



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“RECUPERACIÓN DE METALES DE VALOR A PARTIR DE BATERÍAS USADAS  
(IÓN-LITIO)”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**HERNÁNDEZ SANTOYO RODRIGO**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Jorge Ornelas Tabares

**VOCAL:** Profesor: Leopoldo Abelardo Rodríguez Reyes

**SECRETARIO:** Profesor: Rosa Elva Rivera Santillán

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Carlos Rodríguez Rivera

**2° SUPLENTE:** Profesor: Néstor Noé López Castillo

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**EDIFICIO PRINCIPAL, LABORATORIO DE QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**EDIFICIO T, LABORATORIO 255**

**ASESOR M. EN C. JORGE ORNELAS TABARES**

---

**SUSTENTANTE RODRIGO HERNÁNDEZ SANTOYO**

---

## Dedicatorias

*Quiero dedicar este trabajo en especial a mis padres (Baltazar y Cecilia), debido a que me apoyaron durante toda mi carrera y siempre desde el día en que nací me han ofrecido su amor. Cada uno a su manera, mi mamá atendiéndome siempre con todo su cariño y dándome sus consejos y mi papá, quizás de una manera no convencional haciendo que me esforzara y dándome todo lo necesario para llevar a cabo mis tareas. Por otro lado a mis hermanas que estuvieron conmigo desde que nací y que me vieron crecer, así mismo ayudándome con sus consejos, apoyo y en ocasiones incluso con su apoyo económico también, sobre todo mis hermanas (Karlichis y Viani). No me olvido de los momentos en los que mi hermanito Saúl me acompañaba aunque no hable pero siempre me escuchaba.*

*Por otro lado a una persona que tiene muy poco que conocí y la cual me enseñó que en el mundo todavía existen personas amables, trabajadoras y de buen corazón, te quiero muchísimo Claudia.*

*A mis profesores, Jorge Ornelas Tabares y Oscar Rendón porque creo que son los profesores que me hicieron ver más allá de lo que en un principio yo percibía de la vida tanto profesional como cotidiana. Por otro lado quiero agradecer profundamente al Dr. Alejandro Alonso de la UAM, que me apoyó durante las pruebas electroquímicas, sin necesidad alguna de ello y sin esperar nada a cambio, toda mi admiración para ellos tres. También quiero agradecer al Sr. Carlos del Laboratorio de Minas de la Facultad de Ingeniería y a la maestra Guadalupe Contreras.*

*Mi agradecimiento al colegio de Profesores y a la sección 024 de la AAPAUNAM por la cátedra "Fernando González Vargas" durante el periodo de octubre de 2010 a marzo de 2011.*

*Y por último y lo más importante gracias a la vida A Dios y a la UNAM por permitirme realizar esta etapa de mi vida.*

## ÍNDICE

OBJETIVO .....	1
PRÓLOGO.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1.-ESTADÍSTICAS DE CONSUMO Y APLICACIÓN DE BATERÍAS ION-LITIO.....	3
1.1.1. BATERÍAS PARA CELULAR. ....	6
1.1.2. CÁMARAS Y VIDEOGRABADORAS. ....	7
1.1.3. COMPUTADORAS PORTÁTILES. ....	9
1.1.4. VEHÍCULOS HÍBRIDOS.....	11
1.2. BATERÍAS DE IÓN LITIO. ....	13
1.2.1.-PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO .....	13
1.2.2. MATERIALES UTILIZADOS. ....	16
1.3 PROCESAMIENTO DE BATERÍAS ION-LITIO.....	24
2. JUSTIFICACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN. ....	26
3.-EXPERIMENTACIÓN.....	30
3.1.-CARACTERIZACIÓN.- .....	30
3.2-DESACTIVACIÓN TÉRMICA.....	30
3.3.-TRITURACIÓN Y CLASIFICACIÓN.....	31
3.4.-LIXIVIACIÓN.....	33
3.5.-MICROELECTRÓLISIS.....	35
3.6.-MACROELECTRÓLISIS.....	36
4.-RESULTADOS:.....	37
4.1.-CARACTERIZACIÓN.- .....	37
4.2.- DESACTIVACIÓN TÉRMICA.....	39
4.3.- TRITURACIÓN Y CLASIFICACIÓN.....	39

4.4.-LIXIVIACIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO.....	40
4.5 MICROELECTRÓLISIS .....	42
4.5.1 VOLTAMPEROMETRÍAS .....	42
4.5.2 CRONOAMPEROMETRÍAS.....	44
4.6.-MACROELECTRÓLISIS.....	46
4.7.-BALANCE DE MATERIA.....	47
5.-ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	48
5.1.-CARACTERIZACIÓN .....	48
5.2.-DESACTIVACIÓN TÉRMICA.....	48
5.3.-TRITURACIÓN Y CLASIFICACIÓN .....	48
5.4.-LIXIVIACIÓN.....	49
5.5.-MICROELECTRÓLISIS.....	49
5.6.-MACROELECTRÓLISIS.....	51
CONCLUSIONES.....	52
COMENTARIOS.....	54
BIBLIOGRAFÍA.....	56

## **OBJETIVO**

Obtener metales y compuestos de valor a partir de baterías ion-Litio gastadas mediante un procesamiento mecánico, hidrometalúrgico, electrobeneficio y proponer un diagrama de flujo.

## **PRÓLOGO**

Debido al incremento del consumo de productos de electrónica portátil y automotriz, a la necesidad de una disposición final adecuada de productos tecnológicos con miras a un desarrollo sustentable así como los avances tecnológicos producidos, se requiere del entendimiento del uso y disposición de los metales utilizados en dichas baterías. Aunque no existen datos relacionados con el consumo de dichas baterías en México se intuye que en los últimos años el incremento del mismo ha sido considerable y en el futuro seguirá creciendo. Sin embargo se presentan datos recopilados en EUA (Estados Unidos de América) acerca del incremento del consumo de las baterías Ion-Litio generado a partir del año 1995 hasta el año 2005, así como la tendencia a sustituir las baterías recargables Ni-Cd y Ni-MH<sup>1</sup> por baterías Ion-Litio.

Para efectuar este trabajo se hizo una investigación en la literatura científica, para tener un punto de partida y tener conocimiento de los avances en este tema. En los países industrializados como EUA, Alemania, Japón entre otros se realiza el reciclaje de baterías ion-Litio a nivel industrial y actualmente se están llevando a cabo investigaciones para un procesamiento eficiente técnico y económico. En la

---

<sup>1</sup> Baterías Níquel Metal-Hidruro

página 29 presentamos a grandes rasgos los procesos que se llevan a cabo en diversas compañías en diferentes partes del mundo.

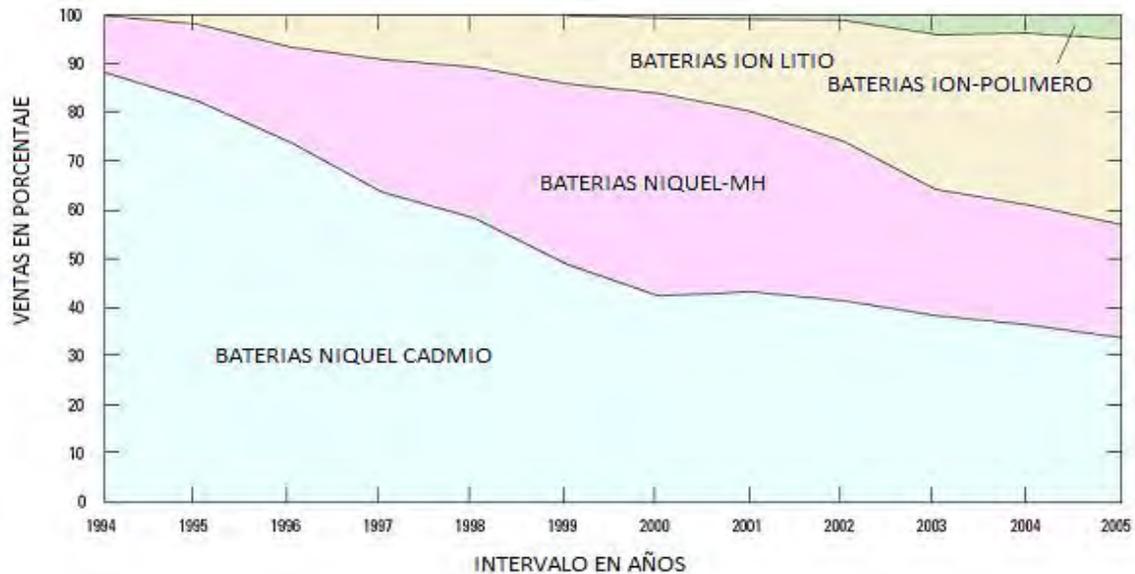
Por otra parte se revisaron publicaciones enfocadas a la investigación fundamental en reciclaje de baterías ion-Litio, en dichos artículos presentan diversos caminos para poder hacer una separación de los componentes de tales dispositivos. Nosotros al tener conocimiento de ello pudimos definir un camino adecuado; si bien es verdad que se aprovechan los avances ahí explicados y se toman datos investigados, también es cierto que se realizó la experimentación adecuada para corroborar dichos parámetros y además se propuso una ruta alternativa para el procesamiento de dichas baterías. Dicha ruta de procesamiento consiste en diversas etapas que consisten en: desactivación térmica, procesamiento mecánico, separación física, hidrometalurgia y finalmente electrobeneficio.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1.-ESTADÍSTICAS DE CONSUMO Y APLICACIÓN DE BATERÍAS ION-LITIO

El contenido de Litio en las baterías recargables utilizadas anualmente en productos de consumo de electrónicos en los Estados Unidos se incremento de 87 Toneladas en 1996 a 290 en 2005. El Litio utilizado en las baterías de los teléfonos celulares en los Estados Unidos se incremento de alrededor de 1.8 Toneladas en 1996 a alrededor de 170 Toneladas en 2005. El Litio utilizado en las baterías de las computadoras portátiles se incremento en el mismo periodo de 3.3 Toneladas a 99 Toneladas por año. Por otro lado también la popularidad de las cámaras digitales hizo que el incremento de utilización de Litio para las baterías de estos dispositivos se incrementara de 100 kg en 1996 a 19 toneladas en 2005.

Las nuevas regulaciones ambientales así como los avances tecnológicos han jugado un papel importante en el cambio de consumo y sustitución de patrones de las baterías recargables, particularmente en los de la industria de automoción y los electrónicos de consumo. Esta tendencia se ilustra claramente en la figura 1.



**Figura 1 (gráfico que muestra las ventas en porcentaje desde el año 1994 hasta 2005) [7]**

En 2002, se estimó que 350 millones de baterías recargables fueron producidas anualmente en los Estados Unidos. El número de baterías se incremento para proveer de energía a los productos electrónicos consumidos, como teléfonos celulares, computadoras lap-top y otros productos. La gran cantidad de baterías utilizadas, dicta la necesidad de realizar una valoración del uso y flujo de constituyentes minerales contenidos en estas baterías, esencialmente para entender el nivel de riesgo para la salud humana y ecosistemas asociados a su utilización.

Algunos materiales contenidos en las baterías pueden causar daños al ambiente así como a los seres humanos si son manufacturadas, utilizadas o desechadas de manera impropia. En 1992, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos clasificó al Cd como un elemento que puede producir cáncer en el ser

humano. En el mismo año, alrededor de 146,000 Toneladas de baterías consumidas de todos tipos, algunas de las cuales contenían Cd, fueron desechadas en los Estados Unidos. Las baterías Ni-Cd aportaron aproximadamente un total del 75 % de Cd encontrado en los desechos sólidos municipales en 1995. Debido a la identificación del daño ambiental que produce el Cd, algunos estados han limitado su utilización en algunos productos y se ha regulado la disposición de baterías que contengan Cd.

El desarrollo y crecimiento subsiguiente en el número de nuevos productos que requieren baterías ha aportado oportunidades para el desarrollo tecnológico dentro del sector de baterías. La utilización de teléfonos celulares en los Estados Unidos, la cual se incremento de 340,000 unidades en 1985 a 180 millones en 2004, es solamente un ejemplo donde el crecimiento de una industria tiene que encaminarse hacia mejoras tecnológicas para la producción de baterías de mejor calidad, considerando el medio ambiente. Por otro lado The International Trade Comission (ITC) muestra una expansión significativa en el número de importaciones de lap-tops (crecimiento de 1200% de 1996 a 2005), cámaras digitales (5,600% en el mismo periodo), y otros juegos electrónicos, juguetes, dispositivos de música portátiles entre otros. En el sector automotriz, el desarrollo de tecnología para baterías avanzadas está creciendo y se encuentra apoyada por la industria y el Gobierno de EUA. La iniciativa de energía avanzada de los EUA, anunció en 2006, su propuesta de proporcionar 31 millones de dólares para investigación en desarrollo de baterías. Los estudios sugieren que la venta de vehículos híbridos alimentados por baterías Ni-MH y Ion-Litio alcanzarán las 550,000 unidades en 2010.

Debido a que la producción de baterías recargables se encuentra limitada a pequeña escala en los EUA, la mayoría de las baterías recargables utilizadas consideradas en este análisis son importadas, principalmente de China, Japón y Corea. No existe aún información bien detallada acerca del consumo de baterías, composición y recolección, o bien, no se ha publicado.

### **1.1.1. BATERÍAS PARA CELULAR.**

Los tipos de baterías utilizados en teléfonos celulares han cambiado significativamente desde los 90's, cuando las baterías Ni-Cd dominaban el mercado mundial. En 1996, las baterías Ni-MH representaban aproximadamente un 40% del mercado para teléfonos celulares, las de Ni-Cd representaban aproximadamente un 37 % y finalmente las baterías Ion-Litio representaban un 23%. Desde ese año las baterías Ni-Cd en el mercado mundial han disminuido considerablemente mientras que las baterías Ion Litio se han incrementado substancialmente. Algunas estimaciones muestran, que en 2005, las baterías Ni-Cd han sido substituidas por completo por baterías Ion-Litio. La figura 2 indica un resumen de los datos de uso y disposición de baterías desde el año 1996 a 2005. Los resultados del estudio sugieren que alrededor de 12 millones de baterías estuvieron disponibles para su disposición en 1996, cifra que se incremento a 130 millones en 2005. Las regulaciones ambientales, han hecho que la tecnología de las baterías de celular avance y han ocasionado la sustitución de las baterías Ni-Cd primero por Ni-MH y finalmente por baterías Ion-Litio.

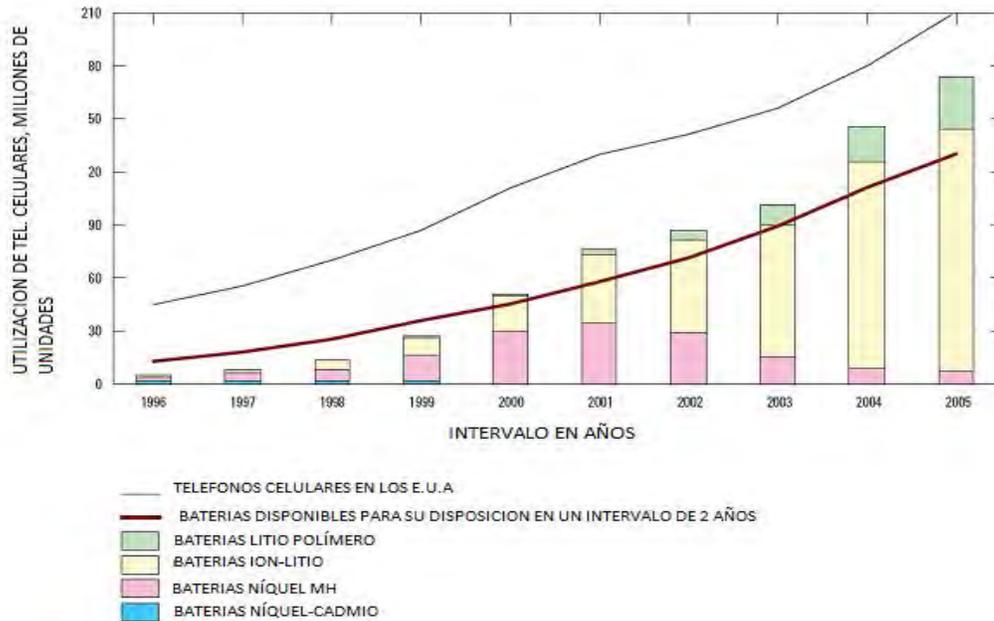


Figura 2 (Uso y disposición de baterías ion-Litio a partir de 1996 hasta 2005) [7].

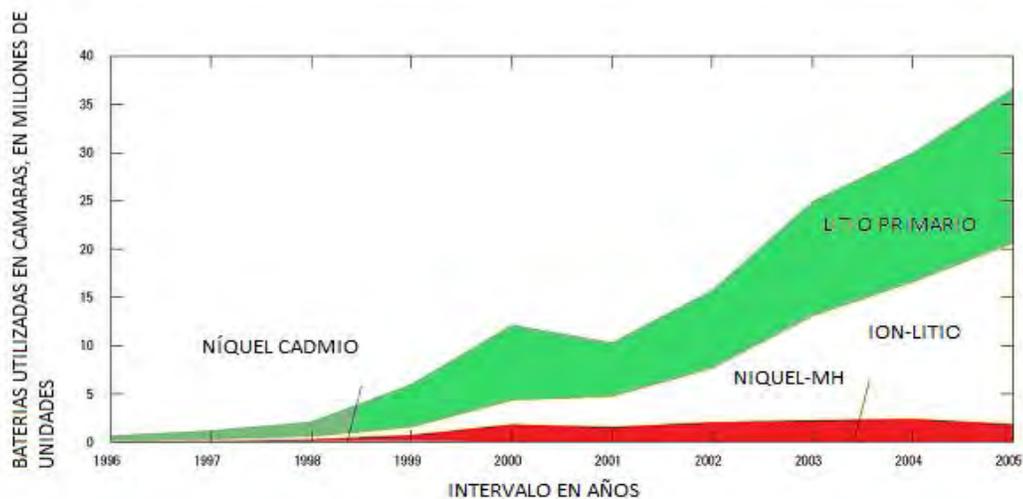
Las innovaciones tecnológicas no sólo han estimulado cambios en la tecnología de las baterías para celular, sino que también han permitido la reducción en el tamaño y peso de las mismas, debido a que las baterías Ion-Litio son más ligeras que las de Ni-Cd. Esto ha permitido su miniaturización. The Environmental Literacy Council reportó en 2004 que el peso típico de las baterías de celular a principios de los 90's era de alrededor de 311.8 g y en el 2000 disminuyó a 218.3 g. En 2006, una batería típica pesa alrededor de 116 g (Corporación Nokia 2006).

### 1.1.2. CÁMARAS Y VIDEOGRABADORAS.

La cantidad y composición de materiales utilizados en baterías no recargables y baterías de videograbadoras ha cambiado considerablemente a partir de 1996. En ese año, alrededor del 90% de las cámaras utilizadas eran baterías no

recargables, y el 10% restante eran baterías recargables Ni-Cd. (Ver figura 3); sin embargo, las estadísticas mundiales muestran que en 2005 el 51 % de baterías eran Ion-Litio, 44 % baterías primarias, y alrededor del 5% baterías Ni-MH.

Las cámaras y videograbadoras modernas se han hecho mucho más compactas que aquellas producidas en los 90's, principalmente debido a la miniaturización de los circuitos; adicionalmente las baterías contenidas en los productos nuevos se han vuelto mucho más eficientes. El incremento en utilización de Litio en este tipo de cámaras representa el cambio más significativo para este sector durante el periodo de 10 años mencionado. La utilización de baterías Ni-Cd en este rubro dejó de usarse a partir del año 2000.



**Figura 3 (Proporción de baterías recargables utilizadas a partir de 1996 hasta 2005) [7]**

### **1.1.3. COMPUTADORAS PORTÁTILES.**

Para el caso de los EUA se tiene conocimiento de que en 1996 se importaron 1.4 millones de computadoras portátiles y esta cifra se incremento a 20.6 millones en 2005.

Los estadísticas muestran que la utilización de baterías Ion-Litio en computadoras portátiles se incremento a una tasa mucho mayor que las baterías Ni-MH principalmente debido a las mejoras tecnológicas en las baterías Ion-Litio, dando como resultado un precio unitario menor y el incremento de la eficiencia de energía. En 1996, las baterías Ni-MH representaban el 55% del mercado en este tipo de baterías; en 2005 el mercado para este tipo de baterías cayó hasta un 8%. Por otro lado las baterías Ion-Litio representan alrededor del 92% del mercado en 2005 en comparación al 45% que representaban en 1996. Las baterías Ion-Litio han crecido en popularidad debido a que el precio y la eficiencia son mejores con respecto a otros tipos de baterías. Las baterías Ion-Litio tienen un mayor precio que otras baterías, pero el precio promedio de una batería Ion-Litio ha caído de \$5 dólares por celda en el año 2000 a alrededor de \$2.5 dólares por celda en 2005. Comparado con el precio de \$0.75 dólares por celda de Ni-Cd y \$1 dólares por celda de Ni-MH son relativamente más caras, sin embargo, las baterías Ion-Litio tienen una densidad de energía mucho mayor, además de ser mucho más ligeras en cuanto a peso; haciéndolas de este modo preferibles para aplicaciones en

dispositivos portátiles como celulares, cámaras y desde luego computadoras laptop.

Estimaciones de la cantidad de Cobalto, Litio y Níquel consumidos en las baterías de las computadoras portátiles de 1996 a 2005 se muestran en la figura 4. Se observa que el Litio y el Cobalto se han incrementado considerablemente debido a su utilización en baterías ion-Litio, y el Níquel y el Cadmio han desaparecido prácticamente por completo y para 2010 se sabe que este tipo de baterías ya no se utilizará más por lo que su presencia en baterías será por completo nula.

La cantidad total del Litio contenido en las baterías Ion-Litio utilizado en computadoras portátiles en EUA se ha incrementado de 4 Toneladas en 1996 a 100 Toneladas en 2005. El número de computadoras portátiles que se vendieron de 2005 a 2010 se incrementará en un 35%, y se sabe que las baterías Ion-Litio ocupará el 100% del mercado en 2010. De aquí se tiene que las estimaciones para 2010 en cuanto a cantidades de elementos serán de 1,100 toneladas de Co y 130 Toneladas de Litio para la manufactura de computadoras portátiles, (ver fig. 5).

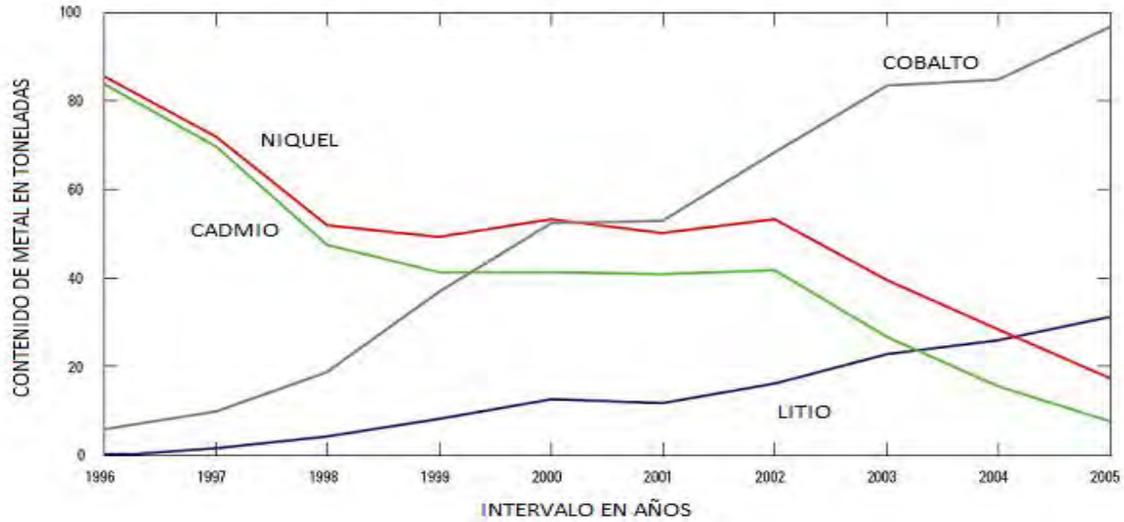


Figura 4 (Cambio de la proporción de metales utilizados en baterías recargables de 1996 hasta 2005) [7]

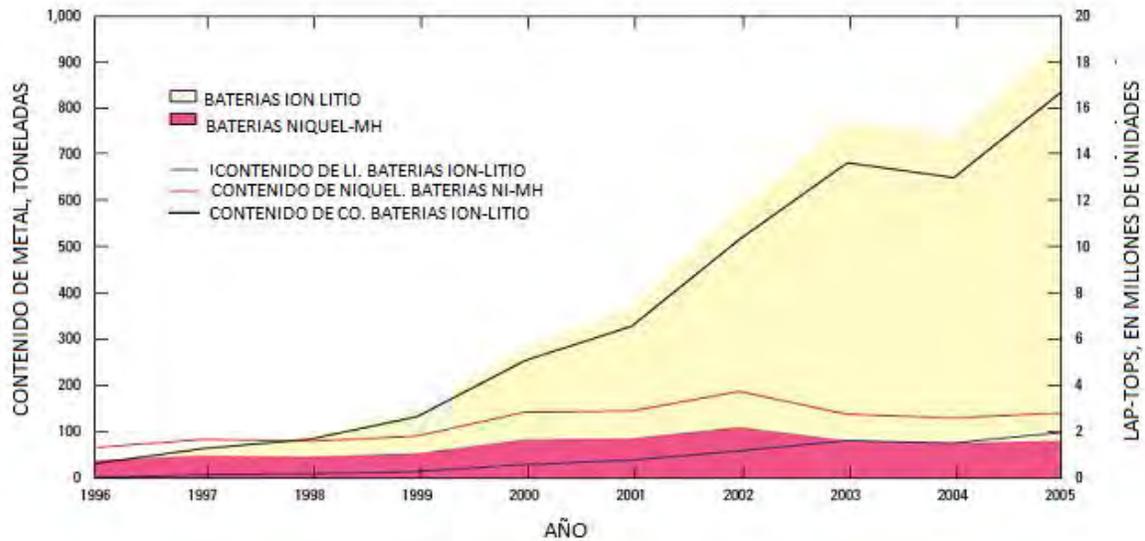


Figura 5 (Cambio del contenido de metales utilizados en baterías recargables en ton desde 1996 Hasta 2005) [7],

#### 1.1.4. VEHÍCULOS HÍBRIDOS.

Los vehículos híbridos combinan una máquina de combustión interna de un auto convencional con una batería y un motor eléctrico de un auto eléctrico. El primer vehículo de este tipo producido comercialmente fue introducido en 1999. Desde

ese entonces muchas empresas dedicadas a la construcción de vehículos los han incluido en sus líneas de producción. En 2008, todos los vehículos comercialmente disponibles eran manejados por baterías Ni-MH y motores de combustión interna. Los sistemas de baterías Ion-Litio, mejoran aquellos de Ni-MH, sin embargo las tecnologías de las baterías Ion-Litio para este tipo de vehículos sólo estará disponible a partir de 2010.

Las baterías más populares para este tipo de vehículos principalmente son aquellas diseñadas para proporcionar una rápida aceleración en vez de una fuente primaria de potencia motriz.

Un atributo característico de este tipo de baterías es que posee una alta energía específica (cantidad de energía almacenada en watts-hora (Wh) por unidad de masa (kg) o densidad de energía (energía almacenada en Wh por unidad de volumen (L)). Una ventaja principal de las baterías Ion-Litio es su capacidad de proporcionar una alta densidad de energía en rangos que van desde 175 a 310 Wh/L (144 a 225 Wh/Kg).

Una batería convencional de plomo-ácido para un vehículo típico sólo proporciona 89 Wh/L. la energía específica de una batería Ni-MH es de 56 Wh/L.

El costo para proporcionar un alto nivel de energía específica, para un vehículo híbrido es significativo. En 2005, el costo de una batería Ni-MH típica era de \$0.5 dólares por Wh, mientras que el costo de una batería Ion-Litio fue de \$2.2 dólares por Wh. Para un requerimiento de energía de 1,300 watts (W) esto se convierte en un costo de \$650 dólares por batería de Ni-MH y de alrededor de \$2860

dólares por batería de Ion-Litio. Sin embargo se espera que los precios disminuyan a \$0.28 dólares por Wh en una batería Ni-MH y \$0.8 dólares para una batería Ion-Litio en 2010.

Es decir los costos estimados para una batería de 1800-W en 2010 son de \$500 dólares para una de tipo Ni-MH y \$1400 dólares para una batería de Ion-Litio.

Sin embargo se espera que el mercado para baterías Ni-MH en 2010 sea del 95%, y el de baterías Ion-Litio del 5%.

## **1.2. BATERÍAS DE IÓN LITIO.**

### **1.2.1.-PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO <sup>2</sup>**

Es un tipo de batería recargable en la cual el cátodo contiene Litio y el ánodo generalmente está constituido de carbón poroso. El término batería de ion-Litio involucra una gran variedad de tipos de baterías con diferentes mezclas químicas dando como resultado distintas características de funcionamiento, costo, y características de seguridad.

Durante la descarga, la corriente fluye dentro de la batería (cuando el circuito externo se encuentra conectado) del ánodo al cátodo. Como en cualquier tipo de este tipo de baterías: el proceso interno es el movimiento de los iones de Litio del ánodo al cátodo, a través del electrolito y el diafragma separador.

---

<sup>2</sup> En este apartado se hizo referencia a [1]

Durante la carga, una fuente externa de poder obliga a la corriente a pasar en dirección contraria; la terminal positiva del circuito de carga debe estar conectada al cátodo de la batería, y el ánodo debe estar conectado a la terminal negativa del circuito externo. Los iones de Litio migran entonces del cátodo al ánodo, en donde se sumergen en el material poroso del electrodo en un proceso conocido como intercalación (ver figura 6).

El electrolito es de naturaleza tal que acompleja los iones de Litio. Estos electrolitos no acuosos se basan generalmente en formulaciones patentadas de Mn y sales de Li.

El Litio puro, es muy reactivo reacciona de manera violenta con el agua para formar hidróxido de Litio y gas hidrógeno. Por esta razón se utiliza un electrólito no acuoso, y el agua se excluye estrictamente del paquete de la batería utilizando un contenedor sellado.

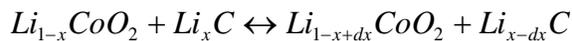
El material más utilizado para el ánodo en este tipo de baterías es el grafito. El cátodo generalmente es de alguno de los tres materiales siguientes: una capa de óxido (óxido de Litio Cobalto), basado en poli anión (tal como fosfato de hierro-Litio, o una espinela (tal como óxido de manganeso Litio), además de materias como el bisulfito de titanio. Dependiendo de los materiales de los electrodos y electrolito, el voltaje, la capacidad, duración, entre otras variables pueden variar drásticamente.

No se deben de confundir este tipo de baterías con las baterías de Litio, estas últimas son baterías primarias mientras que las baterías ion-Litio son baterías

secundarias, la principal diferencia radica en que las primarias contienen Litio metálico, mientras que las otras contienen un ánodo de intercalación.

El escenario de reacción se muestra en la ecuaciones (1 a 3), en caso de que se utilice  $\text{LiCoO}_2$ . Cuando este tipo de baterías se ensamblan, los iones Litio no se encuentran intercalados en el carbón, por lo tanto, la batería no muestra ningún voltaje. Mediante la carga inicial,  $x$  iones de Litio del compuesto  $\text{LiCoO}_2$  se extraen para formarse el  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  y  $x$  iones de Litio se intercalan en el Carbón  $\text{C}_y$  para formar  $\text{Li}_x\text{C}_y$ . Cuando las baterías se cargan de 4.1 a 4.2 volts,  $x$  es alrededor del 50% del Litio en el  $\text{LiCoO}_2$  utilizado. En la descarga inicial, algunos iones Litio permanecen en el ánodo, en ese electrodo  $x-dx$  iones Litio permanecen sin contribuir a la descarga. El cociente de Litio irreversible es de aproximadamente del 10 al 20%, esto significa que la eficiencia de carga inicial es de un 80 a 90%. Para el segundo ciclo, la irreversibilidad no aumenta, alcanzándose de este modo eficiencia de carga-descarga casi del 100%. Este proceso se muestra en la figura 6.

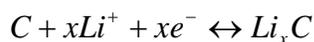
**Ecuación 1**



**Ecuación 2**



**Ecuación 3**



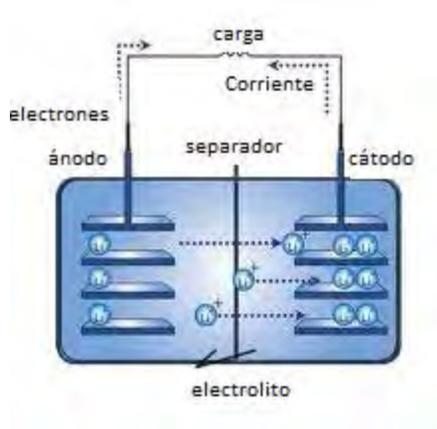


Figura 6(Diagrama interior de la batería y proceso de intercalación)

## 1.2.2. MATERIALES UTILIZADOS.

### 1.2.2.1. MATERIAL PARA EL ÁNODO.

Los materiales utilizados para los ánodos utilizados en las baterías Ion-Litio se dividen principalmente en tres: grafito, carbón suave y carbón duro. Estos tres tipos se muestran en la figura 7.

La estructura del grafito es regular, principalmente construido de hojas que forman capas de carbón. En las capas los átomos de carbón se encuentran enlazados con enlaces covalentes, entre las capas se unen mediante enlaces de Van der Waals, las cuales provocan que se encuentren unos a otros unidos holgadamente. Debido a su estructura anisotrópica, una capa puede fácilmente deslizarse sobre otra, átomos, iones e incluso grupos pueden entrar dentro de dichas capas.

Cuando se carga la batería, los iones Litio son intercalados del mismo modo dentro de las capas para formar una sustancia conocida como compuesto de grafito de intercalación (GIC) (ver figura 7).

La composición del Li-GIC es  $\text{LiC}_6$  y la capacidad teórica de descarga es de 372 mAh/g. El solvente orgánico PC (carbonato de propileno) se descompone, por lo tanto no puede ser utilizado con grafito.

Como se muestra en la figura 7 los carbones suaves tienen desarrolladas estructuras en capas de manera equitativa pero no son cristales perfectos como los del grafito. A pesar de que el PC no puede ser utilizado con grafito, el carbón suave lo puede aceptar sin descomponerse, el sitio de intercalación del Litio se piensa que estará dentro de la capa. La capacidad de descarga se limita a la estequiometría del  $\text{LiC}_6$ , esto es 372 mAh/g.

Por otro lado los carbones duros son bastante distintos de los otros dos. La partícula de ánodo es un agregado de pequeños cristales orientados aleatoriamente y amorfos, dentro de la cual existen espacios irregulares (microporos). Cada cristal tiene una estructura en capa como pieza de grafito roto, el cual es capaz de almacenar y liberar de manera suave iones Litio (figura 7). La distancia entre las capas es más amplia que en el grafito, el origen de la capacidad de energía proviene tanto de los cristallitos como de los microporos. La pequeña capa estructural aumenta su volumen posiblemente cuando absorbe al Li. Pero el grado de expansión es relativamente pequeño debido a que la distancia entre las placas es ya suficientemente grande. La capacidad de energía teórica no

puede ser definida para el carbón duro. La capacidad de descarga por gramo ha alcanzado 420mAh/g, el cual excede por mucho el límite del grafito.

La elección del material del ánodo ya sea carbón duro o grafito hace una gran diferencia al diseñar el equipo. Esto se debe a la forma de la curva de descarga. Si se escoge carbón duro como ánodo, la batería de  $\text{LiCoO}_2$  y carbón duro tiene una curva de descarga más pronunciada, de este modo los clientes que prefieran saber la capacidad de energía residual en cualquier tiempo, prefieren ánodo de carbón duro. Los clientes pueden detectar la energía residual simplemente conociendo el voltaje de circuito abierto en la curva de descarga de la batería en operación. Por lo tanto, sirve como indicador de carga y descarga.

El carbón duro se hincha un poco cuando se carga, muestra capacidad de retención estable cuando se opera cíclicamente. Esto se debe a su estructura particular.

Por otro lado sistemas tales como los teléfonos celulares los cuales operan por medio de una sola batería Ion-Litio con un voltaje de interrupción de 3 volts, trabajan con grafito, el carbón duro alcanza el voltaje de interrupción más rápido, en consecuencia, la capacidad de energía por arriba del corte es menor debido a que sigue teniendo una capacidad residual por debajo de los 3 volts. En tales casos la curva del grafito tiene la ventaja, como se muestra en la figura. 8.



Figura 7 (Muestra los distintos tipos de carbones utilizados en baterías ion-Litio) [1]

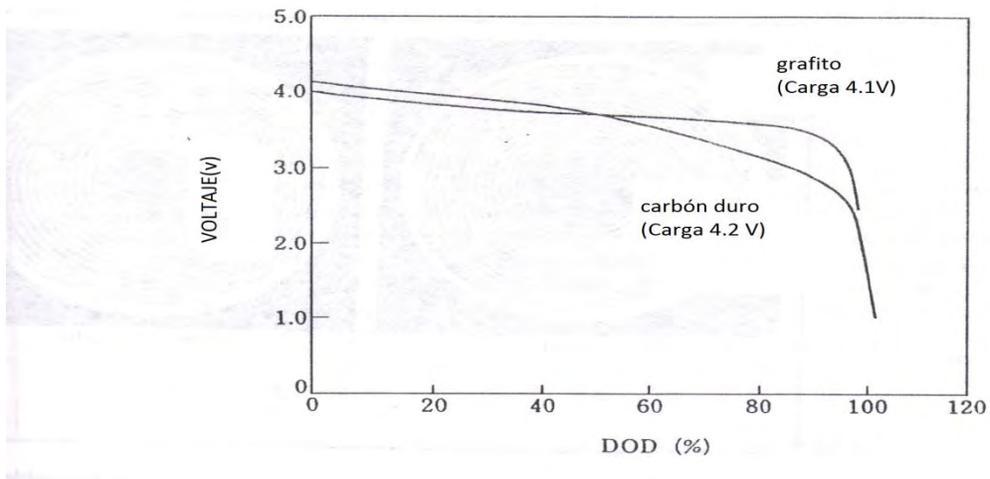


Figura 8 (Curvas de descarga para grafito y carbón duro) [1]

### **1.2.2.2 MATERIAL UTILIZADO EN EL CÁTODO**

El material utilizado en los sistemas Ion-Litio es principalmente  $\text{LiCoO}_2$ . Los de tipo espinela se utilizan en un mercado muy reducido para baterías de bajo precio. Debido a que estos materiales tienen menor capacidad de energía.

El Co es un metal de transición, tiene poca abundancia en la naturaleza, este se produce en África del Sur y otras áreas limitadas, por lo cual es muy caro. Por otro lado los compuestos de Mn utilizados ampliamente en baterías primarias son muy baratos. Además el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es térmicamente estable y por lo mismo seguro. No obstante, el mercado de las baterías Ion-Litio para equipos portátiles requiere mayor capacidad de energía. Desde el punto de vista de capacidad de energía el  $\text{LiNiO}_2$  tiene mayor valor, sin embargo, tiene menor estabilidad térmica.

### **1.2.2.3. ELECTROLITO.**

Las baterías Ion-Litio como fuentes de poder se diseñan para ser utilizadas por arriba de 4.1 volts, a tales voltajes solamente solventes orgánicos resistentes a la oxidación pueden ser utilizados en combinación con sales de Litio. Los solventes significativos son aquellos que tienen una constante dieléctrica alta. En los solventes con constante dieléctrica alta la disociación iónica puede ser fácilmente contrarrestada. Es donde los iones de Litio altamente concentrados pueden existir. Debido a que dichos solventes con constante dieléctrica alta tienen poder solvatante, los iones Litio pueden existir, lo cual disminuye la influencia de los contra aniones.

Los candidatos son los carbonatos orgánicos tales como el PC, etilen carbonato, dimetil carbonato, dietil carbonato y otros, sin embargo, los solventes con constante dieléctrica alta son viscosos, por lo que se resisten al transporte de iones, reduciendo de este modo la conductividad iónica. Para corregir este problema, solventes de baja viscosidad se adhieren al sistema. Por el contrario, los solventes de baja viscosidad, muestran baja disociación iónica. Es importante, por lo tanto, realizar un buen balance entre estas propiedades. Solventes de baja viscosidad son a menudo: 1,2 dimetoxietano, tetrahidrofurano, dietil carbonato, entre otros.

Las fuentes de iones Litio en la solución son:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  y otras sales de Litio., disueltos en los solventes previamente mencionados. Cada sal tiene sus fortalezas y debilidades en estabilidad térmica, toxicidad, seguridad, conductividad iónica, ciclo de estabilidad etc. Las propiedades del electrolito varían dependiendo de los tipos de solventes, composición y concentración.

Uno de los problemas de la utilización de electrolitos no acuosos, es su relativa conductividad iónica baja por más de un orden de magnitud, lo cual da como resultado una impedancia interna mayor, para compensarlo, las baterías Ion-Litio adoptan una estructura "jelly-roll" con mayor área de electrodo, de este modo se mantiene la densidad de corriente pequeña y la impedancia baja.

#### **1.2.2.4. SEPARADORES.**

El separador utilizado en las baterías Ion-Litio son las poliolefinas tales como el polietileno y el polipropileno con microporos, estos materiales en sí son baratos

pero los procesos de alta tecnología para producirlos, provoca que su precio se eleve.

El espesor es usualmente entre 25 y 35  $\mu\text{m}$ , estos previenen el contacto directo entre el cátodo y el ánodo lo que evita un corto circuito interno y habilita la transportación eficiente a través de los poros. Además de la función ordinaria de separación de electrodos, posee una función llamada de interrupción por medio de la utilización de las propiedades de fusión de las poliolefinas cristalinas. El polietileno se funde a alrededor de 120 °C cerrando los poros y provocando que la transportación iónica se detenga. Ya no es posible más carga. Cuando una batería Ion-Litio es cargada anormalmente, el calor generado internamente funde el separador de polietano y previene un coche térmico. El polipropileno tiene una temperatura de interrupción de alrededor de 160°C.

Hay que mencionar los otros mecanismos de protección. Las celdas lón -Litio tienen un elemento PTC (Positive Temperature Coefficient), estos dispositivos muestran una resistencia eléctrica infinita cuando se calientan por encima de cierta temperatura. El PTC dentro de la celda para la carga y descarga. Por lo tanto protegen a la celda del daño causado por el contacto directo entre los electrodos a elevada temperatura. Debido a que el PTC es reversible, la celda revive y puede ser utilizada nuevamente después de que la temperatura disminuye.

Cuando el voltaje de la celda se incrementa a 4.8-5 Volts, el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que se encuentra dentro de la celda se descompone, la generación de  $\text{CO}_2$  sigue a la descomposición, el gas incrementa la presión interna de la celda causando que la

válvula de seguridad que se muestra en (la figura 9) se rompa para doblarse hacia arriba. El cable conductor de la válvula se destruye.

Dichos mecanismos para prevenir la sobre carga son irreversibles, excepto los que usan PTC. Una vez que se encuentran en funcionamiento los dispositivos no pueden usarse más. Por lo tanto, el circuito de control montado dentro de la batería detecta y para la carga. El circuito de control detecta anomalías cuando la celda es cargada por arriba del potencial prescrito y cuando se descarga por debajo del potencial igualmente prescrito. También detecta anomalías cuando fluye un exceso de corriente. En estos casos abre el circuito de carga y descarga, entonces no existe más flujo de corriente.

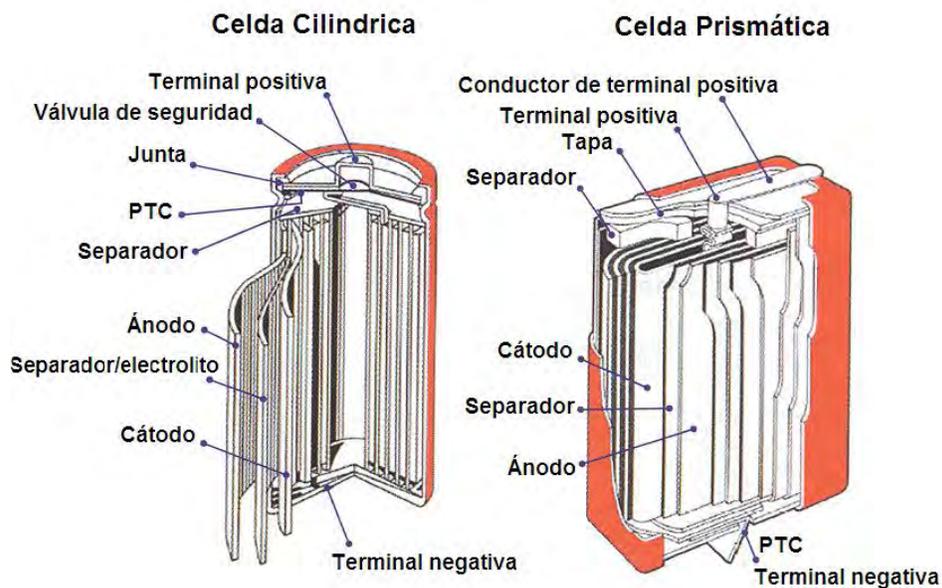


Figura 9 (Diagrama interno de las baterías ion-Litio)

### **1.3 PROCESAMIENTO DE BATERÍAS ION-LITIO.**

Según se sabe hoy en día, sólo existen unas pocas plantas que tratan de forma comercial baterías ion-Litio gastadas con el propósito de depositar y/o reciclar. La recicladora de baterías ion-Litio Toxco, Inc. (EUA, Canadá) trata las baterías en un proceso criogénico con nitrógeno líquido como un medio de enfriamiento[13]. Las baterías enfriadas son entonces abiertas en un exceso de NaOH. Aquí, los componentes activos, por ejemplo, el Litio reacciona mientras se genera calor y libera hidrógeno, el cual es quemado junto con los solventes orgánicos que puedan estar contenidos. Posteriormente molinos rotatorios y de cabeza se utilizan para una mayor conminución y los componentes reactivos son también convertidos en una solución alcalina. Las partes de metal gruesas y las partes de plástico son separadas con clasificadores de malla antes de su depósito de manera fina así como sales de Litio y de Sodio en solución. Después de la filtración, los sólidos son depositados y el Litio es precipitado como carbonato. El Carbonato de Litio es limpiado por medio de electrodiálisis y es reciclado.

Otro proceso es el empleado por BDT Inc. (Clarence, New York, EUA). Aquí se usa un molino rotatorio para reducir el tamaño de las baterías en una solución de NaOH. La dispersión de sólidos alcalinos es filtrada. El residuo sólido es amontonado y después de ajustar el valor de pH del líquido es reutilizado. Este proceso sólo mantiene intacto los materiales peligrosos pero no se reciclan [14].

En Japón, Sony Electronics en cooperación con Sumimoto Metal Mining Company operan una planta para la producción de óxido de Cobalto a partir de baterías

gastadas de su propia producción. En el proceso las baterías son calcinadas, el óxido de Cobalto es separad, mientras que el cobre y la chatarra de acero se recuperan [15].

En un proceso desarrollado por AEA Technology Batteries (Culham, Oxon, UK) [16], después de la conminución mecánica en una atmósfera protectora, primero es extraído el electrolito con un solvente, entonces el material del electrodo activo es dispersado por tratamiento con un solvente para la disolución del aglomerante. Los materiales más compactos (Cobre, Aluminio, acero) son cribados y después los sólidos finos dispersos son filtrados. El residuo del filtro es tratado de manera química y electroquímica de tal manera que el óxido de Co y LiOH pueden ser recuperados.

También en Alemania las baterías ion-Litio son tratadas. Existe actualmente una planta piloto que trata las baterías mediante un proceso seguro y rentable través de las siguientes etapas:

- Desactivación térmica
- Conminución y cribado.
- Separación magnética y por diferencia de pesos.
- Fundición del material de electrodo
- Tratamiento de la escoria vía hidrometalúrgica para la recuperación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## **2. JUSTIFICACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN.**

La caracterización de las baterías se realizó con el propósito de realizar un seguimiento del flujo de sustancias a través del proceso de reciclaje y un balance de materia para cuantificar los productos obtenidos después del procesamiento. Así mismo se requiere conocer la composición interna de las baterías para tener un conocimiento adecuado de su composición y funcionamiento.

En el artículo [2] los autores mencionan que para llevar a cabo una trituración sin peligro se requiere realizar una desactivación térmica, este proceso además de evitar explosiones durante la trituración también permite la apertura de la válvula de seguridad y por lo tanto una posible recuperación del electrolito. Los autores mencionan que realizaron la desactivación en un horno de inducción al vacío; en nuestro caso al no tener acceso a dicha tecnología realizamos el proceso alternativamente en un horno de resistencia con flujo de nitrógeno para tener una atmósfera inerte y poder establecer los parámetros adecuados. Dicho dispositivo fue construido por nosotros. (Ver ilustración 1).



**Ilustración 1 Horno de resistencia eléctrica**

Para la trituración y clasificación se pensó en probar con diferentes números de malla que permitieran observar la distribución de partículas y los materiales obtenidos, es por eso que después de llevar a cabo la trituración se realizó una clasificación con distintas aberturas de malla.

La separación magnética se llevo a cabo con el propósito de separar las fracciones gruesas de acero y subsecuentemente realizar una trituración secundaria fina para tener una mejor liberación del material de electrodo de su separador de poliolefina. La intensidad magnética usada fue de 160 mT, (Ver ilustración 3)

Para realizar una separación total de los materiales de electrodo del separador y de los conductores de corriente (Cu, Al), se realizó un tratamiento con NMP (N-metilpirrolidona). Este reactivo es un líquido incoloro soluble en agua que se utiliza como solvente muy fuerte para barnices, polímeros y resinas. Es por eso que la

fracción gruesa ya triturada por segunda ocasión se trata con este reactivo con el propósito de recuperar la mayor parte del material de electrodo, (ver ilustración 4).



**Ilustración 2 (Fracción gruesa después de trituración)**



**Ilustración 3 (Separador magnético)**

Existen distintas investigaciones que muestran el comportamiento de disolución del material de electrodo de las baterías ion-Litio. En una investigación realizaron un estudio de la lixiviación del material de electrodo de las baterías utilizando ácido clorhídrico así como el estudio de los distintos parámetros como (temperatura, concentración de pulpa entre otras variables.)[10]. En otro artículo publicado, utilizaron ácido nítrico estudiando los mismos parámetros [11]. Sin embargo se decidió seguir los pasos de Shin *et al.* De realizar la lixiviación en ácido sulfúrico y los parámetros ahí investigados, ya que el ácido sulfúrico es el más barato de dichos reactivos además de que se obtienen buenos resultados en poco tiempo [3]. Por otro lado debido a que se investigo la posible recuperación de Co, se sabe de la literatura científica [9] que por lo general el electrobeneficio de Co se realiza con soluciones de sulfato de Cobalto.

La microelectrólisis se realizó para detectar reacciones de óxido-reducción de especies químicas para identificar si en efecto se puede llevar a cabo el electrobeneficio de Co a partir de la solución, además de contar con un punto de referencia en cuanto al potencial que se tiene que aplicar a la celda de electrólisis durante el depósito y además para verificar que tipo de electrodo de trabajo es el más adecuado para el electrobeneficio de Co.

La macroelectrólisis se realizó utilizando el potencial obtenido durante la microelectrólisis, además de que se conoce termodinámicamente, que es posible obtener Co sólido a dichos potenciales y pH ácidos según el diagrama de Pourbaix [12]. Por otro lado se conoce que el Litio presente en solución no afecta el electrodeposición, ya que el potencial de reducción se encuentra muy alejado del Co. Se agregó paralelamente Bicarbonato de Sodio con la intención de obtener Carbonato de Litio a partir del Litio en solución obtenido durante la lixiviación, se decidió realizar la adición del reactivo a 100 °C, ya que se sabe que a esa temperatura se obtiene la menor solubilidad de carbonato de Litio [10]. El electrobeneficio de Co se realizó sólo con la intención de saber si en efecto es posible obtener depósitos del metal a partir de soluciones obtenidas de reciclaje de baterías ion-Litio, más no se investigaron los parámetros para lograr la mayor eficiencia durante el proceso.

### **3.-EXPERIMENTACIÓN**

#### **3.1.-CARACTERIZACIÓN.-**

Se llevó a cabo con baterías de distintos tipos de computadora portátil.

Las baterías se desmantelaron manualmente extrayendo las celdas individuales quitando y desechando las conexiones electrónicas. Posteriormente se tomo una celda por batería y se pesaron en una balanza analítica. Subsecuentemente se tomaron las mismas celdas y se procedió a abrirlas, para lo cual se introdujeron en nitrógeno líquido durante 4 minutos y enseguida se sacaron y rompieron con unas pinzas. De este modo obtuvimos la estructura interna conocida como “jelly roll”, la cual se desenrolló y se separó componente a componente. Dichos componentes fueron pesados por separado en una balanza analítica. Los diversos materiales.

#### **3.2-DESACTIVACIÓN TÉRMICA**

La desactivación térmica se llevo a cabo en un horno de resistencia tubular con tapaderas de acero inoxidable. Se introdujeron veinte pilas por prueba y se realizaron experimentos a 3 distintas temperaturas: 150, 200 y 250 ° C, durante un tiempo de media hora y con una presión de Nitrógeno de entrada de 2 kg /cm<sup>2</sup>. La temperatura se monitoreó mediante un control de temperatura con un termopar de cromel-alumel y el gas se introdujo mediante una boquilla que se encuentra en la tapa de entrada y sale por una igual en la tapadera de salida. Ver ilustración 2.



Ilustración 2

### 3.3.-TRITURACIÓN Y CLASIFICACIÓN

Después de la operación anterior las pilas ya desactivadas se pesaron para obtener cargas de 0.5 kg para realizar los 2 experimentos de trituration. Antes de realizar dichos experimentos se hicieron pruebas en las máquinas trituradoras disponibles en el Laboratorio de Minas y Metalurgia de la Facultad de Ingeniería, y se observó que la mejor liberación se dio en el molino de impacto de martillos, de hecho las trituradoras de quijada ni siquiera lograron abrir las celdas. Por lo expuesto anteriormente se utilizó el molino de impacto de martillos. Para dicha prueba se fue introduciendo la carga, hasta terminar con dicha cantidad.

Posteriormente el material liberado se cribó durante 25 minutos en un *RO-TAP*. Utilizando las mallas con los números de apertura que se muestran en la tabla 1.



**Ilustración 5 (Trituradora de Martillos)**

**Tabla 1 Número de malla correspondiente a los distintos tamaños de apertura utilizados**

Tamaño	Número
3/8"	---
1680 $\mu\text{m}$	10
500 $\mu\text{m}$	35
250 $\mu\text{m}$	60
105 $\mu\text{m}$	150

Después se pesaron los materiales obtenidos en cada una de las mallas y en la charola del fondo.

Finalmente se pesaron muestras de 50 g de la fracción fina para llevar a cabo la lixiviación.

El material de las fracciones gruesas (500 $\mu$ m-3/8") se sometió a una separación magnética para retirar la chatarra de acero. En estas fracciones se observó una cantidad de cobre y aluminio considerable así como material de electrodo junto con el separador de polímero, por lo que se procedió a realizar una trituración fina. Posteriormente se tomó una muestra de esta última etapa (50g), la cual fue tratada con N-metilpirrolidona a 100°C durante una hora. Finalmente se filtró la solución para obtener el material de electrodo, Cuy Al, y el material de electrodo se secó en una mufla a 100°C durante una hora.

### **3.4.-LIXIVIACIÓN**

La lixiviación se realizó en un reactor de tres bocas con fondo redondo utilizando los siguientes parámetros: concentración de pulpa 50g/l en ácido sulfúrico 2[M] y peróxido de hidrógeno al 15% en volumen, temperatura de 70 °C, agitación de 300 rpm y tamaño de partícula menor a 105  $\mu$ m. La agitación se logró con un dispositivo caframo con propela de acero inoxidable y el incremento de la temperatura se realizó con una camisa de calentamiento conectada a un regulador de voltaje. Dichos parámetros fueron obtenidos de [3]. La dilución del ácido y mezclado con el peróxido de hidrógeno se realizó in situ para aprovechar el calor de dilución y reacción. Posteriormente se agregó la muestra y se tomaron diluciones como se ve en la tabla 2, para construir la gráfica de % de extracción vs. Tiempo. Las muestras se tomaron dejando que el sistema reposara durante 3

minutos para dejar que se llevara a cabo el asentamiento de los sólidos y tomar muestras más confiables.

Por último se filtró la solución utilizando un matraz *kitasato* conectado a una bomba de vacío y un embudo de filtración de porcelana.

Las muestras se analizaron en el espectrómetro de plasma para cuantificar Cobalto, Litio. Hierro, cobre y zinc.

**Tabla 2 Muestras obtenidas durante la lixiviación**

<b>Muestras</b>	<b>Tiempo (min.)</b>
<b>1</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>70</b>

### 3.5.-MICROELECTRÓLISIS

Esta se llevó a cabo en dos etapas; Primero se realizaron voltamperometrías utilizando una celda típica de tres electrodos y un potenciostato PAR2263, se realizaron barridos de potencial partiendo del potencial de reposo con intervalos de 0.1 V en sentido catódico. Los electrodos utilizados fueron los siguientes: electrodo de referencia Hg/HgSO<sub>4</sub> saturado con K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, contraelectrodo de grafito y electrodos de trabajo de (Cobre, Acero y titanio). Se realizaron las voltamperometrías repitiendo la prueba para cada uno de los electrodos de trabajo mencionados.

En la segunda etapa se realizaron cronoamperometrías partiendo de los potenciales de reducción observados en las voltamperometrías, realizando pruebas de 10 segundos y barridos de 0.1 V a partir del potencial de reducción observado, utilizando la misma celda y los mismos electrodos, repitiendo así mismo las pruebas para cada uno de los distintos electrodos de trabajo.

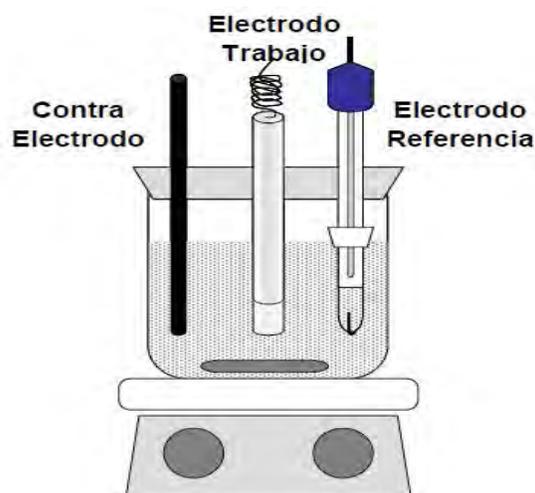


Figura 10 Configuración de celda de tres electrodos.

### 3.6.-MACROELECTRÓLISIS

El electrobeneficio se realizó en una celda rectangular de dimensiones (20 cm de largo, 15 cm de ancho y 12 cm de altura), que se adaptó a la celda para sostener una resistencia tubular sellada para calentamiento de la solución. Se utilizaron 2 ánodos de Plomo de (8x4 cm) y un cátodo de acero inoxidable de las mismas dimensiones, para colgar los electrodos se utilizaron barras de cobre de  $\frac{1}{4}$  de pulgada y un puente de cobre para realizar las conexiones entre ambos ánodos, los electrodos se barrenaron con una broca de  $\frac{1}{4}$  de pulgada y se realizaron ganchos de titanio para sostenerlos sobre las barras de cobre. El depósito se realizó de manera potencioestática utilizando una fuente de poder de corriente directa marca *Steren*, conectando en serie un multímetro para monitorear la salida de corriente. Se realizaron cinco depósitos a un potencial de 2.5 V y 60°C de temperatura durante 30 minutos. Las placas de acero inoxidable se pesaron antes y después del depósito. La temperatura se controló mediante un control PID y la misma se monitoreó mediante un termopar tipo J. (ver ilustración 6).



Ilustración 6 (Celda experimental construida).

Paralelamente se tomo medio litro de solución y se agregó Bicarbonato de Sodio puro para precipitar carbonato de Litio, se agregó una cantidad 5 veces mayor a la estequiometria con el propósito de llevar a cabo la reacción en su totalidad sin lugar a dudas. La adición de Bicarbonato de Sodio se realizó a 100 ° C. Finalmente se dejo asentar durante 2 hrs. Y se filtró la solución obtenida.

#### 4.-RESULTADOS:

##### 4.1.-CARACTERIZACIÓN.-

Tabla 3 Muestra la masa promedio por celda de distintos tipos de computadora

<b>Marca de Pila de PESO POR CELDA (g)</b>			
<b>Lap Top</b>			
<b>SONY VAIO</b>	<b>44.8</b>	<b>44.9</b>	<b>44.9</b>
<b>TOSHIBA</b>	<b>44.2</b>	<b>44.5</b>	<b>44.3</b>
<b>DELL1</b>	<b>45.5</b>	<b>45.6</b>	<b>45.6</b>
<b>DELL2</b>	<b>46.3</b>	<b>46.2</b>	<b>46</b>
<b>PESO PROMEDIO POR CELDA= 45.2 g</b>			

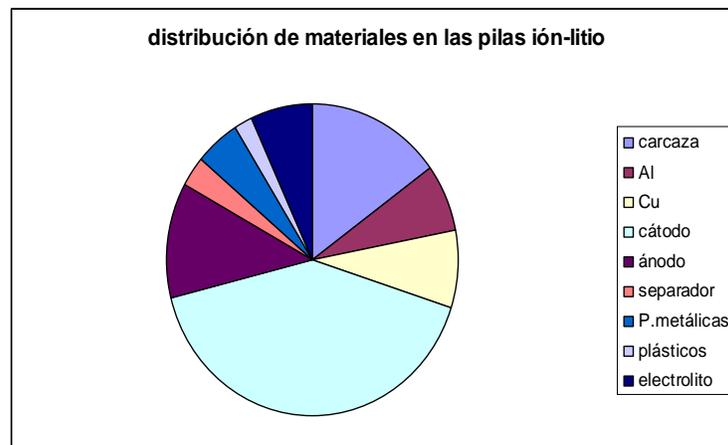
Se observó que por lo general las computadores portátiles contienen 6 ó 9 celdas por baterías, lo cual nos da un peso promedio de 271.2 y 406.8 gramos respectivamente, por computadora.

Las observaciones de la estructura interna de las celdas nos dieron como resultado:

Presencia de papel de Al, papel de Cu, separador de poliolefina pegado por ambos lados de material de electrodo, cátodo y ánodo respectivamente los cuales son de color oscuro siendo el cátodo el más masivo de los 2, un cilindro pequeño en medio de la estructura del jelly roll así como plásticos y dispositivos electrónicos.

**Tabla 4 Proporción de materiales dentro de las baterías ion-Litio**

Componente	Carcasa	Cu	Al	Cátodo	Ánodo	Separador	Partes metálicas	Plástico	Electrolito
% En masa	15-16	7-8	7-8	40-42	12-14	3-5	3-5	1-2	5-7



**Gráfico 1 Muestra la distribución de los materiales en las baterías ion-Litio usadas**

## 4.2.- DESACTIVACIÓN TÉRMICA

Las válvulas internas de las baterías se comenzaron a abrir a partir de los 90°C y se observaron las últimas aperturas a una temperatura de 110-115°C. El sonido de ruptura de las mismas comenzó a ocurrir aproximadamente a los diez minutos de estar a 90°C. Se observó seguido del sonido de ruptura la salida de un gas de color blanco por el escape del horno, dicho gas corresponde al electrolito de las baterías. Este gas no se pudo atrapar debido a la deficiencia de un equipo de

## 4.3.- TRITURACIÓN Y CLASIFICACIÓN

Después de la trituration obtuvimos las siguientes distribuciones de partícula:

Tabla 5 Distribución en masa de los diversos tamaños de partícula

EXPERIMENTO 1			EXPERIMENTO 2	
# malla	M(g)	%masa	M(g)	% masa
<b>3/8"</b>	169	16.95	175	<b>17.44</b>
<b>10</b>	447	44.63	450	<b>44.86</b>
<b>35</b>	96	9.62	90	<b>8.97</b>
<b>60</b>	56	5.61	55	<b>5.48</b>
<b>+150</b>	77	7.72	78	<b>7.77</b>
<b>-150</b>	154	15.44	155	<b>15.45</b>
<b>TOTAL</b>	<b>999</b>	<b>100</b>	<b>1003</b>	<b>100</b>

La separación magnética logró una separación completa del acero de los demás materiales. Las fracciones gruesas sometidas a la trituración secundaria fina junto al tratamiento con N-metilpirrolidona, dieron como resultado la obtención de Cu y Al sin papel de electrodo y plásticos, de manera que se obtuvo una buena separación de los metales de dichos componentes.

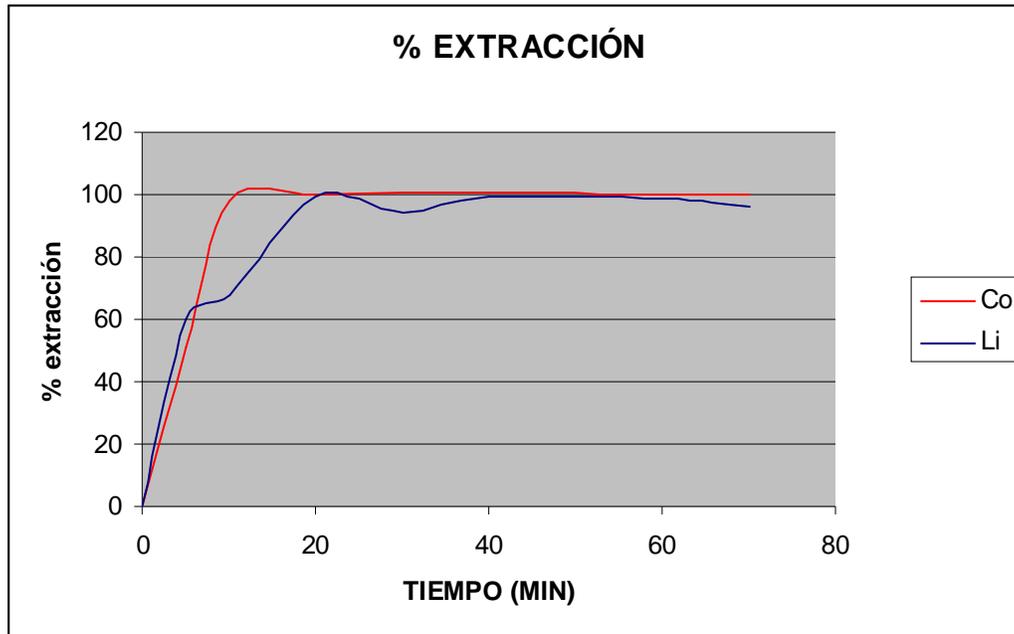
#### 4.4.-LIXIVIACIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO

Tabla 6 (análisis químico preliminar)

Elementos	Co	Li	Al	Fe	Zn	Pb	Ni
(%) masa							
Muestra 1	30.518	2.493	0.825	1.334	0.044	0	0
Muestra 2	28.923	2.904	0.511	1.128	0.079	0	0.015
Muestra 3	29.983	3.520	0.595	0.596	0.059	0.021	0.022

Tabla 7 Muestra obtenidas durante la lixiviación

Muestras	1	2	3	4	5	6	7
Tiempo (min)	5	10	20	30	40	60	70
g/l Co	7.65	14.67	15.03	15.1	15.12	15.02	14.98
g/l Li	1.8	2.04	2.99	2.82	2.98	2.97	2.89

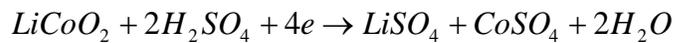


**Gráfico 2** porcentaje de extracción vs tiempo

La solución obtenida marco un Ph de 0 y los sólidos obtenidos pesaron entre 15 y 16 gramos de un total de 50 g de muestra. El color de la solución fue de un rosa intenso.

La reacción que se llevo a cabo durante la lixiviación fue la siguiente<sup>3</sup>:

**Ecuación 4**



<sup>3</sup> Si bien es sabido que existen reacciones paralelas, éstas no son de importancia ya que la concentración de las impurezas es muy baja.

Tabla 8 (Impurezas encontradas después de la lixiviación).

Elemento	Concentración (mg/l)
Fe	716.9
Cu	126.9
Zn	0

## 4.5 MICROELECTRÓLISIS

### 4.5.1 VOLTAMPEROMETRÍAS

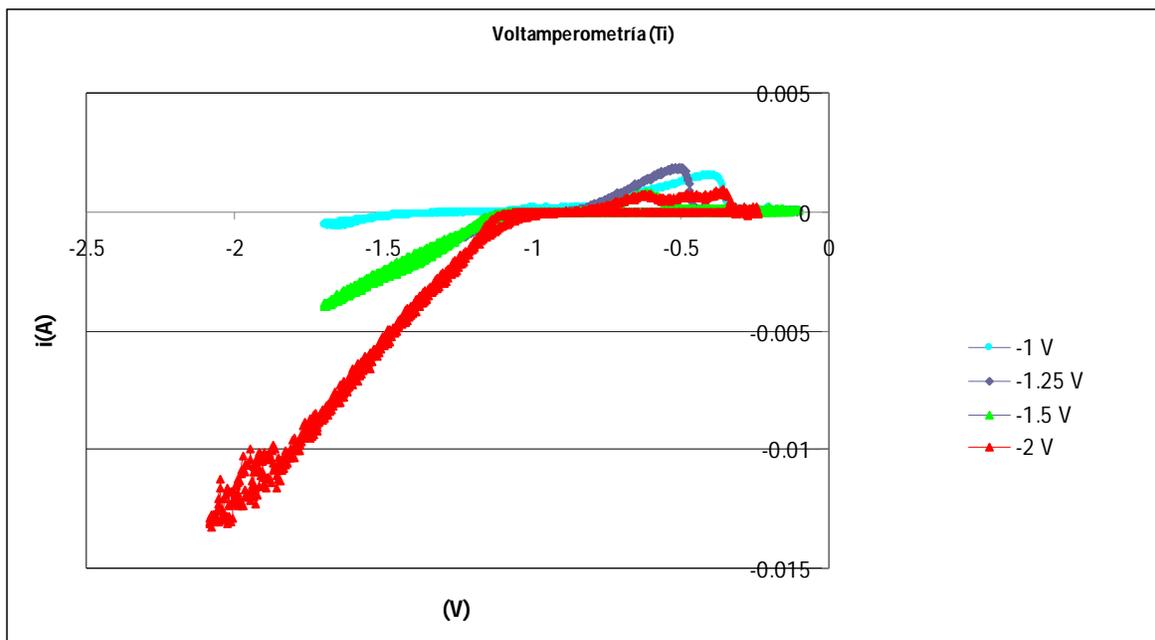


Gráfico 3 (Voltamperometría con electrodo de Titanio. Para la construcción de este gráfico se realizaron barridos de potencial desde -1V hasta -2V con respecto al potencial de reposo).

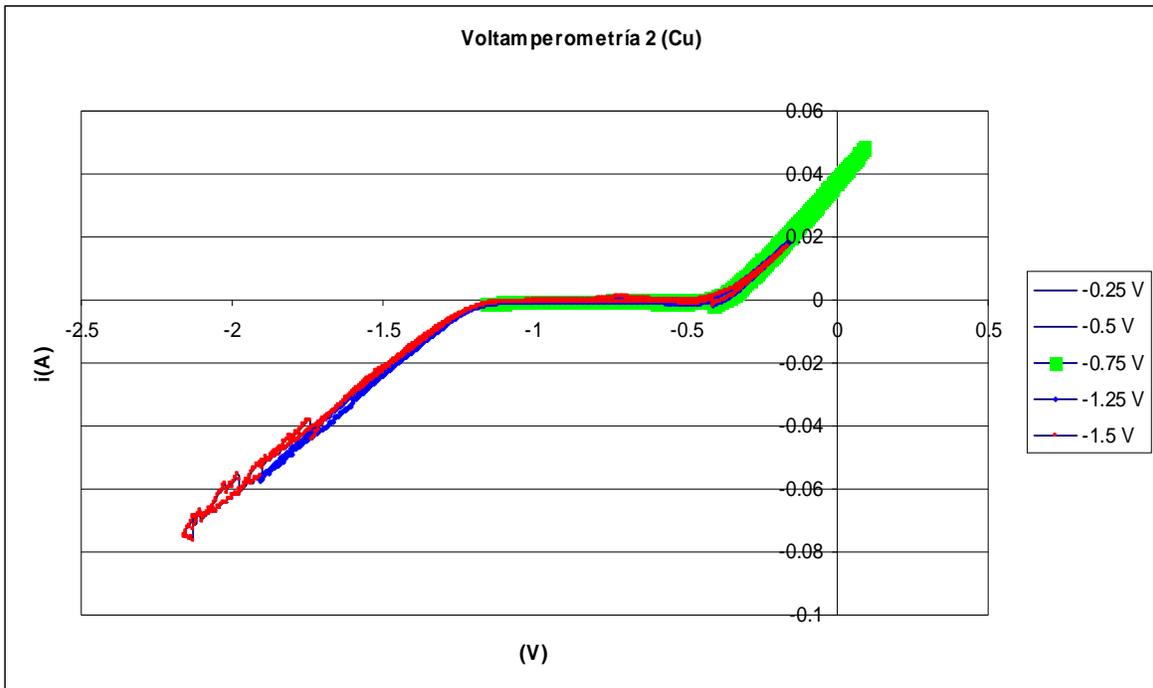


Gráfico 4 (Voltamperometría con electrodo de Cobre. Para la construcción de este gráfico se realizaron barridos de potencial desde -0.25V hasta -1.5V con respecto al potencial de reposo).

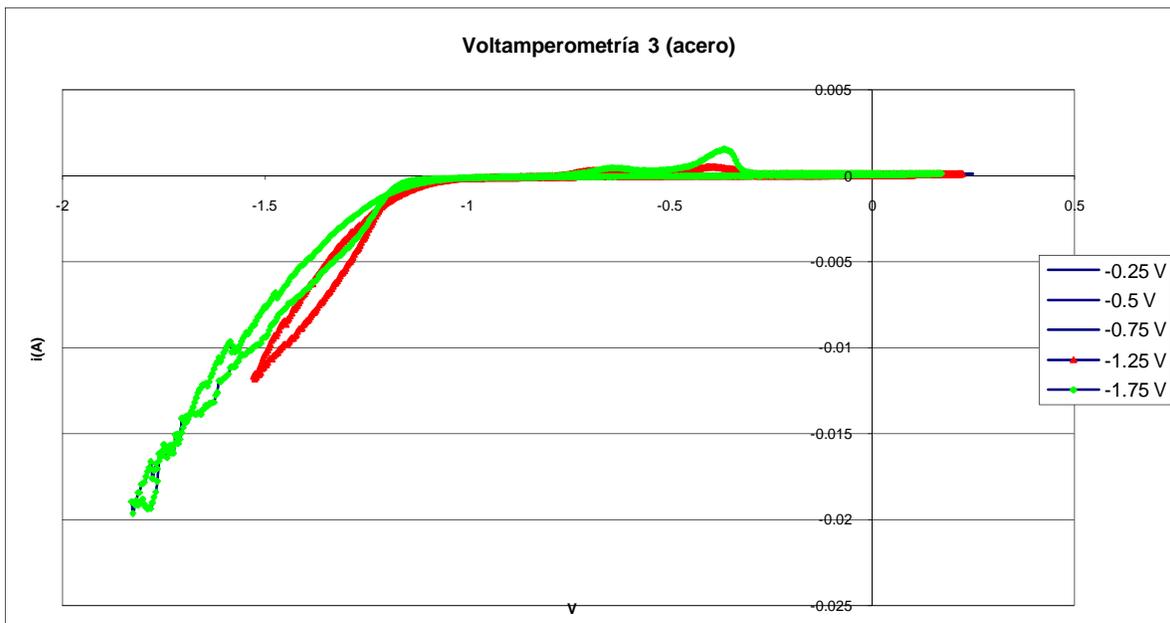


Gráfico 5(Voltamperometría con electrodo de Acero. Para la construcción de este gráfico se realizaron barridos de potencial desde -0.25V hasta -2V con respecto al potencial de reposo).

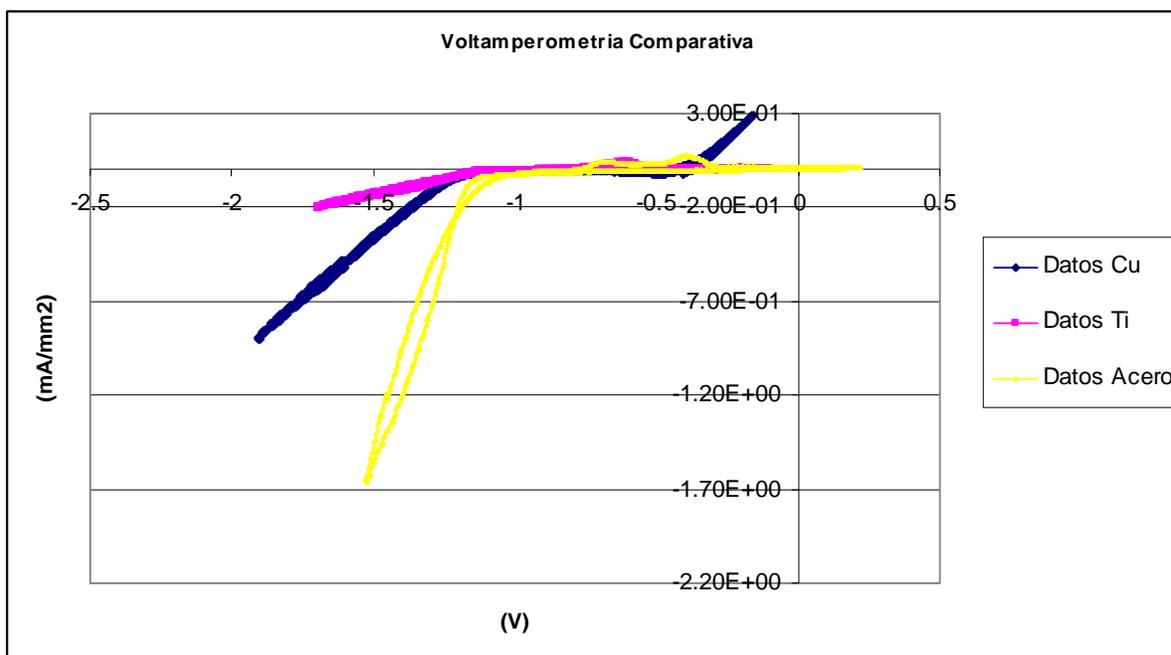


Gráfico 5 (Voltamperometría comparativa que muestra un resumen del comportamiento de la reducción con los distintos electrodos de trabajo)

#### 4.5.2 CRONOAMPEROMETRÍAS

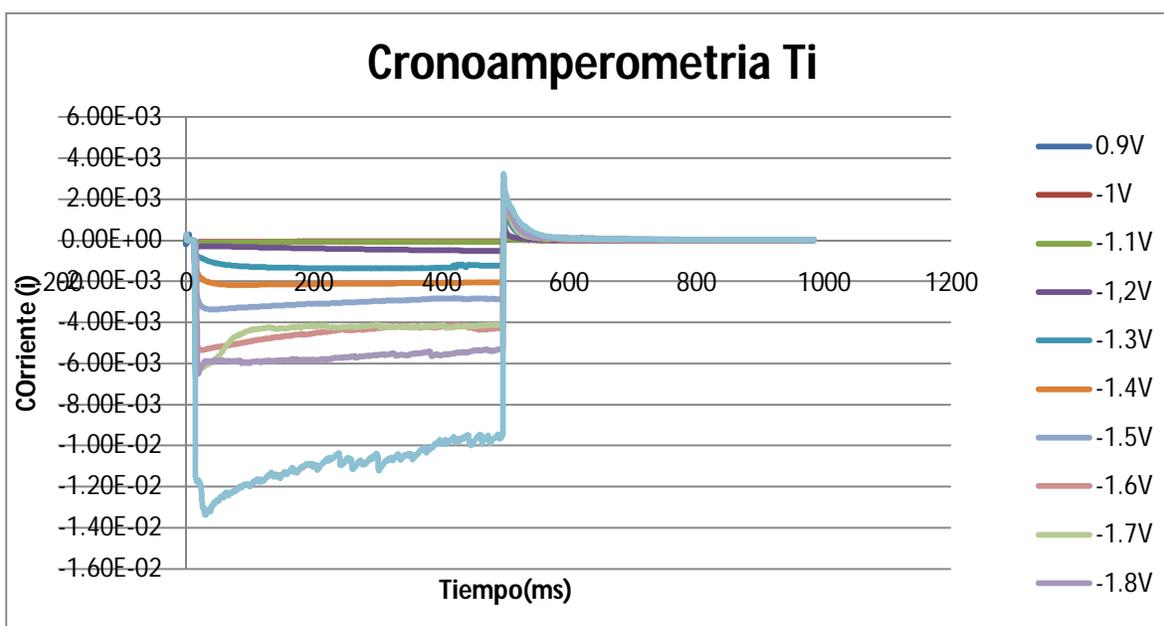


Gráfico 6(Cronoamperometrías utilizando electrodo de Titanio, se realizaron las mismas repitiendo los experimentos para cada uno de los potenciales. Desde -0.9V hasta -2V con respecto al potencial de reposo.)

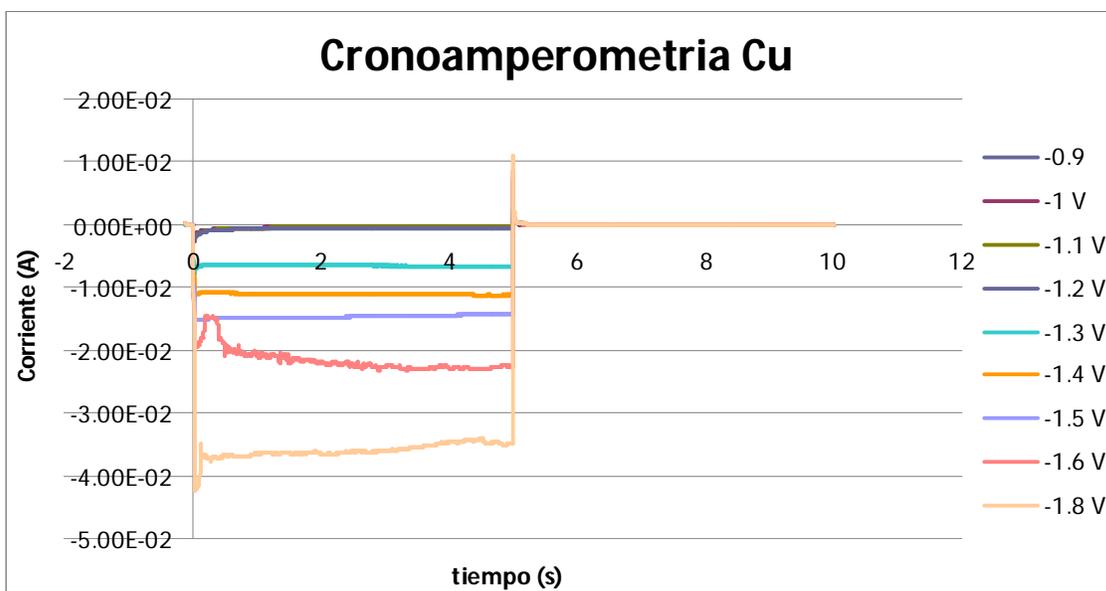


Gráfico 7(Cronoamperometrías utilizando electrodo de Cobre, se realizaron las mismas repitiendo los experimentos para cada uno de los potenciales. Desde -0.9V hasta -2V con respecto al potencial de reposo.)

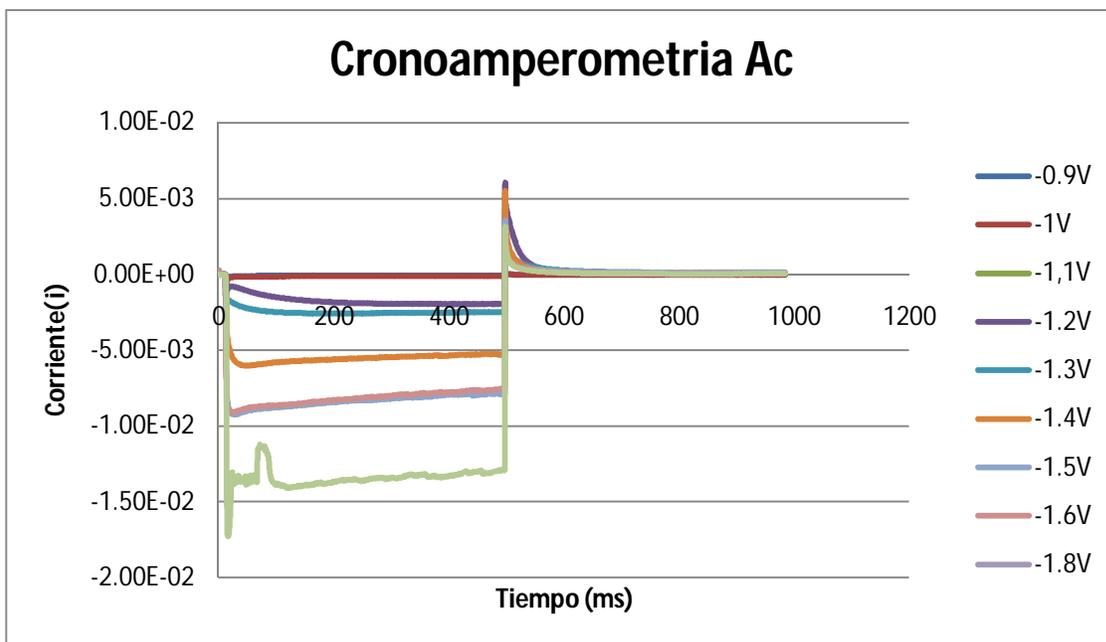


Gráfico 8( Cronoamperometrías utilizando electrodo de Acero, se realizaron las mismas repitiendo los experimentos para cada uno de los potenciales. Desde -0.9V hasta -2V con respecto al potencial de reposo.)

Nota: En realidad para el caso de las voltamperometrías se realizaron muchos más experimentos, sin embargo sólo presentamos aquí los que creemos que nos muestran resultados convincentes. Es decir que presentamos los gráficos donde se revelan los picos de oxidación de forma clara como en el gráfico 3.

#### 4.6.-MACROELECTRÓLISIS

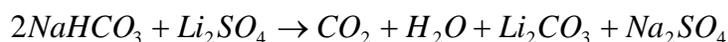
Los cálculos teóricos de masa se obtuvieron mediante las leyes de Faraday utilizando los siguientes parámetros (masa molecular del Cobalto: 58.93g/mol, número de equivalentes gramo: 2, constante de Faraday: 96485 C/mol

Tabla 9 (Muestra los datos obtenidos durante la experimentación en el electrobeneficio).

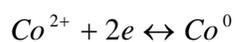
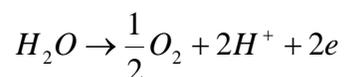
MASA I (g)	MASA F (g)	$\Delta m$	Q (C)	i(A)	masa	% eficiencia
37.8	38	0.2	1080	0.6	0.329815	60.6400563
41	41.2	0.2	1170	0.65	0.35729958	55.9754366
37.2	37.4	0.2	1170	0.65	0.35729958	55.9754366
36.6	36.9	0.3	1710	0.95	0.52220708	57.4484744

Después de la adición de bicarbonato y la filtración se obtuvo un precipitado de color blanco y la solución que se obtuvo fue de un color un poco menos rosa que la obtenida directamente después de la filtración. La reacción del Bicarbonato de Sodio con el sulfato de Litio es la siguiente:

##### Ecuación 5



Las reacciones que se llevaron a cabo en los electrodos son las siguientes:

**Ecuación 6****Ecuación 7**

No se consideran las reacciones secundarias ya que no son de interés en nuestro estudio, además las concentraciones de otras especies metálicas en la solución es despreciable en comparación con la concentración de Cobalto que es nuestra especie química de interés.

**4.7.-BALANCE DE MATERIA**

Tomando como base de cálculo una tonelada de baterías podemos proponer el siguiente balance de materia, considerando un 100% de recuperación:

**Tabla 10 Balance de materia**

<b>Material</b>	<b>Masa(kg)</b>
<b>Acero</b>	<b>150</b>
<b>Cobre</b>	<b>80</b>
<b>Aluminio</b>	<b>80</b>
<b>Cobalto</b>	<b>120</b>
<b>Litio</b>	<b>12</b>
<b>Sales de Litio</b>	<b>60</b>

## **5.-ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **5.1.-CARACTERIZACIÓN**

Puede observarse en la tabla 1, que la parte más masiva de las baterías de ión Litio es el cátodo; a la vez de ser el material de mayor interés debido a que en el tenemos el óxido de Cobalto además de que este material también es el más contaminante debido a los altos contenidos de Cobalto y Litio.

### **5.2.-DESACTIVACIÓN TÉRMICA**

Las condiciones de desactivación térmica para este proceso se pueden fijar en 120 °C durante veinte minutos con una homogeneización adecuada de la temperatura para lograr que todas las baterías tengan las mismas condiciones. Así mismo a la par de la desactivación se puede acoplar a la salida del horno un destilador para recuperar las sales de Litio provenientes de las baterías. Las sales de Litio son tóxicas ya que pueden causar alteraciones en el sistema nervioso de los seres humanos y animal.

### **5.3.-TRITURACIÓN Y CLASIFICACIÓN**

Puede observarse que para lograr recuperar la mayor cantidad de material de electrodo es necesario realizar una trituration fina secundaria, se puede notar de los resultados que la parte fina aporta en su totalidad en promedio un 22% después del cribado, conocemos debido a las observaciones realizadas que el material de electrodo son polvos finos, por lo que estos se van a los tamaños de criba más pequeños, en estos polvos existe tanto material de cátodo como material de ánodo, por lo que si hacemos referencia al gráfico 1 de porcentaje en

peso se observa que entre cátodo y ánodo se tiene aproximadamente un total de 60% en masa, es decir tenemos bastante material de electrodo en las partes gruesas debido a que dicho material se encuentra aún pegado en el separador de polímero y no logró liberarse. Durante la separación magnética se pudo observar que el campo magnético aplicado fue lo suficientemente fuerte para eliminar todo el acero contenido en la fracción gruesa, luego después de realizar la trituración fina secundaria, se pudo observar una mayor liberación del material de electrodo del separador de poliolefina. El tratamiento de la parte gruesa del cribado con N-metil pirrolidona arrojó una buena liberación de material de electrodo y separación de los contactos metálicos de Cu y Al, permitiendo una total separación del material de electrodo del separador de poliolefina.

#### **5.4.-LIXIVIACIÓN**

Los resultados de la lixiviación coinciden bastante bien con aquellos obtenidos por Shun Myung Shin et al, los cuales dicen que se obtuvo una extracción del cien % de Co y Li con las condiciones mencionadas durante 10 minutos aproximadamente para Co y 20 minutos para Li. Para corroborar esto se comparó el gráfico 2 con aquel obtenido por los autores. Así mismo cualitativamente se pudo observar que la solución que se obtuvo fue de un color rosa intenso, propio de las soluciones de sulfato de Cobalto.

#### **5.5.-MICROELECTRÓLISIS**

La microelectrólisis se realizó con distintos tipos de electrodos, se observa en los tres casos gráficos (4,5 y 6) que se tiene una salida de corriente pronunciada aproximadamente a partir de -1V con respecto al electrodo Hg/HgSO<sub>4</sub>, lo cual nos

indica que se está llevando a cabo la reducción de especies químicas, a  $-1.8\text{ V}$  se nota bastante ruido en la salida de corriente lo cual puede ser efecto de la reducción del agua, también puede notarse en los gráficos 1 y 3 los picos de oxidación pertinentes; Puede suponerse que la reducción y oxidación observadas se deben al Co, esto debido a que las concentraciones de especies que pudiesen codepositarse con el Co tienen concentraciones muy bajas o nulas (ver tabla 8) .

Ahora bien, si se observa el gráfico comparativo podemos ver que el electrodo más electroactivo, para este caso, fue el acero, debido a esto utilizamos un cátodo de acero inoxidable durante la macroelectrólisis, lo anterior se concluye a partir de que la pendiente obtenida para el acero es mucho más pronunciada (ver gráfico 5). Este gráfico se construyó en el eje de las x dividiendo la salida de corriente entre el área del electrodo para obtener densidad de corriente, ya que los electrodos de trabajo tenían distintas áreas. También podemos notar en los gráficos 1,3 y 5 la aparición de un segundo pico, este segundo pico pudiese ser el pico de oxidación de agua ya que estos se fueron a potenciales muy negativos. En la segunda parte de la experimentación realizamos cronoamperometrías partiendo de los potenciales de reducción iniciales que se obtuvieron durante las voltamperometrías. Puede observarse en los tres casos que la salida de corriente empieza a ser mucho mayor aproximadamente a partir de  $-1.3\text{ V}$  con respecto al electrodo de  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  hasta  $-1.8\text{ V}$  sin observarse una salida de corriente con ruido, a partir de los  $-2\text{V}$  empezamos a observar bastante ruido, estas salidas de corriente indican que existe una reducción de especies químicas a dichos potenciales y nos proporciona un punto de referencia más fino acerca del potencial al cual se empieza a dar dicho proceso.

## 5.6.-MACROELECTRÓLISIS

Los depósitos obtenidos son muestras de un color plateado-rojizo y son relativamente frágiles. Los resultados de eficiencia de corriente obtenidos después de la electrólisis muestran eficiencias de corriente bajas (ver tabla 9), esto no es sorprendente debido a las condiciones del mismo, diversos autores [6,8] indican que las mejores eficiencias de corriente y depósitos de mayor calidad se obtienen con ciertas condiciones, por ejemplo en [6] mencionan que para obtener eficiencias de corriente arriba del 95% % de eficiencia es necesario tener las siguientes condiciones (pH=3-4, concentración de Co de 60 g/L, concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 15 g/L y una temperatura de 60 °C) así mismo, menciona que la variable principal para que exista un decremento importante en la eficiencia de corriente es la concentración de Co en la solución, explica que por debajo de los 25 g/l se tiene una eficiencia por debajo del 70%, por otro lado en [8] estudiaron los efectos de las impurezas más comunes presentes durante el electrodeposición de Cobalto (Cu, Ni, Fe y Zn) y concluyeron que el metal que produce un efecto negativo sobre el mismo es el zinc en concentraciones mayores a 100 ppm, sin embargo se observa en las tablas (8 y6) que las concentraciones son muy bajas o nulas. Mi objetivo durante este experimento fue el demostrar únicamente que en efecto se puede obtener Co a partir de las baterías desgastadas, el mejoramiento de los depósitos se deja para una investigación posterior. Sin embargo las concentraciones de Co obtenidas durante la lixiviación arrojan en promedio una concentración de Co de 15g/L, dicha concentración se puede aprovechar para la obtención de otro tipo de electrodeposiciones, por ejemplo aleaciones Ni-Co y Co-W. Estos depósitos se realizan con dichas concentraciones de Co más la adición de

las demás sustancias propias para llevar a cabo dichas aleaciones [9]. Esto es posible debido a que se obtuvo una solución de Cobalto relativamente libre de impurezas importantes.

Por otro lado, durante la adición de Bicarbonato de Sodio se observó una reacción isotérmica acompañado de liberación de gas, después de dejar reposar la solución se observó la precipitación de un sólido de color blanco. El color de la solución disminuyó a la vez de que el pH de la solución aumentó un poco. El sólido precipitado puede ser en efecto carbonato de Litio y Bicarbonato de Sodio que no alcanzó a reaccionar, aunque quizás obtuvimos carbonato de Cobalto precipitado ya que su solubilidad es muy baja a temperatura ambiente. Sin embargo no podemos cuantificar cuanto carbonato de Litio obtuvimos debido a cuestiones de tiempo y falta de apoyo del departamento de Metalurgia. Con base en los resultados obtenidos se propone el diagrama de flujo de la página 60. Se hace hincapié en que el diagrama mostrado a continuación, para que se pueda llevar a cabo en su totalidad es necesario el estudio de los parámetros necesarios de las últimas etapas, es decir definir en el caso del electrodepósito: pH, concentración de metales, concentración de aditivos, temperatura entre otros., en el caso de la adición de bicarbonato, que cantidades son las propias para tener la mejor recuperación y no gastar reactivos en exceso así como las etapas de purificación.

## **CONCLUSIONES**

1. Se puede concluir que la parte más masiva de las baterías ion-Litio es el cátodo a la vez de que es el material que mayor importancia tiene en

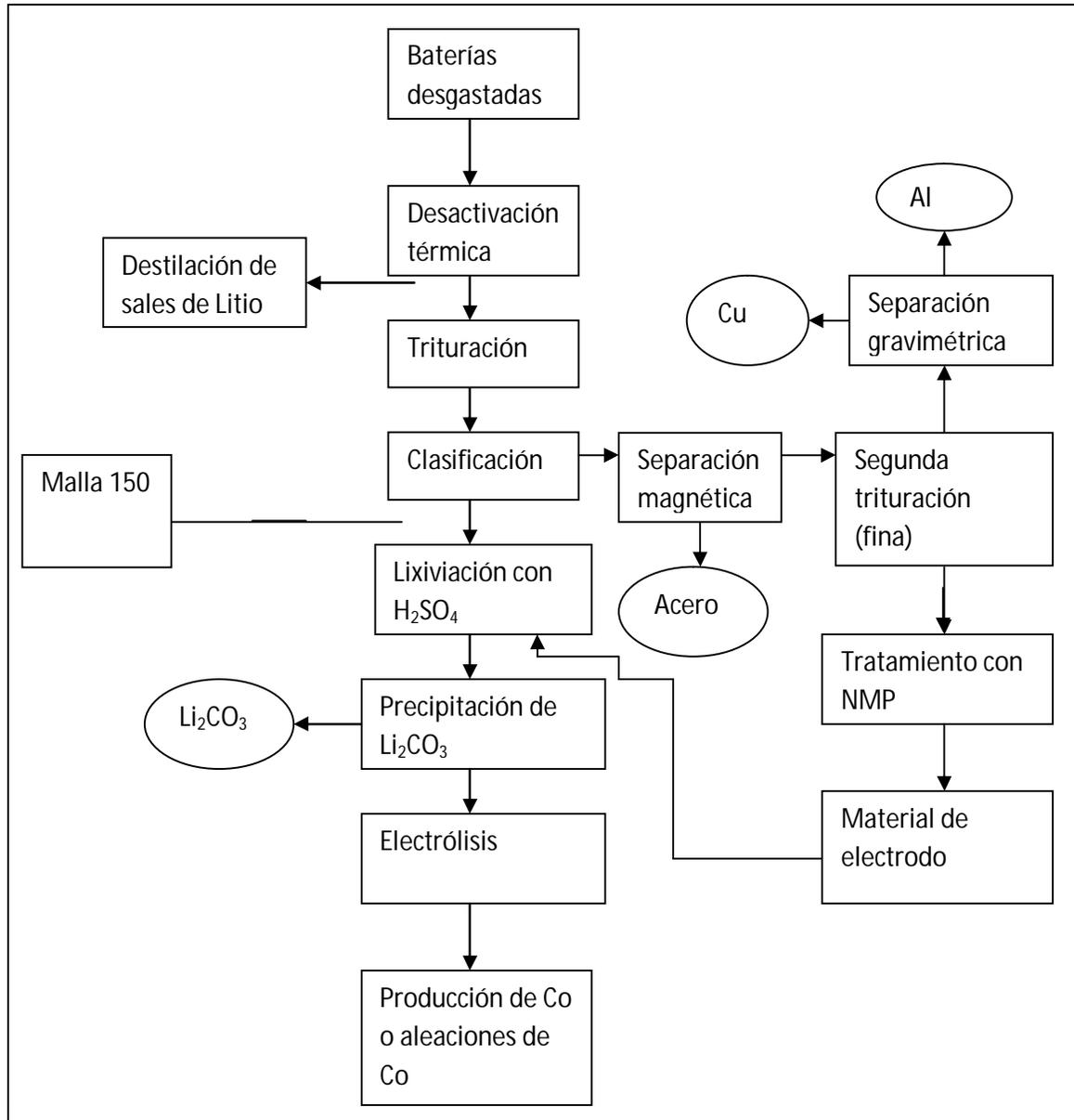
cuanto a su recuperación debido a su alto costo y peligrosidad para el medio ambiente.

2. La desactivación térmica se debe realizar durante 30 min a una temperatura de 120 ° C tratando de homogeneizar la misma utilizando una atmosfera inerte.
3. Es posible llevar a cabo una separación física de los materiales previo al procesamiento hidrometalúrgico y obtener por separado los distintos componentes (Al, Cu, Acero, plásticos, Material de electrodo).
4. Los parámetros óptimos para la lixiviación del material de electrodo son: un tiempo de 20 minutos en ácido sulfúrico 2 [M] con peróxido de hidrógeno al 15% con un tamaño de partícula de 150 micrómetros. Estos parámetros nos arrojan un porcentaje de extracción del 100% tanto para Co como Li.
5. La reducción de especies en la solución obtenida se debe al Cobalto y está comienza alrededor de los 1.5 V en sentido catódico.
6. El electrobeneficio de Co es posible, sin embargo se deben estudiar los parámetros adecuados para su implementación.
7. Es factible un procesamiento de las baterías ion-Litio como se muestra en el diagrama de flujo1, desde el punto de vista técnico.

## COMENTARIOS

Se sugiere llevar a cabo un procesamiento de reciclaje a partir de las baterías ion-Litio para separar de manera eficiente todos sus componentes, sin embargo se requiere de un estudio posterior para determinar las cantidades de bicarbonato de sodio adecuadas y la definición de los parámetros de electrólisis ya sea para obtener Co puro o aleaciones de dicho metal. Por otro lado se debe realizar una evaluación económica adecuada, sin embargo este proyecto se debe de implementar de manera gubernamental ya que el propósito principal es la disposición adecuada de las baterías ya que representan un peligro como desecho municipal. Como motivación se sabe que los precios del Co y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fueron: 47.84 dólares por kg y 5.5 dólares por kg en promedio durante el año 2010.

## DIAGRAMA DE FLUJO



## BIBLIOGRAFÍA

1. , Tetsuya Osaka and adhav data (2000), Gordon and breach science publishers, Energy storage systems for electronics, p.p 65-88
2. Rutz Michael,(2009), Aufbereitung von Lithium-Ionen Batterien,Teil 2, Aufbereitungstechnik für mineralische stoffe, Vol 50, p.p 50-63
3. Shun Myung Shin et al, (October 2005),Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, , Hydrometallurgy volume 79, p.p 172-181.
4. Jing Ge et al, (august 2009), Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, journal of hazardous materials, volume 176, p.p 288-293.
5. Pingwei Zhang et al., (may 1997), Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries,, hydrometallurgy volume 47,259-271
6. .G Sharma et al., (September 2005), Electrowinning of cobalt from sulfate solutions, Hydrometallurgy. Volume 80, p.p 99-114
7. David R. Wilbur, (2009), Material use in the united states- selected case studies for cadmium, cobalt, lithium and nickel in rechargeable batteries, , US geological survey.

8. M.I. Jeffrey W.I et al., (July 2000), the effect of additives and impurities on the cobalt electrobeneficio process, minerals engineering, volume 13, p.p.245-260.
9. Fathi Habashi,(1997),Handbook of Hydrometallurgy, volume 2, p.p 789-986
- 10.Zhang, P, Yokohama.et al., (July 1997), Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, , Hydrometallurgy, volume 47, p.p 259-271
11. Catillo, S, Ansart et al., (October 2002), Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, Journal of Power Sources, volume 112, p.p 143-161.
12. Atlas of Eh-pH diagrams, (May 2005), Intercomparison of thermodynamic databases, geological survey of Japan open file report No. 419.
13. McLaughlin, W.J (1994), (Toxco Inc, Claremont,CA, USA), Method of neutralization of hazardous materials. US Patent No. 5343033.
- 14.Zajac, Jr., W.V.et al., (1987), (Great Brach Enterprise. Inc., Clarence New York), Method and apparatus for neutralizing reactive materials such as batteries US Patent No.4637928.
- 15.Miashita, J et al., (1996), (Sumimoto Metal Mining), Method of recovering Cobalt, Copper, and Lithium from secondary, Japan Patent 08-287967.

16. Lain, M.J., (1999), (AEA Technology Batteries, UK), Recycling of Lithium ion cells and batteries. Proceedings of 5<sup>th</sup> international Batteries Recycling Congress, Deauville France.