



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola Politècnica Superior d'Enginyeria
de Manresa

TREBALL DE FINAL DE GRAU

OPTIMITZACIÓ DEL PROCÉS PER LA RECUPERACIÓ DE METALLS VALUOSOS DE LES BATERIES D'ÍÓ-LITI

GRAU EN ENGINYERIA QUÍMICA

Autora: Alba Peinado

Director: Xavier Guimerà

Codirectora: Lidia García

Data: Juliol 2023

AGRAÏMENTS

M'agradaria expressar el meu agraïment a Joan Clotet i Joan Morell, antics estudiants d'Enginyeria Química. Ells han participat prèviament en projectes relacionats amb el camp de les bateries d'ió-liti i amb els qui he tingut l'oportunitat de compartir part del temps al laboratori. La seva presència i disposició per ajudar-me en el transcurs de la part pràctica del projecte han contribuït significativament al desenvolupament del treball.

També, mencionar l'ajuda oferida pel director Xavier Guimerà i la codirectora Lidia Garcia, amb els qui he treballat en estreta col·laboració. Agraïxo el seu suport constant i la seva orientació en tot moment, així com la confiança que han dipositat en mi durant l'estudi. Gràcies a la seva dedicació, experiència i coneixements, la meva trajectòria acadèmica i els resultats del present treball han estat molt més enriquidors.

PROJECT SUMMARY

Currently, lithium-ion batteries have acquired a predominant position as a source of energy in electronic devices, especially in cell phones. However, the growth in demand for these devices also leads to an increase in the generation of waste from obsolete batteries, which contain valuable metals, thus raising the need to develop efficient recycling methods.

Leaching is a chemical process whose main objective is the extraction of valuable metals. In this study, a leaching mechanism using Fe^{2+} as a leaching agent is proposed. The work focuses on optimizing this leaching process, with the purpose of recovering lithium and cobalt present in obsolete cell phone batteries. The study focuses specifically on two fundamental parameters: the presence of aluminum and the size of the cathode material. In this project, these parameters will be defined and optimized to improve the overall efficiency of the leaching process.

The results confirm the efficiency of the mechanism. The incorporation of aluminum in the process has been rigorously validated as a highly efficient approach for the recovery of the valuable metals present in the batteries, achieving extraction values of 100%. Furthermore, it has been conclusively found that the size of the cathode material plays a fundamental role in the leaching process, showing a substantial improvement when using smaller particles.

Key words:

- Lithium-ion batteries
- Leaching
- Cobalt
- Lithium
- Alumini

RESUM DEL PROJECTE

En l'actualitat, les bateries d'ió-liti han adquirit una posició predominant com a font d'energia en dispositius electrònics, destacant-ne especialment l'ús en telèfons mòbils. No obstant això, el creixement en la demanda d'aquests dispositius comporta també un augment en la generació de residus de bateries obsoletes, les quals contenen metalls de gran valor, plantejant així la necessitat de desenvolupar mètodes de reciclatge eficients.

La lixiviació és un procés químic que té com a objectiu principal l'extracció de metalls valuosos. En aquest estudi, es planteja un mecanisme de lixiviació fent ús de Fe^{2+} com a agent lixiviant. El treball s'enfoca a optimitzar aquest procés lixiviant, amb el propòsit de recuperar el liti i cobalt presents en les bateries de telèfons mòbils obsolets. L'estudi se centra específicament en dos paràmetres fonamentals: la presència d'alumini i la mida del material catòdic. En aquest projecte es definiran i optimitzaran aquests paràmetres per millorar l'eficiència global del procés de lixiviació.

Els resultats confirmen l'eficàcia del mecanisme. La incorporació d'alumini en el procés ha estat rigorosament validada com un enfocament summament eficaç per a la recuperació dels metalls valuosos presents a les bateries, aconseguint assolir valors d'extracció del 100%. A més, s'ha constatat de manera concloent que la mida del material catòdic exerceix una funció fonamental en el procés de lixiviació, evidenciant una millora substancial en utilitzar partícules més petites.

Paraules clau:

- Bateries d'ió-liti
- Lixiviació
- Cobalt
- Liti
- Alumini

ÍNDIX DE CONTINGUTS

1. MARC TEÒRIC	1
1.1 PROBLEMÀTICA DE GESTIÓ ENERGÈTICA.....	1
1.2 BATERIES ELÈCTRIQUES.....	3
1.2.1 FONAMENTS D'UNA BATERIA ELECTROQUÍMICA.....	3
1.2.2 CLASSIFICACIÓ DE LES BATERIES.....	5
1.3 BATERIES D'ÍO-LITI.....	8
1.3.1 DESENVOLUPAMENT HISTÒRIC	8
1.3.2 CARACTERÍSTIQUES.....	9
1.3.3 FUNCIONAMENT I MATERIALS.....	10
1.3.4 APLICACIONS I MERCAT	12
1.4 METALLS D'INTERÈS	13
1.4.1 LITI.....	13
1.4.1.1 PROPIETATS FÍSQUES I QUÍMIQUES DEL LITI.....	13
1.4.1.2 FONTS DE LITI	13
1.4.1.3 APLICACIONS	14
1.4.2 COBALT.....	15
1.4.2.1 PROPIETATS FÍSQUES I QUÍMIQUES DEL COBALT.....	15
1.4.2.2 FONTS DE COBALT	15
1.4.2.3 APLICACIONS	15
1.5 RECICLATGE I RECUPERACIÓ DE LES BATERIES D'ÍO-LITI.....	16
1.5.1 PRETRACTAMENT.....	17
1.5.2 TRACTAMENT MECÀNIC	17
1.5.3 TRACTAMENT QUÍMIC	17
1.5.3.1 PROCÉS PIROMETAL·LÚRGIC	17
1.5.3.2 PROCÉS HIDROMETAL·LÚRGIC	18
1.6 TÈCNiques DE LIXIVIACIÓ	18
1.6 MECANISME DE LIXIVIACIÓ	20
2. OBJECTIUS DEL TREBALL	22
2.1 OBJECTIU GENERAL	22
2.2 OBJECTIUS ESPECÍFICS.....	22
3. MATERIALS I MÈTODES	23
3.1 PRETRACTAMENT	23
3.1.1 RECOL·LECCIÓ I CLASSIFICACIÓ DE BATERIES	23
3.1.2 DESCÀRREGA DE BATERIES	23

3.1.3 DESMUNTATGE	24
3.1.4 TRITURACIÓ.....	26
3.1.5 TAMISATGE	26
3.2 DIGESTIÓ ÀCIDA.....	27
3.3 ANÀLISI DEL CONTINGUT EN METALLS.....	30
3.4 ANÀLISI DEL Fe.....	32
3.5 EXPERIMENTS DE LIXIVIACIÓ.....	34
4. RESULTATS.....	36
4.1. DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT DE METALLS EN FUNCIO DE LA MIDA DE LA PARTÍCULA	36
4.2. ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DEL CONTINGUT D'ALUMINI EN LA LIXIVIACIÓ DE Co i Li	37
4.3 ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DE LA MIDA DE LA PARTÍCULA EN LA LIXIVIACIÓ DE Co i Li	39
4.4 DISCUSSIÓ DEL MECANISME DE LIXIVIACIÓ	41
5. CONCLUSIONS.....	45
5.1 ASPECTES DE MILLORA PER TREBALLS FUTURS	46
6. BIBLIOGRAFIA	47
ANNEXES	51

1. MARC TEÒRIC

1.1 PROBLEMÀTICA DE GESTIÓ ENERGÈTICA

El fort increment de la demanda energètica en els darrers anys i les conseqüències que comporta, com són l'increment de la dependència energètica i l'acceleració del canvi climàtic, ha provocat una major conscienciació sobre la necessitat d'establir polítiques energètiques per garantir la seguretat del subministrament i el desenvolupament sostenible, polítiques que es centrin fonamentalment en l'estalvi i l'eficiència energètica, per una banda, i en la integració d'energies renovables per un altre [1] [2].

Actualment, la dependència dels combustibles fòssils i el canvi climàtic representen un dels reptes més grans de la nostra societat. Tot i que la ciència i la tecnologia han millorat la nostra vida, han augmentat també l'ús d'energia de fonts no renovables com el petroli, el gas i el carbó, recursos que provoquen efectes perjudicials al nostre entorn. Aquests recursos actuen com a principals responsables de les emissions de gasos d'efecte hivernacle contribuint a l'escalfament global i ocasionant conseqüències catastròfiques [1].

Amb el propòsit de mitigar l'impacte ambiental generat per la utilització de combustibles fòssils, es fa referència obligatòria a l'anomenada "transició energètica". Aquest procés és concebut com un enfocament sistemàtic i organitzat per aprofitar de manera més eficient els recursos energètics disponibles, destacant particularment la sostenibilitat a llarg termini [3] [4].

La necessitat primordial que motiva la transició energètica actual és, possiblement, la reducció de les emissions de gasos d'efecte hivernacle responsables de problemes ambientals, com són la contaminació de l'aire i de l'aigua, i, del canvi climàtic. Aquest darrer es caracteritza per un augment de la temperatura global del planeta, ocasionant diversos impactes com alteracions en els patrons de precipitació i en la disponibilitat d'aigua dolça, l'augment del nivell del mar, la pèrdua de biodiversitat, l'afectació de la producció d'aliments i la propagació de vectors de malalties, entre d'altres [4].

Entenem en aquest sentit, la urgència de construir col·lectivament i democràticament un procés de transició energètica cap a fonts d'energia més netes i renovables, assegurant la preservació del planeta per a totes les espècies, incloent-hi la nostra pròpia descendència.

Una manera de reduir l'emissió de gasos és utilitzar fonts d'energia renovables, com ara la solar, geotèrmica, eòlica o marítima, entre d'altres [1]. L'augment en la generació d'aquestes energies, ha portat a una variabilitat més gran en l'oferta d'energia elèctrica. Aquest fet s'evidencia per la dependència que presenta la generació d'energia renovable respecte la disponibilitat de recursos naturals; com són la intensitat de radiació solar i la velocitat del vent. Aquests recursos no sempre estan disponibles de manera constant i previsible, i poden experimentar variacions significatives en curts períodes de temps.

En aquest escenari, amb l'objectiu de fer un ús adequat de les energies netes, sense experimentar dificultats relacionades amb la intermitència de l'energia i la inestabilitat de la xarxa elèctrica, l'emmagatzematge d'energia elèctrica (EEE) és considerada una tecnologia efectiva per fer front als reptes mencionats. Aquest procediment possibilita l'emmagatzematge d'energia produïda en períodes de màxima generació d'energia i el seu posterior alliberament durant els períodes d'alta demanda, contribuint a l'estabilització de la xarxa elèctrica i a la millora de l'eficiència energètica al sistema [5].

Com a sistema de subministrament, els sistemes d'emmagatzematge d'energia elèctrica s'han emprat per donar suport a una gran varietat d'aplicacions, des de la generació i la transmissió d'energia fins a dispositius electrònics a gran escala.

L'emmagatzematge d'energia elèctrica juga un paper fonamental en la societat actual, i és, sense dubte, essencial pel futur pròxim a causa de les múltiples aplicacions que aquesta tecnologia pot proporcionar. Dins d'aquest marc, els dispositius que permeten una gestió eficient de l'energia elèctrica produïda a partir de fonts renovables com la solar i l'eòlica, són les bateries. Aquests dispositius realitzen la conversió d'energia elèctrica en energia química i viceversa, permetent l'emmagatzematge d'energia elèctrica en forma d'energia química. Aquesta energia emmagatzemada pot ser utilitzada en moments en què el subministrament elèctric de xarxa falli o bé en situacions en què es necessiti independència de la xarxa per a aplicacions específiques [6].

L'evolució en els darrers anys de noves aplicacions (vehicles elèctrics, sistemes fotovoltaics, sistemes d'alimentació ininterrompuda, etc.) ha propiciat el sorgiment i el desenvolupament de noves tecnologies de bateries, cada vegada més eficients i fiables [7].

1.2 BATERIES ELÈCTRIQUES

Establir el funcionament correcte del procés de recuperació de liti i cobalt a partir de bateries d'ió-liti provinents de telèfons mòbils requereix inicialment conèixer amb antelació els conceptes generals relacionats amb les bateries i la seva classificació.

1.2.1 FONAMENTS D'UNA BATERIA ELECTROQUÍMICA

Es defineix una bateria com un dispositiu que transforma energia química emmagatzemada en energia elèctrica per mitjà de reaccions electroquímiques d'oxidació-reducció (redox) [6]. Aquest tipus de reaccions involucra la transferència d'electrons d'un material a un altre a través d'un circuit elèctric, generant ions elèctricament carregats durant el període de càrrega, i ocasionant un flux d'aquests durant el període de descàrrega.

Per comprendre el funcionament d'una bateria, és essencial conèixer què és una cel·la electrolítica: dispositiu químic capaç de produir energia elèctrica. En el cas d'una bateria, aquesta es compon d'una o diverses cel·les interconnectades en sèrie, paral·lel o combinació de totes dues. La cel·la electrolítica està formada per tres components essencials:

- L'ànode o l'elèctrode negatiu de la bateria, cedeix electrons al circuit extern i és oxidat durant la reacció electroquímica. Principalment, està conformat per grafit, material caracteritzat per tenir una estructura porosa, la qual permet emmagatzemar ions de liti en la seva superfície i en el seu interior.
- El càtode o elèctrode positiu, accepta electrons del circuit extern i es redueix durant la reacció electroquímica. En aquest, s'emmagatzema la major part d'energia elèctrica. Està compost principalment per òxids metàl·lics.
- L'electròlit és un conductor iònic que permet transferir electrons a l'interior de la cel·la per mitjà del desplaçament d'ions entre l'ànode i el càtode. Comunament, és una solució aquosa, la qual posseeix sals, àcids o components alcalins dissolts, aquests amb el fi d'impartir una conductivitat elèctrica. La concentració determina en gran manera el comportament òptim de la bateria durant el funcionament

Adicionalment, una bateria posseeix un separador, que compleix la funció de proporcionar aïllament entre l'ànode i el càtode, amb el fi de preveure l'ocurrència de curtcircuits entre elèctrodes amb polaritats diferents, mentre que alhora facilita el transport d'ions dins de la bateria. Principalment, està format per materials porosos, sintètics i no teixits, com ara poliolefines, que tenen la capacitat de suportar altes temperatures i no patir cap corrosió en contacte amb els químics de l'electròlit [7][8].

A més, la bateria inclou un contenidor que serveix com a recipient per allotjar tots els components de la cel·la. Aquest contenidor proporciona rigidesa i suport per garantir el funcionament adequat de la bateria. El material utilitzat en la construcció del contenidor és triat en funció de les característiques dels components de la bateria, amb l'objectiu de garantir la resistència en el procés de càrrega i descàrrega.

Es mostra a la Figura 1 un diagrama general que il·lustra la distribució dels components prèviament esmentats en una cel·la. L'ànode i el càtode es troben submergits a l'electròlit i separats per una membrana que facilita el flux d'ions.

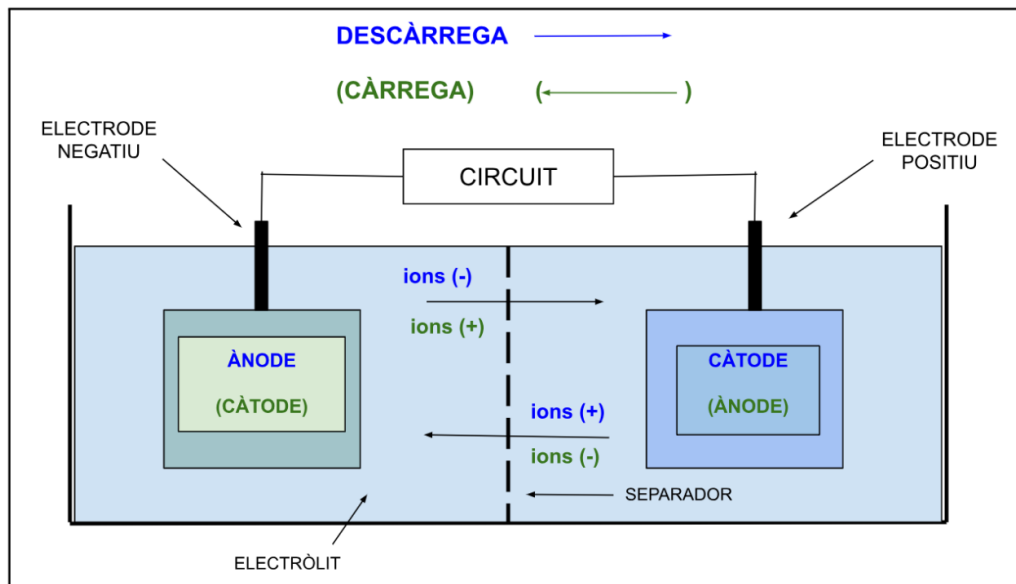


Figura 1: Distribució d'una cel·la electroquímica. Elaboració pròpia

Quan s'han identificat els components clau, es pot definir el fenomen de càrrega i descàrrega d'una bateria. Durant la descàrrega, l'ànode allibera electrons com a resultat de l'oxidació, produint també ions positius. De manera semblant, el càtode genera ions negatius a mesura que accepta electrons. Durant la càrrega, els processos electroquímics són essencialment els mateixos, atès que les reaccions d'oxidació-reducció són reversibles. En aquest cas, l'elèctrode negatiu es comporta com a càtode, mentre que l'elèctrode positiu compleix la funció d'ànode [7].

1.2.2 CLASSIFICACIÓ DE LES BATERIES

Existeixen múltiples criteris per classificar les bateries; segons la mida, el camp d'aplicació, la possibilitat de recàrrega, el tipus d'electròlit, el funcionament, etc. Una forma inicial de classificar les bateries és en funció de la capacitat que tenen de ser carregades un cop han estat descarregades [7]. En aquest sentit, es poden definir dos grans grups de bateries:

Bateries primàries: Bateries no recarregables; La reacció química que genera el corrent elèctric és irreversible. Un cop s'esgota la capacitat d'emmagatzematge d'energia química, no poden ser recarregades i deuen ser reemplaçades. Es caracteritzen per ser de mida petita (disseny cilíndric o botó), per la seva baixa auto-descàrrega (propietat que permet el seu emmagatzematge durant llargs períodes de temps), la seva alta densitat d'energia, el seu baix cost i pes, la seva fàcil instal·lació i per no requerir manteniment. La majoria de bateries no recarregables s'utilitzen en dispositius portàtils.

La pila primària més comunament usada és la pila *Leclanché*, també coneguda com a "*pila seca*", la qual va ser inventada pel químic francès *Georges Leclanché* a la dècada de 1860. Encara que la pila seca emprada en l'actualitat és molt similar a la invenció original, existeixen certes diferències notables. L'electròlit és una pasta consistent en una barreja de clorur d'amoni i clorur de zinc, mentre que l'elèctrode negatiu i el recipient de la pila estan composts de zinc. D'altra banda, l'elèctrode positiu està format per una vareta de carboni envoltada per una barreja de carboni i diòxid de manganès. Aquesta pila és capaç de generar una força electromotriu al voltant d'1,5 volts [9].

Les piles alcalines, àmpliament usades actualment, van fer la seva aparició al mercat a la dècada dels 60 i es denominen d'aquesta manera per l'ús d'una solució alcalina (KOH) com a electròlit. Existeixen diversos tipus de piles alcalines, però la més coneguda és la pila alcalina d'òxid de manganès, la qual consta d'un ànode compost de zinc en pols i un càtode compost de diòxid de manganès. Aquesta pila es caracteritza per tenir una alta densitat d'energia i una llarga vida útil. A més, presenta una baixa resistència interna, atribut que li permet operar a altes intensitats de descàrrega en un ampli rang de temperatures. L'ús del zinc en pols com a material per a l'ànode augmenta la superfície específica, permetent una major interacció entre les partícules, reduint la resistència interna i augmentant la potència. Aquesta pila s'utilitza comunament en dispositius com ara ràdios portàtils, sistemes d'il·luminació d'emergència i calculadores. La pila alcalina d'òxid de manganès produeix una força electromotriu de 1,5 V i generalment té forma cilíndrica [9].

Bateries secundàries: Bateries recarregables o acumuladors; El corrent elèctric que es genera és reversible, el que permet la recerca de la seva capacitat i emmagatzematge. Tenen la capacitat de ser carregades un cop han estat descarregades [7]. Es caracteritzen per les bones prestacions en descàrregues a alta intensitat així com per la seva alta densitat de potència.

Les bateries secundàries més conegudes i utilitzades actualment són: Plom – àcid (1), Níquel – cadmi (2), Níquel – hidrurs metàl·lics (3) i Ió – liti (4). A continuació es farà una descripció detallada d'aquests dispositius excepte de les bateries d'íó-liti, que per ser objecte d'estudi en aquest treball d'investigació, mereixerà un apartat propi [9].

BATERIES PLOM-ÀCID

Les bateries de plom-àcid han mantingut una sòlida posició al mercat, representen aproximadament el 33% dels ingressos totals generats per diferents tipus de bateries i són àmpliament utilitzades a tot el món. Des de la seva invenció en 1859 per Gaston Planté, aquestes bateries han estat reconegudes com les primeres bateries recarregables o acumuladors elèctrics. Tot i la seva antiguitat, aquests dispositius han estat objecte d'un extens desenvolupament i són considerades com una de les bateries més avançades de la indústria. Encara es fan servir en vehicles amb motors de combustió interna per a l'arrencada del motor i per al funcionament d'altres components elèctrics essencials [1].

La configuració típica d'aquestes bateries varia entre els 6 i els 12 V, compostes per cel·les individuals de 2 V. Aquestes bateries estan formades per un recipient d'àcid sulfúric (electròlit) que conté plaques de plom (elèctrodes) disposades en paral·lel i alternant la seva polaritat (+ i -). Generalment, en la seva fabricació, les plaques positives es recobreixen o s'impregnen amb diòxid de plom (IV), mentre que les negatives estan formades per plom esponjós. La Figura 2 il·lustra aquesta disposició.

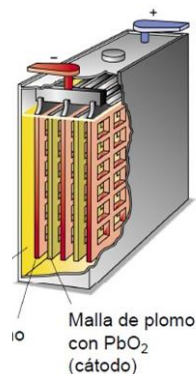
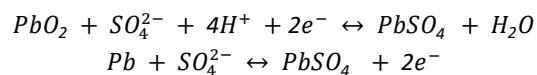


Figura 2: Bateria plom-àcid. Imatge adaptada de [10]

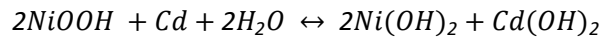
L'acumulador de plom, constituït per ambdós tipus d'elèctrodes, es presenta en forma de sulfat de plom (II) quan el dispositiu està descarregat. Aquest producte es forma com a resultat de les reaccions produïdes en els dos elèctrodes i es troba incrustat en una matriu de plom metàl·lic (Pb) [8].



BATERIES NÍQUEL - CADMI

Les bateries de Níquel-Cadmi, desenvolupades per Waldemar Junger en 1899, van ser les primeres bateries recarregables d'ús domèstic al mercat. Aquests dispositius utilitzen com a materials actius hidròxid de níquel a la placa positiva i cadmi en la negativa. Ambdues plaques són separades per un electròlit, el qual no contribueix a les reaccions electroquímiques i està compost per una solució aquosa d'hidròxid de potassi [11].

El voltatge mitjà de treball, sota condicions normals, és d'1,2 V. La reacció electroquímica produïda en la cel·la és la següent:



Els acumuladors de Níquel-Cadmi es fabriquen en una àmplia varietat de mides i formes, sent el tipus rectangular de tancament hermètic i cilíndric, com el de la Figura 3, el més popular. Les plaques es disposen en grups i es connecten mitjançant cintes soldades i se separen mitjançant distanciadors. Aquests grups de plaques positives i negatives es col·loquen en un recipient de plàstic.

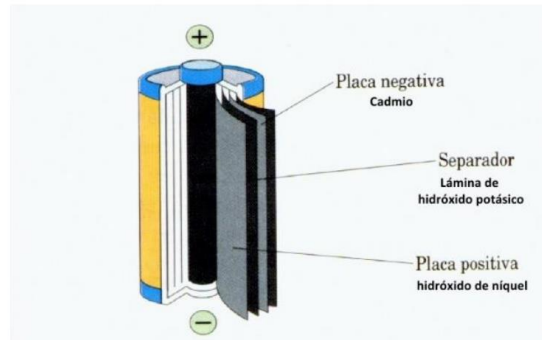
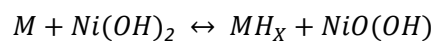


Figura 3: Estructura interna d'una bateria de Níquel-Cadmi. Imatge adaptada de [12]

BATERIES NÍQUEL - HIDRUR METÀL·LIC

L'any 1989, el Dr. Masahiko Oshitani va inventar la primera bateria de Níquel-Hidrur Metàl·lic dissenyada per l'ús en aplicacions de consum a petita escala. Aquest innovador dispositiu va ser llançat al mercat com a alternativa al sistema de Níquel-Cadmi, oferint més capacitat i minimitzant l'efecte memòria [12].

En comparació amb les bateries de Níquel-Cadmi, les bateries de Níquel - Hidrur metàl·lic presenten una millora significativa en reemplaçar el cadmi per un aliatge metàl·lic capaç d'emmagatzemar hidrogen, que s'utilitza com a ànode. El càtode està compost principalment per hidròxid de níquel, i es fa servir un electròlit alcalí similar al de les bateries de Níquel-Cadmi, que consisteix en hidròxid de potassi. Aquests tres components són diferenciats en la Figura 4. Durant el funcionament de la bateria, es produeix la següent reacció global:



On M fa al·lusió a l'aliatge metàl·lic .

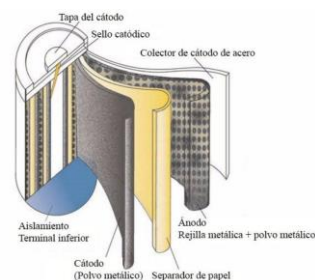


Figura 4: Dissecció d'una bateria Ni-MH. Imatge adaptada de [13]

1.3 BATERIES D'IÓ-LITI

1.3.1 DESENVOLUPAMENT HISTÒRIC

A principis de la dècada dels setanta, Whittingham va aprofitar l'alta reactivitat del liti per alliberar el seu electró més exterior, fet que va conduir al desenvolupament de la primera bateria de liti funcional. Whittingham va descobrir que el disulfur de titani actuava de manera excel·lent com a càtode, material amb cavitats que permeten la intercalació d'ions de liti [14]. Com a ànode va emprar liti metàl·lic, generant un voltatge d'aproximadament de 2 V. No obstant això, va trobar un problema crític amb aquestes bateries: quan se sobreescalfaven, existia el risc d'explosió, a causa de la formació de dendrites de liti que travessaven la barrera de l'electròlit i arribaven al càtode, produint un curtcircuit. Aquest problema es presentava després de cada cicle de càrrega i descàrrega, fet que plantejava un desavantatge important per a la seguretat i la durabilitat de les bateries.

Posteriorment, Goodenough va proposar una possible solució al problema mitjançant l'ús d'un ànode diferent. En lloc d'utilitzar un sulfur metàl·lic, va optar per provar amb un òxid metàl·lic, específicament el diòxid de cobalt (CoO_2) el qual combinat amb liti es coneix com a òxid de cobalt-liti ($LiCoO_2$) [15]. El $LiCoO_2$ posseeix un alt potencial de reducció, característica que fa innecessari l'ús de liti metàl·lic pur com a ànode, permeten fer ús d'una altra substància que allotgi el liti de manera més estable i segura.

L'any 1985, Yoshida va aconseguir desenvolupar comercialment la primera bateria d'ió-liti viable. Treballant amb la corporació japonesa Asahi Kasei [16], va descobrir que un material carbonós sòlid derivat del refinat del petroli, conegut com a coc de petroli, era capaç d'allotjar el liti de manera molt eficient. Sovint s'anomena grafit, però en realitat es tracta d'un material de carboni que presenta dominis cristal·lins gràfítics, però també dominis no cristal·lins, i és precisament a la interfície d'aquests dominis on els ions de liti s'acomoden.

L'eliminació del liti metàl·lic en la composició de les bateries va suposar un augment significatiu en la seguretat d'aquestes. Així mateix, la implementació d'òxid de liti cobalt va permetre una producció industrial a gran escala de manera més eficient. Aquest avenç significatiu en la tecnologia de les bateries d'ió liti va ser reconegut en 2019 amb el Premi Nobel de Química concedit a Goodenough, Whittingham i Yoshino [15].

Arran dels desenvolupaments mencionats prèviament, la primera comercialització d'una bateria d'ió-liti (LIB, per les seves sigles en anglès, *Lithium-Ion Battery*) es va produir el 1991, quan Sony va llançar al mercat el primer acumulador basat en aquesta tecnologia. Aquest llançament va suposar un èxit, i avui dia aquesta tecnologia s'ha convertit en la més prometedora i de ràpid creixement en el mercat [1].

La introducció d'aquests dispositius electrònics al mercat ha suposat que es converteixin en part essencial de la nostra vida diària, utilitzats en una àmplia gamma d'aplicacions, des de simples calculadores científiques i maquinetes d'afaitar fins a vehicles elèctrics, robots i satèl·lits.

1.3.2 CARACTERÍSTIQUES

Les bateries d'ió-liti han experimentat un creixement significatiu en el mercat a causa de la seva alta densitat energètica (fins a 120 Wh/kg), llarga vida útil, volum petit, pes lleuger, baixa eficiència àmplia gamma de temperatures d'aplicació i avantatges en operacions compatibles amb el medi ambient [17]. El voltatge cel·lular elevat de 3,6 V [12] permet la creació de paquets de bateries amb una sola cel·la, convertint les bateries d'ió-liti en la millor opció per dispositius mòbils [18]. Cal destacar que, en comparació amb les de Níquel-Cadmi, es necessitarien tres cèl·lules interconnectades en sèrie per aconseguir un nivell de voltatge equivalent.

Aquests dispositius són caracteritzats per presentar una baixa taxa d'autodescàrrega, una bona longevitat (500-1000 cicles), i no contenir metalls pesants com ara plom o cadmi [19]. En comparació amb les tecnologies anteriors, les bateries d'ió-liti presenten baixos requisits de manteniment i no tenen efecte memòria, fenomen que redueix la capacitat de les bateries amb càrregues incompletes.

En aquest context, les bateries d'ió-liti són les més avançades pràcticament en tots els paràmetres que es poden utilitzar per definir les prestacions d'una bateria. La proliferació d'aquests dispositius és deguda principalment a la seva alta densitat d'energia, eficiència energètica i vida útil prolongada. La Figura 5 estableix una comparació d'aquests aspectes entre diferents tipus de bateries.

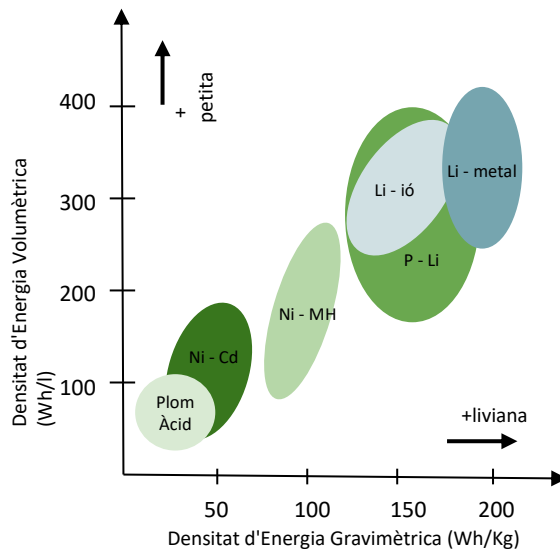


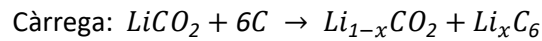
Figura 5: Densitat d'energia gravimètrica i volumètrica per a diferents tipus de bateries. Elaboració pròpia

Tot i que la tecnologia ió-liti presenta certs avantatges, també s'enfronta a limitacions significatives. Una de les principals, radica directament en la necessitat de circuits de protecció per garantir-ne la seguretat d'operació. De la mateixa manera que en el seu rendiment, el qual es veu afectat pel pas del temps, reduint la vida útil del dispositiu.

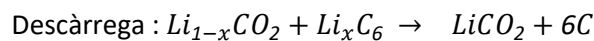
L'envelliment representa una de les principals preocupacions en la tecnologia d'aquestes bateries, amb una disminució en la capacitat detectable en tan sols un any i una vida útil mitjana de dos a tres anys. A més, aquest deteriorament es veu involucrat de manera directa amb la taxa d'autodescàrrega, descarregant-se amb més rapidesa a mesura que transcorre el temps [19].

1.3.3 FUNCIONAMENT I MATERIALS

El funcionament de les LIBs es basa en la intercalació d'ions Li^+ en l'estructura dels materials actius dels elèctrodes, principal característica distintiva respecte a altres tipus de bateries recarregables. A diferència d'altres dispositius que depenen de reaccions redox (reducció-oxidació) per emmagatzemar i alliberar energia, les LIBs no es basen en una reacció redox específica. Les reaccions que intervien en el procés de càrrega i descàrrega d'aquests dispositius que tenen $LiCO_2$ com a càtode i grafit com a ànode es presenten en les següents equacions:



Durant la càrrega, i sota l'acció de l'energia subministrada en forma de corrent elèctric, ions Li^+ del càtode es desintercalen, ($LiCO_2$ es descompon) migrant a l'electròlit i intercalats posteriorment a l'ànode. El carboni (C) en forma de grafit es converteix en Li_xC_6 . Com a resultat, incrementa la diferència de potencial als elèctrodes, el que dona lloc a un augment de potencial en la cel·la.



Durant la descàrrega, la reacció inversa ocorre espontàniament, de manera que els ions Li^+ intercalats en el grafit recorren el sentit contrari, travessant de l'ànode al càtode a través de l'electròlit lliurant-se l'energia elèctrica acumulada al sistema. En tots dos processos, la compensació de càrrega té lloc mitjançant el flux d'electrons a través del circuit extern [20]. Aquest mecanisme es mostra esquemàticament a la Figura 6.

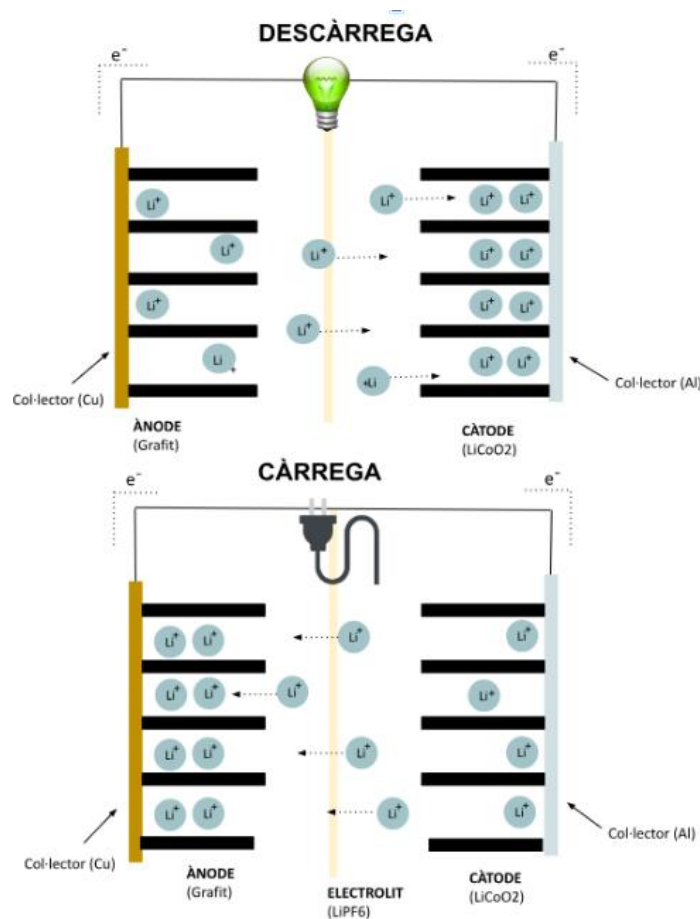


Figura 6: Procés de càrrega i descàrrega d'una bateria d'ió-liti. Elaboració pròpia.

El material actiu més comunament utilitzat als càtodes de les LIBs comercials des de la seva introducció al mercat és l'òxid laminat de liti i cobalt ($LiCO_2$). Però el seu elevat cost i l'alt impacte mediambiental degut, principalment, a l'escassetat i la toxicitat del cobalt, ha portat a la recerca d'alternatives més econòmiques i menys perjudicials. Entre elles es troben els òxids de liti-níquel ($LiNiO_2$), liti-magnes ($LiMn_2O_4$), liti-mangnes-cobalt ($LiCoMn_{xy}Ni$) entre altres [21]. Les característiques principals d'aquests materials catòdics es troben detallades a la Taula 1:

Taula 1: Característiques dels materials catòdics utilitzats en les LIB i les seves aplicacions típiques

Tipus de càtode	Fòrmula química	Densitat energètica	Tensió (V)	Capacitat (mAh/g)	Duració del cicle	Any de construcció	Aplicació clau
Òxid de liti i cobalt (LCO)	$LiCO_2$	203	4,40	274	500-1000	1991	Dispositius electronics portàtils
Fosfat de liti i ferro (LEP)	$LiFePO_4$	157,5	3,5	170	2000	1996	Vehicles electrònics, eines
Òxid de liti i manganès (LMO)	$LiMn_2O_4$	144	4,1	148	300-700	1996	Vehicles electrònics, dispositius mèdics, bicicletes i patinets
Òxid de liti	$LiNiO_2$	200-260	3,60	200	500	1999	Vehicles elèctrics, dispositius mèdics
Liti níquel Magnes Cobalt (NMC)	$LiCoMn_{xy}Ni$	155	46	200	1000-2000	2008	Vehicles elèctrics, eines

En el cas de l'ànode, el material actiu més utilitzat a les bateries d'ió-liti comercials és el carboni, en particular el grafit, sigui natural o sintètic. L'ús del grafit és degut a criteris econòmics, ja que és abundant i el seu cost és baix en comparació amb altres materials amb característiques similars [21].

L'elecció correcta de l'electròlit líquid és crucial per aconseguir una interfície de baixa resistivitat, responsable del rendiment de la bateria. Els requisits dels electròlits són la compatibilitat mediambiental, el baix cost, l'estabilitat electroquímica i l'excel·lent rendiment de la pila. Això s'assoleix mitjançant una alta conductivitat iònica i una baixa viscositat [8]. Els electròlits consisteixen generalment en una sal inorgànica de liti (per exemple $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$) dissolta en dissolvents no aquosos, com carbonat de propilè i barreges de carbonat d'etilè i carbonat alifàtic.

Als elèctrodes de les bateries d'ió-liti, a més dels materials actius, ànode i càtode, s'utilitzen diversos additius que, encara que en menor proporció, tenen una gran influència en el rendiment final de la bateria. Aquests additius compleixen principalment dues funcions: augmentar la conductivitat elèctrica i millorar les propietats mecàniques dels elèctrodes. L'additiu conductor més emprat és el carboni negre (CB, de l'anglès *Carbon Black*). D'altra banda, els aglomerants són polímers que mantenen unides les partícules del material actiu i proporcionen adherència als col·lectors de corrent elèctric que conformen la base de l'elèctrode. A les bateries d'ió-liti comercials, l'aglomerant més emprat és el poli (fluorur de vinilidè) (PVDF) [8].

1.3.4 APLICACIONS I MERCAT

Les bateries d'ió-liti han permès consolidar-se com a líders en la indústria gràcies als nombrosos avantatges que presenten respecte a altres tecnologies. L'ús d'aquest tipus de bateries ha estat àmpliament estès al mercat de dispositius electrònics portàtils, especialment en telèfons mòbils, càmeres, cigarrets electrònics i ordinadors [1]. Avui en dia, el nombre total de dispositius electrònics portàtils s'apropa als 10.000 milions a tot el món. El mercat de les LIB va augmentar exponencialment de 12.000 a 50.000 milions de dòlars a la dècada de 2010 i s'espera que superi els 77.000 milions de dòlars el 2024 [22].

A causa de la seva reduïda grandària, pes, alta densitat d'energia i prolongat temps de vida, les bateries d'ió-liti han estat seleccionades com a principals candidates per als dispositius per a la cura de la salut, mercat emergent que mou milions d'euros anualment. Els marcapassos, transmissors de ràdio implantables, estimuladors gàstrics, biosensors portàtils, eines quirúrgiques, desfibril·ladors, són exemples d'alguns dispositius mèdics que utilitzen aquest tipus de bateries [18].

El mercat de les bateries d'ió-liti no es limita únicament a aplicacions a petita escala, sinó també sectors de gran capacitat, com són els sistemes d'emmagatzematge d'energia. L'ús d'aquests sistemes ha contribuït de manera significativa a l'estabilització i l'optimització de la integració de fonts d'energia renovable a la xarxa elèctrica. A més, s'espera que el mercat de sistemes d'emmagatzematge d'energia continuï creixent els pròxims anys, impulsat per la demanda de solucions més eficients i sostenibles.

El creixement de mercat d'aquests dispositius depèn en gran manera de l'evolució en la demanda de vehicles elèctrics, que s'ha convertit en la font principal de mercat. En els darrers anys, la indústria electromobilística ha experimentat un increment notable, impulsat fortament per les diferents polítiques implantades pels governs per disminuir l'emissió de gasos d'efecte hivernacle i la dependència del petroli, contribuint així a la descarbonització del transport [18]. Les bateries requerides per a aquest tipus d'aplicacions van representar el 77% de la demanda total de bateries el 2018, i arribarien al 89% el 2030, com mostra la Figura 7 [22].

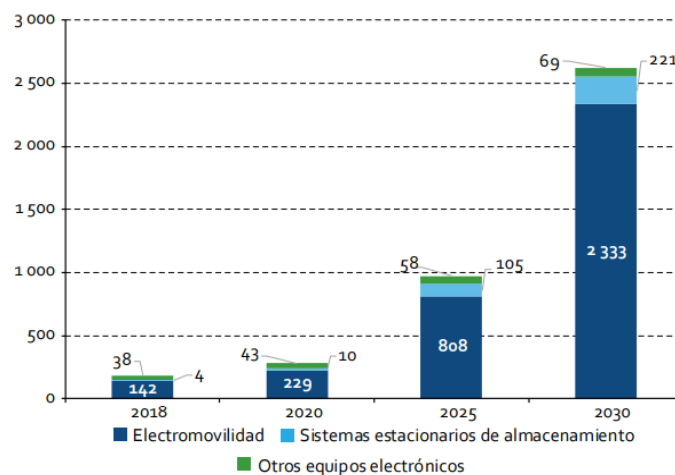


Figura 7: Demanda global de les LIBs per aplicació entre 2018 i 2030 (en gigavats hora) [22]

1.4 METALLS D'INTERÈS

S'ha observat que els materials més comunament emprats en la producció de bateries d'ió-liti són notablement el liti i el cobalt, i, per tant, sorgeix la necessitat de revisar detalladament les característiques fonamentals d'aquests dos elements.

1.4.1 LITI

El liti és un dels elements minerals que presenten més interès industrial en l'actualitat. És un metall alcalí que es troba difós predominantment en forma de fosfats i silicats. Ocupa el tercer lloc a la taula periòdica després de l'hidrogen i l'heli, i es representa amb el símbol químic Li. És l'element sòlid més lleuger que hi ha al nostre planeta. Es troba en minerals com la lepidolita, l'espodumena i la petalita. A més, és present a l'aigua de mar, aigües minerals, sòls agrícoles i cendres vegetals. [23].

1.4.1.1 PROPIETATS FÍSQUES I QUÍMIQUES DEL LITI

El liti posseeix el punt de fusió més gran (186°C) i ebullició (1.336°C) del grup dels metalls alcalins; propietat que li confereix aplicacions com a medi de transferència de calor. Posseeix a més, la calor específica més alta d'aquest grup (0,784 cal/g°C a 0°C). És el metall més electropositiu (-3,04 V) i més lleuger (pes molecular 6,94 g/mol i gravetat específica: 40,53 g/cm³) [14]. Addicionalment, la seva baixa resistivitat elèctrica (8,55 μΩcm) li atorga una excel·lent conductivitat elèctrica.

Pel que fa a les seves propietats químiques, el liti, en formar part dels metalls alcalins del grup 1, és altament reactiu, reacciona immediatament amb l'aigua, a més de ser fàcilment oxidable, de manera que mai es troba a la seva forma pura a la natura (no combinat). Aquesta característica s'atribueix a la seva configuració electrònica, atès que compta amb un únic electró de valència, el qual es desprèn amb facilitat per establir enllaços i formar compostos químics [24].

1.4.1.2 FONTS DE LITI

El liti, és classificat com el vintè setè mineral més abundant a l'escorça terrestre. Actualment, es coneixen al voltant de 150 tipus de minerals associats al liti, encara que només alguns presenten un interès econòmic degut a la seva concentració.

Les fonts principals de liti es troben en dipòsits de llacs de salmorra, també coneguts com a salars. Els salars, descrits com acumulacions d'aigües subterrànies salines enriquides en liti dissolt, representen aproximadament el 66% de les reserves globals de liti. La majoria d'aquests dipòsits es troben a les salines d'Amèrica del Sud, principalment a Xile, Bolívia i Argentina, en l'anomenat "triangle de liti", que representa la meitat del món reserves de liti. Els salars amb menor concentració de liti es troben als Estats Units i la Meseta tibetana. El liti com a element s'emmagatzema també en pegmatites - - complexos de silicat d'alumini, per exemple, eucryptita, espodumè i zinnwaldita. S'extreu liti de 13 dipòsits de pegmatites, sent la mina de Greenbushes a Austràlia la de major producció. Altres possibles fonts de subministrament de liti inclouen les argiles i l'aigua de mar [25].

1.4.1.3 APLICACIONS

El liti s'extreu de dues fonts principals, la salmorra i el mineral espodumè. S'obté en forma de carbonat de liti (Li_2CO_3), el qual es pot utilitzar directament o sotmès a processament addicional. Tant l'espodumè com el carbonat de liti es fan servir per reduir els punts de fusió i millorar la resistència a l'expansió tèrmica en aplicacions de ceràmica i vidre. El carbonat de liti és sotmès a un processament addicional per obtenir hidròxid de liti ($LiOH$) i clorur de liti ($LiCl$). L'hidròxid de liti es fa servir per la producció de compostos inorgànics especials, com a absorbents de diòxid de carboni, o pot ser processat addicionalment per obtenir fosfat de liti (Li_3PO_4), hipoclorit de liti ($LiOCl$), òxid de liti (Li_2O), peròxid de liti (Li_2O_2) i altres compostos emprats com a catalitzadors, en solucions sanitàries, absorbents de neutrons i reveladors fotogràfics. El clorur de liti s'utilitza com a electrolít en bateries o se sotmet a processament addicional per produir metall de liti per a aliatges de plom i magnesi, hidru de liti (LiH) per a silà d'alta puresa, i nitrur de liti (Li_3N) utilitzat com a catalitzador. A més, el liti també té aplicacions dissipatives com ara greixos lubricants, ús mèdic i farmacèutic, i tractament d'aire i sanejament [25]. La Figura 8 il·lustra una representació d'aquestes aplicacions:

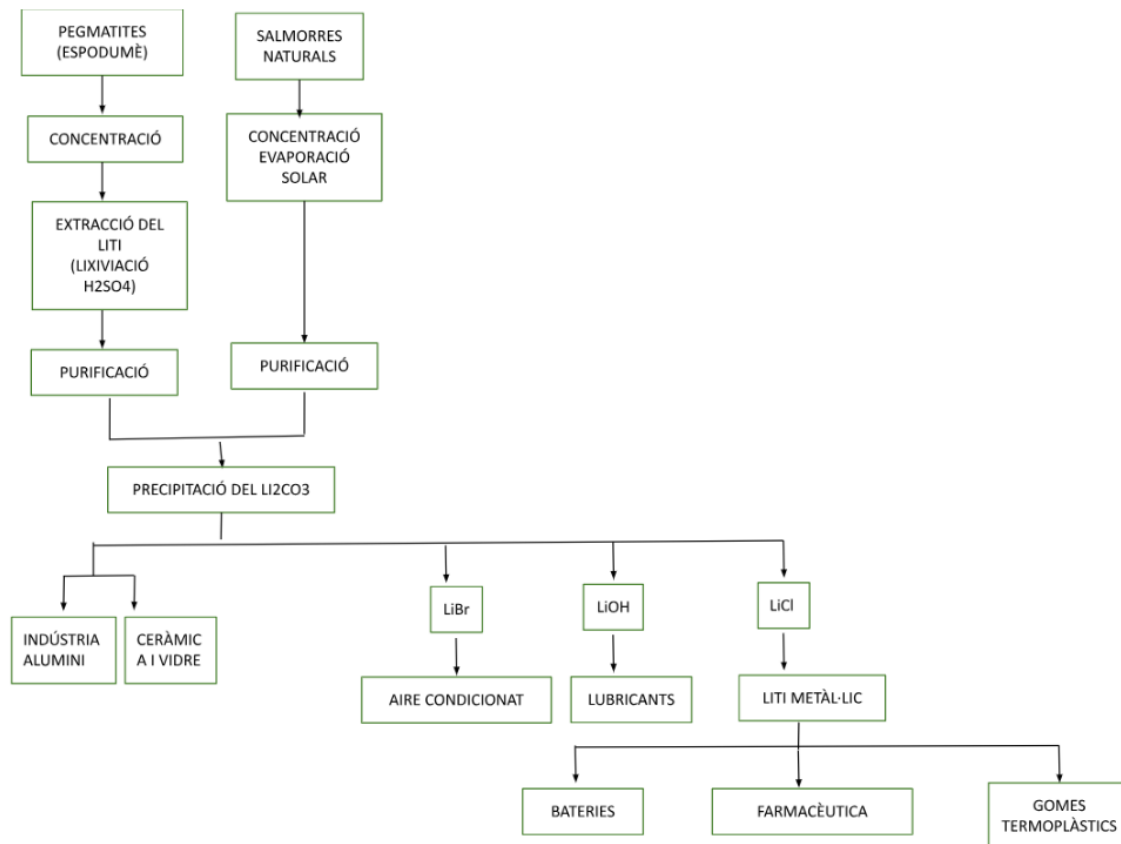


Figura 8: Diagrama de l'extracció del Liti / Aplicacions del Liti. Elaboració pròpia

1.4.2 COBALT

El cobalt és un metall de transició, de color blanc blavós amb característiques similars a les del ferro i níquel. Es troba comunament en minerals associats al coure i níquel. La seva producció ha augmentat considerablement en la darrera dècada atesa la creixent demanda com a component essencial dels materials utilitzats en indústries d'alta tecnologia. En particular, el seu paper és crucial en la fabricació de bateries recarregables, superaliatges i catalitzadors, fet que el converteix en un element fonamental per al desenvolupament de tecnologies avançades i sostenibles.

1.4.2.1 PROPIETATS FÍSQUES I QUÍMIQUES DEL COBALT

El cobalt difereix en les propietats físiques a causa de les variacions en la seva estructura metàl·lica, presentant dues formes al·lotròpiques: cúbica i hexagonal. A temperatura ambient, generalment es troba en forma hexagonal, amb una densitat de $8,80 \text{ g/cm}^3$, mentre que a temperatures per sobre de $417 \text{ }^\circ\text{C}$ l'estructura cúbica compacta passa a ser la forma més estable amb una densitat és de $8,83 \text{ g/cm}^3$. Presenta un punt de fusió d' $1,495 \text{ }^\circ\text{C}$ i un punt d'ebullició de $2,800 \text{ }^\circ\text{C}$. Aquestes propietats, juntament amb altres, es veuen afectades per la temperatura, puresa i mida de gra del cobalt.

El cobalt és un metall lleugerament reductor protegit de l'oxidació per una pel·lícula d'òxid passivant. És susceptible a l'acció dels halògens i el sofre. Quan s'escalfa en presència d'oxigen, es forma Co_3O_4 , que a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ perd oxigen i es converteix en monòxid de cobalt, CoO . És resistent a substàncies corrosives com l'àcid nítric, fosfòric i sulfúric [26].

1.4.1.2 FONTS DE COBALT

A l'escorça terrestre, el cobalt ocupa el trentè lloc en termes d'abundància entre els elements. Tot i que està àmpliament distribuït, és el menys abundant de tots els metalls de la primera sèrie de transició. La producció de cobalt està molt relacionada amb la de coure i níquel, ja que s'obté com a subproducte dels processos metal·lúrgics d'aquests elements. La República Democràtica del Congo (Kinshasa) és el primer productor mundial de cobalt, responsable de més de la meitat de la producció mundial d'aquest element. En grau més baix, el segueixen Rússia, Austràlia i Canadà [27].

1.4.2.3 APLICACIONS

El cobalt és un metall àmpliament utilitzat en diverses aplicacions que van des del sector comercial, industrial fins al militar. Les majors aplicacions són en la fabricació de superaliatges emprats en les turbines de gas de motors d'aeronaus, elaboració d'imants, aliatges resistents a la corrosió, galvanoplàstia, elèctrodes de bateries, fabricació de catalitzadors, pigments, entre altres [26][27].

1.5 RECICLATGE I RECUPERACIÓ DE LES BATERIES D'ÍO-LITI

Desde la perspectiva del reciclatge, l'ús creixent de bateries d'ió-liti, especialment en els camps d'automoció i emmagatzematge d'energia, planteja reptes significatius relacionat amb la generació de residus. Aquest increment, presenta dues preocupacions importants. Per una banda, la disposició inadequada dels materials de les bateries resulta perjudicial per al medi ambient i la salut, a causa de la presència d'elements o compostos inflamables i tòxics. Per una altra, l'obtenció de les primeres matèries utilitzades en la fabricació d'aquestes bateries, implica el consum de recursos naturals no renovables i d'alt cost econòmic [21].

En aquest escenari, el reciclatge de les LIBs es presenta com una iniciativa clau per fer front a una transició ràpida i sostenible cap a la generació d'energia neta. Cal destacar, que el reciclatge no és una activitat no només beneficiosa per al medi ambient sinó també un negoci potencial.

El model actual de reciclatge es compon de les etapes següents: pretractament, tractaments mecànics i piro/hidrometal·lúrgics. L'etapa de preprocessament està relacionada amb processos que no alteren l'estructura de la cèl·lula, com la classificació basada en la naturalesa del càtode i la descàrrega posterior. L'etapa mecànica comprèn tècniques sense involucrar la transformació química del material, com el desmuntatge manual, la trituració, l'alliberament, la concentració del material, entre altres. Posteriorment, el material obtingut és sotmès a tractaments químics mitjançant pirometal·lúrgia, hidrometal·lúrgia o una combinació d'ambdues. La pirometal·lúrgia aplica altes temperatures per fondre els metalls objectius, mentre que la hidrometal·lúrgia implica la lixiviació d'elements metàl·lics de la massa negra, seguida de la precipitació posterior utilitzant reactius selectius específics. A la Figura 9 es mostra un esquema simplificat d'aquests processos:

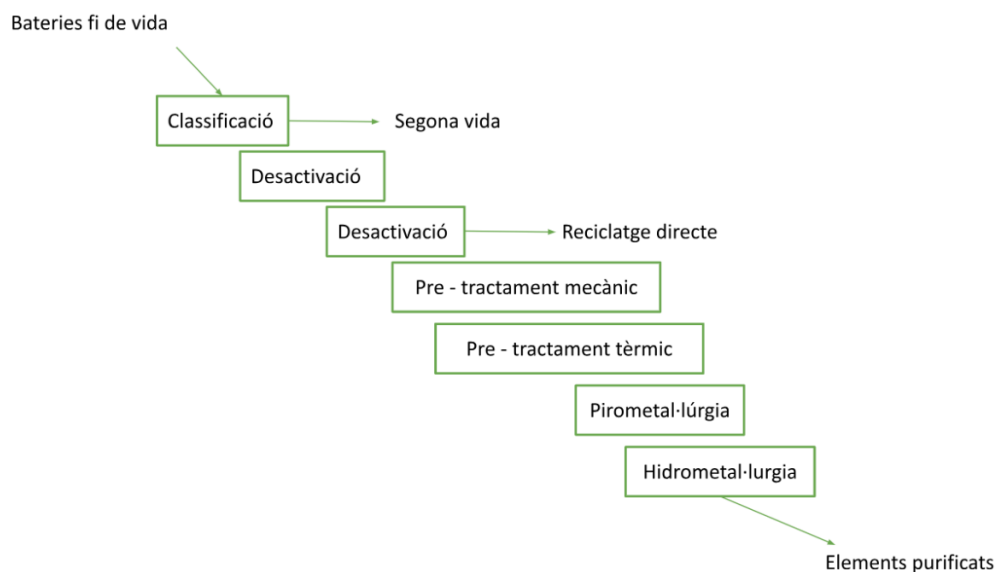


Figura 9: Cicle complet d'una bateria de fi de vida amb els diferents tractaments i processos als quals es pot sotmetre pel seu reciclatge. Elaboració pròpia

1.5.1 PRETRACTAMENT

El pretractament facilita la separació de diferents components de la bateria per tal d'obtenir els materials catòdics. El procés de pretractament de forma general comporta: la classificació inicial, la descàrrega i el desmantellament de les LIBs [29].

La classificació es veu obstaculitzada per la manca d'un producte estandarditzat al mercat d'aquests dispositius, cosa que resulta en una àmplia varietat de químics i formats de bateries dificultant-ne el procés [17]. La posterior descàrrega de les LIBs es realitza per augmentar la seguretat en els passos posteriors del procés de reciclatge, amb l'objectiu d'eliminar l'energia residual que hagi pogut romandre en la bateria i prevenir riscos de curtcircuit o explosions durant les posteriors etapes. Hi ha diversos mètodes utilitzats per aconseguir una desactivació efectiva, entre aquests, el més utilitzat és la submersió les LIBs en una solució de salmorra ($NaCl$ o Na_2SO_4) [29] [21]. La separació i el desmuntatge es duen a terme després de la descàrrega de la bateria gastada. Les parts de la bateria que se separen i es desmunten són, generalment: ànode, càtode, materials de plàstic i separadors.

1.5.2 TRACTAMENT MECÀNIC

A continuació, el duu a terme el tractament mecànic, amb l'objectiu de retirar els materials de la carcassa externa i aquells de menor valor, mitjançant mecanismes que alliberen, classifiquen i concentren els materials sense canviar-ne l'estructura química [21]. S'utilitzen diverses tècniques mecàniques que varien segons la mida de partícula requerida per al posterior processament. Les tècniques generals inclouen trituració, tamisatge, separació magnètica del càtode, ànode, separador i altres materials com són els aglutinants i la recuperació dels electròlits [29] [30].

Els materials pretractats de les LIBs (principalment material catòdic) es porten al següent pas del procés de reciclatge: l'extracció de metalls valuosos.

1.5.3 TRACTAMENT QUÍMIC

1.5.3.1 PROCÉS PIROMETAL·LÚRGIC

La pirometal·lúrgia és un procés de tractament tèrmic d'alta temperatura (500-1.000 °C) que utilitza calor per modificar físicament i químicament els minerals presents a les LIBs. Aquest mètode es basa en la transformació d'òxids metàl·lics presents en aliatges metàl·lics mitjançant tècniques de torrat o fosa. Posteriorment, a través d'etapes de refinació, s'obtenen metalls valuosos de manera pura que poden ser reutilitzats en diverses aplicacions [31].

Tot i que el procés pirometal·lúrgic és viable industrialment per al reciclatge a gran escala de les LIBs, s'extreu una quantitat limitada de liti. Els ions de liti tendeixen a quedar atrapats a la fase d'escòria i requereixen un processament addicional per a la seva extracció en forma metàl·lica pura [32].

La pirometal·lúrgia presenta diversos avantatges, com la velocitat de reacció alta, capacitat de tractament a gran escala i una eficiència global elevada. No obstant això, aquests processos sovint generen subproductes que requereixen un refinament addicional mitjançant mètodes hidrometal·lúrgics. A més, impliquen una gestió adequada de l'escòria residual i l'emissió de gasos [31].

1.5.3.2 PROCÉS HIDROMETAL·LÚRGIC

En els darrers anys, s'han desenvolupat diverses tècniques hidrometal·lúrgiques amb l'objectiu de reciclar materials actius dels càtodes de les LIBs, com el diòxid de liti cobalt (LCO), el diòxid de liti manganès (LMO), l'òxid de liti níquel manganès cobalt (NMC), l'òxid de liti níquel cobalt alumini (NCA) i el fosfat de ferro de liti (LFP), per tal de recuperar metalls valuosos com el Co, Ni, Mn i el Li. Aquest procés hidrometal·lúrgic comporta l'ús de mètodes físics i químics en medis líquids, el que resulta en una alta recuperació d'aquests metalls.

El procés es fragmenta en tres etapes principals. La inicial, anomenada lixiviació, engloba la dissolució dels metalls de valor mitjançant l'ús d'àcids o agents bàsics en un medi oxidant o reductor. Comunament s'utilitzen àcids inorgànics com HCl , H_2SO_4 , H_2O_2 i HNO_3 o àcids orgànics com l'àcid acètic i l'àcid oxàlic. La segona etapa, anomenada eliminació d'impureses, implica la separació sòlid-líquid per clarificar la solució de lixiviació mitjançant tècniques de filtració i centrifugació. L'última etapa, la recuperació de Ni, Co, Mn i Li, s'enfoca a la recuperació final dels metalls valuosos en forma d'hidròxids o sals metàl·liques. Aquest últim pas pot incloure tècniques com extracció amb dissolvents, tècniques electroquímiques, precipitació selectiva i separació mitjançant resines d'intercanvi iònic [29][33].

En comparació amb el procés pirometal·lúrgic, l'enfocament hidrometal·lúrgic presenta diversos avantatges significatius. D'una banda, ofereix una alta eficiència en l'extracció de metalls valuosos (aconsegueix una recuperació de liti d'alta puresa). A més, presenta baixa intensitat energètica, de manera que emet menys gasos nocius. Tot i així, el moviment dels residus representa un repte considerable en el procés hidrometal·lúrgic, ja que es requereix un tractament adequat de les aigües residuals i una gestió de residus més costosa en comparació de les escòries generades en el procés pirometal·lúrgic [34].

1.6 TÈCNiques DE LIXIVIACIÓ

S'utilitzen diferents tècniques de lixiviació per a composicions químiques de bateries diverses i aconseguir la recuperació més eficient dels materials.

LIXIVIACIÓ ÀCIDA: Aquest mètode és un dels més emprats en la indústria hidrometal·lúrgica. Comporta l'ús d'àcids, com són l'àcid sulfúric (H_2SO_4) o àcid clorhídric (HCl) per dissoldre els components metàl·lics de les bateries. L'àcid reacciona amb els materials catòdics i anòdics de les LIBs, permetent l'alliberament dels metalls valuosos, com el liti, el cobalt, el níquel i el manganès [32].

LIXIVIACIÓ ALCALINA: En aquest procés, s'utilitzen solucions alcalines, com hidròxid de sodi ($NaOH$) o carbonat de sodi (Na_2CO_3), per dissoldre els metalls presents a les bateries. La lixiviació alcalina és particularment efectiva per extreure metalls com el liti, el níquel i el cobalt [35].

LIXIVIACIÓ MICROBIANA O BIOLIXIVIACIÓ: És una tècnica de biohidrometal·lúrgia que fa ús de microorganismes per convertir components del sistema en compostos solubles i dissoldre'ls selectivament, facilitant la separació dels components i la recuperació de metalls valuosos. Aquest procés natural de dissolució és resultat de l'acció de bacteris, principalment *Thiobacillus ferrooxidans*, que oxiden minerals sulfurats, alliberant així els metalls continguts en ells. El producte final de la biolixiviació és una solució àcida que conté el metall en forma soluble [34].

La biolixiviació, en comparació amb la hidrometal·lúrgia i la pirometal·lúrgia, ofereix un avantatge significatiu en ser una tècnica més sostenible i menys perjudicial per al medi ambient. La utilització de microorganismes en la biolixiviació redueix els impactes negatius associats amb l'extracció de metalls valuosos, fet que la converteix en una alternativa més favorable des del punt de vista ambiental.

Taula 2: Principals mètodes de reciclatge per la recuperació dels metalls valuosos de les LIBs [34].

Mètode de reciclatge	Avantatges	Inconvenients
Pirometal·lúrgia	<ul style="list-style-type: none"> - Econòmicament viable - Es poden relacionar tots els tipus de LIBs utilitzades amb diferents químiques sense necessitat de classificar-les ni tractar-les -Recuperació de metalls com aliatges per fusió directa -Ràpida i alta eficàcia -Funcionament a gran escala -No es generen aigües residuals 	<ul style="list-style-type: none"> - Pèrdua de liti en el procés de reciclatge (formació d'escoria) -No apte per recuperar Fe, Al i Mn -Elevada demanda energètica (funcionament i manteniment) -Emissió de pols i gasos tòxics -Puresa del producte final baixa
Hidrometal·lúrgia	<ul style="list-style-type: none"> -Procés flexible per recuperar un metall específic -Alta eficàcia del procés amb gran puresa dels metalls extrets -Alta sostenibilitat mediambiental gràcies a la menor emissió de gasos perillosos - Menor demanda energètica -Respectuós amb el medi ambient 	<ul style="list-style-type: none"> -Procés no flexible - Operació complexa - Necessitat de pretractament - Canvis en l'estructura del material catòdic pel tractament àcid - Formació d'un gran volum d'aigües residuals - Cinètica lenta del procés
Biohidrometalúrgia	<ul style="list-style-type: none"> - Baix cost de funcionament i consum energètic - Ús mínim de reactius químics -Assolir una alta eficàcia amb una baixa concentració de metall -Menys problemes de generació de gasos tòxics 	<ul style="list-style-type: none"> - Llarg temps de processament -No és factible en entorns molt tòxics -Baixa eficiència a major densitat de polpa -Mesures dures de control de procés

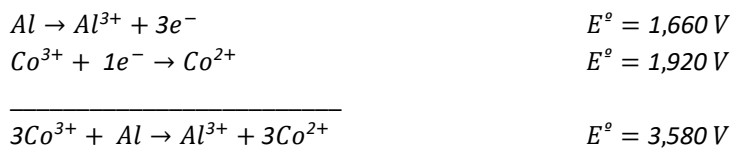
1.6 MECANISME DE LIXIVIACIÓ

Inicialment, és important comprendre el mecanisme mitjançant el qual s'aconsegueix extreure el liti i el cobalt present a les bateries d'ió-liti abans d'endinsar-se en la part experimental. Aquest coneixement és fonamental per identificar els passos clau involucrats en la lixiviació i determinar els factors crítics que influeixen en l'eficiència d'extracció.

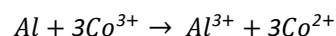
Aquest capítol proporciona una descripció detallada de la proposta del mecanisme i les reaccions que es duen a terme durant el procés de lixiviació de liti i cobalt en presència d'alumini.

• COBALT

L'alumini (Al) exhibeix un comportament característic com a agent reductor directe del cobalt (Co) durant el procés de lixiviació. Aquest comportament pot ser explicat considerant els potencials de reducció estàndard dels dos elements. El potencial de reducció de l'alumini és d'1,660 V, mentre que el del cobalt (III) (Co^{3+}) és d'1,920 V. Comparant aquests valors, es pot observar que l'alumini posseeix un potencial de reducció més negatiu.



Això comporta que l'alumini presenti una major afinitat per guanyar electrons i oxidar-se comparació amb el cobalt (III). Durant la reacció redox entre l'alumini i el cobalt (III), l'alumini cedeix electrons al cobalt (III), el que resulta en una reducció directa dels ions de cobalt trivalents (Co^{3+}) a ions de cobalt divalents (Co^{2+}). Aquesta transferència d'electrons es reflecteix a l'equació balancejada:

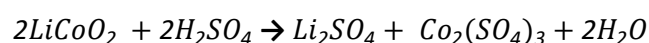


En aquesta reacció, l'alumini s'oxida i perd electrons (es converteix en Al^{3+}), mentre que el cobalt (III) es redueix i guanya electrons (es converteix en Co^{2+}). La capacitat de l'alumini per reduir múltiples elements, incloent-hi el cobalt (III), s'atribueix a la seva alta activitat electroquímica i al seu potencial de reducció més negatiu.

• EXTRACCIÓ DE LITI

Al mecanisme proposat, s'ha determinat que l'alumini (Al) no té una influència directa en la reacció redox del liti (Li), principalment pel fet que el liti no pot experimentar una reducció més enllà del seu estat de valència +1.

L'extracció i la recuperació del liti estan estretament vinculades a l'ús d'agents àcids. En presència d'un agent àcid, com l'àcid sulfúric (H_2SO_4), el liti reacciona amb el $LiCoO_2$ de la manera següent:



Per les condicions àcides el Li present al $LiCoO_2$ es dissol i els ions de Li^+ s'alliberen i es combinen amb els ions d'àcid sulfúric, desplaçant l'equilibri cap a la dreta, afavorint la formació de sulfat de liti i promovent l'alliberament d'ions de liti en la solució.

El liti i el cobalt estan units en forma de xarxa, com s'observa a la Figura 10. Quan el material cristal·lí de $LiCoO_2$ se sotmet al procés de lixiviació, la xarxa cristal·lina es dissol i es trenca, alliberant així els ions de liti (Li^+). Per tant, encara que l'alumini no estigui directament involucrat en la reacció redox del liti, la seva presència i el procés de lixiviació del cobalt, poden tenir un impacte indirecte en l'extracció i la recuperació del liti.

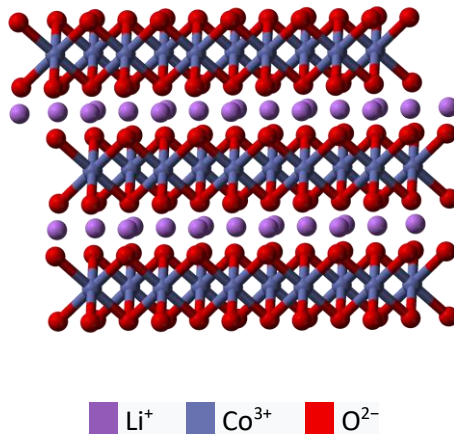
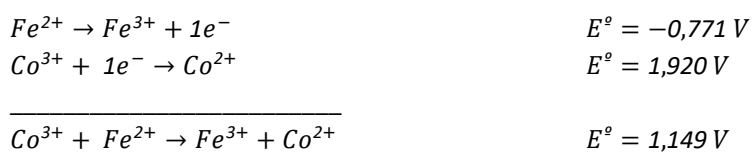


Figura 10: Unió del liti i el cobalt [27].

● ANÀLISI DEL Fe

A continuació, es presenten les reaccions d'oxidació del ferro (Fe) i la reacció de reducció del cobalt (III) (Co^{3+}).



Com s'ha comentat prèviament, el comportament d'aquestes espècies està directament relacionat amb els potencials de reducció estàndard de les reaccions redox involucrades. El potencial de reducció de la reducció del Fe^{2+} a Fe^{3+} és de $-0,771 V$, mentre que el potencial de reducció estàndard de la reacció de reducció del Co^{3+} a Co^{2+} és d' $1,920 V$. Quan es considera la reacció global que involucra la oxidació del Fe^{2+} i la reducció del Co^{3+} , s'obté un potencial de reducció estàndard d' $1,149 V$, el que ens indica que és una reacció espontània. En general, els metalls amb estats d'oxidació més baixos són més solubles que aquells amb estats d'oxidació més alts, per tant, es busca reduir els metalls per augmentar la seva solubilitat.

2. OBJECTIUS DEL TREBALL

2.1 OBJECTIU GENERAL

L'objectiu principal d'aquest treball és incrementar el coneixement disponible per a l'optimització del procés de lixiviació de l'òxid de liti-cobalt.

2.2 OBJECTIUS ESPECÍFICS

Els objectius específics per assolir una millora del procés en aquest estudi són els següents:

1. Investigar i comprendre el paper que exerceix l'element alumini en el procés de lixiviació i el seu impacte en la recuperació del liti i el cobalt. Es pretén analitzar com la presència d'alumini pot influir en l'eficiència i la selectivitat de l'extracció d'aquests metalls valuosos.
2. Determinar la mida de partícula òptima del material catòdic per al procés de lixiviació. Estudiar com la mida de partícula pot afectar la cinètica de la reacció de lixiviació i identificar quina mida de partícula permet una millora significativa en l'eficiència del procés.
3. Confirmar el mecanisme de lixiviació a partir del seguiment de la concentració d'alumini.

En assolir aquests objectius específics, s'espera contribuir a avançar en el camp del reciclatge de bateries i reduir l'impacte ambiental associat a la disposició de residus de bateries obsoletes.

3. MATERIALS I MÈTODES

En el present estudi es planteja un procés experimental on inicialment es recullen les bateries d'ió-liti procedents de telèfons mòbils obsolets. Aquestes bateries són obtingudes a través d'una recollida de telèfons mòbils en desús organitzada per part de la UPC Manresa.

Per dur a terme el que s'ha esmentat anteriorment, es va adoptar el procediment, el qual serà detalladament descrit a les seccions subsegüents.

Es planteja un procés experimental on inicialment es realitza un pretractament de les bateries, amb el propòsit de condicionar el càtode i aconseguir la màxima recuperació de liti i cobalt en el procés lixiviant. Dins del marc d'aquest estudi, amb l'objectiu de separar el càtode de les cel·les que componen les bateries, el mètode de condicionament pren un paper crucial, permetent la separació de components i reduint la complexitat del procés de lixiviació. El pretractament consta de cinc etapes: (1) recollida i classificació de bateries, (2) estabilització/descàrrega, (3) desmantellament/desmuntatge, (4) trituració i (5) tamisatge.

La següent etapa és la lixiviació. Durant aquesta etapa, es produirà la interacció entre la mostra tractada i l'agent lixiviant amb el propòsit d'extreure els metalls i dissoldre's en forma aquosa. Cal destacar, la importància que esdevindrà en aquesta etapa l'alumini, variable fonamental a considerar, ja que tindrà un impacte significatiu en l'evolució del mecanisme químic.

Finalment, s'elabora una anàlisi exhaustiva de les mostres i els paràmetres avaluats durant l'experimentació. S'obtenen uns resultats, dels quals s'extreuen conclusions que permeten realitzar els ajustos necessaris en el procés amb l'objectiu d'optimitzar el percentatge d'extracció.

3.1 PRETRACTAMENT

3.1.1 RECOL·LECCIÓ I CLASSIFICACIÓ DE BATERIES

Els tres models de telèfons mòbils utilitzats en aquest estudi, per tal d'homogeneïtzar la mostra, són les següents: Samsung 3,7 V, Sony BA900 i BlackBerry JS1. És important destacar que aquests models no van ser seleccionats seguint cap patró predefinit, sinó de manera aleatòria.

3.1.2 DESCÀRREGA DE BATERIES

En primer lloc, és necessari descarregar les bateries amb l'objectiu de garantir una manipulació segura durant les etapes posteriors al procés de lixiviació. Les bateries d'ió-liti en general, i especialment les que han arribat al final de la vida útil, representen un producte d'alt risc en termes de manipulació.

Concretament, l'electròlit d'aquestes bateries es compon d'un líquid inflamable que està sotmès a pressió a la cavitat de la cel·la. Això significa que qualsevol escapada que es produeixi durant la seva manipulació o per la degradació dels seus materials pot donar lloc a una explosió.

A més, és comú que les bateries presentin una càrrega residual, encara que el sistema de gestió o l'eina de monitoratge indiquin que estan completament descarregades. A causa d'això, hi ha un risc de curtcircuits durant la seva manipulació, cosa que pot provocar un augment de la temperatura i fins i tot l'explosió de l'electròlit.

Per tant, pels motius descrits anteriorment, aquesta etapa és essencial per procedir amb seguretat en les etapes posteriors.

Per dur a terme aquesta descàrrega, es prepara una solució de clorur de sodi, NaCl, de concentració 1% en pes en un vas de precipitats de 2 L. El pas següent és introduir les bateries en la dissolució, com es mostra a la Figura 11, durant 2 hores aproximadament. Aquest bany corroeix i lixivia les cel·les, passant la química reactiva de potència.



Figura 11: Bateries submergides en una solució de NaCl

3.1.3 DESMUNTATGE

Un cop descarregades, es procedeix al desmantellament de les bateries. Aquesta etapa es duu a terme manualment, on se separen els diferents components d'una LIB esgotada

El primer pas d'aquest procés manual és fixar la bateria en un cargol de banc, com a la Figura 12, i amb l'ajuda d'unes tenalles, procedir a extreure la part superior i inferior externa, les quals contenen el circuit elèctric del dispositiu. A continuació, també amb l'ajuda de les tenalles, s'extreu la carcassa metàl·lica, d'on s'obté un embolcall de plàstic, present a la part superior de la Figura 13.



Figura 12: Bateria fixada al cargol de banc



Figura 13: A la part esquerra la carcassa externa, part dreta les tapes superiors i inferiors, i al centre embolcall de plàstic

Seguidament, un cop obtingut l'embolcall de plàstic, es desplega i se separen els components.



Figura 14: Components presents dins l'embolcall de plàstic. De dalt a baix, ànode, separador i càtode.

Cal destacar que el material del càtode s'adhereix generalment a la làmina d'alumini mitjançant un aglutinant (fluorur de polivinilidè (PVDF), fluorur de vinil (PVDF) o politetrafluoroetilè (PTFE)), cosa que en dificulta la separació.

Després d'haver separat el material d'interès, cal evitar la presència d'humitat durant el procés. Per això, es procedeix a deixar assecar el conjunt de càtodes a la campana extractora durant un període de 24 hores.

És important recordar que la manipulació d'una bateria de mòbil pot ser perillosa i pot tenir impactes negatius en la salut i el medi ambient si els passos a seguir no es realitzen adequadament. És per això, que durant el procés de desmantellament es va utilitzar equip de protecció personal; guants, ulleres de seguretat i mascareta.

3.1.4 TRITURACIÓ

Aquest procés implica la trituració mecànica dels càtodes per aconseguir disminuir i homogeneïtzar la mida de la partícula i, d'aquesta manera, augmentar l'eficàcia de les etapes posteriors.

El procés en qüestió té com a objectiu reduir la mida per tal d'augmentar l'eficàcia de les etapes subsegüents del procés de lixiviació. Com a resultat d'aquesta etapa, es produirà la ruptura dels enllaços i la transformació polimòrfica del material catòdic, fenomen que incrementarà l'activitat de reacció per a la posterior lixiviació àcida.

Per dur a terme aquesta operació, es fa servir un molí de manivela, representat a la Figura 15. Com a resultat de la trituració, la Figura 17 mostra el material catòdic triturat.



Figura 15: Molí de manivela utilitzat per la trituració



Figura 16: Càtodes abans de ser triturats

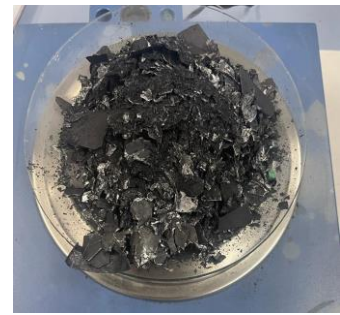


Figura 17: Càtodes triturats

3.1.5 TAMISATGE

El propòsit d'aquesta etapa és separar les partícules obtingudes després de la fase de trituració, sotmetent-les a una mida específica de tamís.

El primer pas és seleccionar els tamisos que permetran la separació de les partícules segons la seva grandària. S'utilitzen els tamisos amb llum de 90, 300, 500 i 800 micres, col·locant el tamís més gran a la part superior, i el més petit a l'inferior.

El procés consisteix bàsicament a dipositar els càtodes triturats al tamís superior, el de grandària de porus més gran, i agitar-los suaument perquè les partícules més petites passin a través de la malla i les més grans quedin atrapades en ella, aconseguint d'aquesta manera una classificació granulomètrica dels càtodes, il·lustrada a la Figura 18.



Figura 18: Càtodes tamisats segons la seva granulometria

Quan els càtodes han estat tamisats, se separen i es classifiquen segons la seva mida i es dipositen en recipients separats.

3.2 DIGESTIÓ ÀCIDA

Per a la determinació dels diferents elements, es fa servir un procés químic anomenat digestió àcida. Aquest procés implica la dissolució de la mostra en una solució àcida concentrada per obtenir una solució homogènia i estable que es pugui analitzar. La solució àcida utilitzada és una mescla altament oxidant amb proporció 1:3 d'àcid nítric i àcid clorhídric, coneguda com a aigua règia.

PREPARACIÓ D'AIGUA RÈGIA

La preparació d'aquesta solució necessita extrema precaució per la seva elevada corrosivitat. És de vital importància preparar la solució sota campana extractora i assegurar una àrea ben ventilada pels possibles gasos tòxics alliberats per la mescla i evitar la possible inhalació d'aquests. Fer servir guants, ulleres de seguretat i bata són altres eines de seguretat essencials en aquesta etapa.

La solució es prepara en un recipient de vidre de pyrex, on s'introdueixen 75 ml d'àcid clorhídric mitjançant una proveta graduada i 25 ml d'àcid nítric amb l'ajuda d'una altra proveta. És important no tancar el recipient d'aigua règia un cop preparada la mescla per evitar una possible explosió causada pels vapors tòxics generats.

DIGESTIÓ DE LES MOSTRES

La digestió per microones és un procediment estàndard utilitzat per la preparació de mostres d'anàlisi elemental en química analítica. El microones fa ús d'energia per escalfar i accelerar la reacció química en una solució d'àcid concentrat, permetent una digestió ràpida i completa de la mostra.

El microones on es duu a terme la digestió àcida consisteix en un *Milestone S.r.l – START D – Microwave Digestion System*, il·lustrat a la Figura 19.



Figura 19: Microones utilitzat en la digestió àcida

Per dur a terme la digestió de les mostres, és important prendre la mateixa quantitat de recipients que de mostres a analitzar, vuit en aquest cas. Es van realitzar dos experiments per cada mida de partícula, dos experiments paral·lels durant tota la lixiviació, per evitar errors aleatoris.

Els recipients de tefló, material caracteritzat per tenir elevada resistència a la calor i corrosió, són omplerts sota campana extractora amb aproximadament 0,15 grams de mostra juntament amb 10 ml d'aigua règia. En la Figura 20 es poden observar els vuit recipients utilitzats. És crucial prendre precaució en omplir els recipients per garantir que la superfície externa sigui completament seca, lliure d'àcid i partícules, ja que qualsevol presència de líquid o substàncies contaminants podria ocasionar danys als recipients durant el procés de sobreescalfament.



Figura 20: Recipients de tefló

Els gots de digestió són introduïts en les proteccions hermètiques per al seu posterior ingrés al forn microones. Aquests són completament tancats amb l'ajuda d'una clau dinamomètrica. És fonamental col·locar els gots acuradament sense forçar cap de les parts que el conformen. Els plats del rotor (base i tapa) del microones han de ser nets i secs per dipositar cadascun dels gots dins la seva respectiva depressió. Cal anar amb compte particularment amb el recipient corresponent a la posició 1, que posseeix una obertura on va introduïda la sonda de temperatura, element clau per garantir el control de temperatura i evitar un possible sobreescalfament durant el procés.

Un cop s'ha verificat que els recipients són ubicats i fixats en la posició correcta, s'inicia el programa durant 30 minuts a 150 °C.

Quan el programa conclou, automàticament s'activa un ventilador i es deté quan els gots arriben a temperatura ambient. A partir d'aquí, es retiren els recipients, on sota campana extractora, són extretes les tapes. L'obertura no curosa de les tapes podria donar lloc a l'emissió de vapors, generats durant el procés de digestió. És important manipular el material digerit amb guants de protecció.

A continuació es procedeix al següent pas, on es duu a terme la filtració de les mostres en matrassos aforats de 50 ml, fent ús d'embuts i filtres de paper.

A partir d'aquí, els embuts i papers filtrants són retirats i els matrassos són enrasats amb 50 ml d'aigua destil·lada.

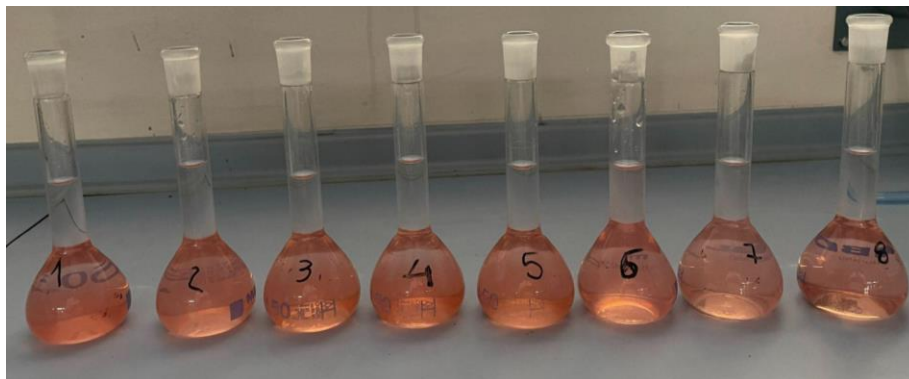


Figura 21: Mostres preparades pel posterior anàlisi

Les solucions presentades a la Figura 21, són adequades per les respectives dilucions, necessàries per entrar en el rang de la corba de calibració i mantenir la linealitat i exactitud en la lectura per la posterior caracterització dels metalls.

3.3 ANÀLISI DEL CONTINGUT EN METALLS

Per la determinació del percentatge en massa de liti, cobalt i alumini presents al material actiu, es va emprar la tècnica d'espectrometria per absorció atòmica.

L'espectroscòpia d'absorció atòmica (AAS per les sigles en anglès *Atomic Absorption Spectroscopy*), és una tècnica extremadament sensible i específica perquè les línies d'absorció atòmica són considerablement estretes (de 0,002 a 0,005 nm) i les energies de transició electrònica són úniques per a cada element. La sensibilitat de la d'absorció atòmica per atomització de flama és a l'ordre dels ppm.

La instrumentació bàsica per a l'AAS és constituïda d'una font de radiació monocromàtica (específica per a cada element a analitzar), o policromàtica, un atomitzador per produir els àtoms excitats de la substància que cal analitzar; un monocromador per seleccionar la longitud d'ona de la radiació característica de cada element que cal analitzar; un detector sensible a la radiació emesa i un processador del senyal i de la lectura de sortida.

En termes generals, el funcionament és el següent: el feix emès per la font travessa el sistema d'atomització que conté la mostra en estat de gas atòmic, arriba al monocromador que elimina la radiació que no interessa per a l'estudi, passant així al revelador o detector de la radiació absorbida, que després és processada i amplificada, donant com a resultat una lectura de sortida [36].

L'instrument emprat per mesurar la quantitat de metalls a les mostres és un espectròmetre d'absorció atòmica per flama *Perkin Elmer PinAAcle 500*. A la Figura 22 es pot observar l'espectròmetre utilitzat.

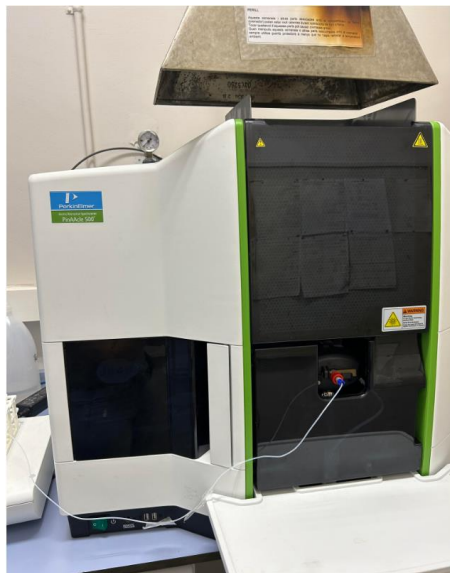


Figura 22: Espectròmetre d'absorció atòmica

→ PREPARACIÓ DEL PATRONS DE CALIBRATGE

La corba de calibratge s'obté seguint els estàndards preparats a partir d'una solució patró de 1000 ppm. Per això, es preparen 100 mL de solució de 100 ppm de Co, Li i Al de forma individual.

Per mesurar la concentració de cobalt, es genera una corba de calibratge mitjançant l'elaboració de patrons d'1, 2, 4, 6, 8 i 10 ppm a partir d'una solució mare de 1000 ppm.

Com que el rang de linealitat del liti es troba en concentracions més baixes, es preparen les concentracions següents: 0.5 ,1,1,5, 2 i 4 ppm.

Finalment, per determinar la concentració d'alumini es fa ús de patrons de calibratge de 1,2,4,6,8,10 ppm.

→ DILUCIÓ DE LES MOSTRES

Es procedeix a la dilució de les mostres presentades a la Figura 20, per tal d'obtenir una concentració apropiada que es trobi dins del rang de les corbes de calibratge per als diferents metalls.

En les determinacions de cobalt, s'ha fet servir una dilució d'1/100.

En el cas del liti, la concentració present a la mostra és significativament menor a la del cobalt, per la qual cosa es realitzen dilucions de menor proporció, generalment al voltant d' 1/50.

Pel que fa a l'alumini, la seva concentració és extremadament baixa, per aconseguir-ne el mesurament, es fa ús de mostres amb dilucions d'1/10 i mostres sense diluir.

→ ANÀLISIS PER AAS

La preparació de l'equip per dur a terme les mesures implica seguir les instruccions operatives corresponents.

En el procés analític, es fa servir el patró de calibratge i la font de llum apropiada per a cada metall, i es duu a terme l'anàlisi de manera individualitzada.

Els resultats obtinguts de la quantificació es van registrar per realitzar els càlculs corresponents i d'aquesta manera, obtenir el percentatge de metalls recuperat de cada mostra.

3.4 ANÀLISI DEL Fe

L'espectrofotometria UV visible és una tècnica analítica àmpliament utilitzada en la determinació de la concentració de compostos en solució. Aquesta tècnica es basa en la capacitat de les molècules per absorbir radiació electromagnètica. La quantitat de llum absorbida està directament relacionada amb la concentració del compost. Per dur a terme les mesures, es fa servir un instrument conegut com a espectrofotòmetre, que permet seleccionar la longitud d'ona de la llum que travessa la solució i mesurar la quantitat de llum absorbida per la mostra.

L'espectrofotometria UV-visible és una eina altament versàtil i sensible, atribut que la converteix en una eina indispensable en diverses àrees de recerca i aplicacions científiques [37].

A la Figura 23 s'il·lustra l'esquema de funcionament de l'espectrofotòmetre. Una font emet llum que, a través de dues esclatxes i un monocromador, s'enfoca a una longitud d'ona específica. Aquesta llum travessa la solució, on una part és absorbida per la mostra. A partir de la quantitat de llum absorbida, es pot determinar la concentració de la mostra.

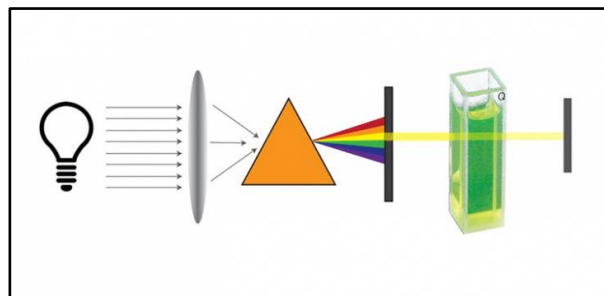


Figura 23: Esquema espectrofotòmetre UV-Vis [37]

Aquesta tècnica es fa servir posteriorment al procés de lixiviació (capítol 3.5) per analitzar la presència de ferro (Fe) a les mostres.

L'equip utilitzat és un espectrofotòmetre de la marca *Perkin Elmer*, model *Lambda 25* (Figura 24).



Figura 24: Espectrofotòmetre Perkin Elmer UV-Vis

Per al mesurament del Fe^{3+} s'utilitza l'o-fenantrolina i pel Fe total es fa ús de la hidroxilamina. Aquests reactius formen complexos acolorits amb els ions de ferro, permetent la seva quantificació mitjançant espectrofotometria. El contingut de Fe^{2+} es calcula per diferència del Fe total i el Fe^{3+} .

Per mesurar el Fe^{3+} s'afegeix el reactiu d'o-fenantrolina a la mostra. L'o-fenantrolina s'uneix al Fe^{3+} per formar un complex acolorit. Per la mesura de Fe total es fa ús de la hidroxilamina com a reactiu a la mostra. La hidroxilamina actua com a agent reductor i transforma tots els ions de ferro presents a la forma reduïda (Fe^{2+}). Després, s'hi afegeix el reactiu d'o-fenantrolina, i només el Fe^{2+} restant forma el complex acolorit.

Es desenvoluparà un color característic a les mostres (lila per a Fe^{3+} i groguenc per a Fe total).

Posteriorment, es duu a terme el mesurament d'absorbància. Se segueixen les instruccions operatives de l'aparell per la posada en marxa per fer les lectures.

Per determinar la concentració exacta de ferro a la mostra, es realitza un calibratge previ fent servir estàndards de ferro coneguts. Aquests estàndards tenen concentracions conegudes de ferro i se sotmeten al mateix procés de reacció i mesurament d'absorbància. Després, es traça una corba de calibratge fent ús de les absorbàncies mesurades dels estàndards, i s'utilitza aquesta corba per determinar la concentració de ferro a la mostra desconeguda.

3.5 EXPERIMENTS DE LIXIVIACIÓ

El primer experiment té com a objectiu proporcionar informació sobre la influència de l'alumini en la recuperació dels metalls d'interès (liti i cobalt) i, facilitar coneixements rellevants per entendre millor els efectes d'aquest metall en el procés de lixiviació.

En el segon experiment, es pretén investigar l'impacte de la granulometria del càtode tamisat en el procés. Se segueix una metodologia anàloga a l'experiment 1, però en aquest cas s'equiparen les concentracions d'alumini en les vuit mostres, de manera que només la mida de la partícula té un efecte significatiu en la lixiviació.

És important recordar que s'utilitza Fe^{2+} com a agent lixiviant en els dos experiments. El procediment generalment es compon dels següents passos:

- Preparació de les solucions Fe^{2+} :

Es fan servir vuit matrassos Erlenmeyer de 100 ml cadascun. A continuació, es preparen solucions de Fe^{2+} fent ús de $Fe_2SO_4 \cdot H_2O$. Amb precisió, es pesen 2,98 g d'aquesta sal i s'introdueixen en els vuit matrassos Erlenmeyer. Els matrassos són enrasats fins a assolir els 100 ml amb aigua destil·lada.

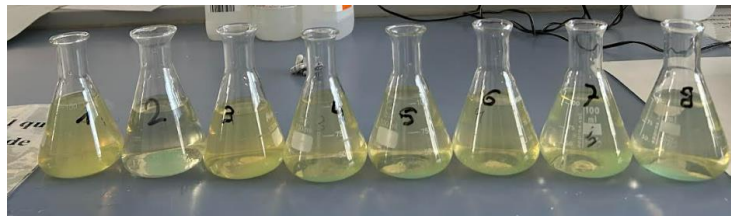


Figura 25: Preparació de solucions de Fe^{2+}

Els vuit matrassos són introduïts en l'aparell d'ultrasons, on s'agita vigorosament fins que la sal es dissol completament. Com a resultat, s'obtenen solucions amb una tonalitat verdosa, tal com s'il·lustra a la Figura 25.

- Ajust de pH:

El pH de la solució a lixiviar és un factor crucial que pot afectar tant l'eficiència com la selectivitat del procés. Per tal de controlar aquest paràmetre, es fa servir un pHmetre per mesurar i ajustar el pH de la solució. El monitoratge previ del pH durant el procediment és essencial per assegurar un control efectiu de les condicions de reacció i optimitzar els resultats assolits.

En aquest cas, es realitza l'ajust del pH a 1,5 a tots els matrassos mitjançant l'addició de petites gotes de H_2SO_4 . L'àcid sulfúric actua com a agent acidificant, permetent disminuir el pH de la solució de manera controlada i precisa i, garantint així les condicions òptimes per al procés de lixiviació.

- Alumini afegit:

L'alumini utilitzat a les mostres s'obté dels càtodes de les bateries de telèfons mòbils en desús. Aquest procés garanteix l'obtenció d'alumini pur per a la seva posterior incorporació a les mostres.



Figura 26: Alumini retallat i mostra de material catòdic

- Lixiviació:

Per assegurar un contacte adequat entre la solució i la mostra, els vuit matrassos són col·locats sobre un agitador magnètic. Aquest agitador possibilita el control independent de nou posicions, amb diferents velocitats o, velocitats idèntiques, com és el cas d'aquest experiment. Als vuit matrassos se'ls aplica una agitació de 600 rpm durant un període de 24 hores.



Figura 27: Matrassos sobre l'agitador magnètic

Es prenen mostres inicials a temps 0 i finals 24 hores després.

4. RESULTATS

4.1. DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT DE METALLS EN FUNCIÓ DE LA MIDA DE LA PARTÍCULA

Després d'obtenir les concentracions de metalls de les mostres analitzades (apartat 3.2), es van documentar els percentatges següents d'Al, Li i Co amb diferents intervals de mida de partícula. La Figura 28 presenta aquests resultats.

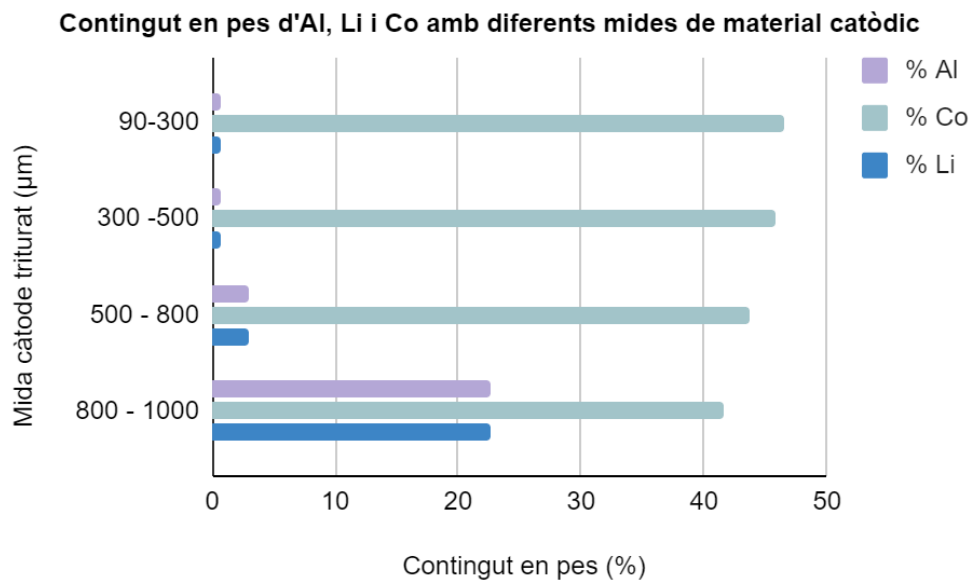


Figura 28: Caracterització dels materials catòdics

Els resultats mostren una relació inversa entre la mida de partícula i el contingut d'Al a les mostres analitzades. Aquests resultats suggereixen que com major sigui la mida del material catòdic, major presència d'Al hi haurà. Les mostres amb mida de partícula major, en el rang de 800-1000 µm, presenten un contingut d'Al elevat, amb un percentatge de 22,67%.

La relació inversa entre la mida de partícula i el contingut d'alumini pot ser explicada de la manera següent: com més petites són les partícules, presenten una àrea superficial major en relació amb la seva massa. Això comporta una major exposició de les partícules a l'entorn circumdant i una major interacció amb altres elements, cosa que resulta en una major adsorció i retenció d'Al a les partícules més grans. Per tant, com més petita sigui la mida de partícula, és més probable que hi hagi una menor quantitat d'alumini present.

En resum, els resultats obtinguts a la Figura 28 donen suport a l'existència d'una relació inversa entre la mida de partícula i el contingut d'alumini a les mostres analitzades. S'observa que el tamisatge del residu concentra en Al les fraccions de mida de partícula major.

4.2. ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DEL CONTINGUT D'ALUMINI EN LA LIXIVIACIÓ DE Co i Li

- Preparació de les mostres:

En aquest primer experiment, es fa ús de les mostres amb materials catòdics de mida més petita (90-300 μm), les quals contenen una menor quantitat d'Al. A través d'aquesta estratègia, s'investiga l'impacte de la concentració d'Al en afegir un 10,15 i 20%, així com en absència d'aquest. S'utilitza 1g total. Aquest procediment està descrit en la taula següent:

Taula 3: Contingut en pes del material catòdic i d'Al per l'experiment 1

	% Al	[Fracció 90 - 300] (g)	[Al] (g)
1a	0	1,002	0
1b		1,01	0
2a	10	0,914	0,108
2b		0,904	0,101
3a	15	0,853	0,15
3b		0,852	0,15
4a	20	0,803	0,199
4b		0,801	0,202

La Figura 29 mostra els resultats obtinguts en el primer experiment per la recuperació de Co en funció del contingut d'Al afegit a la mostra.

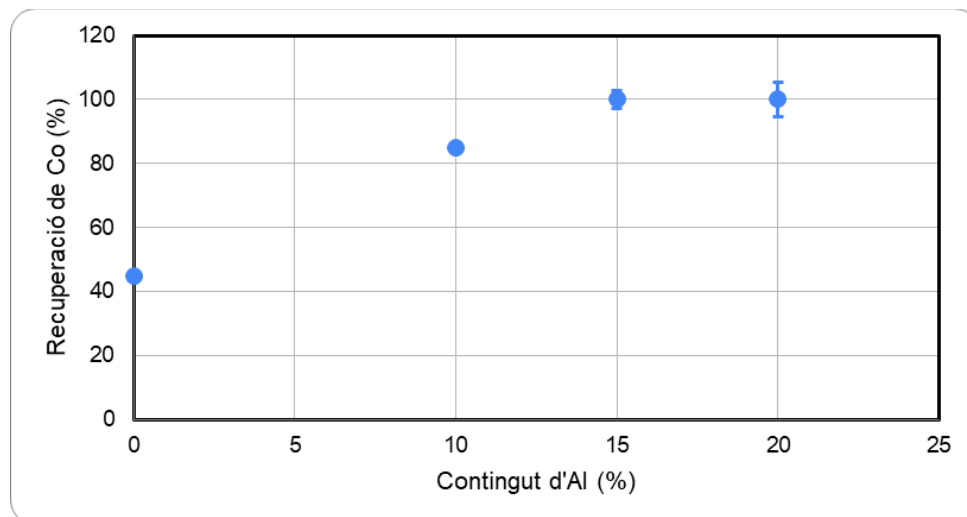


Figura 29: Influència de la concentració d'Al en l'extracció de Co

La Figura anterior il·lustra els resultats d'una reducció directa, on s'observa com a mesura que augmenta la presència d'Al, s'incrementa l'extracció de Co. Es pot veure com en afegir un 20 i 15% d'Al, s'obté una recuperació de Co del 100%. Afegint-hi un 10%, s'assoleix un valor d'extracció del 85%. El pitjor resultat s'obté en absència d'Al, on sembla que l'extracció del Co es veu compromesa per la manca d'un agent reductor i només arriba al 45%. Aquests resultats donen suport al mecanisme proposat de lixiviació, on la presència d'Al contribueix favorablement a la recuperació del Co.

A continuació, la Figura 30 il·lustra com la presència d'alumini afecta l'extracció del Li.

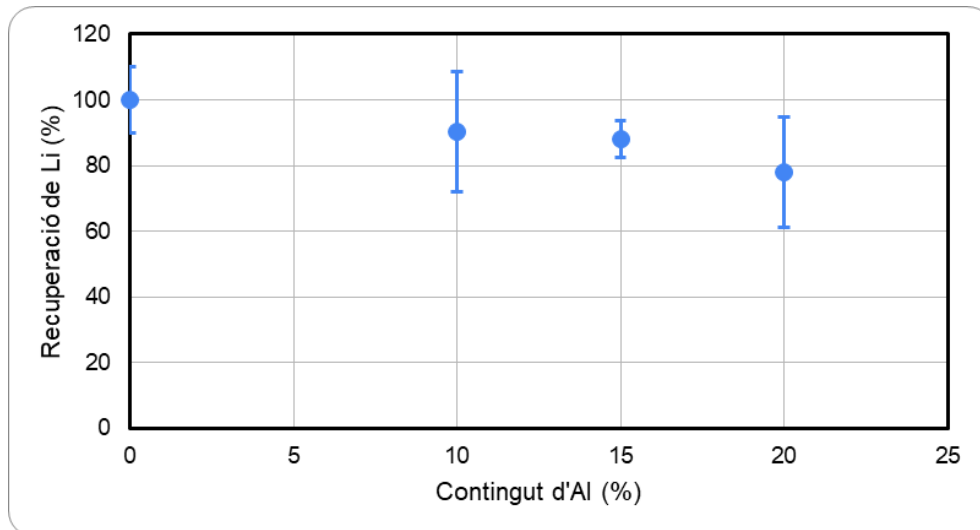


Figura 30: Influència de la concentració d'Al en l'extracció de Li

La Figura 30 presenta un comportament que difereix amb el descrit anteriorment pel Co. En absència d'Al, s'assoleix una extracció del 100% de Li, seguida d'extraccions del 90%, 88% i 78% en afegir un 10%, 15% i 20% d'Al, respectivament. S'observen desviacions significatives. Aquestes variacions poden atribuir-se a l'heterogeneïtat de la mostra sòlida.

D'acord amb la teoria, s'ha establert que el contingut d'Al no afecta significativament al mecanisme de lixiviació del Li, ja que el liti presenta un únic estat de valència i no requereix de la seva reducció per la seva dissolució.

4.3 ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DE LA MIDA DE LA PARTÍCULA EN LA LIXIVIACIÓ DE Co i Li

A diferència del experiment anterior, com s'ha comentat prèviament, igualant la concentració d'Al s'avalua exclusivament l'efecte de la mida de partícula, eliminant la influència de la variació en la concentració d'Al. S'analitzen les quatre granulometries diferents amb la duplicació de les proves (dos erlenmeyers per granulometria).

A continuació, es presenta la Taula 4, on es detallen les característiques de la mida dels materials catòdics i contingut d'Al.

Taula 4: Contingut en pes d'Al i mostra en diferents intervals de mida de partícula

Mida de càtode triturat (μm)	% Al	% afegit Al	[Al] (g)	g mostra
90-300	0,718	21,919	0,2192	0,7808
300-500	0,781	21,856	0,2186	0,7814
500-800	2,989	19,648	0,1965	0,8035
800-1000	22,637	0	0	1

La Figura 31 il·lustra el comportament del Co en la lixiviació, respecte a les diferents mides de partícula dels materials catòdics.

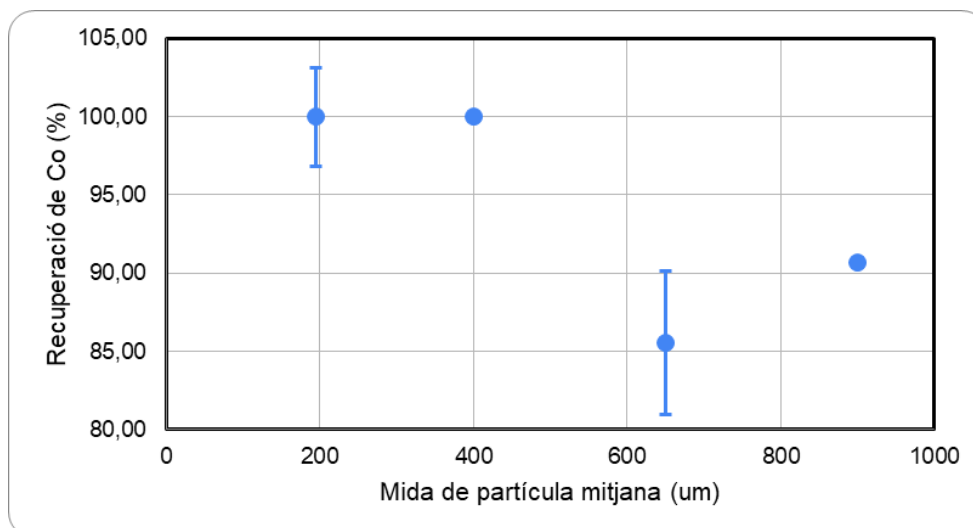


Figura 31: Influència de la granulometria dels materials catòdics en la recuperació del Co

S'observa que, fent ús de partícules més petites, inferiors a 0,5 mm, s'obté una major recuperació de Co, aconseguint assolir el 100% d'extracció.

En la Figura 32 es presenta novament la influència de la mida de partícula però en els percentatges de recuperació de Li.

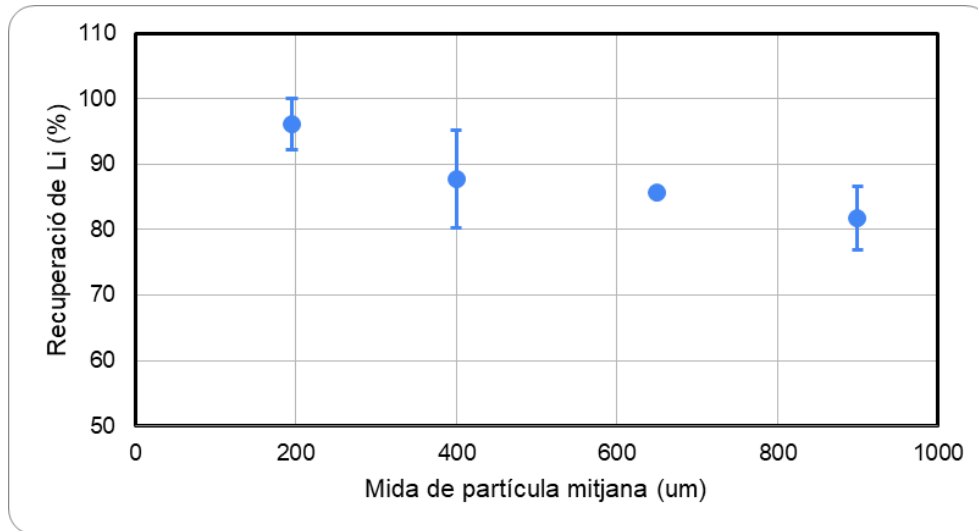


Figura 32: Influència de la granulometria dels materials catòdics en la recuperació del Li

La interacció entre la superfície de contacte del material i el reactiu lixiviant exerceix un paper crucial en la velocitat de la reacció química durant el procés d'extracció dels metalls. Aquesta superfície de contacte està estretament vinculada amb la granulometria del material utilitzat.

Es considera que a mesura que augmenta la mida de la partícula, l'extracció de metall tendeix a disminuir. Aquest fenomen es pot explicar pel fet que les partícules més grans dificulten la penetració del reactiu lixiviant cap al centre de les partícules, limitant així el contacte amb els components principals que es volen lixiviar. En canvi, en reduir la granulometria, s'incrementa la interfície de contacte entre el material i el reactiu, el que resulta en un augment de l'extracció de Co i Li durant el procés de lixiviació.

Els resultats obtinguts en les Figures 31 i 32, confirmen la teoria, presenciant un augment significatiu en la recuperació de Li del 81% al 100% a mesura que es fan servir materials catòdics amb partícules més petites. Aquest increment en l'eficàcia de la lixiviació és consistent amb l'anàlisi prèviament descrit per a l'extracció de Co, cosa que indica una correlació entre els processos de lixiviació de tots dos metalls.

Aquests resultats donen suport a la hipòtesi inicial i confirmen el mecanisme proposat, on la lixiviació del Li està relacionada amb la lixiviació del Co. En aquest procés, la xarxa cristal·lina $LiCO_2$ es trenca, el que resulta en l'alliberament d'una quantitat més gran d'ions de Li disponibles per a la seva extracció.

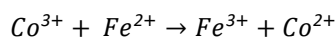
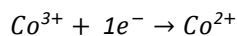
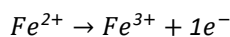
4.4 DISCUSSIÓ DEL MECANISME DE LIXIVIACIÓ

En aquest capítol, es durà a terme una anàlisi exhaustiva del mecanisme lixiviant de l'experiment 1, amb l'objectiu d'ajustar o confirmar l'estequiometria del procés i determinar el percentatge d'extracció del Co fent servir Fe i Al com agents lixivians.

S'examinaran detalladament els resultats obtinguts per obtenir una comprensió més precisa de les reaccions involucrades i la seva relació amb els agents lixivians utilitzats. Aquesta anàlisi permetrà verificar si es compleixen les expectatives teòriques (mecanisme previst) amb el que s'ha dut a terme experimentalment (mecanisme real).

El mecanisme experimental, mecanisme real, se centra en la reducció de l'ió Co a partir de la forma oxidada (Co^{3+}) a la forma reduïda (Co^{2+}) gràcies a la presència de Fe i Al.

La reacció general amb el Fe es representa de la manera següent:



És important comprendre el comportament del Fe durant el procés lixiviant per determinar l'eficiència de reducció del Co. La Figura 33 il·lustra gràficament aquest comportament:

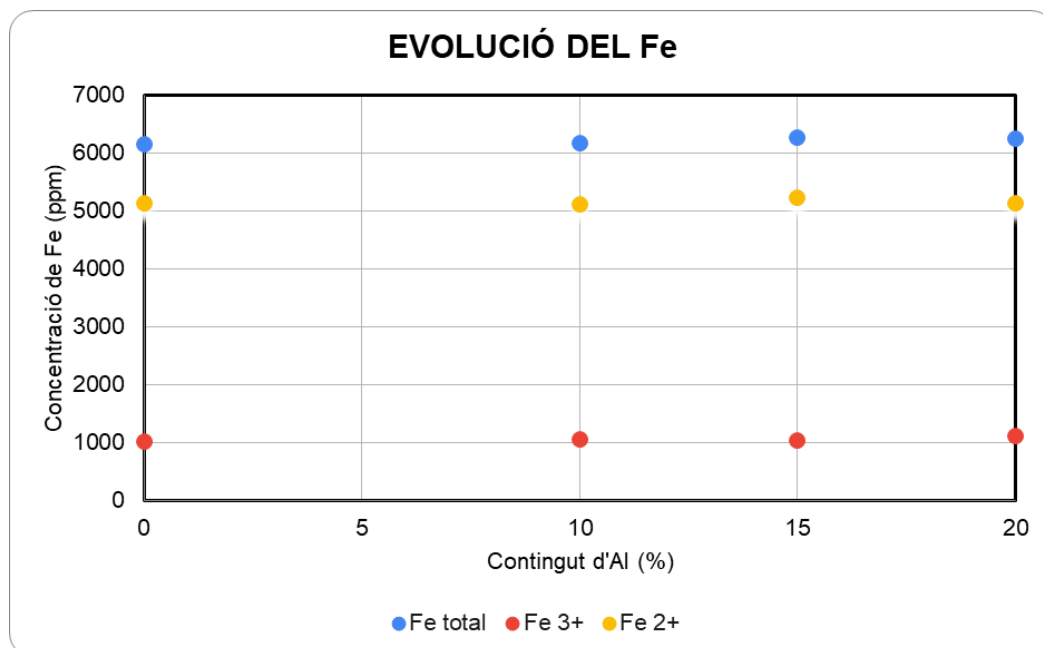


Figura 33: Comportament del Fe^{3+} i el Fe^{2+} fent ús de Fe^{2+} com agent lixiviant

En l'anàlisi del comportament del Fe, s'observa que aproximadament 1000 ppm de Fe^{3+} es redueixen (amb diferents continguts d'Al), el que resulta una reducció de 1000 ppm de Co^{3+} a Co^{2+} .

Els resultats obtinguts a lixiviació total del Co (mesurats mitjançant AAS), la quantitat de Fe^{3+} obtinguda (representada a la Figura 33) i la quantitat de Co lixiviat a causa de la influència del Fe (càlculs detallats al Annex 5) són presentats a la Taula 5. Com que l'objectiu és confirmar el mecanisme estequiomètricament, es fan servir mols com a unitat de mesura.

Taula 5: Resultats en mols de Co total lixiviat, Fe^{3+} i Co lixiviat per efecte del Fe

% Al afegit	Co total lixiviat [M]	Fe^{3+} [M]	Co lixiviat pel Fe [M]
0	0,0431	0,0182	0,0431
10	0,0572	0,0199	0,0459
15	0,0686	0,0195	0,0440
20	0,0740	0,0209	0,0474

Un cop s'ha determinat l'efecte del Fe, el segon element a estudiar que actua com agent reductor és l'Al. Per determinar la quantitat reduïda de Co per influència de l'Al, es fa servir la diferència entre el Co total lixiviat i Co lixiviat pel Fe. Els resultats corresponents es mostren a la Taula 6.

Taula 6: Resultats en mols de Co lixiviat, Co lixiviat per efecte del Fe i Co lixiviat per efecte de l'Al

% Al afegit	Co total lixiviat [M]	Co lixiviat pel Fe [M]	Co lixiviat pel Al [M]
0	0,0431	0,0431	0,0000
10	0,0572	0,0459	0,0123
15	0,0686	0,0440	0,0236
20	0,0740	0,0474	0,0267

D'acord amb els resultats detallats a la Taula 6, s'ha determinat la concentració de Co que s'ha reduït a causa de l'efecte del Fe i de l'Al. A partir d'aquí, es poden calcular els percentatges d'extracció de Co fent ús de cadascun dels elements com agents lixivians. Aquests percentatges són presentats a la Taula 7.

Taula 7: Percentatge d'extracció de Co fent ús d'Al i de Fe com agents lixivians

% de Co extret pel Fe	% de Co extret pel Al
100	0
78,4273	21,5727
65,0493	34,9507
63,9774	36,0226

A continuació, és crucial determinar el percentatge de Co^{3+} i Co^{2+} presents a la solució. La literatura científica ha documentat que aquests percentatges poden variar depenent del tipus de bateria i de fabricant [38][39]. En aquest estudi, la quantificació de Co^{3+} i Co^{2+} s'ha realitzat mitjançant l'anàlisi de resultats obtinguts en la investigació del Joan Clotet, la qual s'enfoca també en l'optimització del procés de lixiviació.

Per consegüent, s'ha deduït la següent relació:

Taula 8: Relació entre el Co^{3+} i Co^{2+} en la reacció de lixiviació [40].

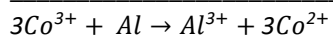
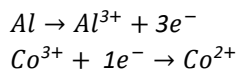
Co^{3+}	Co^{2+}
61,9 %	38,1 %

D'acord amb els percentatges presentats a la Taula 8, el càlcul del contingut de Co^{3+} lixiviat per part de l'Al al mecanisme experimental és:

Taula 9: Resultat en mols de Co^{3+} lixiviat per efecte de l'Al al mecanisme real

% Al afegit	Co lixiviat pel Al [M]	Co^{3+} lixiviat pel Al [M]
0	0,0000	0,0000
10	0,0123	0,0076
15	0,0236	0,0146
20	0,0267	0,0165

Per tal de confirmar l'estequiometria i el mecanisme previst, es consideren les reaccions redox en presència d'Al.



S'efectua el càlcul del mols de Co^{3+} lixiviat per influència de l'Al, a partir dels mols d' Al^{3+} presents en el lixiviat, determinats per AAS després dels experiments de lixiviació (càlcul detallat als Annexos). La relació estequiomètrica Al : Co^{3+} és 1:3 .

Taula 10: Resultat en mols de Co^{3+} lixiviat per efecte de l'Al al mecanisme previst

Al^{3+} [M]	Co^{3+} lixiviat pel Al [M]
0,000	0,0000
0,0023	0,0068
0,0050	0,0150
0,0059	0,0178

Un cop s'ha determinat la quantitat de Co lixiviat per l'Al al mecanisme real (a través de les concentracions de Fe^{3+} i el % de Co^{3+}) i al mecanisme previst (calculat utilitzant la concentració d' Al^{3+}), es procedeix a comparar ambdues quantitats per validar la coherència del mecanisme proposat.

Taula 11: Comparació del Co^{3+} lixiviat per l'Al al mecanisme real i al mecanisme previst

Co^{3+} lixiviat pel Al [M] (MECANISME REAL)	Co^{3+} lixiviat pel Al [M] (MECANISME PREVIST)	Diferència (%)
0,0000	0,0000	0,000
0,0076	0,0068	10,537
0,0146	0,0150	2,260
0,0165	0,0178	7,965

En base als resultats, es confirma la validesa del mecanisme inicialment proposat. En examinar les diferències, no s'observen discrepàncies significatives entre els resultats experimentals i els resultats esperats.

Aquests resultats proporcionen informació valuosa sobre la cinètica i l'eficiència de la lixiviació de Co utilitzant Fe i alumini com a agents lixiviat. A més, confirmen la capacitat de reducció del Fe i la seva influència directa a l'extracció del Co durant el procés de lixiviació.

5. CONCLUSIONS

Aquest Treball de Final de Grau, ha aconseguit incrementar el coneixement sobre el procés de lixiviació de les bateries d'ió-liti, enfocant-se especialment en l'extracció Co i Li. A continuació, es ressalten els punts clau que destaquen les contribucions significatives d'aquesta investigació:

Mecanisme: Mitjançant la realització de mesures de contingut d'Al, Fe^{3+} , Co i Li a les mostres analitzades, s'ha confirmat el mecanisme proposat pels Treballs de Final de Grau previs de Joan Clotet i Joan Morell. Aquests resultats han permès superar les limitacions anteriors i avançar en la comprensió del procés de lixiviació de liti i cobalt.

Efecte de l'alumini: S'ha comprovat que la presència d'alumini té un impacte positiu en el procés de lixiviació, actuant com a agent reductor. Els resultats indiquen que a mesura que augmenta la concentració d'alumini en la solució, s'assoleix una eficiència més gran en l'extracció dels metalls desitjats. La propietat reductora de l'alumini promou un alliberament més gran dels elements d'interès i millora el rendiment general del procés d'extracció.

Efecte de la mida de partícula: S'ha observat que l'extracció de partícules més petites és més efectiva en comparació amb les partícules grans. La mida òptima de les partícules extretes se situa per sota de les 400 micres. Per tant, treballar amb partícules més petites afavoreix el procés de lixiviació i augmenta l'eficàcia de l'extracció.

Optimització del procés: Els resultats obtinguts en aquest estudi ofereixen informació valuosa per avançar en l'optimització del procés de lixiviació. Establir condicions d'operació òptimes que maximitzin la recuperació de metalls esdevenen possible gràcies a l'avanç en aquest estudi. Aquestes condicions inclouen l'addició d'alumini durant la reacció de lixiviació i treballar amb partícules de mida inferior a 500 micres.

En conclusió, aquest estudi ha contribuït significativament al coneixement del procés de lixiviació de bateries d'ió-liti, proporcionant una millor comprensió del mecanisme, demostrant l'efecte positiu de l'alumini i ressaltant la importància de la mida de partícula en l'eficiència del procés. Aquest estudi ens permet avançar cap a una optimització més precisa del procés d'extracció de metalls valuosos i una producció més eficient i sostenible.

5.1 ASPECTES DE MILLORA PER TREBALLS FUTURS

- **Biolixiviació:** La utilització de microorganismes per a la lixiviació de metalls ha demostrat ser una alternativa prometedora. En investigacions futures, se suggereix explorar l'ús de microorganismes específics que puguin accelerar i millorar el procés de lixiviació de les bateries d'ió-liti. Estudiar la interacció entre els microorganismes i els materials de les bateries, així com optimitzar les condicions de cultiu, pot obrir noves vies per a una extracció més eficient i sostenible de Li i Co.
- **Estudi de la temperatura:** Variar la temperatura pot tenir un impacte significatiu a la cinètica i l'eficiència d'extracció dels metalls desitjats. Realitzar experiments a diferents temperatures i analitzar els resultats permetria determinar les condicions òptimes de temperatura que maximitzin la recuperació de Li i Co i minimitzin els costos energètics del procés.
- **Anàlisi de l'impacte ambiental:** És fonamental avaluar l'impacte ambiental de tot el procés de lixiviació i extracció de metalls. En futures investigacions, es recomana fer una anàlisi de cicle de vida completa per identificar possibles impactes ambientals i desenvolupar estratègies de mitigació. A més, investigar el desenvolupament de tecnologies més sostenibles, com l'ús de solvents no tòxics.
- **Estudi d'altres metalls:** Encara que aquest treball s'ha enfocat en l'extracció de Li i Co, hi ha altres metalls valuosos presents a les bateries d'ió-liti, com el níquel i el manganès. En investigacions futures, se suggereix ampliar l'estudi per incloure la lixiviació i l'extracció d'aquests metalls, amb l'objectiu d'obtenir un panorama més complet de la recuperació de materials a les bateries i maximitzar l'aprofitament dels recursos.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] SANTAMARIA, Cristina; HERRADÓN GARCÍA, Bernardo. Aspectos históricos y sociales de las baterías y los líquidos iónicos. 2021.

<https://digital.csic.es/handle/10261/264758>

[2] CHEN, Haisheng, et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in natural science*, 2009, vol. 19, no 3, p. 291-312.

<https://ojs.ual.es/ojs/index.php/eea/article/view/4059>

[3] ARGENTO, Melisa; SLIPAK, Ariel; PUENTE, Florencia. Litio, transición energética, economía política y comunidad en América Latina. Entre la acumulación por des-fosilización y las claves territoriales para una transición socio-ecológica justa. Informe resultado de Beca CLACSO: Ambiente, cambio climático y buen vivir, 2021. ZÚÑIGA, Maximiliano Reyes; LLORENTE, Martín Alonso Borrego. LITIO EN AMÉRICA LATINA. *Archipiélago. Revista Cultural de Nuestra América*, 2022, vol. 29, no 116, p. 4-5.

[https://www.researchgate.net/profile/Aleida-Azamar-](https://www.researchgate.net/profile/Aleida-Azamar-Alonso/publication/366445075_Litio_en_America_Latina_Demanda_global_contra_dano_socioambiental/link/s/63a1f6879835ef2590359805/Litio-en-America-Latina-Demanda-global-contra-dano-socioambiental.pdf#page=24)

[Alonso/publication/366445075_Litio_en_America_Latina_Demanda_global_contra_dano_socioambiental/link/s/63a1f6879835ef2590359805/Litio-en-America-Latina-Demanda-global-contra-dano-socioambiental.pdf#page=24](https://www.researchgate.net/profile/Aleida-Azamar-Alonso/publication/366445075_Litio_en_America_Latina_Demanda_global_contra_dano_socioambiental/link/s/63a1f6879835ef2590359805/Litio-en-America-Latina-Demanda-global-contra-dano-socioambiental.pdf#page=24)

[4] LINARES LLAMAS, Pedro. La transición energética. 2018.

<https://repositorio.comillas.edu/xmlui/bitstream/handle/11531/35780/IIT-18-155A.pdf?sequence=1>

[5] GUACANEME, Javier A.; VELASCO, David; TRUJILLO, César L. Revisión de las características de sistemas de almacenamiento de energía para aplicaciones en micro redes. *Información tecnológica*, 2014, vol. 25, no 2, p. 175-188.

https://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-07642014000200020&script=sci_arttext&tlng=en

[6] VILLATORO, Erick Leonel Espinosa. UNA NUEVA GENERACIÓN DE BATERÍAS. *El monstruo de Einstein: la primera imagen de un agujero negro*, 2019, vol. 6, no 2, p. 5.

<https://www.fcm.buap.mx/assets/docs/publicaciones/revistas/RevistaConciencia-05.pdf#page=7>

[7] VIERA PÉREZ, Juan Carlos, et al. Carga rápida de baterías de Ni-Cd y Ni-MH de media y gran capacidad. *Análisis, síntesis y comparación de nuevos métodos*. 2003.

<https://dijibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/16249>

[8] GUEVARA CORONADO, Andrés Mauricio; VARGAS PÉREZ, Stefanny. Evaluación del proceso de recuperación de litio y cobalto presentes en baterías gastadas de ion-li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida. 2019. Tesis de Licenciatura. Fundación Universidad de América.

<https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7410/1/6141261-2019-1-IQ.pdf>

[9] HERNAIZ, Enrique García-Quismondo. Desarrollo de Baterías Plomo-ácido reguladas por válvula para nuevas aplicaciones de automoción. 2010. PhD Thesis. Universidad Autónoma de Madrid.

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=27826>

[10] Acumuladores O Baterías de Plomo. *Acumuladores o baterías de plomo*

<http://elfisicoloco.blogspot.com/2013/04/acumuladores-o-baterias-de-plomo.html>

- [11] Bateria de Níquel-Metalhidruro. *Wikipedia* [en línea], 2023.
https://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_de_n%C3%ADquel-metalhidruro
- [12] MARTÍNEZ BERTRAN, Jaume. *Métodos de estimación del estado de carga de baterías electroquímicas*. 2017. Bachelor's Thesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
<https://core.ac.uk/download/pdf/87655074.pdf>
- [13] LIN, Sheng-Lun, et al. Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2016, vol. 66, no 3, p. 296-306.
<https://www.tandfonline.com/doi/epdf/10.1080/10962247.2015.1131206?needAccess=true&role=button>
- [14] REDDY, Mogalahalli V., MAUGER, Alain, JULIEN, Christian M., PAOLELLA, Andrea and ZAGHIB, Karim. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials* [online]. 17 April 2020. Vol. 13, no. 8, p. 1884. DOI 10.3390/ma13081884.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma13081884>
- [15] Z. Niu, Y. Zou, B. Xin, S. Chen, C. Liu, and Y. Li, "Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration.," *Chemosphere*, vol. 109, no. 2014, pp. 92–8, Aug. 2014
<https://www.mdpi.com/2079-9292/12/5/1152>
- [16] BLOMGREN, George E. The development and future of lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, vol. 164, no 1, p. A5019.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0251701jes/pdf>
- [17] YU, Dawei, et al. Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Minerals Engineering*, 2021, vol. 173, p. 107218.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687521004477>
- [18]QUINTERO, Vanessa. Baterías de Ion Litio: características y aplicaciones. *I+ D Tecnológico*, 2021, 17.1: 14-22.
<https://revistas.utp.ac.pa/index.php/id-tecnologico/article/view/2907>
- [19] CERDÀ, Hugo. Contra la tiranía de las baterías. *Técnica Industrial*, 2014, vol. 307, p. 20-21.
tecnicaindustrial.es/wp-content/uploads/Numeros/97/3506/a3506.pdf
- [20] LAROUCHE, François, et al. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials*, 2020, vol. 13, no 3, p. 801.
<https://www.mdpi.com/1996-1944/13/3/801>
- [21] BISWAL, Basanta Kumar; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using microbial agents for bioleaching: a review. *Frontiers in Microbiology*, 2023, vol. 14, p. 1197081.
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2023.1197081/full>
- [22] CÁDIZ SEJAS, José Luis Antonio. Investigación del mercado de reciclaje de baterías de litio. 2022.
<https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/184819>

- [23] MANRIQUE, Alejandro. Explotación Del Litio , Producción Y Comercialización De Baterías De Litio En Argentina. 2014. p. 1-111]
<http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/63/TrabajoFinalIntegrador-Especializaci%C3%B3nGTI-AlejandroManrique.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [24] GIRALDO, Asdrúbal Valencia. La era del litio. *Revista Colombiana de materiales*, 2016, 9: 1-14.
https://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/6286/1/ValenciaAsdrubal_2016_eralitio.pdf
- [25] MILLAS, Ingrid Garcés. La Industria de Litio en Chile. *Universidad de Antofagasta.(Sin fecha)*, 2018.
<https://intranetua.uantof.cl/salares/Litio%20y%20derivados.pdf>
- [26] BARAN, Enrique J. Cobalto: un elemento crítico y estratégico. *An. Acad. Nac. Cienc. Exactas Físicas Nat*, 2018, 70: 77-106.
https://www.ancefn.org.ar/user/FILES/ANALES/TOMO_70/13.pdf
- [27] BETANCUR PULGARÍN, Juan Fernando. *Recuperación de cobalto y litio de baterías ion-litio por métodos no convencionales*. 2016. PhD Thesis.
<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/59743>
- [28] PAGANI MARTÍN, Claudia. Análisis del proceso químico de recuperación de metales de baterías de vehículos eléctricos. 2021.
<https://oa.upm.es/68697/>
- [29] PRAŽANOVÁ, Anna; KNAP, Vaclav; STROE, Daniel-Ioan. Literature Review, Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles, Part I: Recycling Technology. *Energies*, 2022, 15.3: 1086.
<https://www.mdpi.com/1996-1073/15/3/1086>
- [30] KIM, Seoa, et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294: 126329.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652621005497>
- [31] BRÜCKNER, Lisa; FRANK, Julia; ELWERT, Tobias. Industrial recycling of lithium-ion batteries—A critical review of metallurgical process routes. *Metals*, 2020, 10.8: 1107.
<https://www.mdpi.com/2075-4701/10/8/1107>
- [32] TAWONEZVI, Tendai, et al. Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis. *Energies*, 2023, 16.3: 1365.
<https://www.mdpi.com/1996-1073/16/3/1365>
- [33] TAKACOVA, Zita, et al. Current Trends in Spent Portable Lithium Battery Recycling. *Materials*, 2023, vol.101 16, no 12, p. 4264.
<https://www.mdpi.com/1996-1944/16/12/4264/xml>
- [34] NOUDENG, Vongdala; QUAN, Nguyen Van; XUAN, Tran Dang. A Future Perspective On Waste Management of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles in Lao Pdr: Current Status and Challenges. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, vol. 19, no 23, p. 16169.
<https://www.mdpi.com/1660-4601/19/23/16169>

- [35] JIANG, Feng, et al. Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries. *Ultrasonics sonochemistry*, 2018, vol. 48, p. 88-95.
<https://www.mdpi.com/1996-1073/15/5/1611>
- [36] GALLEGOS, Wilma; VEGA, María; NORIEGA, Paco. Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos. *La Granja*, 2012, 15.1: 19-29.
<https://revistas.ups.edu.ec/index.php/granja/article/view/15.2012.02>
- [37] DÍAZ, Nieves Abril, et al. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Universidad de Córdoba*, 2010, 1-8.
https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- [38] MENG, Qi; ZHANG, Yingjie; DONG, Peng. Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries. *Waste Management*, 2017, 64: 214-218.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X17301642>
- [39] NAYAKA, G. P., et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 54-57.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X16300263>
- [40] CLOTET GARCIA, Joan. *Estudi del mecanisme de lixiviació dels metalls valuosos presents en les bateries d'ió-liti*. 2022. Bachelor's Thesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
<https://upcommons.upc.edu/handle/2117/373121>

ANNEXES

1. CÀLCUL CONCENTRACIÓ Co, Li i Al (DIGESTIÓ ÀCIDA)

Taula 12: Recta de calibratge del Co (lixiviació àcida)

Concentració (ppm)	Absorbància
1	0,0704
2	0,1454
4	0,2393
6	0,3365
8	0,3915
10	0,4523

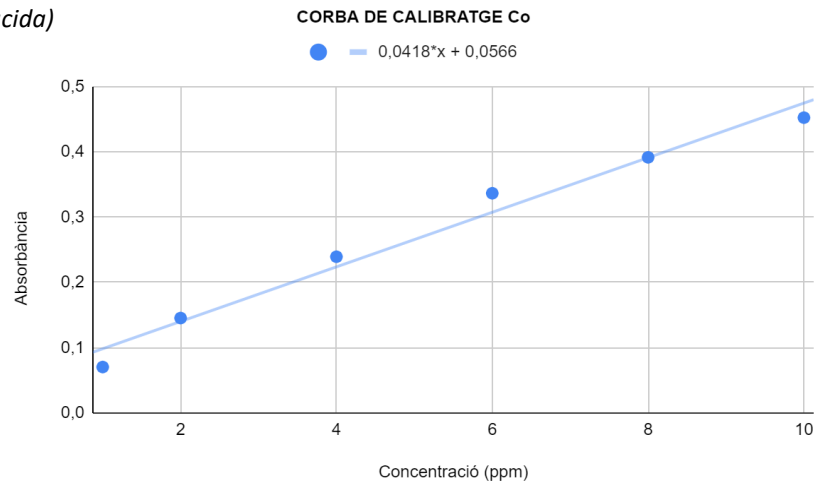


Figura 34: Representació recta de calibratge del Co i equació de la recta (digestió àcida)

Taula 13: Càlcul de concentració de Co mitjançant recta de calibratge (digestió àcida)

Mostra	Mida càtode triturat (μm)	Absorbància Co	Mitja Absorbància Co	[Co] (ppm)	[Co] (ppm)	Co %
1	90-300	0,4378	0,4409	11,8278	1182,7751	46,566
2		0,444				
3	300 -500	0,4176	0,4243	11,3445	1134,4498	45,818
4		0,431				
5	500 - 800	0,4367	0,4357	11,8014	1180,1435	43,709
6		0,4347				
7	800 - 1000	0,3602	0,3812	9,9713	997,1292	41,547
8		0,4022				

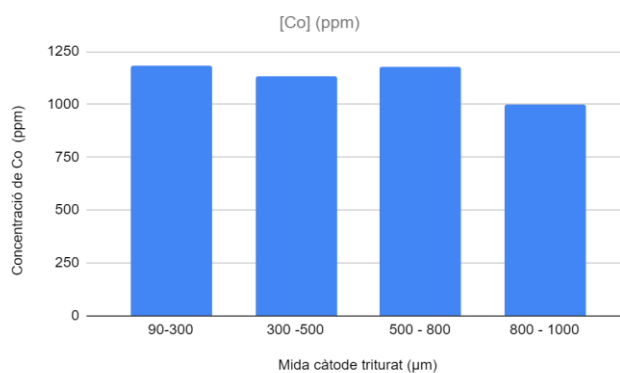


Figura 35: Representació de la concentració de Co en funció de la mida de partícula del material catòdic

Taula 14: Recta de calibratge del Li (digestió àcida)

Concentració (ppm)	Absorbància
0,5	0,0984
1	0,1965
1,5	0,3246
2	0,4848
3	0,7136
4	0,8844

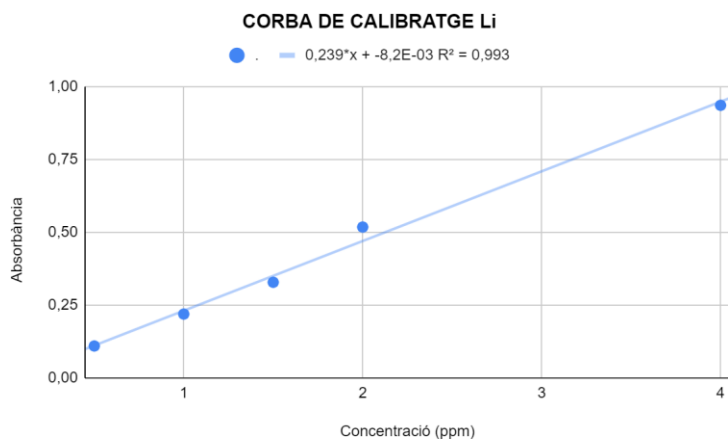


Figura 36: Representació recta de calibratge del Li i equació de la recta (digestió àcida)

Taula 15: Càlcul de concentració de Li mitjançant recta de calibratge (digestió àcida)

Mostra	Mida càtode triturat (μm)	Absorbància Li	Mitja Absorbància Li	[Li] (ppm)	[Li] (ppm)	% Li
1	90-300	0,3836	0,3695	1,5803	79,0167	3,111
2		0,3554				
3	300 -500	0,369	0,3559	1,5234	76,1715	3,076
4		0,3428				
5	500 - 800	0,3785	0,3483	1,4916	74,5816	2,762
6		0,3181				
7	800 - 1000	0,2905	0,294	1,2644	63,2218	2,634
8		0,2975				

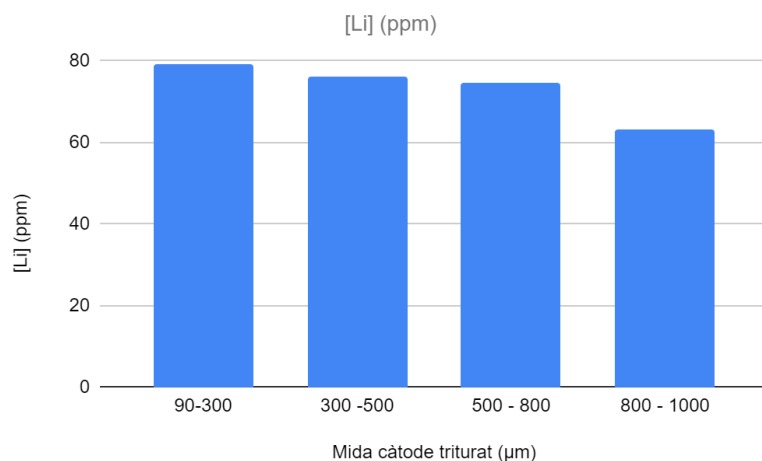


Figura 37: Representació de la concentració de Li en funció de la mida de partícula del material catòdic

Taula 16: Recta de calibratge de l'Al (digestió àcida)

Concentració (ppm)	Absorbància
1	-0,0323
8	0,042
20	0,1748
30	0,249
50	0,4267
70	0,5683
90	0,6833

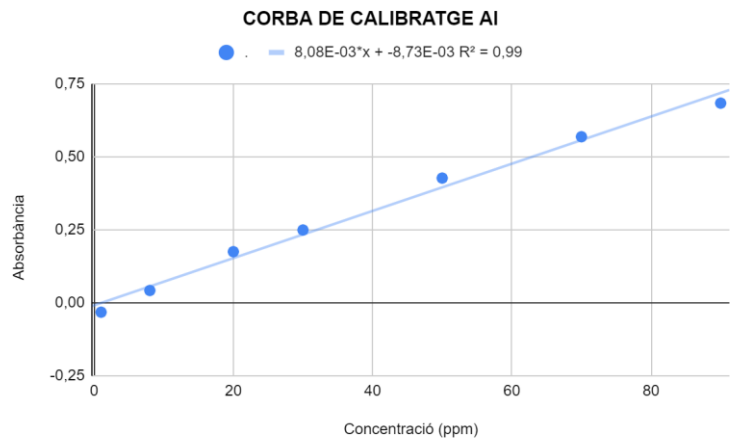


Figura 38: Representació recta de calibratge de l'Al i equació de la recta

Taula 17: Càlcul de concentració d'Al mitjançant recta de calibratge (digestió àcida)

Mostra	Mida càtode triturat (μm)	Absorbància Al	Mitja Absorbància Al	[Al] (ppm)	[Al] (ppm)	% Al
1	90-300	0,1087	0,1382	18,2341	18,2341	0,7179
2		0,1677				
3	300 -500	0,1268	0,1471	19,3385	19,3385	0,7810
4		0,1674				
5	500 - 800	0,0584	0,0563	8,0702	80,7024	2,9890
6		0,0542				
7	800 - 1000	0,4411	0,4291	54,3286	543,2862	22,6369
8		0,417				

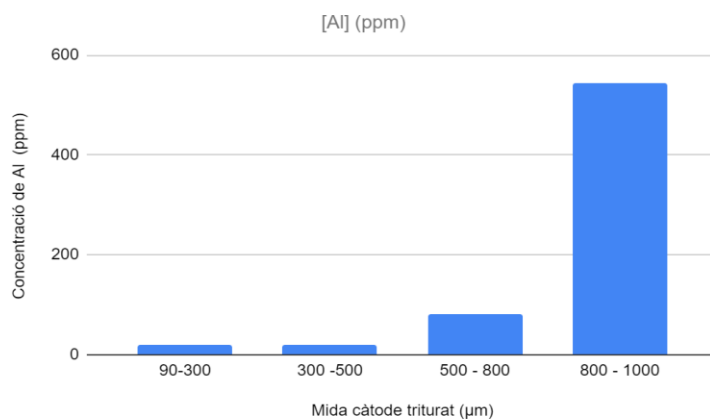


Figura 39: Representació de la concentració d'Al en funció de la mida de partícula del material catòdic

2. CÀLCUL CONCENTRACIÓ Co (lixiviació)

Taula 18: Recta de calibratge del Co (lixiviació)

Concentració (ppm)	Absorbància
1	0,07
2	0,1362
4	0,2103
6	0,3144
10	0,4724

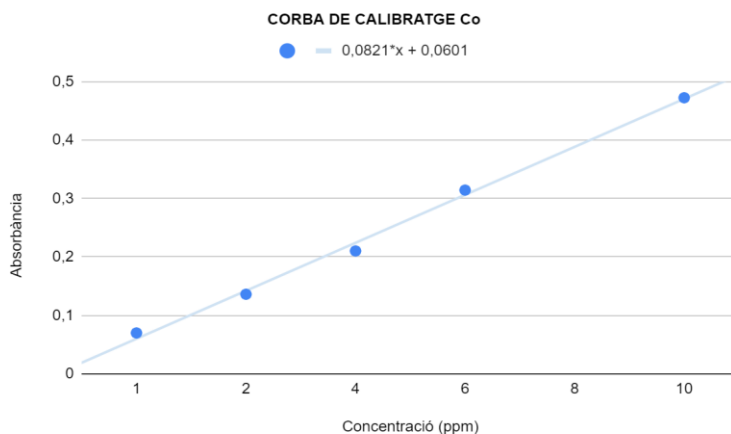


Figura 40: Representació recta de calibratge de de Co i equació de la recta (lixiviació)

Taula 19: Càlcul de concentració Co experiment 1 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)

Absorbància Co	[Co]	[Co] 1:400	[Co] 1:400	% Co individual	% Co	Std Dev
0,315	6,288	2515,193	2542,404	45,322	44,730	0,837
0,321	6,424	2569,615		44,139		
0,407	8,363	3345,125	3372,789	84,448	84,989	0,765
0,413	8,501	3400,454		85,531		
0,489	10,236	4094,331	3985,941	103,406	101,403	2,832
0,465	9,694	3877,551		99,400		
0,495	10,372	4148,753	4361,905	108,152	111,859	5,242
0,542	11,438	4575,057		115,566		

Taula 20: Càlcul de concentració Co experiment 2 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)

Absorbància Co	Mitja Absorbància Co	[Co] (ppm)	[Co] (ppm)	% Co
0,5883	0,5996	12,7404	5096,1451	110,786
0,6108				
0,5966	0,5967	12,6757	5070,2948	110,224
0,5968				
0,4552	0,4716	9,8390	3935,6009	85,557
0,488				
0,4966	0,4977	10,4297	4171,8821	90,693
0,4987				

3. CÀLCUL CONCENTRACIÓ Li (lixiviació)

Taula 21: Recta de calibratge del Li (lixiviació)

Concentració (ppm)	Absorbància
0,5	0,0984
1	0,1965
1,5	0,3246
2	0,4848
3	0,7136
4	0,8844

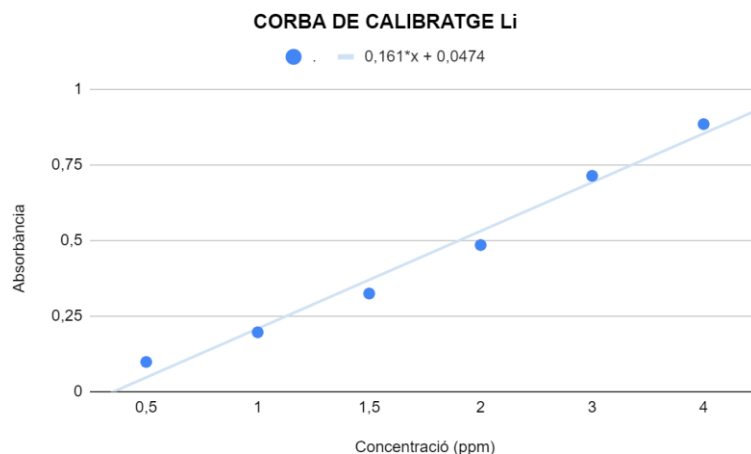


Figura 41: Representació recta de calibratge de de Co i equació de la recta (lixiviació)

Taula 22: Càlcul de concentració Li experiment 1 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)

Absorbància Li	[Li]	[Li] Dilució 1:100		[Li] (ppm)	[Li] (ppm)	% Li	% Li individual	Std Dev
0,873	3,824	382,414	0,925	4,048	404,806	100,000	122,963	10,182
0,977	4,272	427,198					137,363	
0,676	2,977	297,716	0,572	2,530	252,953	90,372	105,156	18,320
0,468	2,082	208,190					79,248	
0,559	2,474	247,414	0,526	2,330	232,953	88,123	95,371	5,590
0,492	2,185	218,491					87,466	
0,472	2,098	209,828	0,464	2,064	206,358	78,062	89,975	1,262
0,456	2,029	202,888					88,190	

Taula 23: Càlcul de concentració Li experiment 2 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)

Absorbància Li	Mitja Absorbància Li	[Li] (ppm)	[Li] (ppm)	% Li
0,6584	0,6785	2,9875	298,7500	96,061
0,6986				
0,5136	0,5473	2,4220	242,1983	78,892
0,5810				
0,5987	0,5956	2,6300	262,9957	95,288
0,5924				
0,5053	0,4842	2,1498	214,9784	81,741
0,4630				

4. CÀLCUL CONCENTRACIÓ Fe

Taula 24: Concentracions de Fe total, Fe 3+ i Fe 2+ posteriors a la lixiviació de l'experiment 1

% Al	0,00	10,00	15,00	20,00
Fe total	6143,79	6159,04	6258,19	6238,70
Fe³⁺	1014,71	1055,73	1034,83	1113,78
Fe²⁺	5129,08	5103,31	5223,36	5124,92

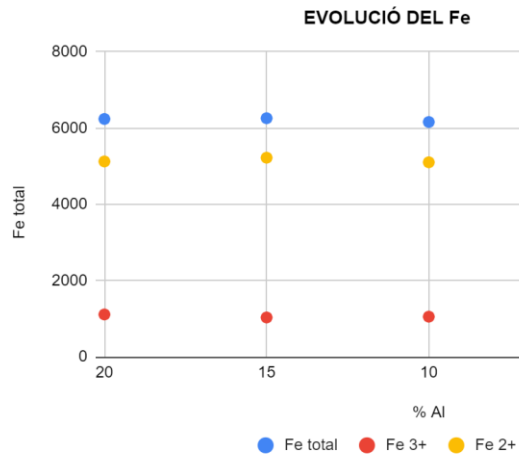


Figura 42: Evolució del Fe en l'experiment 1

Taula 25: Concentracions de Fe total, Fe 3+ i Fe 2+ posteriors a la lixiviació de l'experiment 2

% Al	0,00	10,00	15,00	20,00
Fe total	6143,79	6159,04	6258,19	6238,70
Fe³⁺	1014,71	1055,73	1034,83	1113,78
Fe²⁺	5129,08	5103,31	5223,36	5124,92

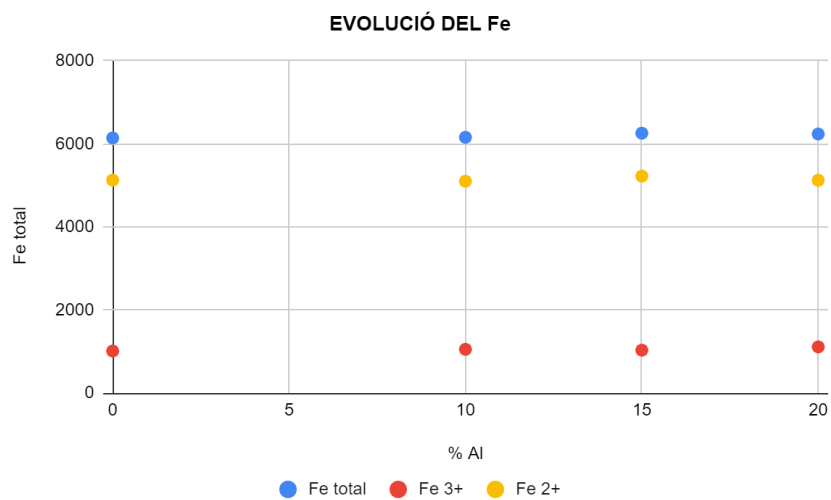


Figura 43: Evolució del Fe en l'experiment 2

5. ESTUDI DEL MECANISME

CÀLCUL DEL MECANISME REAL

1) Càlcul del contingut de Co en mols (resultats de l'Annex 2)

Taula 26: Càlcul de ppm a mols del Co lixiviat

Co lixiviat final (AAS) [mg/L]	Co lixiviat final (AAS) [M]
2542	0,0431
3372,7891	0,0572
3985,9410	0,0676
4361,9048	0,0740

2) Càlcul del contingut de Fe en mols (resultats de l'Annex 4)

Taula 27: Càlcul de ppm a mols del Fe^{3+}

Fe^{3+} [mg/L]	Fe^{3+} [M]
1015	0,0182
1055,7276	0,0189
1034,8297	0,0185
1113,7771	0,0199

3) Càlcul del Co lixiviat per efecte del Fe

La primera prova es duu a terme en absència d'Al, per tant, el Co lixiviat és efecte total del Fe. Per la resta de valors és té en compte la següent relació:

$$= ([Fe^{3+}] \text{ de cada prova} / [Fe^{3+}] \text{ de la prova anterior}) * [Co] \text{ de la prova anterior}$$

Taula 28: Càlcul de Co lixiviat per efecte del Fe

Co lixiviat final (AAS) [M]	Co lixiviat pel Fe [M]
0,0431	0,0431
0,0572	0,0459
0,0676	0,0440
0,0740	0,0474

4) Càlcul del Co lixiviat per efecte de l'Al

Es duu a terme la diferència entre el Co total lixiviat i el Co lixiviat pel Fe

Taula 29: Càlcul de Co lixiviat per efecte de l'Al

Co lixiviat pel Al [M]
0,0000
0,0123
0,0236
0,0267

5) Es determinen els percentatges següents a partir de l'anàlisi de resultats de l'estudi del Joan Clotet.

Taula 30: Càlcul del percentatge de Co^{3+} i Co^{2+}

Co^{3+}	Co^{2+}
61,9 %	38,1 %

6) Càlcul del Co^{3+} calculat per l'Al tenint en compte el percentatge anterior

Taula 31: Càlcul del Co lixiviat pel Al

Co lixiviat pel Al [M]	Co^{3+} lixiviat pel Al [M]
0,0000	0,0000
0,0123	0,0076
0,0236	0,0146
0,0267	0,0165

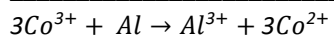
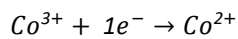
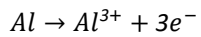
CÀLCUL DEL MECANISME PREVIST

1) Càlcul del contingut d' Al^{3+} per AAS.

Taula 32: Càlcul de la concentració d' Al^{3+} amb l'absorbància

Absorbància Al	$[Al^{3+}]$	Dilució	$[Al^{3+}]$ aplicant dilució	Al^{3+} [M]
0	0	0	0	0
0,1149	15,3729	4	61,4915	0,0023
0,3418	53,8305	2,5	134,5763	0,0050
0,2133	32,0508	5	160,2542	0.0059

2) Considerant la següent reacció:



3) Es calcula el Co^{3+} multiplicant per 3

Taula 33: Càlcul de Co^{3+}

Al^{3+} [M]	Co^{3+} lixiviat pel Al [M]
0,000	0,0000
0,0023	0,0068
0,0050	0,0150
0,0059	0,0178

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1: Distribució d'una cel·la electroquímica. Elaboració pròpia	4
Figura 2: Bateria plom-àcid. Imatge adaptada de [10]	6
Figura 3: Estructura interna d'una bateria de Níquel-Cadmi. Imatge adaptada de [12]	7
Figura 4: Dissecció d'una bateria Ni-MH. Imatge adaptada de [13]	7
Figura 5: Densitat d'energia gravimètrica i volumètrica per a diferents tipus de bateries. Elaboració pròpia	9
Figura 6: Procés de càrrega i descàrrega d'una bateria d'ió-liti. Elaboració pròpia	10
Figura 7: Demanda global de les LIBs per aplicació entre 2018 i 2030 (en gigavats hora) [22]	12
Figura 8: Diagrama de l'extracció del Liti / Aplicacions del Liti. Elaboració pròpia	14
Figura 9: Cicle complet d'una bateria de fi de vida amb els diferents tractaments i processos als quals es pot sotmetre pel seu reciclatge. Elaboració pròpia	16
Figura 10: Unió del liti i el cobalt [27].	21
Figura 11: Bateries submergides en una solució de NaCl	24
Figura 12: Bateria fixada al cargol de banc	25
Figura 13: A la part esquerra la carcassa externa, part dreta	25
les tapes superiors i inferiors, i al centre embolcall de plàstic.....	25
Figura 14: Components presents dins l'embolcall de plàstic. De dalt a baix, ànode, separador i càtode. .	25
Figura 15: Molí de manivela utilitzat per la trituració.....	26
Figura 16: Càtodes abans de ser triturats	26
Figura 17: Càtodes triturats	26
Figura 18: Càtodes tamisats segons la seva granulometria	27
Figura 19: Microones utilitzat en la digestió àcida.....	28
Figura 20: Recipients de tefló	28
Figura 21: Mostres preparades pel posterior anàlisi	29
Figura 22: Espectròmetre d'absorció atòmica	30
Figura 23: Esquema espectrofotòmetre UV-Vis [37]	32
Figura 24: Espectrofotòmetre Perkin Elmer UV-Vis	32
Figura 25: Preparació de solucions de Fe^{2+} +	34
Figura 26: Alumini retallat i mostra de material catòdic.....	35
Figura 27: Matrassos sobre l'agitador magnètic.....	35
Figura 29: Influència de la concentració d'Al en l'extracció de Co.....	37
Figura 30: Influència de la concentració d'Al en l'extracció de Li	38
Figura 31: Influència de la granulometria dels materials catòdics en la recuperació del Co	39
Figura 32: Influència de la granulometria dels materials catòdics en la recuperació del Li.....	40
Figura 33: Comportament del Fe^{3+} i el Fe^{2+} fent ús de Fe^{2+} com agent lixiviant	41
Figura 34: Representació recta de calibratge del Co i equació de la recta (digestió àcida)	51

Figura 35: Representació de la concentració de Co en funció de la mida de partícula del material catòdic	51
Figura 36: Representació recta de calibratge del Li i equació de la recta (digestió àcida)	52
Figura 37: Representació de la concentració de Li en funció de la mida de partícula del material catòdic	52
Figura 38: Representació recta de calibratge de l'Al i equació de la recta	53
Figura 39: Representació de la concentració d'Al en funció de la mida de partícula del material catòdic.	53
Figura 40: Representació recta de calibratge de de Co i equació de la recta (lixiviació)	54
Figura 42: Evolució del Fe en l'experiment 1	56
Figura 43: Evolució del Fe en l'experiment 2	56

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1: Característiques dels materials catòdics utilitzats en les LIB i les seves aplicacions típiques ...	11
Taula 2: Principals mètodes utilitzats per la recuperació dels metalls valuosos de les LIBs [34].	19
Taula 3: Contingut en pes del material catòdic i d'Al per l'experiment 1	37
Taula 4: Contingut en pes d'Al i mostra en diferents intervals de mida de partícula	39
Taula 5: Resultats en mols de Co total lixiviat, Fe^{3+} i Co lixiviat per efecte del Fe	42
Taula 6: Resultats en mols de Co lixiviat, Co lixiviat per efecte del Fe i Co lixiviat per efecte de l'Al	42
Taula 7: Percentatge d'extracció de Co fent ús d'Al i de Fe com agents lixivians	42
Taula 8: Relació entre el Co_3 + i Co_2 + en la reacció de lixiviació [40].	43
Taula 9: Resultat en mols de Co_3 + lixiviat per efecte de l'Al al mecanisme real	43
Taula 10: Resultat en mols de Co_3 + lixiviat per efecte de l'Al al mecanisme previst	43
Taula 11: Comparació del Co_3 + lixiviat per l'Al al mecanisme real i al mecanisme previst	44
Taula 12: Recta de calibratge del Co (lixiviació àcida)	51
Taula 13: Càlcul de concentració de Co mitjançant recta de calibratge (digestió àcida)	51
Taula 14: Recta de calibratge del Li (digestió àcida)	52
Taula 15: Càlcul de concentració de Li mitjançant recta de calibratge (digestió àcida)	52
Taula 16: Recta de calibratge de l'Al (digestió àcida)	53
Taula 17: Càlcul de concentració d'Al mitjançant recta de calibratge (digestió àcida)	53
Taula 18: Recta de calibratge del Co (lixiviació)	54
Taula 19: Càlcul de concentració Co experiment 1 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)	54
Taula 20: Càlcul de concentració Co experiment 2 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)	54
Taula 21: Recta de calibratge del Li (lixiviació)	55
Taula 22: Càlcul de concentració Li experiment 1 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)	55
Taula 23: Càlcul de concentració Li experiment 2 mitjançant recta de calibratge (lixiviació)	55
Taula 24: Concentracions de Fe total, Fe^{3+} i Fe^{2+} posteriors a la lixiviació de l'experiment 1	56
Taula 25: Concentracions de Fe total, Fe^{3+} i Fe^{2+} posteriors a la lixiviació de l'experiment 2	56
Taula 26: Càlcul de ppm a mols del Co lixiviat	57
Taula 27: Càlcul de ppm a mols del Fe^{3+}	57
Taula 28: Càlcul de Co lixiviat per efecte del Fe	57
Taula 29: Càlcul de Co lixiviat per efecte de l'Al	58
Taula 30: Càlcul del percentatge de Co_3 + i Co_2 +	58
Taula 31: Càlcul del Co lixiviat pel Al	58
Taula 32: Càlcul de la concentració d' Al_3 + amb l'absorbància	59