

**PRODUCCIÓN DE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO MEDIANTE LA
INCORPORACIÓN EN EL FUNDIDO DE UN RESIDUO COBALTÍFERO**

CRISTOPHER RONNY CASTELLANOS RAMIREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

**PRODUCCIÓN DE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO MEDIANTE LA
INCORPORACIÓN EN EL FUNDIDO DE UN RESIDUO COBALTÍFERO**

CRISTOPHER RONNY CASTELLANOS RAMIREZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director:

PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2018

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	12
1. REVISIÓN DE ANTECEDENTES	14
1.1. BATERÍAS LI-ION	14
1.2. REDUCCIÓN ALUMINOTÉRMICA	15
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	16
2.1. GENERALIDADES	16
2.1.1. Descripción y funcionamiento de las baterías LI-ION	16
2.2. REDUCCIÓN ALUMINOTÉRMICA	17
2.3. ALEACIÓN AL-CO	18
3. OBJETIVOS	19
3.1. OBJETIVO GENERAL	19
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	20
4.1. OBTENER LAS MATERIAS PRIMAS	20
4.1.1. Residuo Cobaltífero (polvo catódico de las baterías LI-ION)	20
4.1.2. Lingotes de aluminio	21
4.1.3. Fundente	21
4.2. PROCESO DE FUSIÓN	22
4.2.1. Equipos e instrumentos empleados	22
4.2.2. Procedimiento	22
4.3. ETAPA DE SOLIDIFICACIÓN	24
4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES	25
5. RESULTADOS	26
5.1. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES)	26
5.2. ESTEREOSCOPIO	27
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y	
5.3. ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)	28
5.3.1. SEM y EDS de la aleación 1	29
5.3.2. SEM y EDS de la aleación 4	32
5.4. SIMULACIÓN DE LA FUSIÓN CON SOFTWARE HSC 6.00	33
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
6.1. PRODUCCIÓN	35
6.2. CARACTERIZACIÓN	36
7. CONCLUSIONES	38
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFIA	39
BIBLIOGRÁFIA	42
ANEXOS	43

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Composición de cada fusión realizada.	23
Tabla 2. Resultados de la composición química elemental en el interior de las aleaciones 0, 1, 2, 3 y 4 respectivamente con la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica (OES).	26
Tabla 3. Resultados de la composición del primer análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de color negra.	30
Tabla 4. Resultados de la composición del segundo análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de color gris oscuro.	30
Tabla 5. Resultados de la composición del tercer análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de color gris clara.	31
Tabla 6. Resultados de la composición del cuarto análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de Blanca.	32
Tabla 7. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del polvo catódico.	43
Tabla 8. Composición química (% en peso) obtenida mediante (OES) de los lingotes de aluminio.	43
Tabla 9. Composición química (% en peso) del Tetraborato de litio.	44
Tabla 10. Resultados de la composición del quinto análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de Blanca acicular.	45
Tabla 11. Resultados de la composición del sexto análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de gris oscura.	46
Tabla 12. Resultados de la composición del séptimo análisis puntual realizado con EDS en la aleación 1 en la zona de interés de gris clara.	47
Tabla 13. Resultados de la composición del primer análisis puntual realizado con EDS en la aleación 4 en la zona de interés de gris clara.	49

LISTA DE FIGURAS

Pag.

Figura 1. Diagrama de Ellingham. Muestra la línea de estabilidad del Al y del Co a cualquier valor de temperatura (°C) y presión (atm). [17]	17
Figura 2. Diagrama de equilibrio de fases AL-Co. [18]	18
Figura 3. Esquema general del procedimiento experimenta.	20
Figura 4. Materias primas empleadas en el proceso de fusión. (a) Aspecto visual del polvo catódico pasante malla 140, (b) Lingotes obtenidos de la fundición de alambres de aluminio y (c) Aspecto visual del fundente Tetraborato de litio.	21
Figura 5. Explicación grafica del procedimiento empleado en el proceso de fusión donde se incorporó el residuo cobaltífero y el fundente en el aluminio fundido.	23
Figura 6. Etapa de solidificación de la aleación 0.	24
Figura 7. Aleaciones obtenidas de la etapa de solidificación.	24
Figura 8. Fotografías de las aleaciones 1, 2 y 4 donde se aprecian las zonas diferentes a la matriz de aluminio.	27
Figura 9. Resultados de las magnificaciones en la aleación 1 en el Estereoscopio Olympus SZX7 a 10X, 40X Y 90X respectivamente.	28
Figura 10. Resultados de las magnificaciones en la aleación 2 en el Estereoscopio Olympus SZX7 a 6,7X, 10X Y 40X respectivamente.	28
Figura 11. Resultados de las magnificaciones en la aleación 4 en el Estereoscopio Olympus SZX7 a 6,7X, 40X Y 90X respectivamente.	28
Figura 12. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM.	29
Figura 13. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 100 x.	29
Figura 14. Resultados del primer análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 3. Composición de la zona negra.	30
Figura 15. Resultados del segundo análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 4. Composición de la zona gris oscura.	30

Figura 16. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 500 x.	31
Figura 17. Resultados del tercer disparo puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 5. Composición de la zona gris clara.	31
Figura 18. Resultados del cuarto disparo puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 6. Composición de la zona blanca.	32
Figura 19. Micrografía de las zonas de interés (a) y (b) de la aleación 4 obtenida con SEM a 100 x.	33
Figura 20. Micrografía de la zona de interés de la aleación 4 obtenida con SEM a 500 x.	33
Figura 21. Diagrama de Ellingham simulado en HSC 6.00 de la energía de formación de los posibles compuestos que se pueden formar al ocurrir la reacción.	34
Figura 22. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 2000 x.	45
Figura 23. Resultados del quinto análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 10. Composición de la zona blanca con morfología acicular.	45
Figura 24. Resultados del sexto análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 11. Composición de la zona gris oscura.	46
Figura 25. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 4000 x.	46
Figura 26. Resultados del séptimo análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 12. Composición de la zona gris clara.	47
Figura 27. Micrografía de la zona de interés de la aleación 4 obtenida con SEM a 100 x.	48
Figura 28. Micrografía de la zona de interés de la aleación 4 obtenida con SEM a 1000 x.	48
Figura 29. Resultados del octavo análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 13. Composición de la zona gris clara.	49

LISTA DE ANEXOS

		Pag.
ANEXO A	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MATERIAS PRIMAS	43
ANEXO B	CONTINUACIÓN DEL ANÁLISIS EN SEM Y EDS PARA LA ALEACIÓN 1	45
ANEXO C	CONTINUACIÓN DEL ANÁLISIS EN SEM Y EDS PARA LA ALEACIÓN 4	48

RESUMEN

TÍTULO: PRODUCCIÓN DE UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO MEDIANTE LA INCORPORACIÓN EN EL FUNDIDO DE UN RESIDUO COBALTÍFERO*

AUTOR: CRISTOPHER RONNY CASTELLANOS RAMIREZ**

PALABRAS CLAVES: Reducción aluminotérmica, baterías Li-ION, aleación Al-Co.

DESCRIPCIÓN: En este trabajo se estudió la adición del polvo catódico rico en cobalto recuperado de las baterías Li-ION desechadas y el fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en aluminio fundido, con el objetivo de generar el proceso pirometalúrgico de reducción aluminotérmica capaz de generar una aleación Al-Co, como una propuesta de reutilización del cobalto comprendido en las baterías Li-ION con el fin de mitigar los daños que causan estos desechos al medio ambiente. Se realizaron una serie de fusiones en un horno de resistencia a 800°C , donde se variaba la manera de poner en contacto el polvo catódico y el fundente en el aluminio. Las muestras resultantes de estas fusiones se caracterizaron por análisis químico elemental mediante espectrometría de emisión óptica (OES), un análisis metalográfico mediante microscopía óptica, un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía (EDS), Con lo cual se concluye que es factible producir una aleación de Al-Co incorporando directamente residuos cobaltíferos obtenidos del cátodo de las baterías Li-ION en aluminio fundido, obteniendo una aleación con 61,21% de Al y 24,63 de Co, rodeada de escoria. Con una simulación realizada en el software HSC 6.00 se demuestra que la escoria está constituida en su mayoría por Al_2O_3 .

* Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales.

ABSTRACT

TITLE: PRODUCTION OF ALUMINUM ALLOY THROUGH THE INCORPORATION IN THE CAST OF A COBALT RESIDUE *

AUTHOR: CRISTOPHER RONNY CASTELLANOS RAMIREZ **

KEYWORDS: Aluminothermic reduction, li-ION batteries, Al-Co Alloys.

DESCRIPTION: In this work we studied the addition of cobalt cathode powder recovered from batteries discarded Li-ION and the flux $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in cast aluminum, with the aim of generating a pyrometallurgical process of aluminothermic reduction capable of producing an alloy Al-Co, as a proposal for the reuse of cobalt included in Li-ION batteries in order to mitigate the damage caused by these discarded to the environment. A series of fusions were carried out in a resistance furnace at 800°C , where the contacting of cathodic powder and the flux in aluminum was varied. The samples resulting from these fusions were characterized by elemental chemical analysis by optical emission spectrometry (OES), a metallographic analysis by means of spectroscopy and optical microscopy and finally it was complemented with an analysis by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectrometry (EDS). Which concludes that it is feasible to produce an al-Co alloy directly incorporating Cobaltíferos residues obtained from the cathode of the Li-ION batteries in cast aluminum, obtaining an alloy with 61.21% of Al and 24.63 of Co surrounded by scum. With a simulation carried out in the software HSC 6.00 it is shown that the slag is constituted mostly by Al_2O_3 .

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physico-chemical engineering. School of Metallurgical Engineering and materials science.

Adviser: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD in Materials Science and technology.

INTRODUCCIÓN

El aumento exponencial de la población en nuestro planeta se ve ampliamente reflejado en la gran demanda de productos tecnológicos, los cuales, al culminar su vida útil, generan anualmente millones de toneladas de desechos llamados residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Dentro de los RAEE se encuentran las pilas y baterías gastadas, consideradas a nivel mundial como residuos peligrosos por el alto daño que causan al medio ambiente, llegando a contaminar el aire, los recursos hídricos, los ecosistemas, las aguas subterráneas y afectando la salud de las personas debido a sus altas concentraciones de metales pesados [1].

En todo el mundo se han producido leyes para mitigar los daños de las pilas y baterías en el medio ambiente, pero los grandes avances se realizan en Europa, cuyos gobiernos concluyeron que “Los responsables de la puesta en el mercado de productos que necesitan un tratamiento y gestión diferenciada, ya sea por su nivel de toxicidad o por la dificultad o imposibilidad de su reciclado, deben ser responsables legal y financieramente de su gestión una vez finalizada su vida útil” [2] [3].

El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible afirma que entre el 2002 y el 2008, en Colombia se desecharon cerca de 77.000 toneladas de residuos provenientes de las pilas en la basura doméstica de los consumidores, donde el 80% de esos desechos de pilas se terminaron en rellenos sanitarios y que el restante 20% fue a parar a botaderos a cielo abierto y otros sitios de disposición final no adecuados. Por ello se crea la resolución 1207 de 2010 cuya finalidad es la reducción de los posibles impactos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana originados por manejo inadecuado de los residuos de pilas y baterías [4].

Luego se crea la campaña ecológica “*Pilas con el ambiente*” de la asociación nacional de industriales de Colombia, la cual tiene un alcance máximo de organizar la recolección y la gestión ambiental de los residuos de pilas y baterías, para que

estas actividades se realicen de forma selectiva y de manera separada de los demás residuos sólidos domésticos; logrando resultados en 2017 de dar almacenamiento al 30.15% y disposición final al 69.85% de los residuos de pilas y baterías [5].

Allí es donde surge la iniciativa de las investigaciones como la aquí presentada, de aprovechar estos residuos que simplemente son almacenados, de tal manera que se forme un ciclo completo de reciclaje para los metales como mercurio, cadmio, manganeso, níquel, zinc, cobalto y otros, comprendidos en las distintas pilas y baterías desechadas, y que estos sean recuperados y reutilizados aplicando los conocimientos metalúrgicos.

Con base en la realidad antes expuesta, la presente investigación se enfocará en el tratamiento del cobalto que se encuentra en el cátodo de las pilas recargables tipo LI-ION, incorporando directamente estos residuos ricos en cobalto en aluminio fundido, con el objetivo de generar el proceso pirometalúrgico de reducción aluminotérmica, capaz de dar lugar a la formación de una aleación Al-Co, a través de un proceso de “fundición reactiva”. De tal manera que, con el presente trabajo, se pretende ayudar doblemente al medio ambiente, solucionando la problemática ambiental que genera los desechos de pilas y presentando otra alternativa de obtención de metales los cuales comúnmente son extraídos de la corteza terrestre con la minería.

1. REVISIÓN DE ANTECEDENTES

1.1. BATERIAS LI-ION

En 1912 se realizó el primer diseño de una batería de litio, pero no fue hasta 1970 que se empezaron a comercializar las baterías no recargables. Diez años más tarde, en 1980 se hicieron pruebas con los primeros modelos de baterías de litio recargables y se incorporaron nuevos mecanismos y materiales (como la inserción de litio en grafito), aunque éstas nunca se llegaron a desarrollar. Posteriormente, se empezaron a investigar las baterías de litio basadas en iones de litio, y recién en 1991, la empresa Sony comercializó por primera vez la batería de Li-ION recargable y desde ese momento, muchos otros fabricantes empezaron a producirlas también. [6].

Una solución para el tratamiento posconsumo de las baterías fue desarrollado por la empresa Société Nouvelle d’Affinage des Métaux (SNAM) de Francia, con ayuda de Floridienne Chimie, construyendo una instalación piloto que trabaja con un tratamiento pirolítico, en el cual las baterías son llevadas a altas temperaturas para poder retirar los diferentes elementos de constitución; proceso que consiste en triturar, filtrar y por último se tratan químicamente los compuestos para recuperar el cobalto y el níquel para su reutilización [7].

Por otro lado, la agencia de protección ambiental del Estado de China pronuncia la política sobre técnicas de prevención de la contaminación por los residuos de pilas, creando, en 2006, una planta piloto en Suzhou que trabajaba con una tecnología conjunta de trituración, lavado por ultrasonido, lixiviación ácida y precipitación de productos metalíferos [8].

1.2. REDUCCIÓN ALUMINOTÉRMICA

En 1996, en el Laboratorio de Investigación de la Región Bhubaneswar, en la India, un grupo de investigación realizó experimentos para la fabricación de ferromanganeso mediante la reducción aluminotérmica de mineral de manganeso, siendo estos experimentos exitosos [9].

En el año 2015, se realizó una investigación sobre la viabilidad de la producción de aleaciones de Al-Zn-Mg bajo un proceso de reducción aluminotérmica, realizada por investigadores mexicanos [10], en donde se estudió la producción de una aleación 7075 con latas de aluminio recicladas y polvo anódico de baterías alcalinas desechadas, prestando atención al papel que juega el uso del magnesio en las propiedades superficiales del sistema durante la fusión conjunta. Durante el mismo año, este grupo estudió la elaboración de aleaciones Al-Mn, basados en la reducción aluminotérmica de productos catódicos en baterías alcalinas gastadas usando latas de aluminio reciclado. Obteniendo como resultado aleaciones de aluminio con porcentajes de Mn de 1-1.5% en peso [11].

En el año 2017 e inicio del 2018 se realizaron en paralelo investigaciones en la Universidad Industrial de Santander, en las cuales se estudió la incorporación en aluminio fundido de productos anódicos provenientes de baterías alcalinas desechadas, productos anódicos en baterías de tipo Ni-MH. Usando la reducción aluminotérmica de estos desechos de baterías, se encontró una reducción parcial de los óxidos presentes en los dos tipos de baterías, concluyendo en ambos casos que es posible la reducción [12] [13], este es un proceso similar al que se desea realizar con el cobalto proveniente de los residuos de baterías tipo Li-ION.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. GENERALIDADES

Las baterías son dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica mediante una reacción de óxido-reducción. Los sistemas recargables o baterías secundarias son aquellos que tienen la capacidad de revertir el proceso de descarga y volver a su estado inicial [14]. Los componentes principales de una celda son:

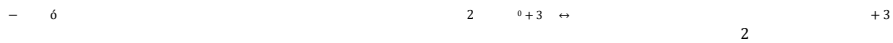
- **Ánodo:** parte de la celda que se oxida (cede e^- en la reacción redox).
- **Cátodo:** parte de la celda que se reduce (acepta e^- en la reacción redox).
- **Electrolito o conductor iónico:** medio que permite la transferencia de iones entre el ánodo y cátodo. [15]

2.1.1. Descripción y funcionamiento de las baterías Li-ion. Las baterías Li-ION son baterías secundarias, que están compuestas por celdas interconectadas donde ocurre transporte de Li^+ entre los electrodos, generalmente el material de los electrodos positivos es óxido de cobalto de litio ($LiCoO_2$) y el material de los electrodos negativos es grafito [16].

El comportamiento reversible de las baterías Li-ION se debe a que durante la carga o descarga los iones de Li se van a insertar o extraer de los espacios intersticiales en las capas atómicas de los materiales activos (electrodos). Este proceso es conocido como proceso de intercalación de iones de Li.

2.2. REDUCCIÓN ALUMINOTÉRMICA

Los aspectos pirometalúrgicos se muestran como una posible vía de tratamiento posconsumo de estos residuos ricos en cobalto, se relaciona con el uso de la reducción metalotérmica, en vista que, de acuerdo con el diagrama de Ellingham [17], la oxidación del aluminio (verde) se encuentra más favorecida energéticamente que la oxidación de los metales contenidos dentro de las baterías gastadas en este caso cobalto (azul) como se muestra en la figura 1. Esto permite que el aluminio metálico sirva como agente reductor para los polvos catódicos ricos en óxidos de cobalto dentro de un proceso de fusión. Se produce entonces la siguiente reacción:



Siendo el óxido de cobalto el reactivo limitante y por ende una pequeña parte Al^0 es la que reacciona oxidándose en Al_2O_3 , y el Al^0 restante con el Co^0 que se reduce a partir del óxido de cobalto forman la aleación de Al-Co.

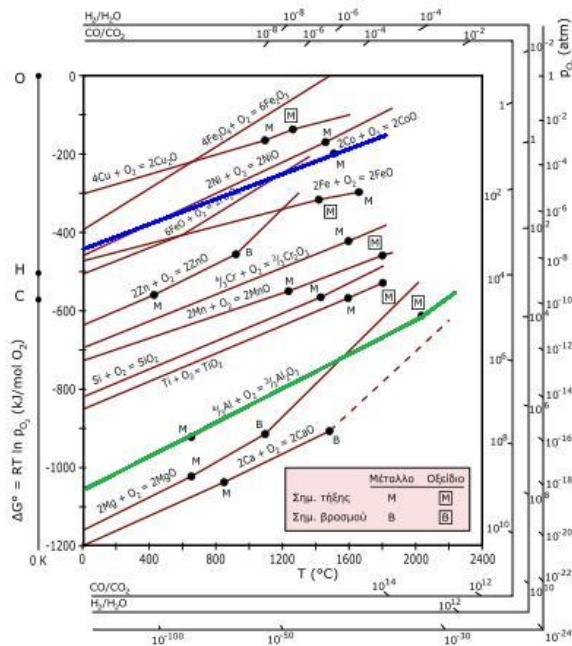


Figura 1. Diagrama de Ellingham. Muestra la línea de estabilidad del Al y del Co a cualquier valor de temperatura (°C) y presión (atm).

2.3. ALEACIÓN Al-Co

Teóricamente, es posible producir la aleación Al-Co formándose distintas fases en el rango de composición, tal y como se muestra en la figura 2 [18].

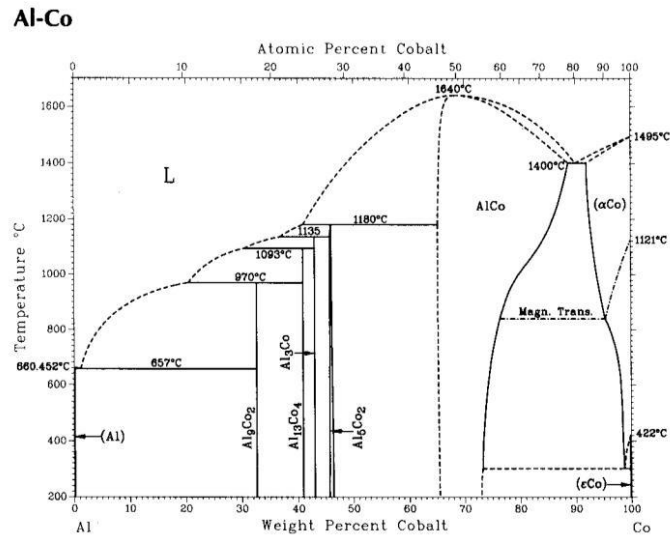


Figura 2. Diagrama de equilibrio de fases Al-Co.

Como ya se indicó, se busca incorporar los residuos cobaltíferos (óxidos de cobalto) provenientes de las baterías Li-ION en aluminio fundido, esperando que ocurra el proceso de reducción aluminotérmica que sea capaz de producir una aleación de Al-Co.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la incorporación directa de un residuo cobaltífero obtenido de las pilas tipo LI-ION en aluminio fundido para producir una aleación de aluminio que incorpore cobalto, como propuesta de reutilización de las pilas desechadas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar la aleación obtenida después del proceso de reducción aluminotérmica, con microscopia electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía (EDS) y análisis químico elemental mediante espectrometría de emisión óptica (OES).
- Analizar, mediante un estudio metalográfico, la microestructura de la aleación de aluminio obtenida mediante la adición directa de los desechos de pilas LI-ION.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la presente investigación está comprendido por 4 etapas principales como lo son: Obtener las materias primas, realizar el proceso de fusión, efectuar la etapa de solidificación y por último la caracterización de la aleación como se aprecia en la figura 3. Cada etapa se subdivide y se explica de manera clara y concisa a continuación.

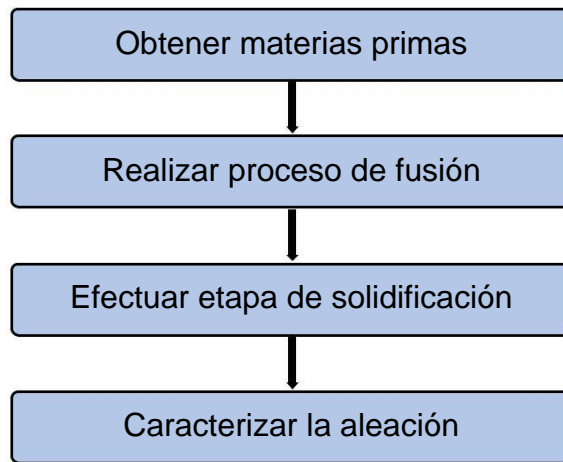


Figura 3. Esquema general del procedimiento experimental.

4.1. OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

4.1.1. Residuo cobaltífero (polvo catódico de baterías Li-ion). El polvo catódico empleado fue obtenido durante el desensamblaje manual, posteriormente un proceso de trituración y finalmente una etapa de tamizado hasta malla 140, de las baterías Li-ION obteniendo un polvo pasante de color negro como se aprecia en la figura 4 (a), el cual es rico en cobalto. Este procedimiento se describe al detalle en la referencia [19]. La caracterización de este polvo rico en cobalto a través de fluorescencia de rayos X (FRX), mostró un análisis cuantitativo cuyos resultados se muestran en la tabla 7 del ANEXO A, concluyendo que el polvo

catódico de las baterías Li-ION es, efectivamente, un residuo cobaltífero, siendo éste el elemento más abundante en su interior [19].

4.1.2. Lingotes de aluminio. El aluminio empleado fue previamente obtenido [20] por la fusión de alambres de aluminio en lingotes los cuales se muestran en la figura 4 (b), los lingotes se caracterizaron mediante espectrometría de Emisión Óptica (OES), arrojando un análisis cuantitativo cuyos resultados se pueden observar en la Tabla 8 del ANEXO A. Posteriormente se realizó una disminución de tamaño de forma manual con la ayuda de una segueta para la correcta realización de la etapa de fundición reactiva.

4.1.3. Fundente. El fundente empleado fue tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), cuya composición se aprecia en la Tabla 9 en ANEXO A. Este reactivo fue seleccionado por sus excelentes propiedades fundentes, siendo capaz de aislar el proceso de fusión, recoger los óxidos que se produzcan durante el proceso y favorecer la mojabilidad interfacial de todos los agentes elementos involucrados en la fusión. Su preparación antes del proceso de fusión consistió en eliminarle cualquier rastro de humedad en la estufa eléctrica a 110°C durante 1 día.



Figura 4. Materias primas empleadas en el proceso de fusión. (a) Aspecto visual del polvo catódico pasante malla 140, (b) Lingotes obtenidos de la fundición de alambres de aluminio y (c) Aspecto visual del fundente Tetraborato de litio.

4.2. PROCESO DE FUNDICIÓN REACTIVA

4.2.1. Equipos e instrumentos empleados. Para la realización del proceso de fusión (fundición reactiva), se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos:

- Horno eléctrico Elektro Bad Frankenhausen VEB MKH
- Crisoles de arcilla refractaria silico- aluminosos vírgenes
- Equipo de seguridad de laboratorio (traje resistente a altas temperaturas, respirador con filtro de partículas, careta protectora a altas temperaturas).
- Termómetro infrarrojo CEM con rango de -50°C a 1600°C
- Barra de grafito de 20 cm largo x 0.8 cm de diámetro (usada para agitación manual)

4.2.2. Procedimiento. Se realizaron 5 fusiones independientes las cuales se denominarán, en lo sucesivo: aleación 0,1,2,3,4 respectivamente. Cada una se realizó siguiendo los pasos que se muestran a continuación y de forma gráfica en la figura 5; por otro lado, la cantidad de aluminio, residuo cobaltífero y fundente, empleada en cada fusión se aprecia en la tabla 1 y se realizó de esta forma para una fácil comparación una vez caracterizadas las aleaciones obtenidas.

1. Pre calentamiento de los trozos de aluminio.
2. Fundir $1/3$ de la carga de aluminio para crear un baño que facilite la fundición del resto.
3. Fundir los $2/3$ de aluminio restantes de la carga y esperar que supere los 800°C .
4. Incorporar las cantidades correspondientes de residuo cobaltífero (a) y posteriormente las de fundente(b) al aluminio fundido.
5. Agitar manualmente con la barra de grafito cuando $t=0$ min, $t = 30$ min, $t= 60$ min.
6. Mantener a la temperatura por una hora dentro del horno eléctrico.

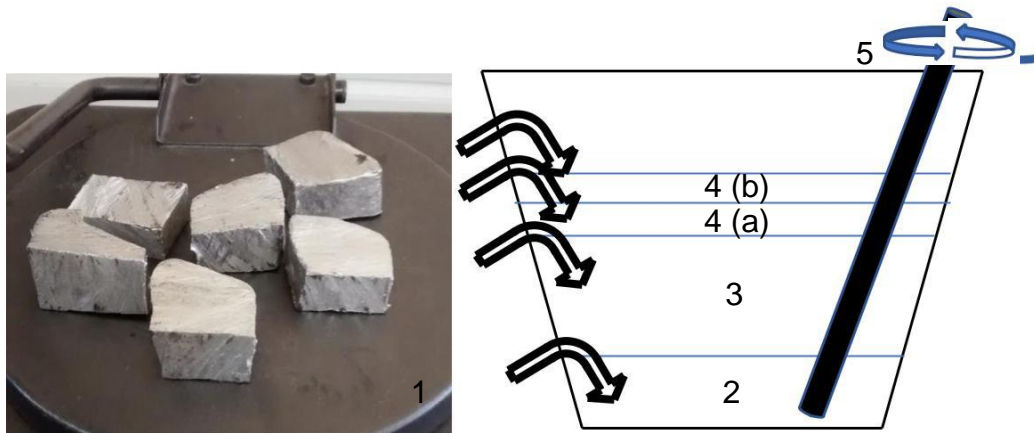


Figura 5. Explicación grafica del procedimiento empleado en el proceso de fusión donde se incorporó el residuo cobaltífero y el fundente en el aluminio fundido. Los números se refieren a las etapas señaladas en la sección 4.2.2.

Tabla 1. Composición de cada fusión realizada

Aleación	Adición de Al (g)	Adición de Residuo Cobaltífero (g)	Adición de fundente (g)	Contenido de Co en el sistema (%)
0	200,00	-	-	-
1	199,17	10	8,4	4,78
2	199,49	5	8,4	2,51
3	200,78	5	0	2,49
4	200,87	10	16,8	4,98

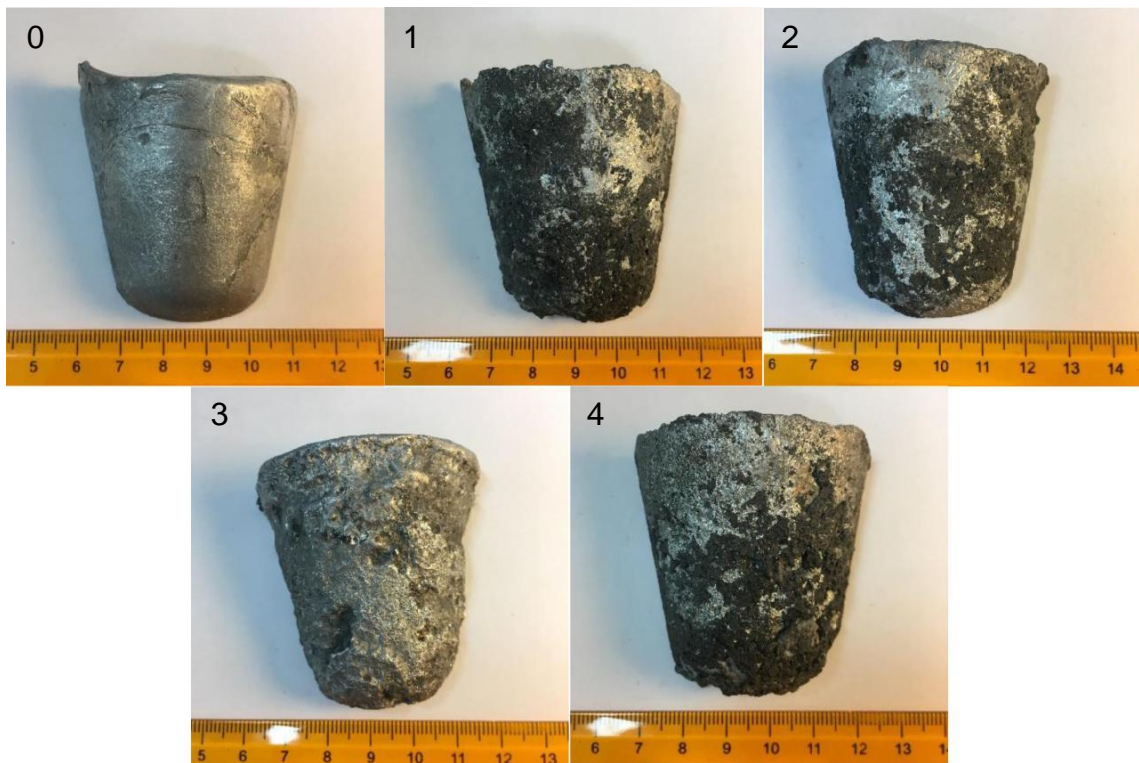
4.3. ETAPA DE SOLIDIFICACIÓN

Una vez concluida la etapa previa de fusión se retiró el crisol del horno y se dejó enfriar al aire por 1 día, como se muestra en la figura 6, este paso se realizó igual para cada una de las fusiones realizadas. Al culminar la espera se obtuvieron las aleaciones que se aprecian en la figura 7 con su respectivo número de identificación.



Figura 6. Etapa de solidificación de la aleación 0

Figura 7. Aleaciones obtenidas de la etapa de solidificación.



4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES PRODUCIDAS


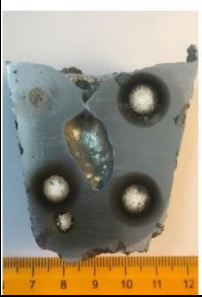
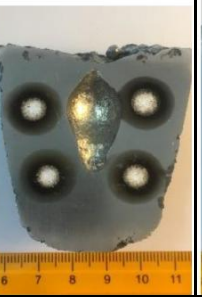
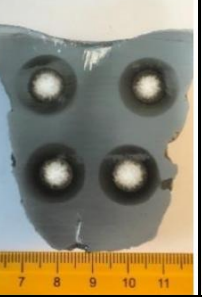

Previamente a la etapa de caracterización fue necesario cortar y desbastar para la correcta realización de un análisis químico elemental mediante espectrometría de emisión óptica (OES). Esta técnica se realizó en el equipo BRUKER ELEMENTAL Q8 MAGUELLAN usando la rutina A1110, con el fin de conocer la composición química elemental en el interior de cada aleación producida, durante el proceso se analizó la composición química en tres o cuatro puntos diferentes para cada aleación, obteniendo un promedio final de la composición. Seguidamente, se pulieron las muestras siguiendo el procedimiento estipulado en la norma ASTM E3-11 [21], para realizar un análisis en el estereoscopio y posteriormente atacar las muestras con reactivo de Keller (2ml HF, 3ml HCl, 5ml de HNO₃ y 190 ml de agua) durante 30 segundos según lo dispuesto en la norma ASTM E-407 [22], para realizar microscopía óptica a diferentes aumentos y finalmente se complementó con un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con espectrometría de dispersión de energía (EDS), usando el equipo Quanta FEG650. Todas las imágenes fueron obtenidas en modo de electrones retrodispersados (BSE), con el fin de realzar las diferencias químicas en cada micrografía. Así fue posible identificar las distintas microestructuras presentes a mayores aumentos, además del análisis semicuantitativo con sus correspondientes espectros.

5. RESULTADOS

5.1. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES)

Los resultados de los análisis químicos realizados en el interior de cada lingote obtenido se presentan en la tabla 2. Donde no se aprecian valores significativos de Co en el interior de las aleaciones, sin embargo, con las técnicas de caracterización que se describen a continuación se muestra que si se produjo una aleación Al-Co a menor escala.

Tabla 2. Resultados de la composición química elemental en el interior de las aleaciones 0, 1, 2, 3 y 4 respectivamente con la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica (OES)

	Aleaciones				
	0	1	2	3	4
					
Elemento	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Si	0,162	0,329	1,315	0,236	1,129
Fe	0,180	0,128	0,136	0,128	0,147
Cu	<0,0005	<0,0005	0,0010	<0,0005	<0,0005
Mn	<0,0010	0,0018	<0,0010	<0,001	0,0026
Mg	0,0011	<0,0010	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cr	0,0013	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,001
Ni	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,001
Zn	0,0077	0,0079	0,0075	0,0076	0,0079
Ti	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005

B	0,0018	0,023	0,014	0,0023	0,021
Be	<0,050	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Bi	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Ca	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Co	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0012
Mo	0,015	0,013	0,0065	0,012	0,0074
P	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Pb	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Sn	<0,0010	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,001
V	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Zr	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Sb	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Al	99,63	99,49	98,52	99,61	98,68

5.2. DETALLES MACROESTRUCTURALES VISTOS EN ESTEREOSCOPIO

Esta técnica se decide realizar debido a que a simple vista en las aleaciones 1,2 y 4, se logra apreciar unas pequeñas zonas cerca de la superficie con características microestructurales diferentes a la matriz de aluminio, como se muestra en la figura 8, y se desea ver estas zonas (encerradas) a mayores magnificaciones, se usó el equipo Olympus SZX7. Los resultados de esta técnica se presentan en las figuras 9, 10 y 11.

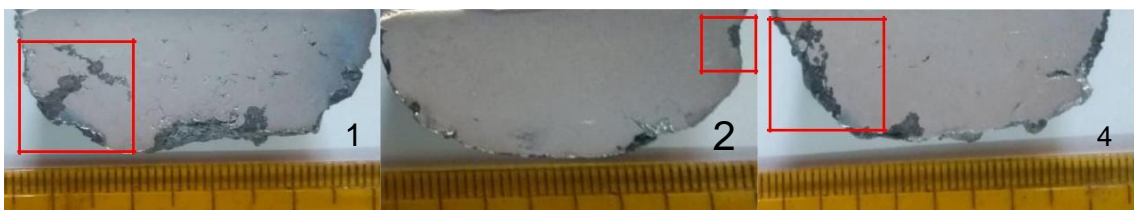


Figura 8. Fotografías de las aleaciones 1, 2 y 4 donde se aprecian las zonas diferentes a la matriz de aluminio.

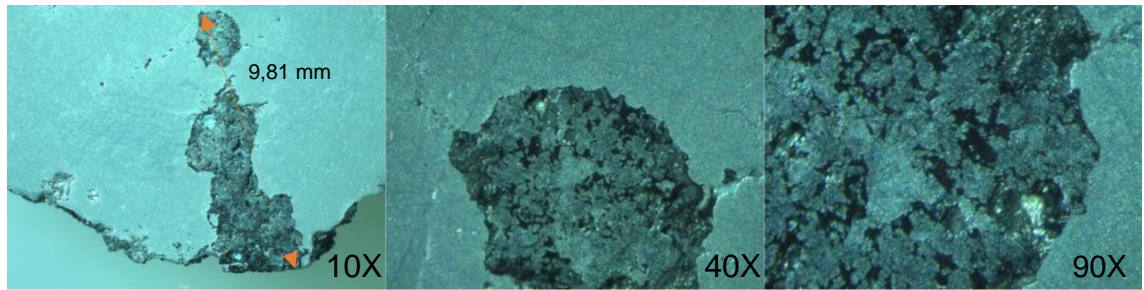


Figura 9. Resultados de las magnificaciones en la aleación 1 en el Estereoscopio Olympus SZX7 a 10X, 40X Y 90X respectivamente.

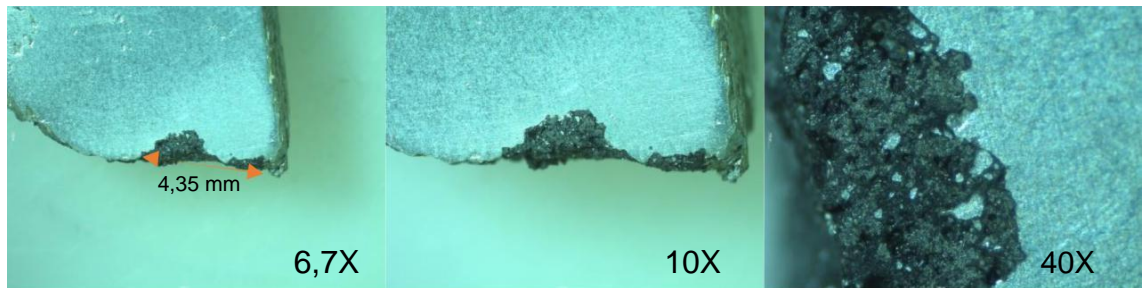


Figura 10. Resultados de las magnificaciones en la aleación 2 en el Estereoscopio Olympus SZX7 a 6,7X, 10X Y 40X respectivamente.

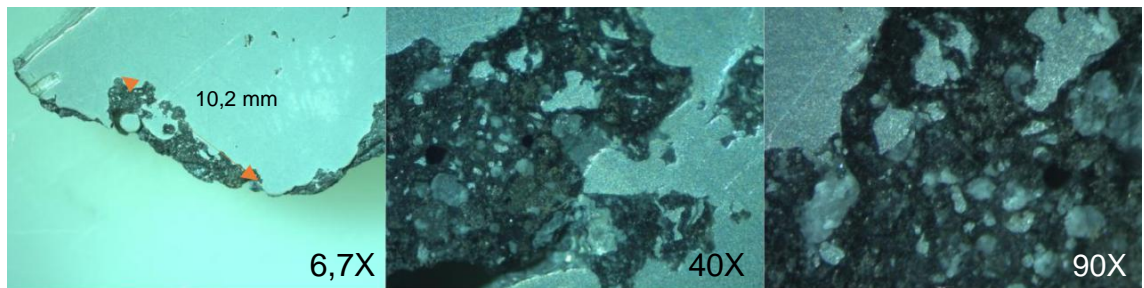


Figura 11. Resultados de las magnificaciones en la aleación 4 en el Estereoscopio Olympus SZX7 a 6,7X, 40X Y 90X respectivamente.

5.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Esta técnica sólo se realizó a las aleaciones 1 y 4, debido a que en la técnica anterior éstas se muestran como las aleaciones con mayor interés, ya que contienen las zonas de mayor tamaño que resultan diferentes a la matriz de aluminio.

5.3.1 Análisis SEM y ESD de la aleación 1 Inicialmente el equipo realizó un barrido de toda la zona de interés en la aleación 1 como se logra apreciar en la figura 12. Siguiendo a magnificar la zona comprendida entre el recuadro rojo, resultando la figura 13, siendo esta una micrografía en modo BSE, las diferentes tonalidades en la escala de grises indican la presencia de elementos químicos con diferente número atómico (Z), en donde se pueden resaltar cuatro colores: negro, gris oscuro, gris claro y blanco. Allí se decide analizar la composición del metal base realizando dos análisis puntuales mediante EDS, el primero en la zona de color negra como se muestra en la figura 14 y el segundo en la zona gris oscuro ver figura 15.

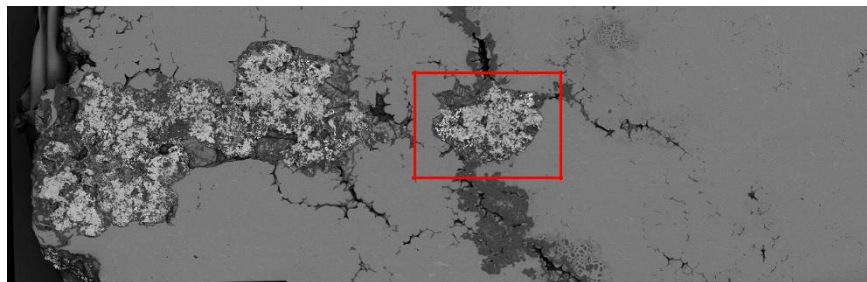


Figura 12. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM.

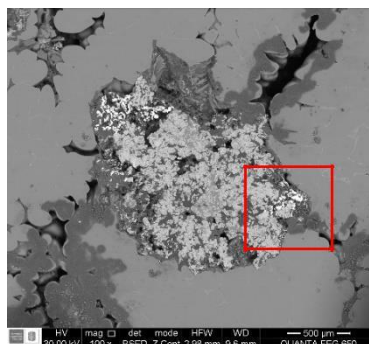
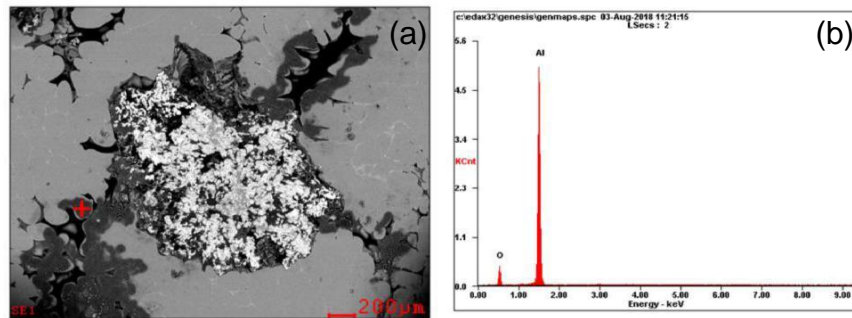
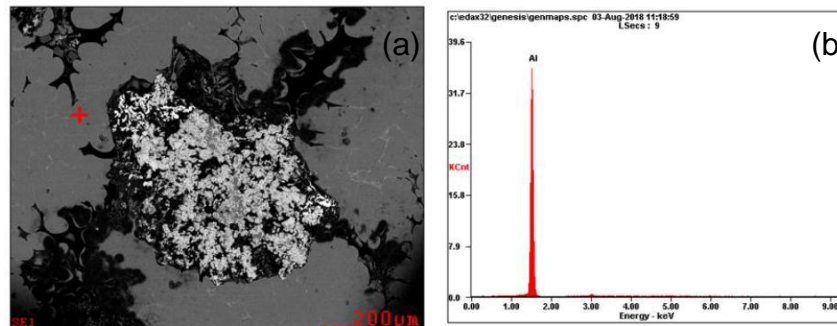


Figura 13. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 100 x.



Element	Wt%	At%
OK	25.40	36.48
AlK	74.60	63.52
Matrix	Correction	ZAF

Figura 14. Resultados del primer análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 3. Composición de la zona negra.



Element	Wt%	At%
AlK	100.00	100.00
Matrix	Correction	ZAF

Figura 15. Resultados del segundo análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 4. Composición de la zona gris oscura.

Ahora, para analizar la composición de la zona de interés se hace una magnificación a la zona comprendida en el interior del recuadro rojo de la figura 13, dando como

resultado la figura 16, siendo esta una micrografía con diferentes tonalidades en la escala de grises, en donde también se pueden resaltar cuatro colores: negro, gris oscuro, gris claro y blanco. Allí se decide analizar la composición realizando otros dos análisis puntuales, el tercero en la zona de color gris clara como se muestra en la figura 17 y el cuarto en la zona blanca como se ve en la figura 18.

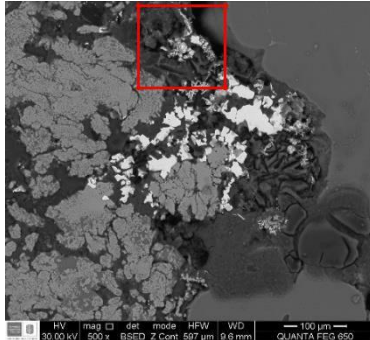
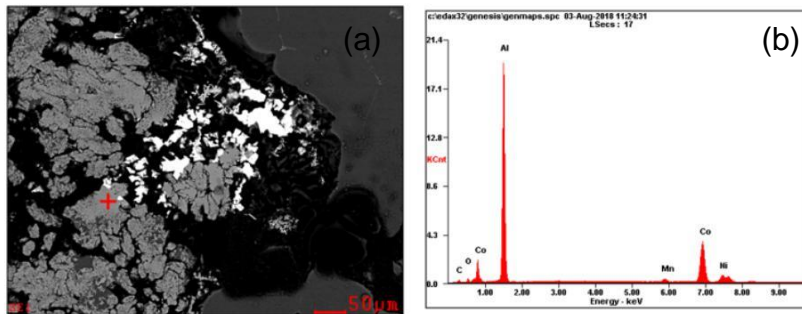


Figura 16 Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 500 x.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	06.05	14.66
<i>OK</i>	02.33	04.24
<i>AlK</i>	61.21	66.03
<i>MnK</i>	01.21	00.64
<i>CoK</i>	24.63	12.16
<i>NiK</i>	04.57	02.27
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 17 Resultados del tercer análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 5. Composición de la zona gris clara.

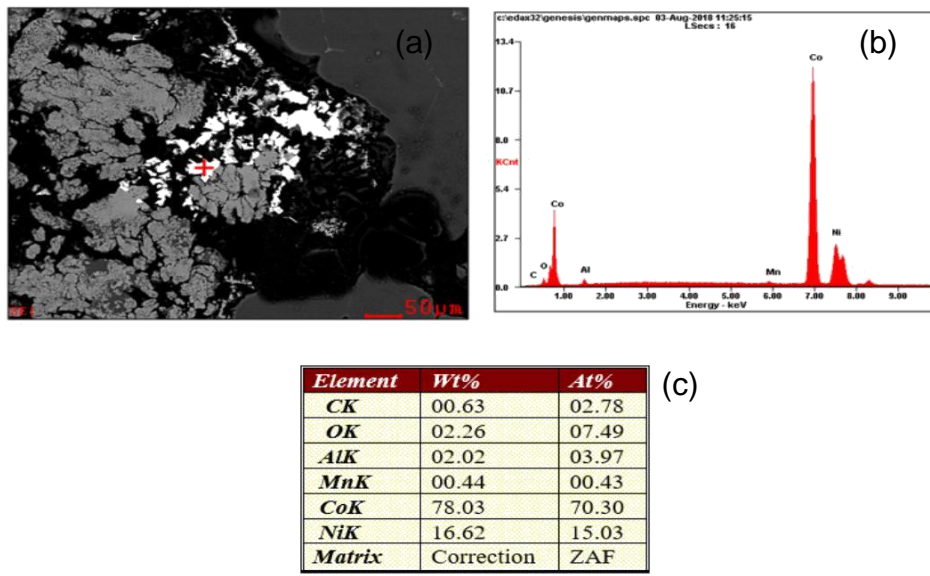


Figura 18 Resultados del cuarto análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 6. Composición de la zona blanca.

Como el equipo presenta una gran escala de magnificaciones se realizó un aumento más, a la zona comprenda en el interior del recuadro rojo de la figura 16 y allí se realizaron dos análisis puntuales más, finalmente se realiza un último aumento y se ejecuta un análisis puntual; estos últimos aumentos y análisis de encuentran en el ANEXO B.

5.3.2. Análisis SEM y EDS de la aleación 4. Inicialmente el equipo realiza 2 barridos independientes de la zona de interés en la aleación 4, dando como resultado la figura 19 (a) y (b). Donde se puede apreciar una gota de posible aleación que se encuentra separada del resto del metal base ver la figura 19 (b), como las encontradas en las investigaciones [12], luego se realiza la medición de la gota teniendo esta un tamaño de 1,238 mm, Siguiendo a magnificar la zona comprendida entre el recuadro verde en la figura 19 (a), resultando la figura 20. Finalmente, con el fin de averiguar el motivo de formación de la gota de metal base independiente se realiza una nueva magnificación y se

ejecuta un análisis puntual; este último aumento y disparo se encuentran en el apartado ANEXO C.

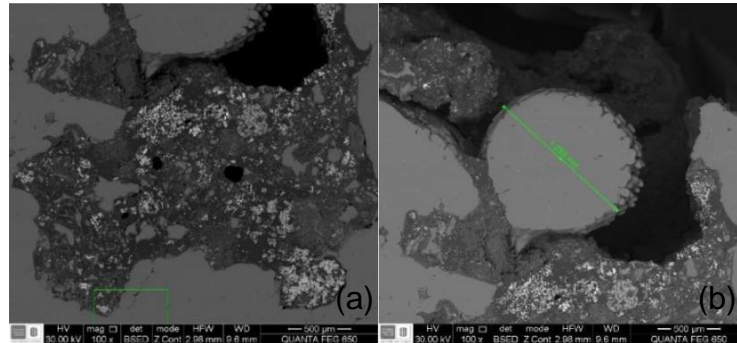


Figura 19. Micrografía de las zonas de interés (a) y (b) de la aleación 4 obtenida con SEM a 100x.

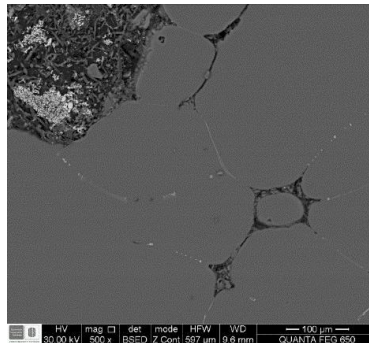


Figura 20. Micrografía de la zona de interés de la aleación 4 obtenida con SEM a 500 x.

5.4. SIMULACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FUSIÓN MEDIANTE SOFTWARE HSC 6.00

Partiendo de la teoría anterior mente expuesta en la figura 1 donde se afirma que es posible la reducción del CoO en Co^0 , con la ayuda del Al^0 el cual debe oxidarse. En el software HSC 6.00 se elabora un nuevo diagrama de Ellingham, para conocer la energía de formación de los posibles compuestos que se pueden formar al ocurrir la reacción en la fusión de CoO y Al^0 muestra en la figura 21.

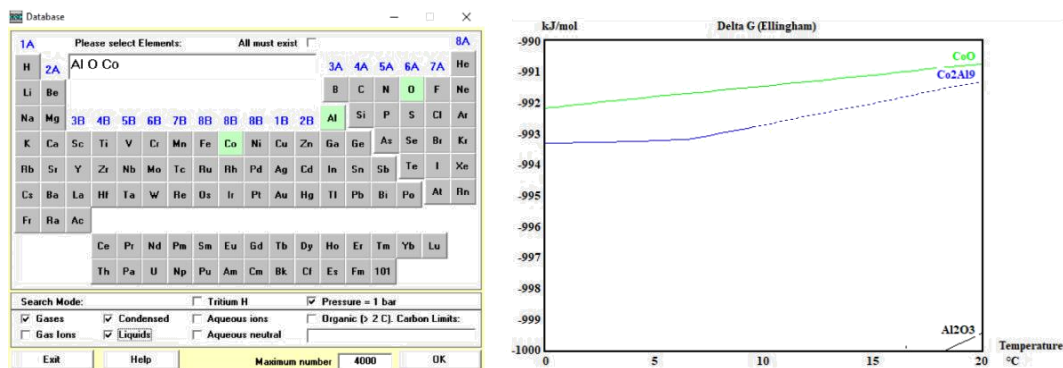


Figura 21. Diagrama de Ellingham simulado en HSC 6.00 de la energía de formación de los posibles compuestos que se pueden formar al ocurrir la reacción.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. PRODUCCIÓN DE LAS ALEACIONES

Teniendo en cuenta la temperatura usada 800°C y la composición de Co de cada una de las fusiones la cual se aprecia de la tabla 1, al ubicar estas dos variables en el diagrama Al-Co (figura 2) , se puede inferir que durante la etapa de fusión en la reacción de óxido reducción en vez de producirse Co^0 en la reacción aluminotérmica se forma es una fase intermetálica del tipo Al_9Co_2 , siendo este un compuesto Intermetálico de fusión incongruente, el cual debido a su alto punto de fusión y, eventualmente, poca mojabilidad tiende a quedarse atrapado en la escoria que genera el proceso.

Comparando la cantidad de fundente empleado en cada fusión de la tabla 1, con las imágenes de las aleaciones obtenidas mostradas en la figura 7, se confirma que el uso del fundente es indispensable ya que en la figura 7 se muestra que la aleación 3, aleación en la que no se usó fundente en su fusión, no se evidencia reacción alguna, ni siquiera superficial, entre los residuos cobaltíferos y el aluminio. Otros investigadores han resaltado en procesos similares que la adición de modificadores superficiales en estos sistemas aluminotérmicos resulta fundamental, para lograr una alta eficiencia en el proceso [10,11,12].

Analizando el procedimiento empleado para la fusión de los residuos cobaltíferos con el aluminio descrito en el inciso 4.2.2 exactamente el paso 5. La agitación manual hizo que el polvo cobaltífero se concentrara en la interfaz crisol-líquido siendo esta la zona de reacción, y sobre todo la parte inferior donde se decanta el polvo catódico debido a su alta densidad con relación a la del aluminio líquido, como se evidencia en la figura 7 en las aleaciones 1,2 y 4.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES PRODUCIDAS.

En la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica (OES) realizada a las 5 aleaciones producidas, cuyos resultados se muestran en la tabla 2, no se encontraron valores significativos de cobalto en el interior de las aleaciones analizadas siendo el valor máximo hallado de 0,0012 % en peso de la aleación 4, esto es debido a que la agitación manual del fundido concentro el residuo cobaltífero en la interfaz crisol-liquido, siendo la zona superficial de las muestras imposible de analizar por el equipo OES, debido a que un análisis cerca de la superficie de la muestra permitiría la fuga del Ar (Argón), gas necesario para la correcta realización de la técnica y se obtendrían valores de composición no fiables.

Con el microscopio estereográfico, cuyos resultados se observan en las figuras 9, 10 y 11, se logran apreciar las distintas magnificaciones de las zonas con características microestructurales diferentes rodeadas de escoria e incrustadas en la matriz de aluminio (aluminio puro). Comparando las figuras anteriormente mencionadas con la cantidad de polvo cobaltífero empleado en las fusiones: aleación 1 = 10 g, aleación 2 = 5 g y aleación 4 = 10 g. Se puede inferir que la cantidad de polvo utilizado es directamente proporcional al tamaño de la zona con características microestructurales diferentes. Siendo de aproximadamente igual tamaño las zonas de las aleaciones 1 y 4, mientras que la zona de la aleación 2 es de un tamaño mucho menor.

De la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) realizada a las aleaciones 1 y 4, si se comparan las figuras 13 y 19 (a), se infiere que se lograron mejores resultados en la aleación 1 que en la aleación 4, ya que en esta última la zona de interés está constituida en su mayoría por escoria y pequeñas zonas de compuestos de aleación distribuidas, mientras que la zona de interés de la aleación 1 presenta poca escoria, esto se debe a que la cantidad de fundente empleado en la fusión 4 es el doble que al empleado en la fusión 1 (tabla 1).

En cuanto concierne a la microestructura de las aleaciones, la matriz base presenta una microestructura dendrítica como se aprecia en la figura 20, esta micrografía es resultante debido cambio drástico de temperatura al sacar el crisol del horno a la temperatura ambiente ocurriendo un subenfriamiento el cual ocasiona este tipo de solidificación en las aleaciones de Al, y la aleación de interés presenta una microestructura de grano como se ve en la figura 25, esto es debido a que la escoria que lo rodea actúa como material refractario que inhibe su posterior contacto con el aluminio líquido y, por ende, poca difusión de Co hacia el interior del lingote obtenido.

De la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS), realizada en la aleación 1, muestra que la zona de interés está constituida por dos aleaciones con distinta composición de Al- Co, siendo la zona gris clara una aleación con 61,21% de Al y 24,63 de Co según figura 17, y la zona blanca una aleación con 78,03 % de Co. Cumpliendo así el objetivo general de esta investigación.

De la simulación realizada con el software HSC 6.00 donde se muestran en el diagrama de Ellingham los compuestos que puede formar en la reacción de reducción aluminotérmica ocurrida en la fusión del CoO y el Al⁰, siendo el de mayor estabilidad el Al₂O₃ ya que necesita menos energía para formarse y esto se puede evidenciar en la figura 13.

En la figura 19 (b), micrografía de la aleación 4, se observa una gota de posible aleación Al-Co encerrada de escoria, micrografía tomada con SEM, en el inciso ANEXO C se realiza una magnificación a está y se realiza un análisis puntual en la interfaz Aleación-escoria arrojando como resultado la figura 29, Concluyendo que no es una gota de posible aleación Al-Co como se creía sino una gota de metal base rodeada de escoria, siendo el refractario de su alrededor un óxido silicato, de lo cual se infiere que la esta gota se formó debido a que para esta fusión se usó la doble cantidad de fundente, generando un exceso el cual recubrió una pequeña porción del aluminio base.

7. CONCLUSIONES

Con esta investigación se demuestra que es factible producir una aleación de Al-Co incorporando directamente residuos cobaltíferos obtenidos del cátodo de las baterías Li-ION, aplicando los conocimientos pirometalúrgicos de reducción aluminotérmica; como propuesta de reutilización de este tipo de desechos para ayudar al medio ambiente. La caracterización de la aleación obtenida después del proceso fusión, fue posible gracias a las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Dispersión de Energía (EDS) y análisis químico elemental mediante Espectrometría de Emisión Óptica (OES).

La microestructura de la aleación obtenida en la adición directa de los desechos de pilas LI-ION, es dendritas en el metal base, y granos de Al-Co rodeados de escoria. Este efecto habría resultado inhibitorio para que se incorporara más cobalto en el interior del lingote, y es por ello por lo que, si bien si se encuentran evidencias de reacción aluminotérmica, los lingotes no presentan un contenido elevado de cobalto cuando se los analiza mediante OES.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Decreto 4741 (30 diciembre de 2005) *Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral*. Bogotá 2005.
- [2] DIRECTIVA UNION EURPEA. 849 PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO (30 de mayo de 2018). Por la que se modifican la Directiva 2000/53/CE *relativa a los vehículos al final de su vida útil*, la Directiva 2006/66/CE *relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores* y la Directiva 2012/19/UE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.
- [3] DIRECTIVA UNION EURPEA. PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. Real Decreto 710 (24 de julio de 2015), *por el que se modifica el Real Decreto 106/2008 sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos: principales novedades*.
- [4] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 1297 (8 de julio 2010) *Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones*, Bogotá D.C., 2010.
- [5] ASOCIACIÓN NACIONAL DE EMPRESARIOS DE COLOMBIA (ANDI). Programa Pilas con el ambiente [En línea]. Bogotá D.C. 2010. (Recuperado el 16 de septiembre del 2017) disponible en <https://www.pilascolombia.com/conoce>
- [6] Sony Launches High-power, Long-life Lithium Ion Secondary Battery Using Olivine-type Lithium Iron Phosphate as the Cathode Material, 2009
- [7] FLORINDINNE, Chimie and SNAM “Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. *Journal of cleaner production*. pp 301-311.

- [8] ZENG, Xianlai, Solving spent lithium-ion battery problems in china: opportunities and challenges. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2015 pp 1759-1767.
- [9]. B.BHOY, MURTHY, P. DATTA. (1996). Studies on Aluminothermic Reduction of Manganese ore for Ferro-Manganese Making, NML, Jainshedpur 831 007. pp. 66-70
- [10] OCHOA, Rocio. FLORES, Alfredo. TORRES, Jesús. and ESCOBEDO, José. "Manufacture of Al-Zn-Mg alloys using spent alkaline batteries and cans," *Materials Today*, pp. 4971-4977, 2015.
- [11] FLORES, Alfredo. TORRES, Jesus. And ALMANZA, José. "Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of Mn₂O₃," *Materials Today*, pp. 4963-4970, 2015.
- [12] CABALLERO, Jhon, Incorporación en aleaciones de aluminio de polvos anódicos de zinc recuperados de pilas alcalinas gastadas, Bucaramanga: universidad industrial de Santander, 2018
- [13] HERNANDEZ, Christian and JIMENES, Yair. Estudio de incorporación directa de desechos de pilas Ni-MH en el proceso de fusión de las aleaciones de aluminio, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [14]. Linden, D. Component of cell and batteries. In: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1.1.
- [15]. Linden, D. Classification of cells and batteries. In: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1.2.
- [16]. Linden, D. General characteristics. In: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 35.1.
- [17] JOFFRE, Juan, "Termodinámica Metalúrgica," in *Termodinámica Metalúrgica*, Ciudad de México, Editorial Universitaria Potosina, 1993, p. 70.
- [18] ASM HANDBOOK. BAKER, Hugh. Alloy phase diagrams, Volume 3, Ohio, Materials Park, 1992, archive 2.43 p. 81

[19] FORERO, Brandon, Vitrificación de los contenidos internos de pilas desechadas del tipo li-ion: una opción de reciclaje, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016

[20] ENTRALGO, Jhon. Estudio de la incorporación en aluminio líquido del polvo catódico de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017

[21] ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens

[22] ASTM E-407 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys

BIBLIOGRAFÍA

ASM HANDBOOK. BAKER, Hugh. Alloy phase diagrams, Volume 3, Ohio, Materials Park, 1992.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 1297 (8 de julio 2010) *Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones*, Bogotá D.C., 2010.

FLORES, Alfredo. TORRES, Jesús. And ALMANZA, José. "Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of Mn_2O_3 ," *Materials Today*,

Linden, D. Classification of cells and batteries. In: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002.

ZENG, Xianlai, Solving spent lithium-ion battery problems in china: opportunities and challenges. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2015

ANEXOS

Anexo A COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MATERIAS PRIMAS

Tabla 7. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del polvo catódico

Elemento	Numero atómico (Z)	Concentración
Co	27	52,52%
Mn	25	10,47%
Al	13	6,63%
Ni	28	2,63%
P	15	0,59%
Na	11	0,52%
Cu	29	0,26%
S	16	0,18%
Cl	17	0,15%
Si	14	0,15%
Mg	12	0,09%
Fe	26	0,09%
Ti	22	0,07%
Ca	20	0,05%
Nb	41	0,03%
Pb	82	0,02%
Cr	24	0,01%
Elementos minoritarios		
Elemento	Numero atómico (Z)	Concentración
Zn	30	95 mg/Kg
Zr	40	91 mg/Kg

Tabla 8. Composición química (% en peso) obtenida mediante (OES) de los lingotes de aluminio.

Porcentaje en peso												
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	Ba	Ca	Ga	In	p
99,35	0,227	0,248	0,021	0,0022	0,078	0,014	0,0033	0,00018	0,0020	0,012	0,0049	0,0048

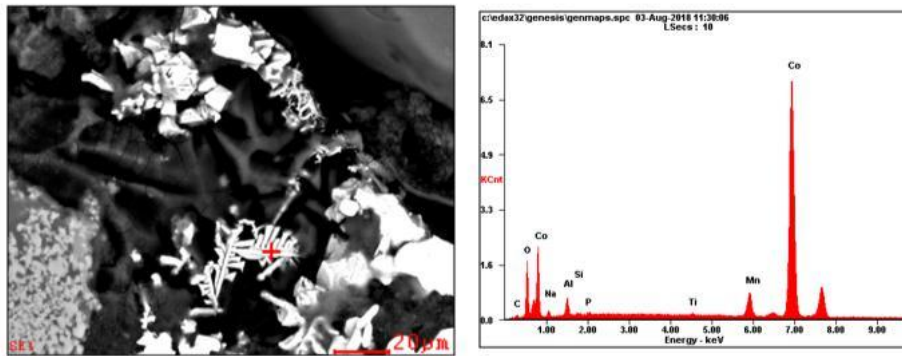
Tabla 9. Composición química (% en peso) del Tetraborato de litio.

Ensayo (base seca) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	99,7 %
Pérdida por secado a 285°C	0,2%
Impurezas metálicas y no metálicas (en ppm)	
Al	<10
Ca	<100
Cr	<10
Co	<10
Cu	<10
Fe	<10
Pb	<10
Mg	<0.3
Mn	<50
Ni	<10
K	13
Si	47
Na (por FES)	100

Anexos B



Figura 22. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 2000 x.



Element	Wt%	At%
CK	02.91	08.91
OK	13.62	31.32
NaK	03.20	05.13
AlK	04.88	06.66
SiK	00.62	00.82
PK	00.47	00.56
TiK	00.32	00.25
MnK	04.12	02.76
CoK	69.86	43.61
Matrix	Correction	ZAF

Figura 23. Resultados del quinto análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 10. Composición de la zona blanca con morfología acicular.

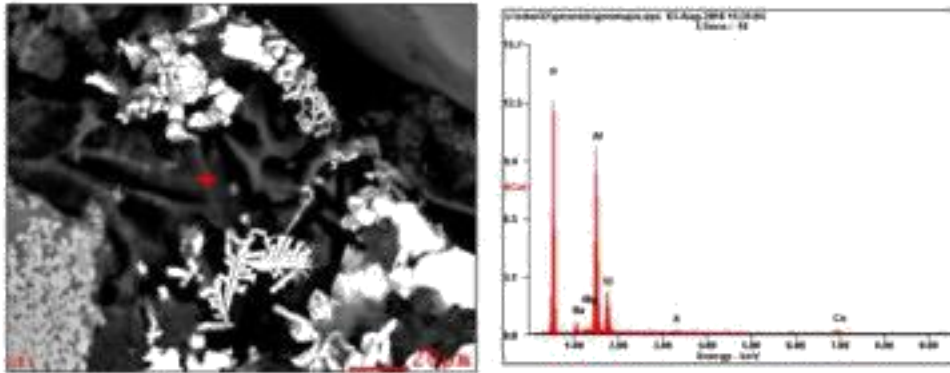


Figura 24. Resultados del sexto análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 11. Composición de la zona gris oscura.

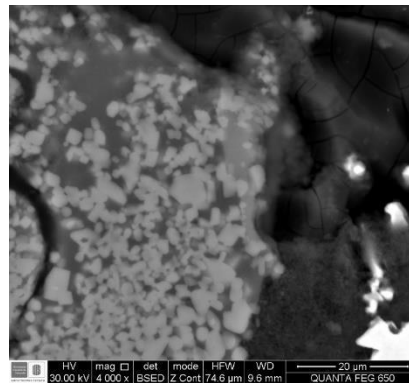
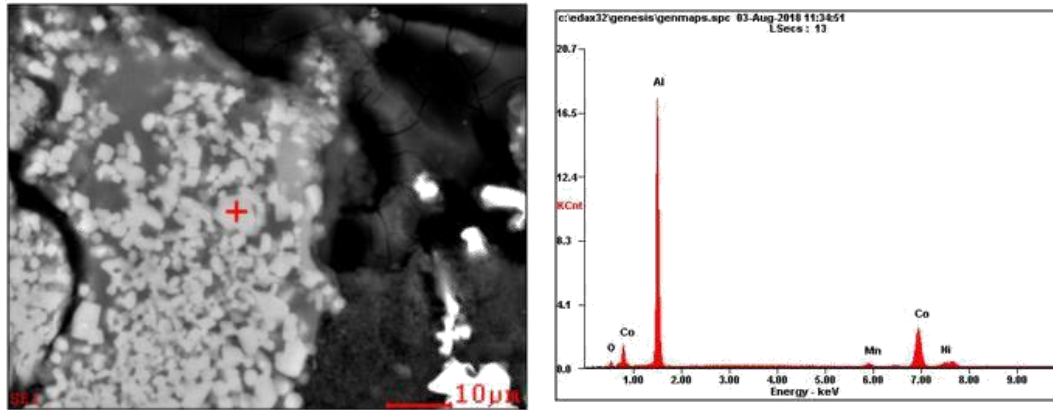


Figura 25. Micrografía de la zona de interés de la aleación 1 obtenida con SEM a 4000 x.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	03.78	07.27
<i>AlK</i>	68.86	78.42
<i>MnK</i>	01.17	00.65
<i>CoK</i>	23.57	12.29
<i>NiK</i>	02.61	01.37
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 26. Resultados del séptimo análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 12. Composición de la zona gris clara.

Anexo C

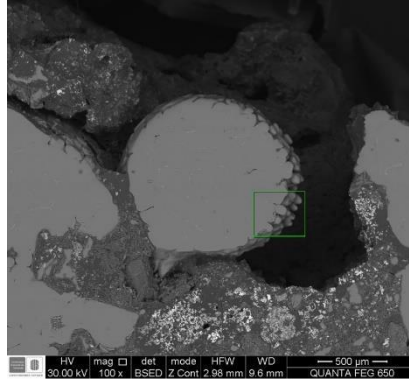


Figura 27. Micrografía de la zona de interés de la aleación 4 obtenida con SEM a 100 x.

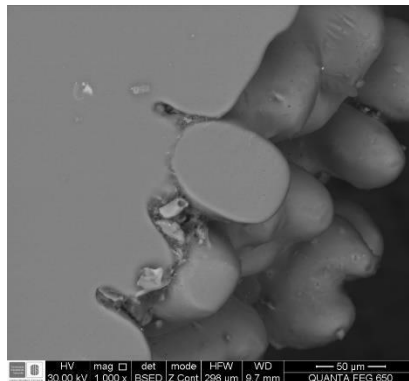
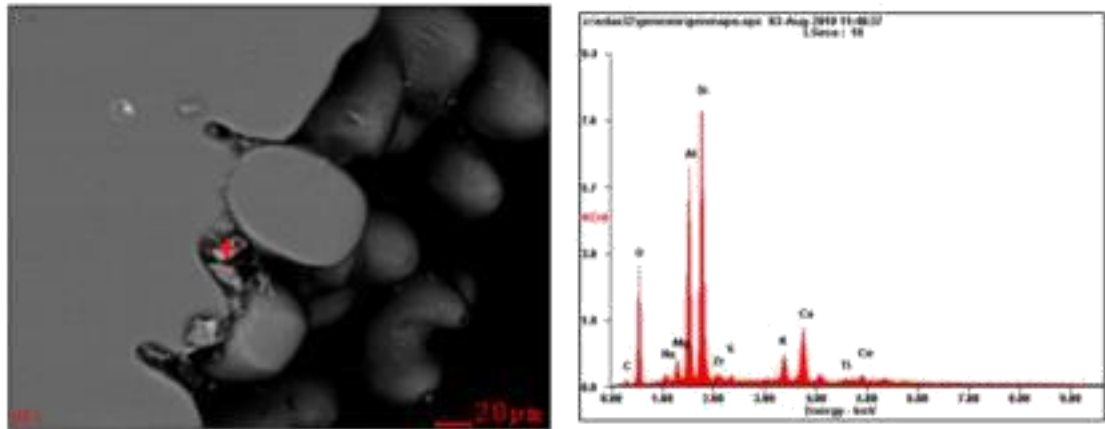


Figura 28. Micrografía de la zona de interés de la aleación 4 obtenida con SEM a 1000 x.



Element	Wt%	At%
CK	03.98	07.36
OK	34.11	47.31
NaK	00.96	00.92
MgK	02.05	01.87
AlK	17.16	14.11
SiK	28.74	22.71
SK	00.50	00.35
KK	02.55	01.45
CaK	05.17	02.86
FeK	00.40	00.18
CeL	02.27	00.36
ZrK	02.12	00.52
Matrix	Correction	ZAF

Figura 29 Resultados del octavo análisis puntual realizado con EDS: (a) Sitio (b) Espectrograma y (c) Tabla 13. Composición de la zona gris clara.