde azulado en diferentes tonalidades. Una coloración rosa en el licor de lixiviación indicaría que el $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)$ precipitado se disolvió en la solución por la formación de un complejo de oxalato de Co^{2+} (Verma et al., 2020). Para identificar las especies responsables de esa coloración, se analizó el lixiviado mediante la técnica de espectroscopía UV-VIS, técnica que mide la absorbancia en la región visible. Según la **Figura 20**, se observaron picos de absorción a 420 y 604 nm. De acuerdo con Adamson & Sporer (1957), estos picos de absorbancia corresponden a la especie $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, lo que sugiere la formación de este complejo de oxalato de Co^{3+} . Al mantener el pH por debajo de 4.28 durante la lixiviación, se evitó la formación de complejos de oxalato de Co^{2+} . A pH mayores a 4.28, el ion de oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se convierte en la forma predominante del ácido oxálico y promueve la formación de complejos de oxalato de Co^{2+} . Además, la solubilidad del oxalato de cobalto (CoC_2O_4) es de 0.037 g/L (Haynes, 2014), mientras que la concentración de cobalto bajo las condiciones óptimas fue de 0.161 g/L. Si todo este cobalto se asumiera como CoC_2O_4 , la concentración resultante sería de 0.401 g/L, lo que excede la solubilidad de esta especie. Esto confirma la presencia de otra especie de cobalto disuelta en el lixiviado. Así mismo, se observó que la intensidad de la coloración fue menor cuando se detectó menor cantidad de Co y una mayor recuperación de Li en el lixiviado. Esto sugiere que el $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ puede ser un intermediario en la reacción. De esta manera se propondría un mecanismo de reacción en el cual inicialmente se extrae Co^{3+} como $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, que posteriormente se reduce a Co^{2+} debido a los electrones provenientes de la oxidación del ion de oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Finalmente, el Co^{2+} precipita en forma de oxalato de cobalto. No obstante, debido a la escasa información sobre el compuesto de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, sería necesario un estudio cinético para confirmar su papel como intermediario en el proceso de lixiviación.

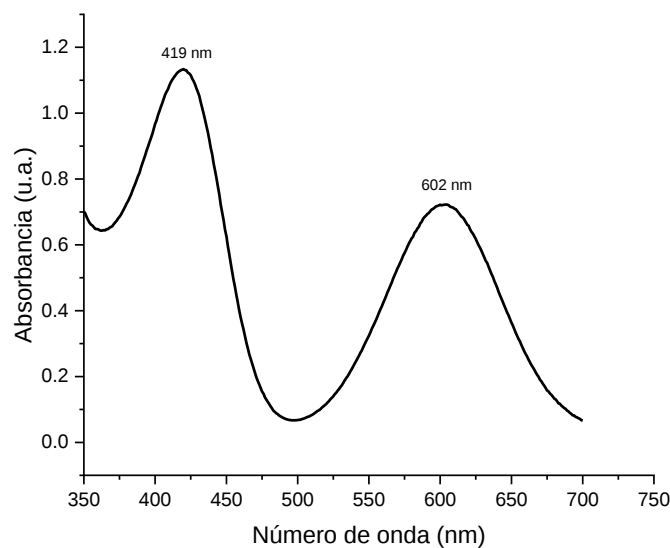


Figura 20. Análisis UV-VIS de licor de lixiviación.

7.3.5. Análisis por FTIR-ATR del precipitado.

Después de la primera etapa de lixiviación el sólido experimentó un cambio en su coloración, pasando de un negro intenso a un gris más claro. Además, se observó un aumento en el peso en todos los experimentos de entre 17 % hasta 69 %. Durante la segunda etapa de lixiviación también observó un incremento de peso y otro cambio de coloración a un color gris más claro. Se llevó a cabo un análisis del precipitado mediante FTIR para confirmar la formación de oxalatos, y el espectro resultante se presenta en la **Figura 21**. En el espectro FTIR, el primer pico a 3338 cm^{-1} se atribuye a los hidratos de los oxalatos (O-H). El pico a 1607 cm^{-1} indica la presencia del grupo carbonilo C=O. Además, los picos a 1353 y 1311 cm^{-1} se asignan a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo C-O, respectivamente. El pico a 826 cm^{-1} está asociado con la vibración asimétrica del grupo carboxilo (O-C-O), mientras que el pico a 492 cm^{-1} se relaciona con el enlace Co-O. Es relevante destacar que este análisis FTIR concuerda con los datos reportados en otros estudios (Rouquette et al., 2023; L. Sun & Qiu, 2012).

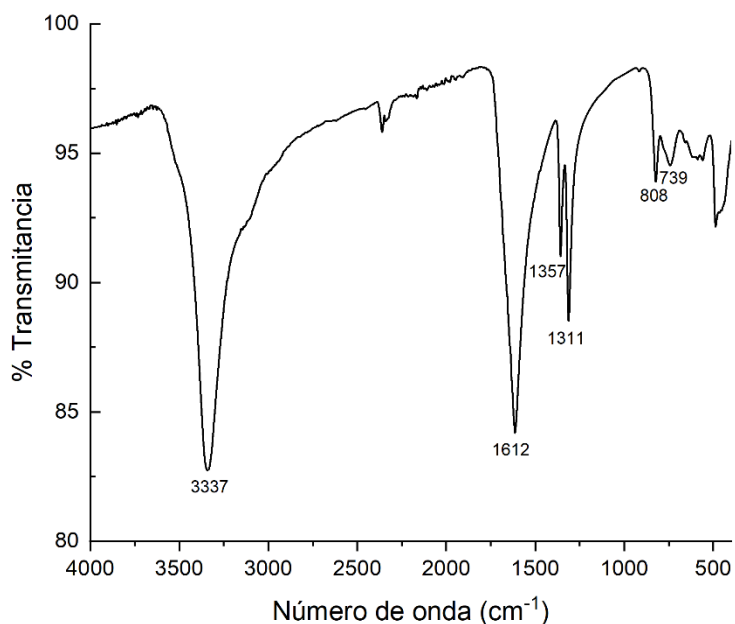


Figura 21. Análisis FTIR de precipitado proveniente de segunda etapa de lixiviación.

7.3.6. Análisis de Difracción de Rayos X del precipitado.

En la **Figura 22**, se pueden observar los patrones de rayos (DRX) para el material de LiCoO_2 y los precipitados de la primera y segunda etapa de lixiviación. Es complicado apreciar una diferencia en el pico de mayor intensidad a 18.8° debido a que tanto el LiCoO_2 y el oxalato de cobalto producen un pico en este mismo ángulo de difracción. Sin embargo, se pueden observar diferencias en los otros picos con mayor intensidad del LiCoO_2 , específicamente en 37° y 45° . Estos picos característicos de LiCoO_2 aún están presentes en el precipitado obtenido de la primera etapa de lixiviación, aunque con una menor intensidad, lo que indica una disminución en la cantidad de LiCoO_2 . En el precipitado de la segunda etapa de lixiviación, estos picos ya no se pueden apreciar, lo que sugiere que prácticamente todo el material ha sido convertido a oxalato de cobalto. Esto confirma la efectividad del proceso de lixiviación para recuperar el cobalto en forma de oxalato de cobalto.

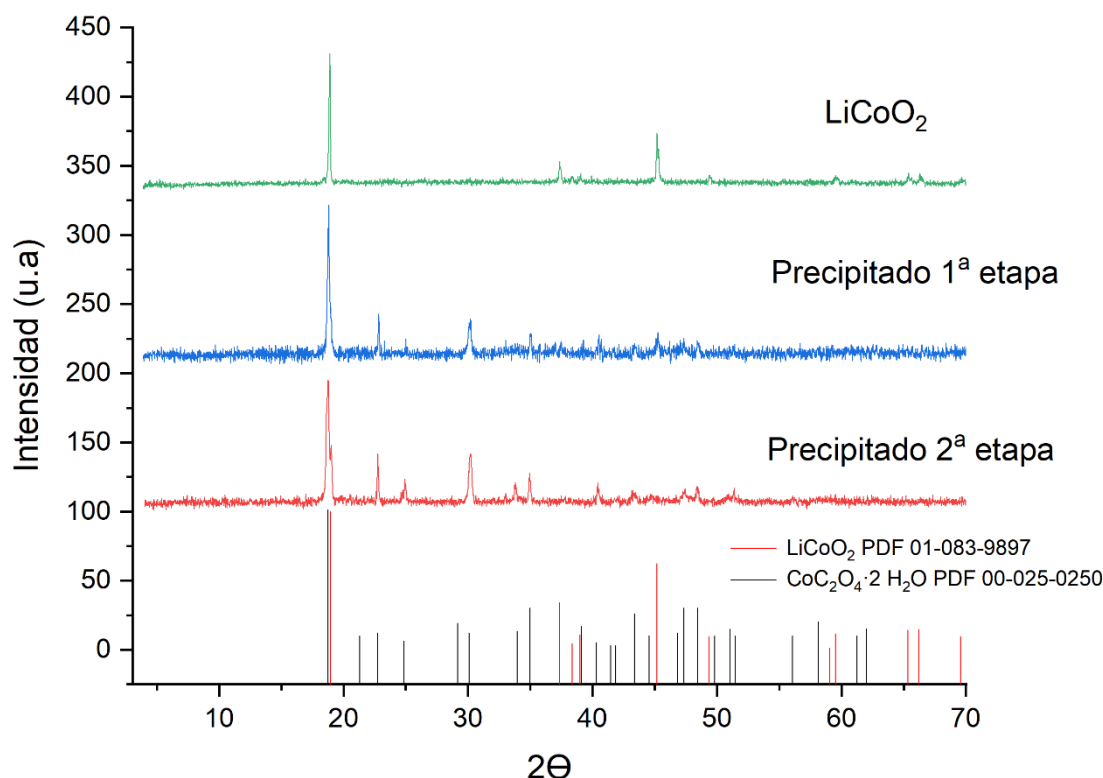


Figura 22. Patrones DRX de LiCoO_2 y precipitados de la 1a y 2a etapa de lixiviación.

7.4. Recuperación de ácido oxálico.

7.4.1. Lixiviación de oxalato de cobalto con HCl.

En la **Figura 23** se puede observar el porcentaje de sólido disuelto de oxalato de cobalto en soluciones de HCl a diferentes concentraciones. Con una concentración 5 M de HCl, se logró disolver prácticamente todo el precipitado de oxalato de cobalto, alcanzando un porcentaje de sólido disuelto del 98 %. Esto también ocurrió a concentraciones 6 M y 7 M de HCl. Durante la precipitación con HCl 5 M, no se registró un aumento de pH, el cuál disminuyó ligeramente de -0.8 a -0.88. Esta ligera disminución en el pH indica la regeneración del ácido oxálico. Al disolver el precipitado de oxalato de cobalto, el ácido oxálico se regenera en la solución, aumentando la concentración de iones H^+ y provocando que la disminución del pH. Con base a estos resultados, se determinó que una concentración de 5 M de HCl es suficiente para disolver el precipitado de oxalato de cobalto. Liu et al. (2019) determinó que una concentración de HCl $>4\text{M}$ fue suficiente para disolver $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, un oxalato similar al presente en este estudio.

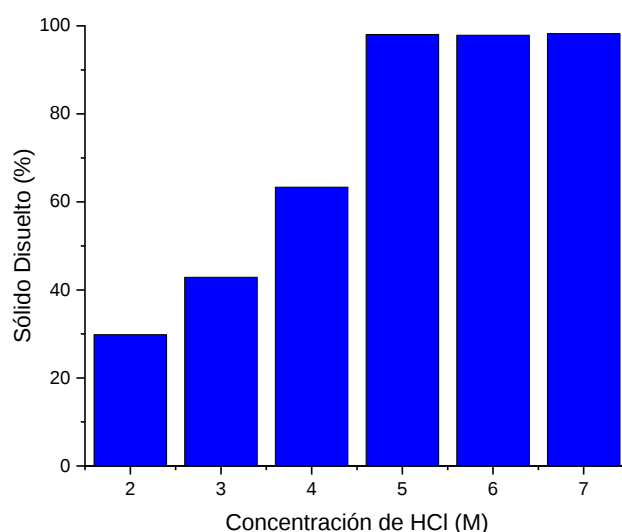


Figura 23. Eficiencia de Lixiviación de precipitado con HCl a diferentes concentraciones.

7.4.2. Cristalización de ácido oxálico.

Después del enfriamiento a 4°C de la solución de HCl-ácido oxálico-Co durante 10 horas, se observó la formación de cristales. Tras filtrar y secar estos cristales, se constató que tenían una coloración blanca y eran transparentes. Estas características coinciden con las propiedades del ácido oxálico. En la **Figura 24**, se observan los cristales recuperados después de este enfriamiento.



Figura 24. Cristales de ácido oxálico después de la etapa de cristalización a 4 °C.

En la **Figura 25**, se presentan los espectros de transmitancia del ácido oxálico utilizado para la lixiviación de LiCoO_2 y del ácido oxálico regenerado. Una mayor intensidad en los picos del ácido oxálico regenerado en comparación con el

ácido oxálico grado técnico indican una mayor concentración de ácido oxálico y la presencia de moléculas de agua en la estructura, resultado como ácido oxálico dihidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). En el espectro FTIR, los picos alrededor de 3400 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace OH de los hidratos de los oxalatos y la presencia de moléculas de agua (O-H). Los picos en 1661 cm^{-1} y 1604 cm^{-1} indican la presencia de vibraciones de estiramiento del carbonilo C=O y la flexión en tijera de H-O-H. Además, el pico a 1239 cm^{-1} se asigna a estiramientos de flexión del grupo C-O, respectivamente. El pico a 715 cm^{-1} está asociado con las deformaciones en el plano del grupo C-O.

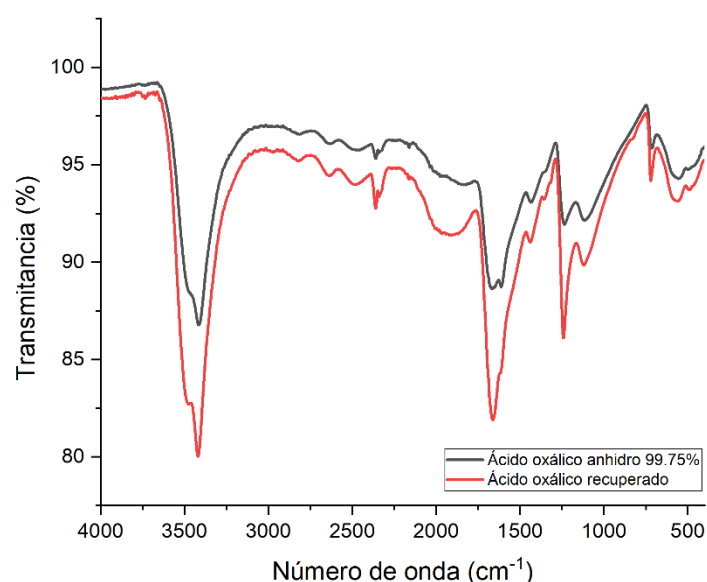


Figura 25. Análisis FTIR de ácido oxálico utilizado para la lixiviación y ácido oxálico recuperado.

Los resultados del analizador de carbono orgánico total (TOC) de las soluciones antes y después del enfriamiento indican que se logró recuperar el 51 % del ácido oxálico presente en la solución mediante la cristalización por enfriamiento a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Este es un buen valor de recuperación, sin embargo, se ha reportó una recuperación $>80 \text{ %}$ en un estudio similar (Liu et al., 2019).

7.5. Modificación de productos en materiales precursores de baterías de litio.

7.5.1. Precipitación de Cobalto.

El pH de la solución que contenía HCl, ácido oxálico y cobalto fue incrementado según los diagramas de Pourbaix con el objetivo de precipitar el cobalto. Para lograr esto, se utilizaron 15 mL de la solución inicial y 28.5 mL de KOH 3M, lo que permitió aumentar el pH de -0.88 a 8.29. Durante este proceso, la solución inicial cambió de un color lila intenso a un color azul aguamarina. En la **Figura 26** se muestra la evolución del color de la solución. El cambio de color comenzó a observarse a un pH de 6 y se observó la presencia del precipitado a un pH de 8.29. Shuva & Kurny (2013) determinaron que el valor óptimo de pH para la precipitación de Co se encuentra alrededor 11 y 12. La solución filtrada resultante era incolora y transparente, lo cual indica que la mayor parte del cobalto presente en la solución se precipitó.

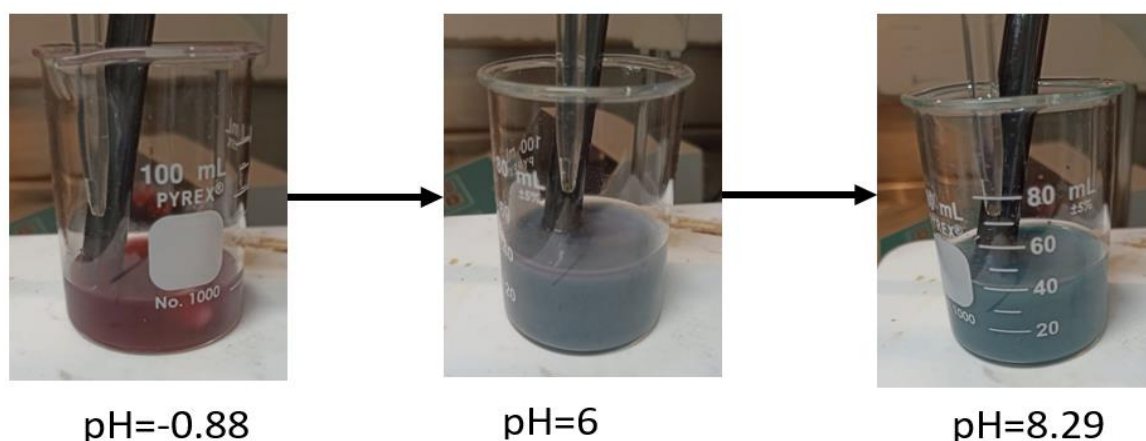


Figura 26. Cambio de coloración de la solución durante la precipitación de Co con KOH 3 M.

En la **Figura 27** se puede observar el precipitado obtenido después de la filtración. Los análisis por AAS de las soluciones inicial y final revelaron una recuperación del 99.3% del cobalto en el precipitado final. Un pH con un valor ~ 8.3 es suficiente para una precipitación de cobalto eficiente.

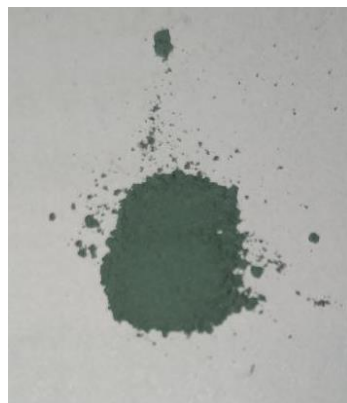


Figura 27. Precipitado de Co(OH)_2 .

En la **Figura 28** se presenta el patrón de difracción DRX del precipitado de cobalto. Al comparar el patrón del precipitado con el espectro de Co(OH)_2 (PDF 00-002-0925), se confirma la formación de Co(OH)_2 en la precipitación. Sin embargo, también se observa la presencia de otros picos que están relacionados con la presencia de oxalato de cobalto dihidratado ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (PDF 00-014-0741) como impureza en el precipitado. Por lo tanto, se necesitan optimizar las condiciones de la precipitación para evitar su formación.

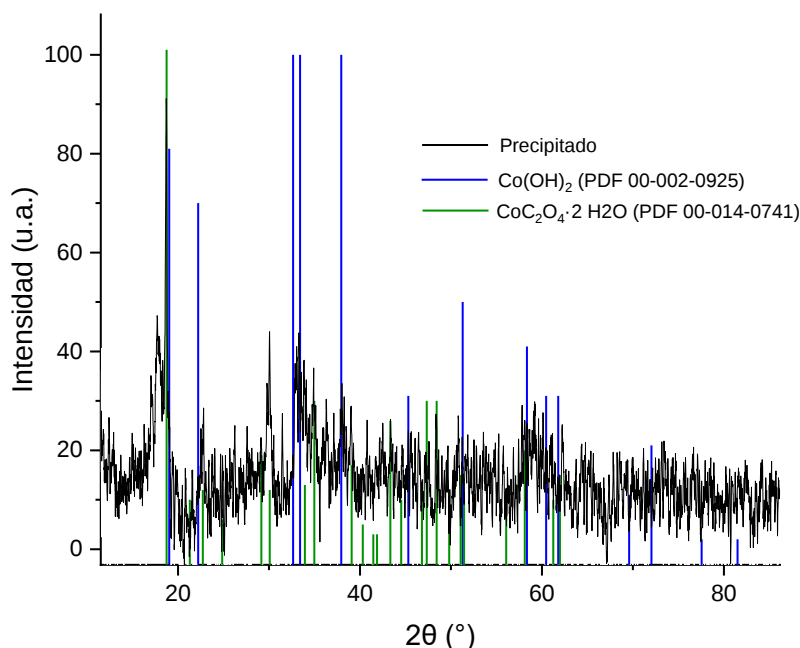


Figura 28. Patrón DRX de precipitado de cobalto.

7.5.2. Precipitación de Litio.

El pH de la solución que contenía ácido oxálico y litio fue incrementado según los diagramas de Pourbaix con el objetivo de precipitar el litio. Para lograr esto, se

utilizaron 25 mL de la solución inicial, 14.3 mL de KOH 3M y 3 mL de K_2CO_3 3 M, lo que permitió aumentar el pH de 1.06 a 12.05. Durante este proceso, la solución inicial cambió de un color verde a un color blanco. En la **Figura 29** muestra la evolución del color de la solución. El cambio de color comenzó a observarse a un pH de 8. La solución filtrada resultante era incolora y transparente, lo cual indica que la mayor parte del litio presente en la solución se precipitó.

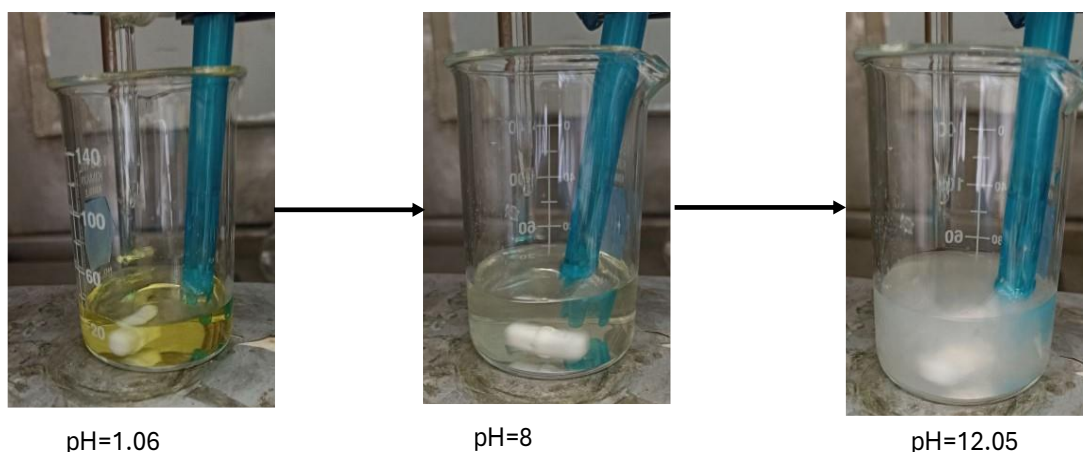


Figura 29. Cambio de coloración de la solución durante la precipitación de Co con KOH 3 M y K_2CO_3 3 M.

En la **Figura 30** se puede observar el precipitado obtenido después de la filtración. Los análisis por AAS del precipitado revelaron una recuperación del 71 % del litio en el precipitado final. Li et al. (2019) alcanzaron una recuperación de 76.5 % de litio como Li_2CO_3 ajustando el pH con KOH 10 M y utilizando como agente precipitante K_2CO_3 5 M hasta un $pH > 12.5$ a una temperatura de $80^\circ C$.

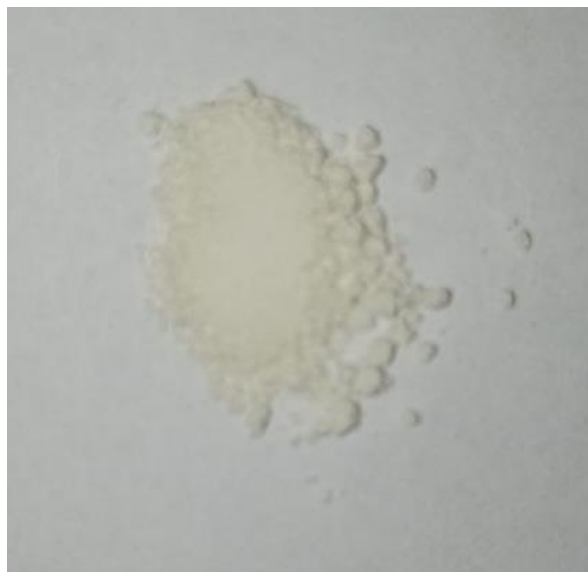


Figura 30. Precipitado de Li_2CO_3 .

En la **Figura 31** se presenta el patrón de difracción DRX del precipitado de litio. Al comparar el patrón del precipitado con el espectro de Li_2CO_3 (PDF 00-022-1141), se confirma la formación de Li_2CO_3 en la precipitación. Sin embargo, también se observa la presencia de otros picos que están relacionados con la presencia de oxalato de potasio hidratado ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (PDF 01-078-6682) como impureza en el precipitado. Por lo tanto, se necesitan optimizar las condiciones de la precipitación para evitar su formación durante la precipitación o proponer métodos para remover esta impureza. El empleo de temperaturas superiores al ambiente o el uso de semillas de cristales de Li_2CO_3 de alta pureza pueden favorecer la precipitación de Li_2CO_3 y, al mismo tiempo, prevenir la cristalización de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esto se debe a que la solubilidad del Li_2CO_3 disminuye con el aumento de la temperatura y las semillas de Li_2CO_3 permiten la formación de cristales de manera ordenada en los cristales preexistente (Sun et al., 2010; Swain, 2018). Por otro lado, el uso de métodos electroquímicos con membranas de intercambio iónico permite la separación del litio y del oxalato mediante una diferencia de potencial. Este método facilita la regeneración del ácido oxálico y la conversión del litio en hidróxido de litio (LiOH). Además, solo sería necesario agregar K_2CO_3 , lo que reduce la cantidad de potasio en el sistema y reduciendo la formación de oxalato de potasio como impureza.

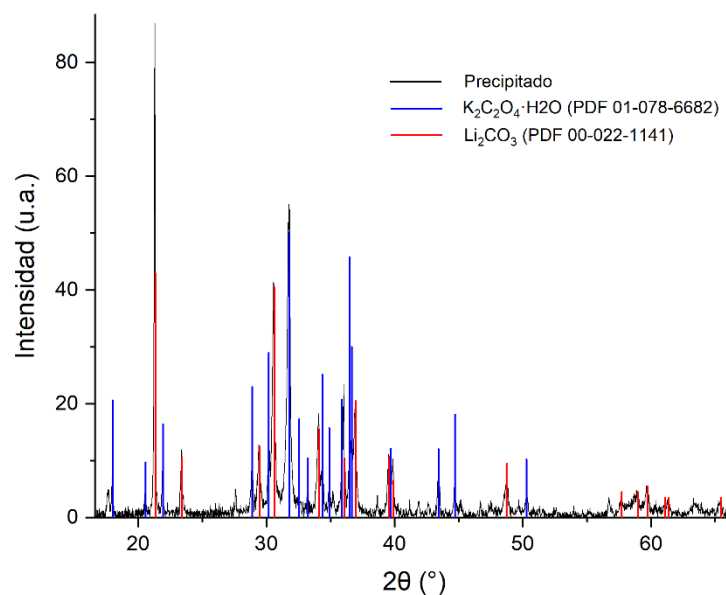


Figura 31. Patrón DRX de precipitado de litio.

7.6. Caso de estudio.

En base a los resultados presentados anteriormente, se desarrolló un caso de estudio utilizando como referencia una alimentación de 1000 kg de baterías de LiCoO₂. Los resultados de caso de estudio se muestran en la **Figura 32**. De los 1000 kg de baterías procesadas, se recuperaron 235 kg de material catódico tras el pretratamiento, de los cuales 13 kg corresponden a litio y 153 kg a cobalto. Los materiales removidos durante el pretratamiento como el grafito, el aluminio y los metales de la carcasa pueden destinarse para otras aplicaciones. Por ejemplo, el grafito se puede emplear para producir lubricantes, el aluminio puede ser usado para hacer nuevos colectores de corriente y los metales de la carcasa se pueden reutilizar en la producción de materiales de construcción.

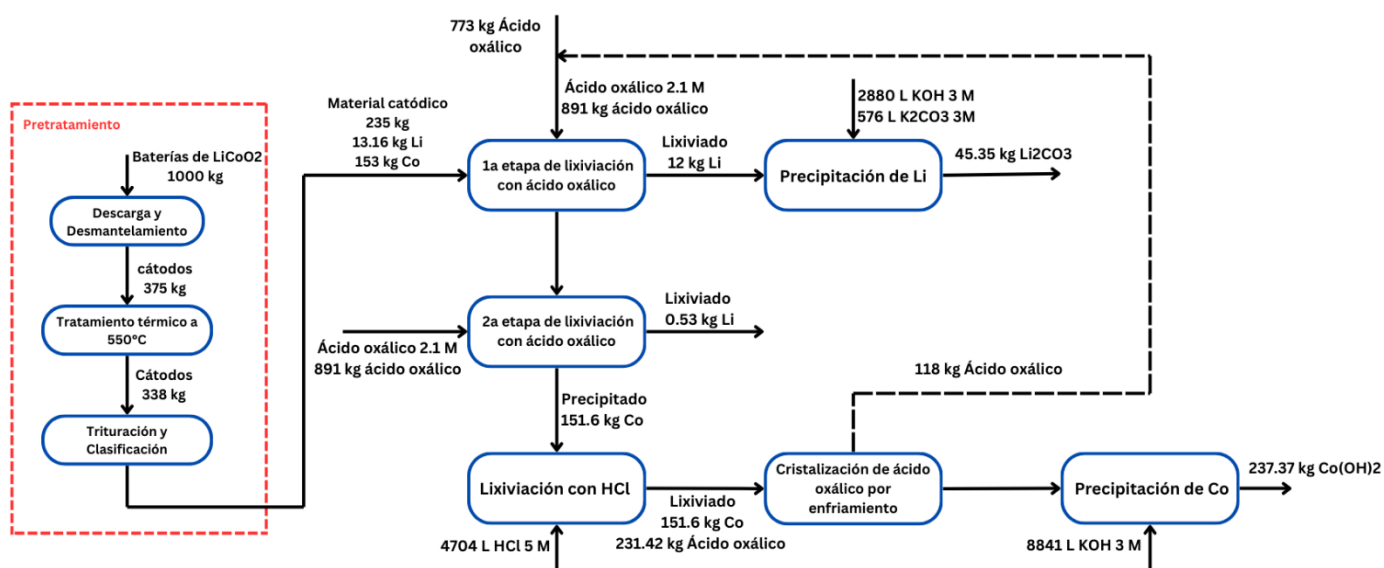


Figura 32. Resultados de caso de estudio con una alimentación de 1000 kg de baterías de LiCoO₂.

En cuanto a la lixiviación con ácido oxálico, en la primera etapa de lixiviación se recuperaron 12 kg de Li, y en la segunda, 0.53 kg adicionales, de un total de 13.16 kg de litio presentes en la alimentación. Aunque la segunda etapa de lixiviación solo recupera un 4 % del litio total, es importante para aumentar la pureza del cobalto precipitado. Además, es necesario incrementar el valor de la relación sólido-líquido de las dos etapas de lixiviación para mejorar la rentabilidad del proceso. La implementación de una segunda etapa de lixiviación con ácido oxálico sería necesaria, es necesario optimizar las condiciones de operación de esta segunda etapa.

En cuanto a la recuperación de ácido oxálico, se regeneraron 118 kg de los 231 kg totales presentes en la solución de la lixiviación con HCl 5 M. Esta cantidad es considerablemente menor en comparación con el ácido oxálico suministrado al proceso. Por lo tanto, es recomendable la recuperación de ácido oxálico de los lixiviados de litio, debido a que contienen la mayor parte del ácido restante. Un método prometedor es por medio de membranas de intercambio iónico, que permitiría separar los iones de Li⁺ y de C₂O₄⁻, transformándolos en LiOH y H₂C₂O₄ en un solo paso. Esto evitaría además la posible formación de oxalatos indeseados como el oxalato de potasio durante la precipitación de litio en forma de Li₂CO₃.

8. CONCLUSIONES.

En este trabajo se propuso un pretratamiento para recuperar el material catódico de LiCoO_2 , el cual consta de 4 etapas clave: descarga de las baterías en una solución salina de NaCl , desmantelamiento manual, tratamiento térmico de los cátodos a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente, un proceso de trituración y clasificación por tamaño de partícula. Este pretratamiento permitió manejar las baterías de manera segura y facilitó la remoción eficiente de otros componentes no deseados en el estudio, como los ánodos de grafito, el aluminio, solventes orgánicos y aglutinantes.

Mediante el diseño de experimentos de tipo Box Behnken, se lograron identificar las condiciones óptimas para el proceso de lixiviación con ácido oxálico. Sin embargo, se observaron ciertas limitaciones en la precisión de los modelos predictivos para las recuperaciones finales, lo cual es atribuible a la naturaleza del tipo de diseño de experimentos empleado.

El ácido oxálico demostró ser eficiente para la recuperación y separación de litio y cobalto. En particular, se logró una recuperación final de 96 % de litio y un 99.15% de cobalto precipitado en un proceso con dos etapas de lixiviación. No se detectó la formación de complejos de oxalato de Co^{2+} debido a que el pH se mantuvo con un valor por debajo de 4.28. Sin embargo, se identificó la formación de un complejo de oxalato de Co^{3+} como posible intermediario en la formación de oxalato de cobalto.

Además, se evaluó la recuperación de ácido oxálico del precipitado por medio de una lixiviación con HCl 5 M y un posterior enfriamiento a $4\text{ }^\circ\text{C}$, logrando recuperar el 51% del ácido oxálico del precipitado. A pesar de esto, esta cifra es una pequeña cantidad de la demanda total de ácido en el proceso, por lo que es necesario considerar también la recuperación del ácido oxálico del lixiviado.

En cuanto a la modificación de los productos de la lixiviación, la precipitación de litio tuvo una eficiencia moderada al precipitar el 71 % de litio como Li_2CO_3 y se detectó oxalato de potasio como impureza. Esto sugiere la necesidad de optimizar las condiciones de operación para evitar la formación de este compuesto. Por otro lado, la precipitación de cobalto de KOH resultó ser eficiente, con una recuperación de 99.3 %. En el precipitado se identificaron tanto hidróxido de cobalto como oxalato de cobalto, por lo tanto se deben modificar las condiciones para evitar la

regeneración del oxalato de cobalto.

Como perspectivas a futuro, es fundamental investigar formas de aprovechar los materiales obtenidos durante el pretratamiento, con el objetivo de ser reutilizados y optimizar los recursos. Además, es necesario explorar alternativas para simplificar esta etapa, incrementando su eficiencia. Métodos de trituración y de separación basados en las propiedades físicas de los materiales presentes en las baterías pueden mejorar su separación y recuperación, facilitando su reintegración en la fabricación de nuevas baterías u otras aplicaciones.

Otro aspecto relevante para considerar es la remoción del aluminio antes de la lixiviación. Una lixiviación alcalina con NaOH puede remover eficientemente el aluminio del material catódico, retirándolo en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y reduciendo su presencia en la etapa posterior de lixiviación.

Debido a la escasa información disponible y los resultados obtenidos en este trabajo, se recomendaría realizar un estudio cinético de la lixiviación de LiCoO_2 con ácido oxálico para esclarecer el mecanismo de reacción y determinar si el complejo de oxalato $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ se forma como un intermediario durante la lixiviación. También es importante considerar la influencia de la relación sólido-líquido debido a que este factor es importante para la viabilidad económica del proceso.

Finalmente, es necesario investigar alternativas para recuperar el litio del lixiviado para poderlo reintegrar en la fabricación de nuevas baterías. El uso de métodos de intercambio iónico puede transformar el lixiviado de Li en una solución de LiOH y una solución de ácido oxálico que puede ser reutilizada en el proceso. Así mismo, la aplicación de temperaturas superiores a la temperatura ambiente y la introducción de semillas de Li_2CO_3 de alta pureza durante la precipitación pueden mejorar la eficiencia de la precipitación e incrementar la pureza de precipitado de Li_2CO_3 .

9. BIBLIOGRAFÍA.

- Adamson, A., & Sporer, H. (1957). Photochemistry of Complex Ions. I. Some Photochemical Reactions of Aqueous PtBr_6^{2-} , Mo(CN)_8^{4-} and Various Co(III) and Cr(III) Complex Ions. *Journal of the American Chemical Society*, 80(15), 3865-3870.
- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. (2023, octubre 23). *Lithium-Ion Battery Recycling*. <https://www.epa.gov/hw/lithium-ion-battery-recycling>
- Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-075065924-6/50000-3>
- Deng, H., & Aifantis, K. (2023). Applications of Lithium Batteries. En R. Kumar, K. Aifantis, & P. Hu (Eds.), *Rechargeable Ion Batteries* (pp. 83-103). Wiley-VCH GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527836703.ch4>
- Dirección General de Desarrollo Minero (2018). *Perfil de mercado del Litio*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419275/Perfil_Litio_2018__T_.pdf
- DIRECTIVA 2012/19/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 4 de julio de 2012 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos [2012] OJ L197/38.
- Dong, J., Hietaniemi, M., Välikangas, J., Hu, T., & Lassi U. (2019). Modification of Layered Oxide Cathode Materials. En A. Eftekhari (Ed.), *Future Lithium-ion Batteries* (pp. 44-68). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788016124>
- Gandoman, F. H., Jaguemont, J., Goutam, S., Gopalakrishnan, R., Firouz, Y., Kalogiannis, T., Omar, N., & Van Mierlo, J. (2019). Concept of reliability and safety assessment of lithium-ion batteries in electric vehicles: Basics, progress, and challenges. *Applied Energy*, 251, 113343. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113343>
- Grand View Research. (2024). *Lithium Market Size & Share, Trends Report, 2024—2030*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lithium-market>
- Guimarães, L. F., Botelho Junior, A. B., & Espinosa, D. C. R. (2022). Sulfuric acid leaching of metals from waste Li-ion batteries without using reducing agent. *Minerals Engineering*, 183, 107597. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107597>
- Hannan, M. A., Hoque, Md. M., Hussain, A., Yusof, Y., & Ker, P. J. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. *IEEE Access*, 6, 19362-19378. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2817655>

- Haynes, W. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95.^a ed.). CRC Press.
- He, L.-P., Sun, S.-Y., Mu, Y.-Y., Song, X.-F., & Yu, J.-G. (2017). Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 714-721. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>
- Heimes, H., Kampker, A., Offermanns, C., Klohs, D., Soldan, N., Elliger, T., Kwade, A., Ahuis, M., Michaelis, S., & Rottnick, K. (2023). *Lithium-Ion Battery Recycling* (2.a ed.). PEM RWTH Aachen University & VDMA. <https://www.epa.gov/hw/lithium-ion-battery-recycling>
- Horeh, N. B., Mousavi, S. M., & Shojaosadati, S. A. (2016). Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. *Journal of Power Sources*, 320, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.104>
- Huang, Lu, Y. X., Hu, Y. S., Fu, J., Li, Z., Lai, Z. P., Wu, M. L., Yang, C. P., & Dai, Y. M. (2022). *Advancing the Sustainability of Batteries*. Tongji University. https://www.nature.com/documents/Advancing_the_Sustainability_of_Batteries.pdf
- Huang, Y.-H., Park, K.-S., & Goodenough, J. B. (2006). Improving Lithium Batteries by Tethering Carbon-Coated LiFePO₄ to Polypyrrole. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), A2282-A2286. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2360769>
- Inflation Reduction Act of 2022 (2022, agosto 16). <https://www.congress.gov/bill/117th-congress/house-bill/5376>
- International Energy Agency. (2022). *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/ffd2a83b-8c30-4e9d-980a-52b6d9a86fdc/TheRoleofCriticalMineralsinCleanEnergyTransitions.pdf>
- Jacoby, M. (2019, julio 14). It's time to get serious about recycling lithium-ion batteries. *Chemical & Engineering News*, 97(28). <https://cen.acs.org/materials/energy-storage/time-serious-recycling-lithium/97/i28>
- Kaya, M. (2022). State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies. *Circular Economy*, 1(2), 100015. <https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015>
- Kim, S., Bang, J., Yoo, J., Shin, Y., Bae, J., Jeong, J., Kim, K., Dong, P., & Kwon, K. (2021). A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126329.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329>

- Korthauer, R. (Ed.). (2018). *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9>
- Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P., & Zaghbi, K. (2020). Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond. *Materials*, 13(3), 801. <https://doi.org/10.3390/ma13030801>
- Li, Q., Fung, K. Y., & Ng, K. M. (2019). Hydrometallurgy process for the recovery of valuable metals from LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode materials. *SN Applied Sciences*, 1(7), 690. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0705-z>
- Liu, F., Peng, C., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2019). Oxalic Acid Recovery from High Iron Oxalate Waste Solution by a Combination of Ultrasound-Assisted Conversion and Cooling Crystallization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(20), 17372-17378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04351>
- Meshram, P., Mishra, A., Abhilash, & Sahu, R. (2020). Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids – A review. *Chemosphere*, 242, 125291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125291>
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2015). Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management*, 45, 306-313. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>
- Montgomery, D. (2005). *Diseño y análisis de experimentos* (2.^a ed.). Limusa Wiley.
- Mrozik, W., Rajaeifar, M. A., Heidrich, O., & Christensen, P. (2021). Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 14(12), 6099-6121. <https://doi.org/10.1039/D1EE00691F>
- Nan, J., Han, D., Yang, M., Cui, M., & Hou, X. (2006). Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries. *Hydrometallurgy*, 84(1-2), 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.059>
- Neumann, J., Petranikova, M., Meeus, M., Gamarra, J., Younesi, R., Winter, M., & Nowak, S. (2022). Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Advanced Energy Material*, 12(17). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>
- Pistoia, G. (2005). Basic Battery Concepts. En *Batteries for Portable Devices* (pp. 1-15).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444516725500016>

REGLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO DE 12 DE JULIO DE 2023 relativo a las pilas y baterías y sus residuos y por el que se deroga la Directiva 2008/98/CE y el Reglamento (UE) 2019/1020 y se deroga la Directiva 2006/66/CE [2023] OJ L191/1.

Rouquette, L. M. J., Petranikova, M., & Viece, N. (2023). Complete and selective recovery of lithium from EV lithium-ion batteries: Modeling and optimization using oxalic acid as a leaching agent. *Separation and Purification Technology*, 320, 124143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124143>

Santana, I. L., Moreira, T. F. M., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2017). Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 190, 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.003>

Santhosh, G., & Nayaka, G. P. (2021). Cobalt recovery from spent Li-ion batteries using lactic acid as dissolution agent. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, 100122. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100122>

Shuva, A. H., & Kurny, A. (2013). Hydrometallurgical Recovery of Value Metals from Spent Lithium Ion Batteries. *American Journal of Materials Engineering and Technology*, 1(1), 8-12.

Sohn, J.-S., Shin, S.-M., Yang, D.-H., Kim, S.-K., & Lee, C.-K. (2006). Comparison of Two Acidic Leaching Processes for Selecting the Effective Recycle Process of Spent Lithium ion Battery. *Geosystem Engineering*, 9(1), 1-6. <https://doi.org/10.1080/12269328.2006.10541246>

Sun, L., & Qiu, K. (2012). Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 32(8), 1575-1582. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.027>

Sun, S., Jin, C., He, W., Li, G., Zhu, H., & Huang, J. (2021). Management status of waste lithium-ion batteries in China and a complete closed-circuit recycling process. *Science of The Total Environment*, 776, 145913. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145913>

Swain, B. (2018). Cost effective recovery of lithium from lithium ion battery by reverse

- osmosis and precipitation: A perspective. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(2), 311-319. <https://doi.org/10.1002/jctb.5332>
- The White House. (2022). *FACT SHEET: Biden-Harris Administration Driving U.S. Battery Manufacturing and Good-Paying Jobs*. <https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2022/10/19/fact-sheet-biden-harris-administration-driving-u-s-battery-manufacturing-and-good-paying-jobs/>
- Thompson, D. L., Hartley, J. M., Lambert, S. M., Shiref, M., Harper, G. D. J., Kendrick, E., Anderson, P., Ryder, K. S., Gaines, L., & Abbott, A. P. (2020). The importance of design in lithium ion battery recycling – a critical review. *Green Chemistry*, 22(22), 7585-7603. <https://doi.org/10.1039/D0GC02745F>
- Torabian, M. M., Jafari, M., & Bazargan, A. (2022). Discharge of lithium-ion batteries in salt solutions for safer storage, transport, and resource recovery. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 40(4), 402-409. <https://doi.org/10.1177/0734242X211022658>
- US Geological Survey. (2023). *Mineral Commodity Summaries 2023*. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>
- US Geological Survey. (2024). *Mineral Commodity Summaries 2024*. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-lithium.pdf>
- Verma, A., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2021). Lithium and cobalt recovery for lithium-ion battery recycle using an improved oxalate process with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 203, 105694. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105694>
- Verma, A., Johnson, G. H., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2020). Separation of Lithium and Cobalt from LiCoO_2 : A Unique Critical Metals Recovery Process Utilizing Oxalate Chemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(15), 6100-6108. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01128>
- Verma, A., Kore, R., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2019). Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(34), 15381-15393. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02598>
- Warner, J. (2019). *Lithium-ion battery chemistries: A primer*. Elsevier.
- Wei, G., Liu, Y., Jiao, B., Chang, N., Wu, M., Liu, G., Lin, X., Weng, X., Chen, J., Zhang, L., Zhu, C., Wang, G., Xu, P., Di, J., & Li, Q. (2023). Direct recycling of spent Li-ion batteries: Challenges and opportunities toward practical applications. *iScience*,

26(9), 107676. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.107676>

- Wisgerhof, E., & Geus, J. W. (1983). THE PRECIPITATION AND CHARACTERIZATION OF COBALT (II) OXALATE TETAHYDRATE. *Pergamon Press Ltd*, 18(8), 993-1000.
- Xu, M., Kang, S., Jiang, F., Yan, X., Zhu, Z., Zhao, Q., Teng, Y., & Wang, Y. (2021). A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid. *RSC Advances*, 11(44), 27689-27700. <https://doi.org/10.1039/D1RA04979H>
- Yamaki, J. (2009). SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Overview. En J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 183-191). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00186-6>
- Yanamandra, K., Pinisetty, D., & Daoud, A. (2022). Recycling of Li-Ion and Lead Acid Batteries: A Review. *Journal of the Indian Institute of Science*, 102, 281-295.
- Zanoletti, A., Carena, E., Ferrara, C., & Bontempi, E. (2024). A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues. *Batteries*, 10(1), 38. <https://doi.org/10.3390/batteries10010038>
- Zeng, X., Li, J., & Shen, B. (2015). Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 295, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.064>
- Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129-1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- Zhang, G., He, Y., Wang, H., Feng, Y., Xie, W., & Zhu, X. (2020). Removal of Organics by Pyrolysis for Enhancing Liberation and Flotation Behavior of Electrode Materials Derived from Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(5), 2205-2214. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05896>
- Zhang, T., He, Y., Wang, F., Ge, L., Zhu, X., & Li, H. (2014). Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques. *Waste Management*, 34(6), 1051-1058. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>
- Zhou, L.-F., Yang, D., Du, T., Gong, H., & Luo, W.-B. (2020). The Current Process for the

Recycling of Spent Lithium Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8, 578044.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.578044>

10. ANEXOS.

Tabla A1. Fabricantes de baterías recolectadas

Fabricante	No. Baterías recolectadas	Fabricante	No. Baterías recolectadas
Alcatel	3	M4	2
BL-5C	2	Microsoft	2
Blackberry	1	Mobile	1
Blu	2	Nokia	2
Cobia	1	Print	1
Epik	1	Samsung	10
Gionee	1	Simtop	1
Grand	1	Sky	1
Hisense	2	Sony	1
Huawei	5	Swissmobility	2
Inco	1	ZTE	2
LG	8	Zuum	1
M1	2	N/A	16

Tabla A2. Contenido de Co, Ni y Mn de cátodos

Clave	Marca	Promedio %Co	Promedio %Mn	Promedio %Ni
A1	N/A	35.62	2.08	0.80
A2	Epik	22.56	8.22	13.61
A3	N/A	39.87	0.28	0.47
A4	Inco	37.89	0.14	0.41
A5	N/A	36.78	0.01	0.25
A6	N/A	39.28	0.00	0.26
A7	Blu	26.92	3.22	5.48
A8	Zuum	38.34	0.05	0.29
A9	Print	20.11	9.36	15.25
A10	Sky	16.28	9.20	19.86
A11	ZTE	38.47	0.00	0.29
A12	Hisense	39.08	0.00	0.18
A13	Swissmobility	38.95	0.26	0.71
A14	Swissmobility	35.03	0.05	0.35
A15	Grand	38.39	0.03	0.30
A16	M1	39.53	0.00	0.29
A17	M1	39.40	0.01	0.32
A18	Samsung	39.20	0.04	0.34
A19	Microsoft	39.02	0.05	0.27
A20	Samsung	38.65	0.00	0.35
A21	Microsoft	39.54	0.04	0.35
A22	Cobia	37.52	1.33	1.05
A23	Gionee	38.89	0.09	0.53
A24	Huawei	34.02	0.42	1.92
A25	Samsung	37.04	0.00	1.12

A26	Samsung	39.85	0.00	1.22
A27	LG	37.58	0.00	1.13
A28	LG	37.72	0.00	1.13
A29	Blackberry	41.93	0.05	1.26
A30	LG	0.00	43.32	0.00
A31	Samsung	38.16	0.02	0.31
A32	Huawei	30.97	2.92	4.80
A33	Huawei	26.69	6.19	10.07
A34	Samsung	38.34	0.05	0.32
A35	Samsung	42.14	0.04	0.22
A36	M4	37.63	0.01	0.29
A37	Samsung	39.21	0.00	0.31
A38	Samsung	37.72	0.00	0.28
A39	Huawei	38.27	0.08	0.29
A40	LG	33.69	0.40	1.34
A41	Blu	45.31	0.01	0.28
A42	ZTE	36.76	0.00	0.27
A43	LG	39.40	0.04	0.31
A44	Hisense	25.46	6.76	10.68
A45	M4	38.45	0.00	0.29
A46	Huawei	35.51	0.39	1.42
A47	LG	37.74	0.00	0.29
A48	Sony	36.05	0.00	0.31
A49	Nokia	37.47	0.07	0.24
A50	Samsung	36.01	0.31	0.58
A51	BL-5C	0.00	45.14	0.00
A52	BL-5C	0.00	46.03	0.00
A53	LG	37.36	0.11	0.29
A54	Alcatel	39.29	0.00	0.30
A55	Alcatel	29.42	3.40	5.74
A56	Mobile	0.00	42.25	0.00
A57	LG	38.25	0.04	0.28
A58	Simtop	0.00	46.04	0.00
A59	Alcatel	0.00	45.86	0.00
A60	Nokia	25.62	4.32	8.14
A61		17.53	10.37	17.23
A62		37.31	0.00	0.28
B1	N/A	38.80	0.00	0.32
B2	N/A	39.18	0.00	0.31
B3	N/A	38.58	0.00	0.29
B4	N/A	37.84	0.00	0.30
B5	N/A	39.55	0.00	0.29
B6	N/A	39.41	0.00	0.30
B7	N/A	26.36	5.45	9.13
B8	N/A	26.44	5.62	9.43
B9	N/A	39.33	0.00	0.29
B10	N/A	40.24	0.00	0.25