

**Electro-obtención de recubrimientos basados en cobalto utilizando baterías gastadas ion
litio como materia prima**

Jose Miguel Jiménez Martínez, Edwin Yohany Villamizar Rivera

**Trabajo de grado (modalidad: proyecto de investigación) para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales

Codirector

Sergio Ismael Blanco Vásquez

Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

Este logro va dedicado a mi madre, Marina Martínez, por su esfuerzo, amor y apoyo incondicional durante todo ese tiempo para poder formarme como profesional y como persona, superando todas las dificultades en el camino.

A mis hermanos, Lenin, Karl, Cristian, Diego y Heymar, que de igual manera me han apoyado desde siempre, me han enseñado y han sido el ejemplo a seguir.

A mis sobrinos, Day, Iker y Evelyn por mostrarme el tipo de persona y profesional que debo llegar a ser, para ser un buen ejemplo para ellos.

A mi familia, cuñadas, tías, tíos, primas, primos y personas allegadas que son como familia y directa o indirectamente contribuyeron en todo este proceso.

A mi amiga más allegada y de tantos años, Carolina Vanegas, por todo el tiempo compartido, experiencias, enseñanzas, risas y momentos, por siempre estar ahí, escucharnos y compartir historias.

A mis mejores amigos y colegas, Edwin Rivera, Harold Duarte, Nicolás Cabrera, Andrés Quintana, Stiven Duran, María Mantilla, Juan Sánchez, Juan Molina, Sandra Usma, Pierre Bruges, Johana Santiago, Larry Muñoz, entre muchos otros, por ayudarme a crecer como profesional y persona, por las experiencias compartidas durante estos años, gratos recuerdos que estarán siempre presentes, así como mi aprecio hacia ustedes.

A Carlos Brito y mi hermano mayor Lenin, por casualmente encaminarme a elegir una profesión que no conocía y que hoy hace parte de mi esencia.

A Sebastián Mendoza por orientarme como profesional, y por ser como otro hermano.

JOSE JIMÉNEZ

Dedicatoria

Este logro va dedicado a mi madre Yolanda Rivera quien es el motor de mi vida, por su sacrificio, amor, dedicación y esfuerzo para sacarme adelante durante todos estos años.

A mis hermanos, Ramiro y Juliana y mi sobrina Isabela por estar siempre presentes dándome su apoyo, cariño y fortaleza.

A Johanna Santiago, mi compañera de vida, que durante todos estos años de carrera ha sido mi soporte y mejor amiga, gracias por ser mi apoyo fundamental e incondicional en los momentos más difíciles de mi vida profesional y emocional.

A Luis y Georgina, mis segundos padres, por siempre estar dispuestos a darme su mano y apoyo incondicional.

A Alexander Flores y Kevin Jaimes, mis mejores amigos de toda vida y prácticamente mis hermanos, por tantos años de amistad donde hemos compartido momentos agradables y tristes, gracias por hacerme valorar la verdadera amistad.

A mis primos, Lorena y Ramiro Corvera, Nidia, Diana y Milena Pacheco, y mis tios Willington, Luis, Marina, Teresa y Doris por apoyarme cuando más lo he necesitado, gracias por aportar en la culminación de esta etapa.

A la profesora Viviana Güiza, por ayudarme con su consejo, comprensión, amistad y cariño para hacerme crecer como persona y profesional.

A Jesús Camargo, José Jiménez, Nicolas Cabrera, Harold Duarte, Andrés Quintana, Steven Duran, mis amigos y futuros colegas con los que compartí fuera y dentro de las aulas, por todos los buenos momentos vividos que recordaré siempre con una gran sonrisa.

EDWIN RIVERA

Agradecimientos

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento al profesor Pedro Delvasto por sus enseñanzas, amabilidad, apoyo, dirección y consejo que nos permitieron alcanzar el objetivo de esta investigación.

A nuestro codirector Sergio Blanco, por su paciencia, enseñanzas y orientación en la realización de este proyecto.

Al técnico Ambrosio Carrillo por la colaboración y disponibilidad que siempre tuvo para ayudarnos durante todo este proceso.

A todos los miembros del Centro de Investigaciones (GIBIM) y del semillero de recubrimientos por su acompañamiento y amistad.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), institución que nos forjó como profesionales a lo largo de estos años.

A la escuela de ingeniería metalúrgica y a todos los profesores que compartieron con nosotros sus conocimientos, enseñanzas y valores que nos inspiraron a ser mejores profesionales cada día.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	18
1. Objetivos.....	19
1.1 Objetivo general	19
1.2 Objetivos específicos.....	19
2. Fundamentación teórica y antecedentes	20
2.1 Baterías ion litio	20
2.2 Normatividad ambiental sobre el manejo de residuos de pilas en Colombia	21
2.3 Procesos de recuperación de metales de baterías ion litio gastadas	21
2.4. Cobalto como súper capacitor electroquímico	24
3. Metodología experimental.....	25
3.1. Recolección y desensamble de las baterías gastadas ion litio.....	25
3.2. Trituración y tamizado de material catódico de las baterías gastadas ion litio.....	26
3.3. Análisis químico del polvo catódico de las baterías gastadas ion litio.....	26
3.4. Lixiviación del polvo catódico obtenido de las baterías gastadas ion litio.....	27
3.5. Síntesis electroquímica de los recubrimientos a partir de los cátodos de baterías gastadas ion litio	28
3.6. Caracterización del recubrimiento obtenido a partir de los cátodos de las baterías ion litio gastadas.	30
3.7. Simulaciones termodinámicas.....	30

4. Resultados y discusión.....	31
4.1. Composición química y lixiviación del polvo catódico de baterías gastadas ion litio.	31
4.2. Análisis de los voltamperogramas obtenidos a partir de la solución de lixiviado de los cátodos de las baterías gastadas ion litio.....	34
4.3. Selección del potencial para la síntesis de los recubrimientos empleando cronoamperometrías por deposición potencioestática.....	37
4.4. Deposición potencioestática con variación del tiempo a potencial fijo de -950 mV vs Ag/AgCl.....	40
4.5. Caracterización morfológica y química del recubrimiento obtenido tras la deposición potencioestática sobre el sustrato de cobre en las condiciones elegidas de tiempo y potencial	41
4.6. Caracterización electroquímica del recubrimiento de cobalto.....	45
5. Conclusiones.....	48
Referencias Bibliográficas.....	49

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición química del polvo catódico de baterías gastadas ion litio para los elementos de interés	31
Tabla 2. Composición química y porcentajes de recuperación de cada metal proveniente de la lixiviación de los cátodos de las baterías gastadas ion litio en 1,11 M ácido cítrico y 1,25 % (vol) de H ₂ O ₂	32
Tabla 3. Análisis cuantitativo del espectro mostrado en la figura 12, correspondiente a los elementos presentes en el recubrimiento sintetizado por deposición potencioestática con potencial de -950mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos sobre sustrato de cobre	44

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de una batería prismática ion litio de teléfonos móviles y sus componentes...	21
Figura 2. Registro fotográfico de las etapas del desensamble de las baterías ion litio. (a) Recolección, (b) desensamble manual, (c) descarga y secado de las baterías, (d) extracción del ánodo, cátodo y componentes internos	25
Figura 3. Representación esquemática del montaje empleado durante el proceso de lixiviación del polvo cobaltífero.....	28
Figura 4. Representación esquemática del montaje empleado durante las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías, (a) polo a tierra (b) electrodo de trabajo, (c) electrodo de referencia Ag/AgCl y (d) electrodo auxiliar de grafito	29
Figura 5. Diagramas de distribución de especies para los sistemas (a) Co^{2+} /citrato, (b) Mn^{2+} /citrato, (c) Ni^{2+} /citrato y (d) Li^+ /citrato bajo las condiciones de lixiviación empleadas	33
Figura 6. Diagramas de Pourbaix para los sistemas (a) Co^{2+} /citrato, (b) Mn^{2+} /citrato, (c) Ni^{2+} /citrato y (d) Li^+ /citrato bajo las condiciones de lixiviación empleadas	35
Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de la solución de lixiviado en electrodo de cobre que varían la velocidad barrido de 10 mV/s a 50 mV/s	36

Figura 8. (a) Cronoamperogramas con potenciales entre -800 mV hasta -1000 mV vs Ag/AgCl. Pruebas desarrolladas durante 600 segundos, a temperatura ambiente bajo y agitación de 400 rpm.

(b) Fotografías tomadas con estereoscopio a 120 x de los sustratos de cobre recubiertos 38

Figura 9. Relación entre los valores de estabilización de densidades de corriente y el potencial aplicado durante las cronoamperometrías 39

Figura 10. (a) Cronoamperogramas obtenidos por las deposiciones durante 10, 30 y 60 minutos con potencial fijo de -950 mV vs Ag/AgCl bajo agitación de 400 rpm. (b) Imágenes tomadas con estereoscopio a 120 x de los electrodos de trabajo recubiertos 41

Figura 11. Micrografías de la sección transversal obtenidas a través de SEM (500 x) de (a) sustrato de cobre y (b) depósito de recubrimiento en la superficie del sustrato. Recubrimiento con magnificaciones de (c) 8000 x y (d) 30000 x. Deposición potencioestática a -950 mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos 42

Figura 12. (a) Área inspeccionada para la determinación de la composición química del recubrimiento, (b) EDS del área inspeccionada por el microscopio electrónico de barrido (SEM), deposición potencioestática a -950 mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos 44

Figura 13. Voltamperograma cíclico realizado al recubrimiento de cobalto en la ventana de potencial de -1 V hasta -0,55 V vs AgCl con electrolito básico de KOH 1 M 46

Figura 14. Voltamperogramas cíclicos realizados al recubrimiento de cobalto en la ventana de potencial de -0,15 V hasta 0,3 V vs AgCl con electrolito básico de KOH 1 M a velocidades de barrido entre 10 y 50 mV/s..... 47

Figura 15. Gráficas de corriente pico anódica vs (a) velocidad de barrido y (b) raíz de la velocidad de barrido 47

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Balance de masa del desensamble de las baterías ion litio en sus componentes individuales	54
Apéndice B. Productos obtenidos de las baterías ion litio después de los procesos de conminución y lixiviación.....	55
Apéndice C. Montajes experimentales empleados en la lixiviación del polvo catódico, electrodeposición y caracterización de los recubrimientos	56
Apéndice D. Cálculos de fuerza iónica, concentración de los agentes usados y resultados obtenidos en el proceso de lixiviación del polvo catódico de las baterías ion litio con agua regia, empleados para la construcción de los diagramas termodinámico de distribución de especies con el programa Hydra & Medusa	56
Apéndice E. Diagramas termodinámicos de distribución de especies para la lixiviación del polvo catódico de las baterías ion litio por el método de agua regia.....	59
Apéndice F. Cálculos del porcentaje en peso de cada especie metálica del polvo catódico lixiviada con agua regia.....	60
Apéndice G. Cálculos de fuerza iónica y concentración de los metales lixiviados del polvo catódico de las baterías ion litio con ácido cítrico bajo las condiciones de trabajo, empleados para	

la construcción de los diagramas termodinámico de distribución de especies con el programa Hydra & Medusa	60
Apéndice H. Cálculos de eficiencia de lixiviación, porcentaje en peso y concentración molar de los metales lixiviados del polvo catódico de las baterías ion litio con ácido cítrico bajo las condiciones de trabajo.....	61
Apéndice I. Cálculos de concentración molar y fuerza iónica de los metales lixiviados del polvo catódico de las baterías ion litio con ácido cítrico bajo las condiciones de trabajo para los diagramas de Pourbaix realizados	62
Apéndice J. Reacciones involucradas en los procesos de lixiviación del polvo catódico y deposición potencioestática del recubrimiento de cobalto obtenido de baterías gastadas ion litio	63
Apéndice K. Ensayo gravimétrico, estimación de la masa y espesor del recubrimiento de cobalto electrodepositado en el sustrato de cobre.....	64
Apéndice L. Ecuaciones electroquímicas de Randles–Sevcik para establecer control difusional y cobertura.....	67
Apéndice M. Posible proceso de recuperación selectiva de metales provenientes de los cátodos de baterías gastadas ion litio	68

Resumen

TÍTULO: ELECTRO-OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN COBALTO UTILIZANDO BATERÍAS GASTADAS ION LITIO COMO MATERIA PRIMA*

AUTORES: JOSE MIGUEL JIMENEZ MARTINEZ, EDWIN YOHANY VILLAMIZAR RIVERA **

PALABRAS CLAVES: ELECTRODEPOSICIÓN, RECUBRIMIENTO, COBALTO, BATERÍA GASTADA ION LITIO, IONES COMPLEJOS.

DESCRIPCIÓN: El consumo extensivo de teléfonos inteligentes está generando cada vez más residuos tecnológicos, por ejemplo, las baterías ion litio gastadas, dispositivos de almacenamiento de energía que contienen metales potencialmente tóxicos que pueden afectar al medio ambiente. Estos metales pueden ser recuperados y utilizados como materia prima para nuevas aplicaciones industriales, como la producción de recubrimientos metálicos. En este trabajo, a partir de los cátodos de una muestra de baterías ion litio usadas, se obtuvo un recubrimiento metálico rico en cobalto. Los cátodos fueron separados y triturados en un molino de cuchillas, para obtener un concentrado de polvo rico en cobalto por tamizado. El polvo se lixivió utilizando una solución de ácido cítrico de 1,11 M modificada con peróxido de hidrógeno 1,25% (vol), a 74°C y bajo agitación de 300 rpm. El licor polimetálico obtenido se analizó por espectroscopía de absorción atómica para Co, Li, Mn, Ni y Cu, y luego se sometió a electrodeposición electroquímica utilizando sustratos de cobre puro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de grafito, proceso estudiado mediante voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías. La morfología del recubrimiento fue analizada por espectroscopía electrónica de barrido y la composición química con espectroscopía de energías de rayos X. Producto de estos ensayos se encontró que el recubrimiento estaba compuesto en un 97 % de cobalto y poseía una microestructura acicular con estructura hcp. Técnicas como potencial a circuito abierto y voltamperometrías cíclicas en medio básico de KOH 1 M se utilizaron para la caracterización electroquímica del recubrimiento de cobalto.

*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

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

Director: Profesor Dr. Pedro Luis Delvasto Angarita.

Codirector: Profesor Dr. Sergio Ismael Blanco Vásquez.

Abstract

TITLE: OBTENTION OF COBALT-BEARING COATINGS USING SPENT BATTERIES AS RAW MATERIALS*

AUTHOR: JOSE MIGUEL JIMENEZ MARTINEZ, EDWIN YOHANY VILLAMIZAR RIVERA**

KEYWORDS: ELECTRODEPOSITION, COATING, COBALT, SPENT LITHIUM ION BATTERY, COMPLEX IONS.

DESCRIPTION: The extensive use of smartphones is increasingly generating technological waste, such as the spent lithium-ion batteries, energy storage devices which contains potentially toxic metals that may affect the environment. These metals can be recovered and used as raw material for new industrial applications, such as the production of metal coatings. In this work, from the cathodes of a sample of used lithium ion batteries, a cobalt-rich metallic coating was obtained. The cathodes were separated and crushed in a blade mill to obtain a cobalt-rich powder concentrate by sieving. The cathodes were separated and crushed in a blade mill, to obtain a cobalt-rich concentrate powder by sieving. The powder was leached using a 1,11 M citric acid solution amended with hydrogen peroxide (1,25% volume), at 74°C under stirring at 300 rpm. The obtained polymetallic liquor was analyzed by atomic absorption spectroscopy for Co, Li, Mn, Ni and Cu, then it was submitted to electrochemical electrodeposition using pure copper substrates as working electrode, an Ag/AgCl reference electrode and a graphite auxiliary electrode, process studied by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The morphology of the coating was analyzed by scanning electron spectroscopy and the chemical composition with X-ray energy spectroscopy. Product of these tests it was found that the coating was composed of 97 % cobalt and had an acicular microstructure with hcp structure. Techniques such as open circuit potential and cyclic voltammeteries in basic medium of KOH 1 M were used for the electrochemical characterization of the cobalt coating.

*Degree project (modality: research project)

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

Adviser: Professor Dr. Pedro Luis Delvasto Angarita.

Adviser: Professor Dr. Sergio Ismael Blanco Vásquez.

Introducción

Actualmente, la elevada demanda y la producción masiva de dispositivos eléctricos y electrónicos conlleva una problemática ambiental, relacionada con la obtención de las materias primas que emplea, con sus procesos de fabricación (Frankel, 2016) y con la disposición final de sus residuos (Ruiz & Bautista, 2016). Un ejemplo particular de este asunto lo constituyen las baterías ion litio, empleadas como fuente de energía para teléfonos móviles (Jia Li, Wang & Xu, 2016).

Las baterías ion litio requieren una gestión especial al final de su vida útil, pues contienen metales potencialmente tóxicos y, a la vez, valiosos, como son Co, Ni, Mn y Li que, si no se tratan adecuadamente, pueden volver a entrar en el medio ambiente por los lixiviados que se generan, afectando principalmente a las fuentes de agua subterráneas y la salud humana (Sánchez, Betancur & Ocampo, 2016). Sólo en Colombia, cerca de 20 millones de teléfonos móviles se desecharon en el 2016 (Ruiz & Clavijo, 2017). Por otro lado, estimaciones mundiales calculan para el 2020 más de 25 mil millones de unidades de baterías ion litio descartadas que equivaldrían a 500 mil toneladas (Zeng, Li & Singh, 2014).

Este escenario, hace necesario aprovechar estos dispositivos y reincorporarlos como materias primas para aplicaciones industriales. Una de las rutas para su recuperación es la combinación de procesos hidro y electrometalúrgicos, métodos que son más eficientes, amigables con el medio ambiente y consumen menos energía que otros medios (Golmohammadzadeh, Rashchi & Vahidi, 2017). Por tanto, el motivo de este proyecto es mostrar que se puede producir un recubrimiento electrolítico basado en cobalto utilizando los cátodos de baterías gastadas ion litio como materia prima empleando como agente lixivante ácido cítrico.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Producir y caracterizar mediante técnicas electroquímicas un recubrimiento que contenga cobalto, utilizando baterías ion litio gastadas como materia prima.

1.2 Objetivos específicos

- Establecer un procedimiento hidrometalúrgico sencillo que permita la producción de un licor rico en cobalto a partir del cual se pueda realizar el proceso de electro-obtención de este metal, utilizando baterías gastadas como materia prima.
- Determinar las condiciones de electrodeposición de recubrimientos que contienen cobalto, sobre sustratos de cobre electrolítico, mediante voltamperometrías cíclicas.
- Obtener y caracterizar un recubrimiento empleando las condiciones establecidas previamente.

2. Fundamentación teórica y antecedentes

2.1 Baterías ion litio

Una batería recargable es un dispositivo que almacena energía eléctrica por medio de la transformación directa de energía química, es decir, por reacciones entre los reactivos químicos en su interior. Con la capacidad de recargarse eléctricamente, después de la descarga, a su condición original, mediante paso de corriente a través de ellos en la dirección opuesta a la corriente de descarga (Zeng et al., 2014).

Las más utilizados en la actualidad son las baterías ion litio, empleados en dispositivos como teléfonos móviles, computadoras portátiles y vehículos eléctricos, debido a que ofrecen alta densidad de energía, versatilidad en tamaño, sin efecto de memoria y solo presentan una lenta pérdida de carga (Shuva & Kurny, 2013).

Como se observa en la figura 1, los principales componentes de las baterías ion litio son dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito, separadores plásticos y una carcasa metálica. El ánodo es un polvo de grafito y litio adherido a un colector de cobre, mientras que el cátodo es un polvo de óxidos mixtos de litio con metales de transición adherido a un colector de aluminio. Algunos de los óxidos más usados son LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4 (Shuva et al., 2013), dependiendo su concentración de la empresa que las produce y del tamaño de la batería (Ordoñez, Gago & Girard, 2016). El electrolito, es usualmente sales de litio (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , y LiSO_2) disueltas en un solvente orgánico, como carbonato de etileno. Mientras que el separador está hecho de polipropileno micro poroso con el fin de que permita la transferencia iónica, evite contacto entre electrodos y por ende un corto circuito (Zeng et al., 2014).

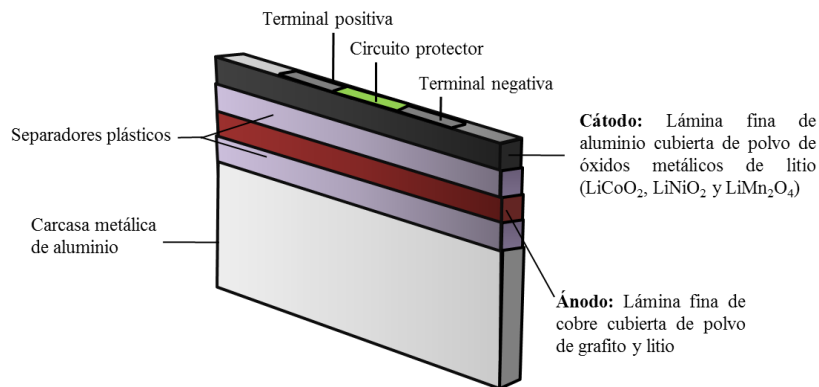


Figura 1. Esquema de una batería prismática ion litio de teléfonos móviles y sus componentes

2.2 Normatividad ambiental sobre el manejo de residuos de pilas en Colombia

Teniendo en cuenta los elementos que conforman estos dispositivos, se controla su disposición y degradación en el ambiente, debido a la potencial toxicidad de cada uno de estos. En el caso del cobalto, se ha demostrado que puede producir cáncer y alteraciones mutagénicas, entre otras afectaciones (Betancur, 2016). En Colombia la normatividad sobre las baterías desechadas, yace en la resolución 1297 del 2010 por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores (Ministerio de ambiente, 2010). Así como también en la ley 1672 del 2013, promulgada por el congreso de la república “por la cual se establecen los lineamientos para la adopción de una política pública de gestión integral de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos” (Ministerio de ambiente, 2013).

2.3 Procesos de recuperación de metales de baterías ion litio gastadas

Considerando el valor económico y creciente demanda de cada uno de estos metales, como por ejemplo, el cobalto, metal extraído principalmente de minas del Congo y vendido purificado entre 20 y 26 mil dólares por tonelada (Frankel, 2016). Se aprecia la oportunidad de investigación

científica para intentar recuperarlo como materia prima para diversas aplicaciones en que se puedan aprovechar sus propiedades.

Para el reciclaje de baterías ion litio en la actualidad han desarrollado varios métodos, partiendo usualmente de la descarga, con el fin de evitar un corto circuito y por ende la ignición de la batería (Horeh, Mousavi & Shojaosadati, 2016). Para luego, pasar por procesos mecánicos de reducción de tamaño como trituración y molienda de las pilas completas. En la etapa de descarga industrias han empleado baños de nitrógeno líquido como en el proceso hidrometalúrgico Toxco (Georgi-Maschler, Friedrich, Weyhe, Heegn & Rutz, 2012). Mientras autores españoles (Murillo, 2016), implementaron un baño de agua con hierro en polvo y agitación mecánica. Reportándose como efectivos ambos métodos, pero con el inconveniente de presentar contaminación por otros metales en los lixiviados debido a la inexistencia de una separación de las partes de la batería. En otros procesos más selectivos (Horeh et al., 2016) (Forero & Delvasto, 2016), realizan primero una incisión en la batería para que el fluido ingrese al interior y descargan mediante inmersión en una solución de cloruro de sodio (NaCl). Después, proceden a desmantelarlas manualmente, separando los electrodos para someterlos a procesos de conminución en molinos de cuchillas. Obteniendo un polvo catódico rico en metales de transición y un polvo anódico de grafito con litio. Otros investigadores (Jinhui Li, Shi, Wang, Chen & Chang, 2009), han propuesto aplicación de ultrasonido y agitación magnética para lograr que los reactivos de los electrodos se desprendan de los colectores metálicos a los que se encuentran adheridos, evitando la contaminación por estos elementos.

Luego de obtener este material reducido en tamaño se lleva a lixiviación, para lo cual en gran medida emplean ácidos fuertes, como por ejemplo, ácido sulfúrico (Al-Thyabat, Nakamura,

Shibata & Iizuka, 2013), ácido clorhídrico (Jinhui Li et al., 2009) y ácido nítrico (Myoung, Jung, Lee & Tak, 2002) combinados con temperatura (menor a 90°C) y aditivos que favorezcan la recuperación. Obteniendo eficiencias de lixiviación alrededor del 100% para el litio y entre el 80% y 97% para el cobalto. Sin embargo, este tipo de agentes lixiviantes producen humos nocivos (Cl_2 , SO_3 y NO_x) y soluciones de residuos difíciles de tratar (Golmohammadzadeh et al., 2017). En otros trabajos (Shuva et al., 2013), usan estos mismos ácidos a menor concentración y similar temperatura, pero añaden peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para propiciar la conversión de Co^{+3} a Co^{+2} que es más soluble, registrando eficiencias de disolución para el cobalto del 89%. Investigadores asiáticos (L. Li et al., 2010), realizaron combinaciones de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), un ácido natural biodegradable, y peróxido de hidrógeno, a diferentes concentraciones y temperaturas, teniendo en cuenta que este agente lixivante promueve la formación de iones complejos que aumentan la recuperación, mostrando eficiencias de lixiviación de más del 90% para cobalto.

Una vez lixiviado el polvo catódico, para la recuperación del cobalto de la solución, agregan agentes, como por ejemplo, NaOH (Shuva et al., 2013) y LiOH (Georgi-Maschler et al., 2012), que lleven el licor de lixiviación a pH alcalinos para que el metal precipite en forma de hidróxido. Otra forma de precipitarlo es por medio de electrólisis, autores brasileros (Freitas & Garcia, 2007), lixivian con la combinación de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, electrodepositando el cobalto en forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sobre un electrodo de Al 99% en forma de lámina rectangular. Concluyendo que, en el reciclaje electroquímico de cobalto para este sistema, la eficiencia de carga aumenta al aumentar el pH. Mientras en otras investigaciones (Myoung et al., 2002), estudian la electrodeposición de cobalto reciclado de las baterías ion litio sobre electrodos de titanio por

medio de voltamperometrías cíclicas, variando la concentración de cobalto y el pH desde una lixiviación con ácido nítrico, obteniendo depósitos de Co(OH)_2 a $-1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

En otros estudios, producen recubrimientos de cobalto no reciclado a partir de una solución de citratos a pH alcalinos utilizando citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Casella & Gatta, 2002) o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Abd El Rehim, Abd El Wahaab, Ibrahim, & Dankeria, 1998) y emplean las técnicas electroquímicas ya mencionadas por deposición potenciostática, obteniendo un recubrimiento amarillo azulado de buena adherencia sobre un electrodo de carbono vidrioso (Co/GC) en potenciales entre $0,8$ y $1,1 \text{ V vs SCE}$ (Casella & Gatta, 2002). Trabajando bajo este mismo sistema pero depositando sobre acero (Abd El Rehim et al., 1998), obtienen un recubrimiento brillante y adherente de cobalto principalmente en fase α (hcp) y concluyen que el sobre potencial catódico disminuye conforme se incrementa la concentración de ácido cítrico.

2.4. Cobalto como súper capacitor electroquímico

Una de las más desarrolladas aplicaciones del cobalto en los últimos años es el uso de sus compuestos (Co(OH)_2 , CoOOH , Co_3O_4 , etc) como materiales para electrodos como súper capacitores electroquímicos, es decir, almacenar gran cantidad de energía por la acumulación de carga. Aprovechando la alta cuasi-reversibilidad de sus múltiples reacciones, que se deben a sus diversos estados de oxidación. Investigadores (Lee, Chin, & Sow, 2014), estudian estos procesos empleando soluciones, como por ejemplo de KOH por medio de técnicas como voltamperometrías cíclicas, buscando zonas en que la carga sea simétrica (positiva igual a la negativa). Al cargar o descargar, los iones (K^+ , H^+ , OH^- , etc.) son adsorbidos o extraídos del electrodo; enviando los electrones transferidos a un circuito externo.

3. Metodología experimental

3.1. Recolección y desensamble de las baterías gastadas ion litio

La muestra de baterías ion litio obtenida fue recuperada del sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander y de locales comerciales de tecnología de la ciudad de Bucaramanga. El lote final constó de 105 unidades de diferentes marcas (figura 2a) cuyo peso total fue de 2298,15 gramos y un peso promedio aproximado por unidad de 21,89 gramos.

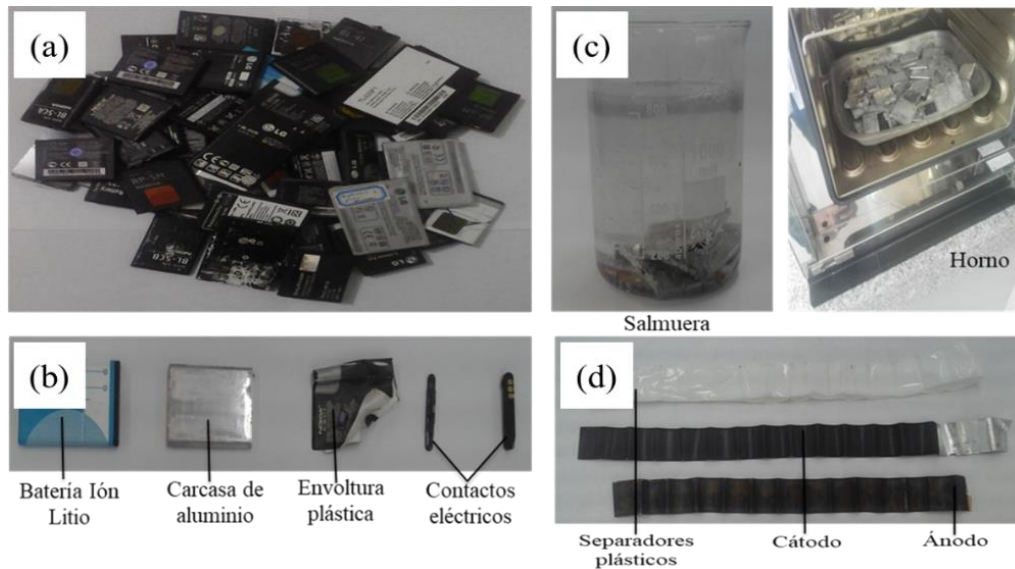


Figura 2. Registro fotográfico de las etapas del desensamble de las baterías ion litio. (a) Recolección, (b) desensamble manual, (c) descarga y secado de las baterías, (d) extracción del ánodo, cátodo y componentes internos.

Inicialmente, se retiraron los contactos eléctricos y las envolturas plásticas de las baterías para dejarlas desnudas (figura 2b). Como siguiente paso se realizó el proceso de descarga, el cual consistió en realizar una pequeña incisión a cada batería, para luego sumergirlas en un recipiente con salmuera (7% en peso) durante 36 horas. Después, las baterías fueron extraídas de la salmuera

e introducidas en un horno para ser secadas a una temperatura de 40°C durante 48 horas (figura 2c). Las carcasas de aluminio que recubrían las baterías fueron retiradas de manera manual, así como los separadores plásticos, el material anódico y catódico (figura 2d). El cátodo (40% en peso de la batería), en cuya composición tiene combinaciones de óxidos de litio con manganeso, cobalto, níquel y otros metales (Sánchez et al., 2016), fue el elemento de interés al que se le realizó el tratamiento posterior para recuperarlos. Una vez recuperadas las cintas catódicas y anódicas de las baterías, estas fueron pesadas para llevar el debido control de la masa luego del proceso de conminución, resultados que se muestran en el apéndice A.

3.2. Trituración y tamizado de material catódico de las baterías gastadas ion litio

La disminución de tamaño fue realizada con una trituradora para alimentos *Osterizer 465-43* en donde se ingresaron las cintas de electrodos en cargas de 50 gramos durante 3 minutos hasta procesar toda la muestra disponible. El triturado obtenido se hizo pasar por un proceso de tamizado empleando la máquina de vibración *Rot-Up* durante 12 minutos con un conjunto de tamices de malla 10, 20, 50, 70, 100 y 140. El material catódico retenido en los tamices superiores a la malla 140 fue nuevamente triturado y tamizado. La recirculación se efectuó un total de 4 veces con el objetivo principal de lograr la mayor separación posible del aluminio (proveniente de la lámina conductora) del óxido de cobalto y litio (Forero et al., 2016). Al final, se obtuvo un polvo cobaltífero negro (28,77% en peso de la batería) pasante de la malla 140. El polvo obtenido se puede observar en el apéndice B, figura 1(a).

3.3. Análisis químico del polvo catódico de las baterías gastadas ion litio

El contenido del polvo metálico fue determinado por espectroscopía de absorción atómica (AAS), luego de una digestión en agua regia. La preparación de las soluciones se llevó a cabo de la

siguiente manera. Inicialmente se tomaron 3 muestras de polvo catódico con masa promedio de $0,3503 \pm 0,0002$ gramos y se agregaron a un vaso de precipitado con 4 mL de agua regia y 1 mL de peróxido de hidrógeno, a una temperatura de 40°C y agitación de 300 rpm. Cada 15 minutos se agregó de manera alterna 1 mL de agua regia o peróxido de hidrógeno hasta completar 3 horas de lixiviación. Cada solución fue aforada a un volumen de 250 mL, filtrada y almacenada en un recipiente sellado en donde se agitó para homogeneizar la concentración. Las tres soluciones aforadas se mezclaron y se extrajo una única muestra que se llevó al análisis de AAS. Los papeles filtro utilizados fueron secados en una mufla durante 24 horas a una temperatura de 105°C para luego ser pesados. Se comparó la diferencia de pesos final e inicial de los filtros para determinar la masa de polvo que no logró lixivarse, en promedio $0,01728 \pm 0,00002$ gramos. La cantidad de hidrógeno, nitrógeno y carbono se determinó usando el equipo de análisis elemental Sundry SDCHN435. Sin embargo, para hallar las concentraciones de estos elementos, el ensayo de análisis elemental requería el porcentaje de agua en el concentrado catódico, por tal motivo, fueron realizados ensayos de humedad previamente, mostrando un valor promedio de 0,274% en peso.

3.4. Lixiviación del polvo catódico obtenido de las baterías gastadas ion litio

La lixiviación del polvo fue realizada con ácido cítrico a una concentración de 1,11 M y peróxido de hidrógeno 1,25% en volumen, durante 3 horas y con agitación de 300 rpm. La masa de polvo empleada fue de 4 gramos y se agregó al reactor cuando la solución lixivante se encontraba a una temperatura de 74°C . Estas condiciones fueron seleccionadas tras consultar investigaciones anteriores donde reportan eficiencias de lixiviación del 90% para el cobalto (Golmohammadzadeh et al., 2017). En la figura 3 se aprecia el esquema del montaje de lixiviación experimental que se utilizó. El registro fotográfico del montaje real se encuentra en el apéndice C, figura 1(a). El

tratamiento del papel filtro para la determinación de la masa no lixiviada se hizo de la misma forma que en la digestión del polvo con agua regia. Durante todas las lixiviaciones realizadas, en promedio la masa no lixiviada fue de $0,3333 \pm 0,0393$ gramos correspondiendo al 8,33% de la masa inicial.

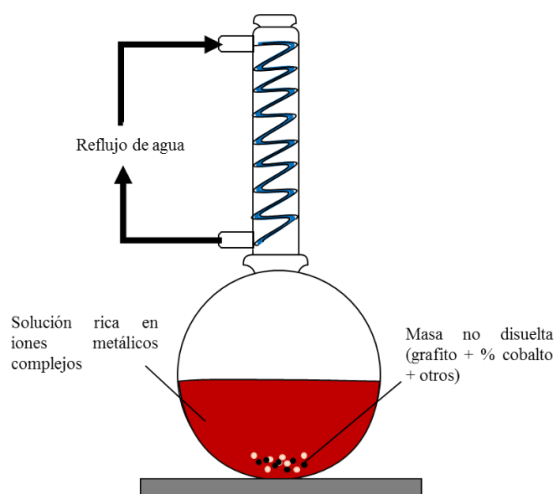


Figura 3. Representación esquemática del montaje empleado durante el proceso de lixiviación del polvo cobaltífero.

3.5. Síntesis electroquímica de los recubrimientos a partir de los cátodos de baterías gastadas ion litio

Los recubrimientos se sintetizaron en una celda electroquímica comprendida por una barra de grafito como electrodo auxiliar, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodos de trabajo se emplearon sustratos de cobre electrolítico con sección transversal de $0,033 \text{ cm}^2$ (ver figura 4). El montaje real se encuentra en el apéndice C, figura 1(b). La preparación de los electrodos de trabajo se realizó desbastando el área de la sección transversal hasta la lija 1500 para eliminar la mayoría de imperfecciones y obtener una superficie lo más homogénea posible. Luego, se sumergieron en un recipiente con etanol dentro de un baño ultrasónico durante 10 minutos para

retirar cualquier remanente de suciedad que impida la óptima adhesión del recubrimiento durante la electrodeposición. La superficie de metal expuesta diferente a la sección transversal, fue aislada para controlar el área de estudio.

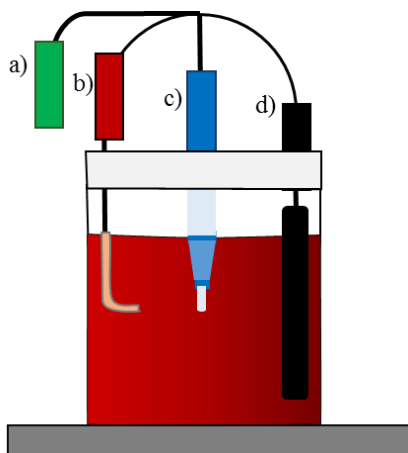


Figura 4. Representación esquemática del montaje empleado durante las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías, (a) polo a tierra (b) electrodo de trabajo, (c) electrodo de referencia Ag/AgCl y (d) electrodo auxiliar de grafito.

Fueron realizadas voltamperometrías cíclicas en los electrodos preparados usando solución lixiviada el mismo día y con el equipo potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT-101. Las voltamperometrías se llevaron a cabo a diferentes velocidades de 10, 20, 30, 40 y 50 mV/s a temperatura ambiente y sin agitación. Posteriormente, se estudió la electrodeposición potencióstática aplicando potenciales entre -800 mV y -1000 mV vs Ag/AgCl bajo agitación de 400 rpm durante 10 minutos. Una vez identificado el potencial al cual se obtenía el recubrimiento con mejores características, se varió el tiempo de deposición entre 10 y 60 minutos, manteniendo constante el potencial seleccionado. La distancia de separación que se manejó entre el electrodo de trabajo y el de referencia para las voltamperometrías y deposiciones potencióstáticas fue de 3 mm.

3.6. Caracterización del recubrimiento obtenido a partir de los cátodos de las baterías ion litio gastadas.

Los electrodos fueron caracterizados empleando un estereoscopio *Olympus SZ61* tomando fotografías a 120 x como evidencia de los resultados superficiales. Además, las muestras fueron analizadas por espectroscopía electrónica de barrido para determinar la morfología y espectroscopía de dispersión de energías de rayos X para establecer composición química del recubrimiento, empleando un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650. Las imágenes fueron tomadas en condiciones de alto vacío y con 25 kV de voltaje de aceleración. Fueron realizadas pruebas gravimétricas para la determinación de la masa del recubrimiento obtenido y una estimación de su espesor en el sustrato de cobre. Los cálculos realizados además de las suposiciones tenidas en cuenta para las aproximaciones, pueden verse en detalle en el apéndice K. Finalmente, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos en un potentiostato/galvanostato Gamry 750, utilizando como electrolito KOH 1,0 M y el mismo sistema de electrodos empleados en la electrodeposición, pero con el recubrimiento de estudio sobre los electrodos de trabajo de cobre. Técnicas como potencial a circuito abierto y voltamperometrías cíclicas fueron empleadas para evaluar el recubrimiento. El montaje real se encuentra en el apéndice C, figura 1(c).

3.7. Simulaciones termodinámicas

Una vez obtenidos los resultados de composición química de las soluciones, se realizaron diagramas termodinámicos de distribución de especies y de Pourbaix con el software Hydra & Medusa, utilizando la concentración de los reactivos empleados y de los elementos analizados para estimar los cálculos requeridos por el programa.

4. Resultados y discusión

4.1. Composición química y lixiviación del polvo catódico de baterías gastadas ion litio.

La composición del polvo catódico obtenido de las baterías gastadas ion litio de teléfonos móviles para los elementos de interés, se puede apreciar en la tabla 1. Estos valores concuerdan con resultados previamente reportados (Sánchez et al., 2016). La baja cantidad de litio encontrada, se podría deber al método de descarga empleado, pues este elemento al estar presente en gran parte disuelto en forma de sales en el electrolito (Zeng et al., 2014), podría haber quedado en la solución desecho resultante y los residuos sólidos generados (figura 1c), hidróxidos y sales (Betancur, 2016). Respecto al bajo porcentaje de aluminio, indica la efectividad de los procesos de trituración y tamizado que se llevaron a cabo, teniendo en cuenta que este elemento proviene del colector de aluminio sobre el que esta adherido el polvo catódico de interés.

Tabla 1.

Composición química del polvo catódico de baterías gastadas ion litio para los elementos de interés.

Elementos	Co	Li	Mn	Ni	Al	H	N	C
% En peso	11,54	0,647	15,57	2,83	0,83	0,99	0,075	4,92

Por otro lado, el porcentaje de carbono se ajusta a la masa no disuelta por el método de digestión con agua regia, por lo que se presume que todos los metales hayan sido disueltos. Como sustento de esta premisa se realizaron diagramas termodinámicos de distribución de especies con el software Hydra & Medusa, mostrando que efectivamente las especies metálicas del polvo catódico se encuentran en su totalidad en forma iónica, es decir, disueltas. Los cálculos para los diagramas,

las gráficas y los cálculos del porcentaje en peso de cada elemento, se encuentran en los apéndices D, E y F respectivamente.

Durante la lixiviación con ácido cítrico bajo las condiciones de estudio, se observó una masa insoluble, probablemente debida al carbono presente en el material del cátodo u otras especies insolubles. Después de filtrar, el lixiviado era una solución translúcida de color rojo oscuro con un pH = 2,62 (apéndice B, figura 1b). En la tabla 2 se muestra la composición química de esta solución. Puede observarse que Li, Mn y Al se recuperaron totalmente en la solución, mientras que Co y Ni se recuperaron parcialmente. En trabajos similares reportan recuperación total de Li y alrededor del 90% de Co (Golmohammadzadeh et al., 2017). La cantidad de cobre encontrada, a pesar de la separación de los electrodos, corresponde a una posible corrosión del colector de cobre del ánodo, por el LiPF_6 presente en el electrolito que reacciona con trazas de agua para formar HF, sustancia corrosiva para el cobre (Dai et al., 2017). Adicionalmente, también se pudo ver afectado por la solución de NaCl usada en la descarga, fluido que genera corrosión y aumenta con prolongados tiempos de exposición (Zhang, Ma, Wang, Xu, & Guo, 2019). Análisis adicionales subyacen de estos resultados, una posible obtención selectiva de metales, los cual se menciona con más detalle en el apéndice M.

Tabla 2.

Composición química y porcentajes de recuperación de cada metal proveniente de la lixiviación de los cátodos de las baterías gastadas ion litio en 1,11 M ácido cítrico y 1,25 % (vol) H_2O_2 .

Elementos	Co	Li	Mn	Ni	Al	Cu
Concentración (mg/L)	1191,47	148,34	3160,55	395,16	193,21	36,7
Eficiencia de lixiviación (%)	58,23	100	100	79,09	100	n.d.

Se espera que el ácido cítrico forme complejos metálicos en solución, actuando como ligando que ayuda a la disolución de los metales contenidos en el polvo catódico (L. Li et al., 2010). Además, la adición de peróxido de hidrógeno ayudaría a promover una lixiviación reductora del cobalto (Golmohammadzadeh, Faraji & Rashchi, 2018).

La figura 5 muestra los diagramas de distribución de las especies de los principales elementos estudiados en el sistema citrato/metales lixiviados (Co, Ni, Mn y Li). En la figura 5(a) a pH=2,62, las especies predominantes de cobalto iónico (soluble) se cuantifican como sigue (% mol): 50 $\text{Co}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)^+$, 1,3 $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)^-$ y 9,0 Co^{+2} , lo que confirma la formación de iones complejos en el sistema. El resto de Co (39,7%) está presente como sal insoluble (citrato de cobalto), es decir, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$. Esto explicaría la menor eficiencia de lixiviación de este metal, debido a que el citrato de cobalto es una sustancia sólida. De la tabla 2 se entiende que el 41,77% del cobalto no fue lixiviado, por tanto, la simulación y el experimento están cercanos.

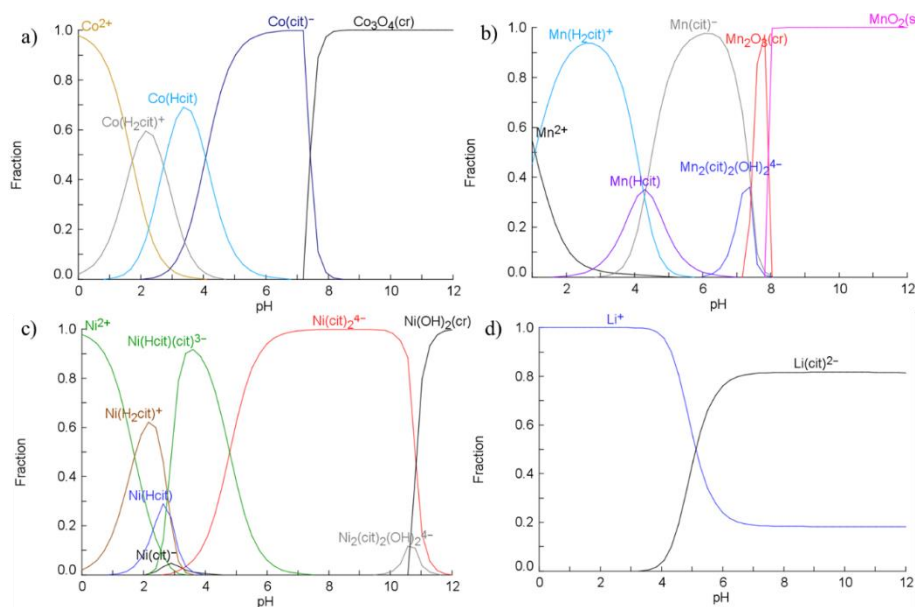


Figura 5. Diagramas de distribución de especies para los sistemas (a) Co^{2+} /citrato, (b) Mn^{2+} /citrato, (c) Ni^{2+} /citrato y (d) Li^{+} /citrato bajo las condiciones de lixiviación empleadas.

Del mismo modo, con los otros metales, en la figura 5(b), a pH de lixiviado = 2,62, el 97,78% del manganeso disponible está formando las especie solubles $\text{Mn}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)^+$ y Mn^{2+} , esto está en estrecha concordancia con la recuperación medida de Mn (tabla 2), que alcanzó el 100%. La pequeña diferencia puede deberse a la fuerza iónica, para la construcción de los diagramas de la figura 5 sólo se consideraron los iones metálicos conocidos para estimar la fuerza iónica de la solución y esta suposición puede no ser completamente exacta (Frank & Sumodjo, 2014). En el caso del Ni, los datos de la tabla 2 también son consistentes con la figura 5(c), que muestra que el 28,1% de un citrato de níquel insoluble es estable al pH del lixiviado. Finalmente, la simulación termodinámica para Li, mostrada en la figura 5(d) indica que todo el litio presente en el lixiviado se disuelve como Li^+ con un valor de pH 2,62 y esto también es consistente con la recuperación del 100% presentada en la tabla 1 para Li. Los cálculos necesarios para la construcción de los diagramas termodinámicos y la eficiencia de lixiviación obtenida experimentalmente bajo las condiciones de la investigación, se encuentran en los apéndices G, H e I. Las posibles reacciones de formación de iones complejos para el cobalto se encuentran en el apéndice J.

4.2. Análisis de los voltamperogramas obtenidos a partir de la solución de lixiviado de los cátodos de las baterías gastadas ion litio

La figura 6 muestra los diagramas de Pourbaix de cada elemento disuelto en las condiciones de lixiviación con ácido cítrico. A partir de estos diagramas, se estableció la ventana de potencial para realizar las voltamperometrías cíclicas, considerando potenciales de trabajo en que se presente la menor deposición de los otros metales presentes en la solución, para obtener un depósito mayoritariamente de cobalto. Potenciales que están entre -0,4 y -1,2 V vs SHE (figura 6a), donde el Li (figura 6d) y Mn (figura 6b) se mantienen en forma iónica. Mientras que el Ni

(figura 6c), se esperaría que también depositara. Al encontrarse estos potenciales bajo la influencia de la reacción de reducción de hidrógeno, se trató de no aplicar sobre potenciales muy altos en el sentido negativo, que favorezcan en exceso la reacción, debido a que se puede afectar el recubrimiento por la formación de burbujas de hidrógeno (Abd El Rehim et al., 1998). Pero, potenciales que también permitan la mayor cobertura posible del depósito sobre el electrodo. De igual manera se tuvo en cuenta el potencial de equilibrio del sistema cobre-citrato 0,187 V vs SHE a pH=2,62 de acuerdo a su diagrama de Pourbaix (figura 6e), para que se mantenga en estado sólido, es decir, no se oxide, por ser el electrodo de trabajo (Elgrishi et al., 2018).

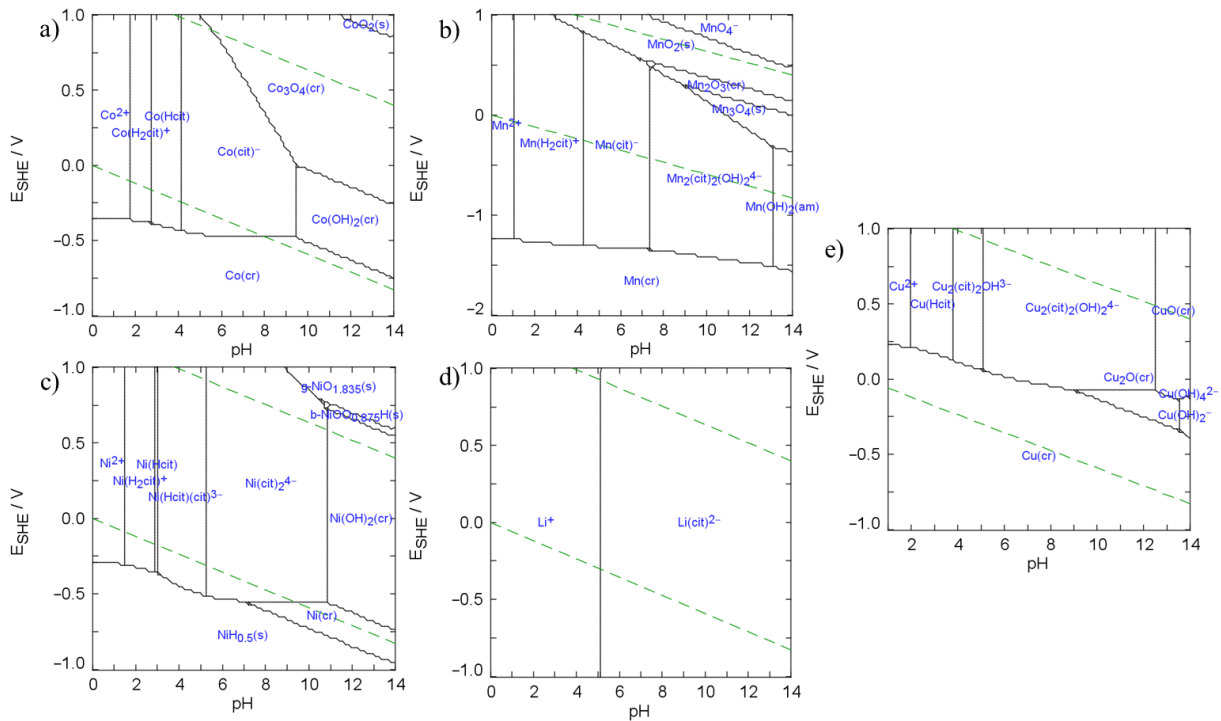


Figura 6. Diagramas de Pourbaix para los sistemas (a) Co^{2+} /citrato, (b) Mn^{2+} /citrato, (c) Ni^{2+} /citrato, (d) Li^{+} /citrato y (e) Cu^{2+} /citrato bajo las condiciones de lixiviación empleadas.

La figura 7 muestra los voltamperogramas cíclicos de la solución de lixiviado en el electrodo de cobre, realizados a diferentes velocidades de barrido de 10 a 50 mV/s, entre potenciales de -0,2

y -1,0 V vs Ag/AgCl (potenciales convertidos de SHE a Ag/AgCl). Inicialmente se puede observar que todas las curvas presentan el mismo comportamiento, ninguna muestra picos adicionales que indiquen reacciones diferentes. Sólo se puede detectar un ligero aumento en los valores de la densidad de corriente cuando se aumenta la velocidad de barrido. Concluyendo que la velocidad de barrido no afecta significativamente al proceso electroquímico (Elgrishi et al., 2018).

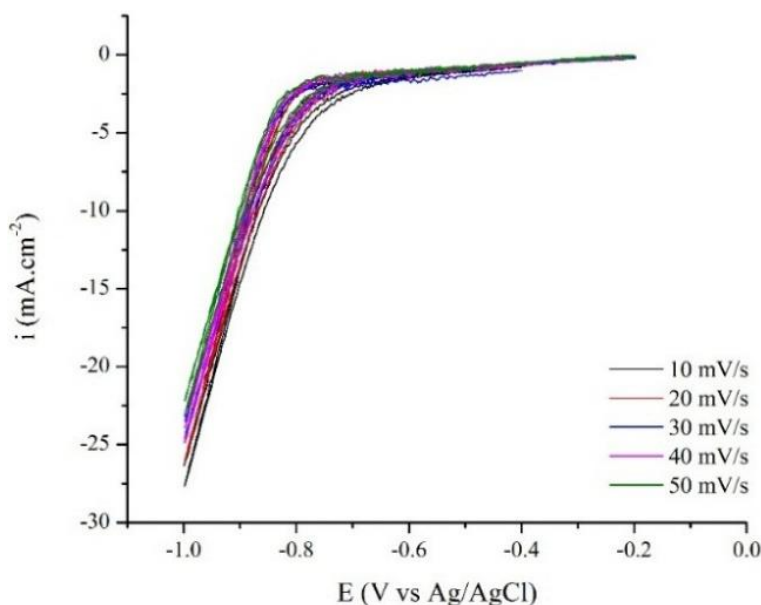


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de la solución de lixiviado en electrodo de cobre que varían la velocidad de barrido de 10 mV/s a 50 mV/s.

Entre el potencial inicial, cercano al potencial de equilibrio de cobre, y -0,7 mV vs Ag/AgCl, a pesar de que se miden pequeñas corrientes de reducción, no hay indicios de la formación de productos sólidos en la superficie del electrodo de trabajo. Para potenciales más negativos se observa un proceso de reducción con comportamiento exponencial característico de un control cinético como predice la ecuación de Butler-Volmer (Wang, 2000). En esta región, la reducción de las especies metálicas presentes en la solución como se esperaba se superponen con la reacción de evolución del hidrógeno, ya que en las condiciones experimentales el potencial de equilibrio

de estos metales en su forma iónica, $\text{Co}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)^+$ y Co^{+2} , es más negativo que el potencial de equilibrio del hidrógeno, como se muestra en la figura 6. Por ende, el comportamiento de control cinético se debe a la reducción del hidrógeno (Lasia, 2019).

4.3. Selección del potencial para la síntesis de los recubrimientos empleando cronoamperometrías por deposición potencioestática

Teniendo en cuenta la ventana de potenciales encontrada en los voltamperogramas estudiados previamente, fueron realizadas electrodeposiciones potencioestáticas (figura 8a), tomando como límite superior el potencial de -800 mV y como límite inferior -1000 mV vs Ag/AgCl. Es posible apreciar que las curvas obtenidas a los diferentes potenciales tuvieron en términos generales una tendencia similar en donde se percibe que la de la densidad de corriente aumenta conforme se aplican mayores potenciales de deposición (Nava, 2013). El aumento más contundente de la densidad de corriente ocurre durante los primeros 100 segundos en la región I (antes de la línea punteada). Este comportamiento podría asociarse a la rápida deposición por parte de los iones metálicos que se encontraban en un inicio, más cercanos a la superficie del electrodo de trabajo (Bard & Faulkner, 2001). Luego, en la región II, la densidad de corriente se estabilizó en un valor constante debido posiblemente al efecto de la agitación forzada que promueve el transporte de iones a la cercanía de la superficie del sustrato (Zoski, 2007).

En la figura 8(b), puede observarse las fotografías de los electrodos de trabajo recubiertos. Dichas imágenes fueron tomadas con una magnificación de 120 x en la zona central de los electrodos. Además, se aprecia el cambio de tonalidad de la superficie causada probablemente por el aumento en la cantidad de recubrimiento electrodepositado sobre el sustrato de cobre. Inicialmente, al potencial de -800 mV vs Ag/AgCl, no se logra distinguir una capa de

recubrimiento por lo que se ve el material base prácticamente intacto. En los potenciales de -850 mV y -900mV vs Ag/AgCl, la presencia del recubrimiento ya es más notoria, pero dista de ser homogénea, viéndose incluso de fondo la coloración rojiza del cobre (sustrato). No obstante, al llegar al potencial de -950 mV vs Ag/AgCl, es posible visualizar un recubrimiento homogéneo de tonalidad grisácea oscura que logra proteger toda el área efectiva del electrodo. El último potencial aplicado de -1000 mV vs Ag/AgCl, mostró una mayor deposición de recubrimiento. A pesar de ello, en las zonas cercanas a los bordes del sustrato, fueron observadas zonas con menor depósito debido a la formación de burbujas producto de la reacción de evolución de hidrógeno (Lasia, 2019). Estas burbujas aislaron la superficie del electrodo de trabajo de la solución impidiendo la correcta electrodeposición de los iones metálicos (Gabe, 1997).

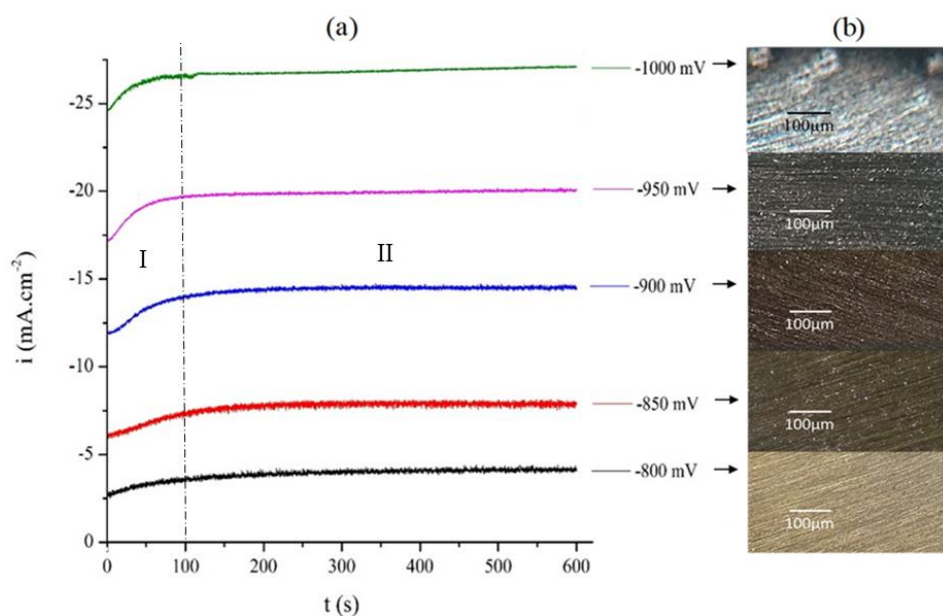


Figura 8. (a) Cronoamperogramas con potenciales entre -800 mV y -1000 mV vs Ag/AgCl. Pruebas desarrolladas durante 600 segundos, a temperatura ambiente y bajo agitación de 400 rpm. (b) Fotografías tomadas con estereoscopio a 120 x de los sustratos de cobre recubiertos.

En este sentido, al evaluar las características de los recubrimientos obtenidos entre los potenciales de -800 mV y -1000 mV vs Ag/AgCl, se determinó que -950 mV vs Ag/AgCl era la condición más adecuada. Bajo este parámetro, se logró recubrir toda la superficie homogéneamente sin ser considerablemente influenciada la deposición por la reacción de evolución de hidrógeno. Las posibles reacciones de reducción se encuentran en el apéndice J.

Para establecer una idea de lo que podría ser el control de este sistema se analizó la relación entre la densidad de corriente a la cual estabilizaron los cronoamperogramas luego de ser aplicados los diferentes potenciales. La curva presentada en la figura 9 muestra cómo la tendencia se ve interrumpida por un cambio en la pendiente en el potencial de -850 mV vs Ag/AgCl, el cual fue marcado con la línea punteada que divide en la gráfica en 2 secciones. En la zona I, es decir, a bajos sobre potenciales es posible que el sistema esté controlado por un control mixto, con influencia de la velocidad de reacción y el mecanismo de transporte, mientras que en la zona II, a altos sobre potenciales el control sea por transporte, probablemente asociado a fenómenos de convección y migración de las especies iónicas en solución (Zoski, 2007).

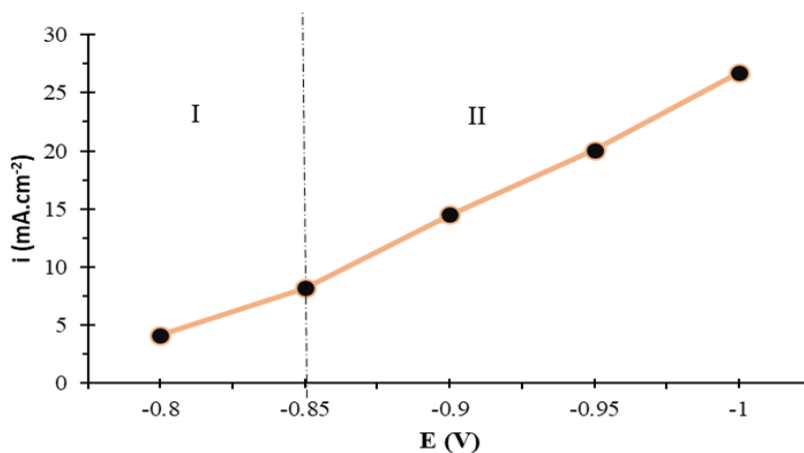


Figura 9. Relación entre los valores de estabilización de densidades de corriente y el potencial aplicado durante las cronoamperometrías.

4.4. Deposición potenciostática con variación del tiempo a potencial fijo de -950 mV vs Ag/AgCl

Se observó que los recubrimientos crecieron irregularmente y lograban mayores depósitos en diferentes secciones del sustrato. Sin embargo, este tipo de crecimiento sólo pudo visualizarse cuando fueron aplicados tiempos de deposición más elevados (30 y 60 minutos) puesto que la variación del relieve en la superficie era más notoria (Banbur-Pawlowska, Mech, Kowalik, & Zabinski, 2016). Es posible que, respecto al área inicial del sustrato, un crecimiento irregular de manera tridimensional del recubrimiento haya generado un aumento del área superficial proporcional al tiempo de electrodeposición, promoviendo un número mayor de sitios activos en donde los iones metálicos pudieron depositarse (Scharifker & Mostany, 1984). En los cronoamperogramas presentados en la figura 10(a), esto se puede visualizar porque las densidades de corriente no se estabilizaron, sino que tienden a aumentar con una pendiente creciente no muy pronunciada (Pinto, Quiroz, Delvasto, & Blanco, 2018). En la figura 10(b) se visualiza la apariencia de los sustratos cuando fue aplicado un potencial fijo de -950 mV vs Ag/AgCl y diferentes tiempos de deposición. Las fotografías muestran cómo el recubrimiento tiende a cubrir la superficie del sustrato en su totalidad y a medida que el tiempo de deposición fue más prolongado, se notó una variación en la coloración a tonos oscuros posiblemente por el aumento del espesor. El recubrimiento electrodepositado durante 60 minutos se seleccionó como la mejor condición para realizar su caracterización, con el fin de garantizar que dichas evaluaciones se desarrollaran en el mayor espesor posible.

A través de pruebas gravimétricas se encontró que la masa depositada en los recubrimientos sintetizados a la condición seleccionada fue de 2 mg. Además, con la ley Faraday de la electrólisis

se calculó de igual manera la masa depositada teniendo en cuenta la carga total asociada al proceso de electrodeposición, la cual registró un valor de 3,55 mg (Zoski, 2007). Estas masas se compararon entre sí para determinar la eficiencia de la corriente eléctrica aplicada, de donde se obtuvo un rendimiento del 56 %. Se estimó el espesor que el recubrimiento de cobalto tuvo en el sustrato de cobre, obteniéndose una longitud de 68 μm (Nava, 2013). Los cálculos efectuados y suposiciones tenidas en cuenta pueden ser observados en el apéndice K.

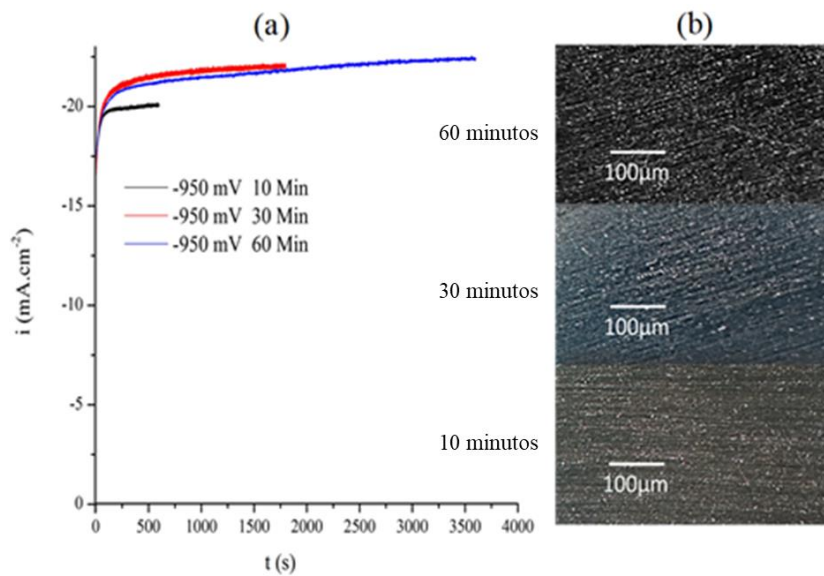


Figura 10. (a) Cronoamperogramas obtenidos por las deposiciones durante 10, 30 y 60 minutos con potencial fijo de -950 mV vs Ag/AgCl bajo agitación de 400 rpm. (b) Imágenes tomadas con estereoscopio a 120 x de los electrodos de trabajo recubiertos.

4.5. Caracterización morfológica y química del recubrimiento obtenido tras la deposición potencioestática sobre el sustrato de cobre en las condiciones elegidas de tiempo y potencial

En la figura 11(a) se puede apreciar la morfología a 500 x del sustrato de cobre sobre el cual se realizaron las deposiciones potencioestáticas. Por otra parte, en la figura 11(b), es posible ver bajo los mismos aumentos el cambio en la superficie del sustrato luego de la deposición del

recubrimiento. A mayores aumentos de 8000 x y 30000 x (figuras 12, (c) y (d) respectivamente), puede observarse una microestructura acicular de agujas finas con longitud promedio de 1 μm . Esta microestructura de agujas finas se caracteriza por ser frágil con estructura hexagonal compacta y es típica de recubrimientos electrodepositados de cobalto sintetizados con regímenes de pH ácido (Gomez, Pané, & Vallés, 2005).

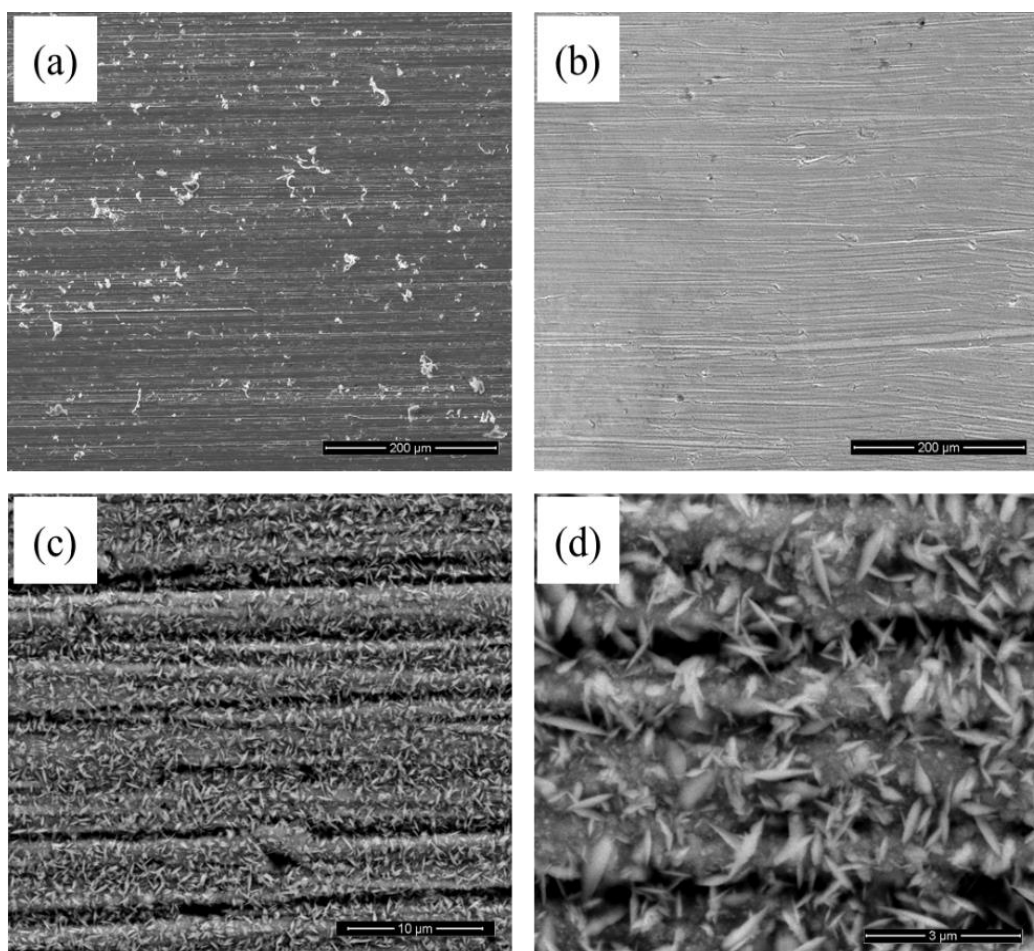


Figura 11. Micrografías de la sección transversal obtenidas a través de SEM (500 x) de (a) sustrato de cobre y (b) depósito de recubrimiento en la superficie del sustrato. Recubrimiento con magnificaciones de (c) 8000 x y (d) 30000 x. Deposición potencioestática a -950 mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos.

Microestructuras aciculares similares a la obtenida en este caso han sido reportadas cuando los recubrimientos estaban constituidos de cobalto puro (Golodnitsky & Ulus, 2002). Sin embargo, investigaciones han evidenciado que con contenidos superiores al 80 % en peso de este elemento en el recubrimiento, fueron obtenidas microestructuras aciculares de este tipo (Srivastava, Selvi, Grips, & Rajam, 2006). Otros estudios encontraron cambios en la concentración, tamaño y composición de las agujas cuando se agregaron algunos aditivos o fueron seleccionadas diferentes condiciones de temperatura, pH, potencial y densidad de corriente (Tsyntsar, Cesiulis, Pellicer, Celis, & Sort, 2013).

En la figura 12(a) se puede observar el área de la sección transversal inspeccionada para el análisis químico del recubrimiento sintetizado en el sustrato de cobre. En la figura 12(b), es posible determinar 5 picos principales que corresponden a los elementos de cobalto (picos 2 y 4), hierro (pico 1) y cobre (picos 3 y 5). El análisis cuantitativo de estos elementos (y otros en menor cantidad), pueden detallarse en la tabla 3, en donde es posible ver que los elementos predominantes son el cobalto y cobre, sumando entre ellos el 98% de la masa total caracterizada. Sin embargo, es probable que esta cantidad de cobre tan elevada obedezca a que durante la caracterización del recubrimiento, el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido penetró en el sustrato y logró identificar el cobre allí presente, efecto de un espesor insuficiente (Leyden & ASM, 1992). Por tal razón, fue recalculado el porcentaje de cobalto (omitiendo la masa de cobre), para determinar la composición real del recubrimiento, cálculo en el cual se determinó que el recubrimiento estaba compuesto en un 97% de cobalto (tabla 3). Este resultado concuerda con la microestructura presentada en el recubrimiento ya que corresponde a porcentajes de cobalto elevados (Srivastava et al., 2006). Además, se aproxima significativamente a las estimaciones

realizadas tras el análisis de los diagramas de Pourbaix encontrados en la figura 5, donde se esperaba electrodepositar en el sustrato de manera selectiva el cobalto y que los iones de los otros metales permanecieran en la solución.

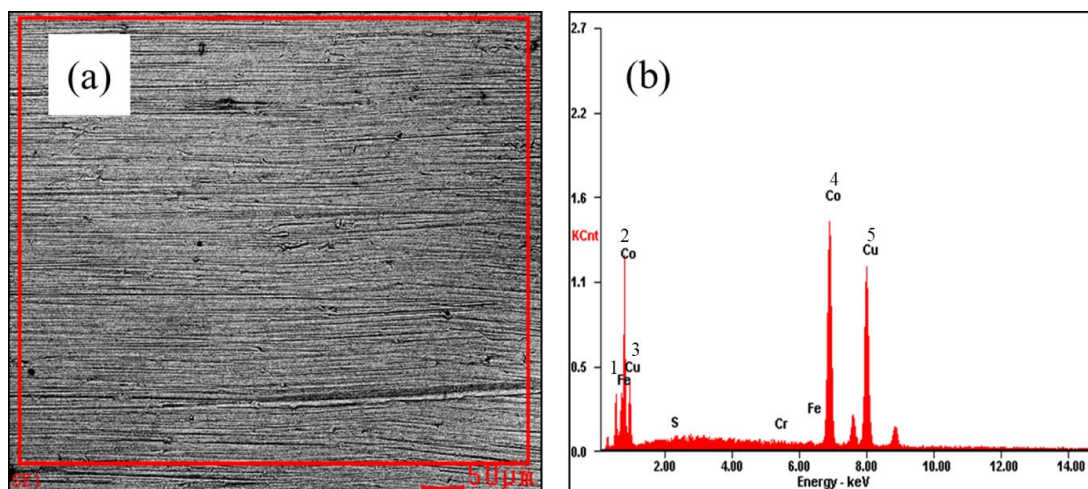


Figura 12. (a) Área inspeccionada para la determinación de la composición química del recubrimiento, (b) EDS del área inspeccionada por el microscopio electrónico de barrido (SEM), deposición potencioestática a -950 mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos.

Tabla 3.

Análisis cuantitativo del espectro mostrado en la figura 12, correspondiente a los elementos presentes en el recubrimiento sintetizado por deposición potencioestática con potencial de -950mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos sobre sustrato de cobre

Elementos	Co	Fe	Cr	S	Cu
(%) En peso	43,14	0,26	0,50	0,58	55,52
(% Recalculado) En peso	97,00	0,58	1,12	1,3	-

4.6. Caracterización electroquímica del recubrimiento de cobalto

Fueron realizadas voltamperometrías cíclicas a velocidades desde 10 a 50 mV/s sobre los electrodos de trabajo de cobre con recubrimiento de cobalto. El electrolito empleado para la evaluación electroquímica fue una solución de KOH 1 M que proporcionó un medio básico con $\text{pH} = 14$. Al realizar la prueba de potencial a circuito abierto durante 60 minutos el potencial al cual se estabilizó fue de $-246 \text{ mV vs Ag/AgCl}$.

En la figura 13 se puede apreciar el voltamperograma obtenido para los electrodos de cobalto en la ventana de potencial de -1 V hasta $-0,55 \text{ V vs Ag/AgCl}$ con velocidad de barrido de 50 mV/s . Esta ventana de potencial se escogió con el fin de observar todos los posibles procesos anódicos y catódicos que se puedan generar en el sistema empleado, desde la reacción de evolución de hidrógeno (límite inferior) hasta la reacción de oxígeno (límite superior). En la zona intermedia de esta gráfica, se observan tres picos anódicos que podrían corresponder a la formación de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de cobalto, como por ejemplo Co(OH)_2 y CoOOH , para luego ser reducidos en casi su totalidad a el estado inicial del metal, sistemas descritos en estudios de elementos empleados como súper capacitores (Lee et al., 2014). Procesos que, al parecer, como se aprecia en el voltamperograma de la figura 13, para las condiciones empleadas se presenta casi nula reversibilidad de las reacciones (Bard & Faulkner, 2001).

De acuerdo con el voltamperograma de la figura 13, se limitó la ventana de potencial, con el fin de analizar la estabilidad y control del proceso, al oxidar al recubrimiento de cobalto. Potenciales de $-0,15 \text{ V}$ hasta $0,3 \text{ V vs AgCl}$ a velocidades de barrido entre 10 y 50 mV/s fueron estudiados, como se observa en la figura 14.

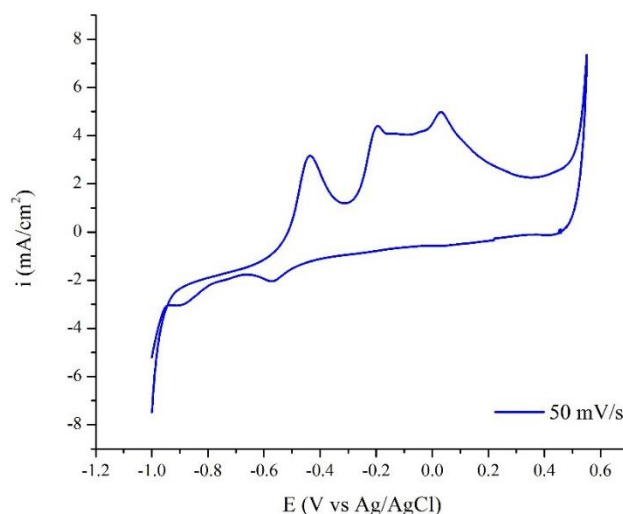


Figura 13. Voltamperograma cíclico realizado al recubrimiento de cobalto en la ventana de potencial de -1 V hasta -0,55 V vs AgCl con electrolito básico de KOH 1 M.

Empleando los valores máximos encontrados en la rama anódica de los voltamperogramas cíclicos en la ventana de potencial de -0,15 a 0,3 V vs Ag/AgCl de la figura 14, se realizaron gráficas de la corriente de pico anódica (i_{pa}) vs la velocidad de barrido y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (figura 15). De la gráfica corriente pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en la figura 15(b), se puede establecer que el proceso de oxidación de cobalto bajo estas condiciones no es electroquímicamente reversible, además de no estar controlado por la difusión, debido a que de acuerdo a la ecuación de Randles–Sevcik que relaciona la difusión (apéndice L ecuación 1), la curva debería presentar un comportamiento lineal (Elgrishi et al., 2018). Por ende, al establecer la irreversibilidad encontrada, se determina que el recubrimiento bajo estas condiciones no se podría utilizar como un supercapacitor, debido a que la reversibilidad es una característica principal para lograr altas acumulaciones de carga (Lee et al., 2014). De igual manera al analizar la curva de corriente pico vs velocidad de barrido se puede determinar que la transferencia de electrones se realiza por adsorción de las especies (OH^-) en la superficie del

sustrato, debido a que cumple con la linealidad que describe Randles–Sevcik en su ecuación (apéndice L ecuación 2) que da idea de la cobertura (Elgrishi et al., 2018)

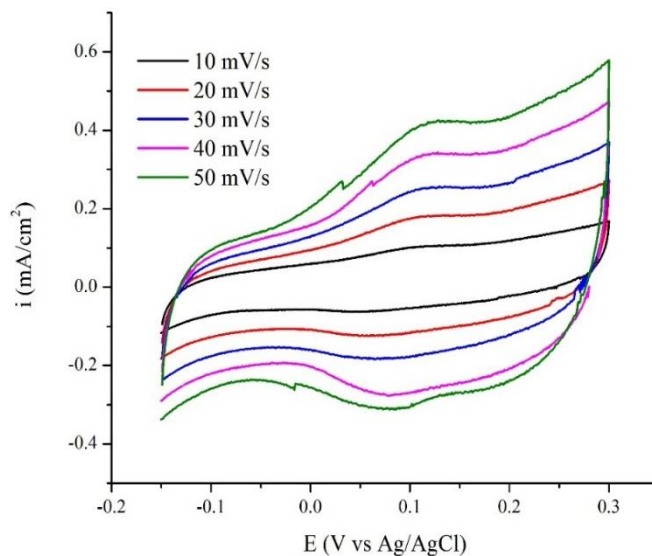


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos realizados al recubrimiento de cobalto en la ventana de potencial de -0,15 V hasta 0,3 V vs Ag/AgCl con electrolito básico de KOH 1 M a velocidades de barrido entre 10 y 50 mV/s.

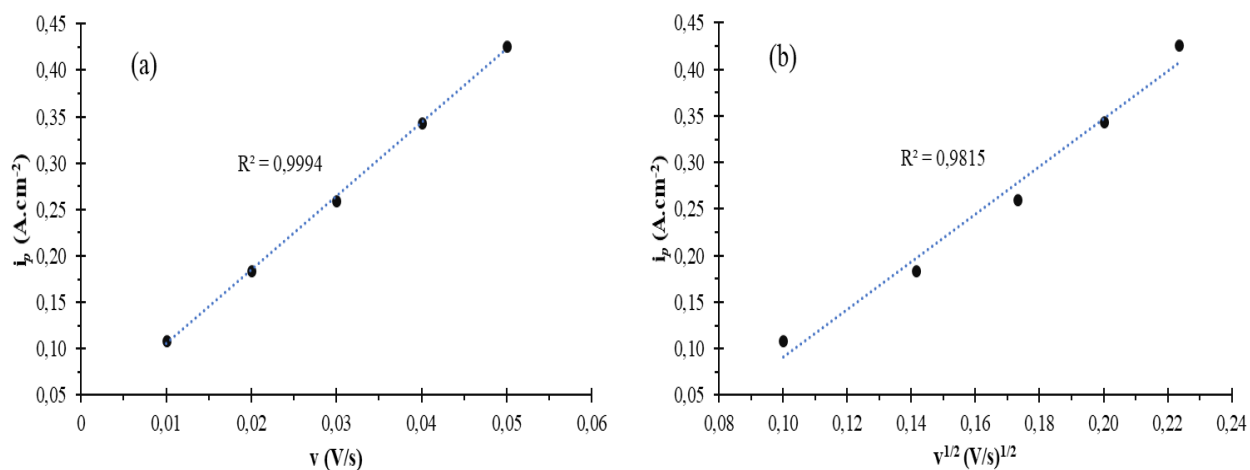


Figura 15. Gráficas de corriente pico anódica vs (a) velocidad de barrido y (b) raíz de la velocidad de barrido.

5. Conclusiones

Se logró desarrollar un proceso hidrometalúrgico efectivo y viable para la lixiviación del polvo catódico de las baterías ion litio empleando como agentes lixiviantes ácido cítrico 1,11 M y peróxido de hidrógeno 1,25% vol. Dicho proceso alcanzó a disolver más del 90% de la masa agregada y se obtuvieron altas eficiencias de lixiviación en elementos como litio, manganeso, níquel y aluminio, metales que se encontraron de acuerdo a las simulaciones formando iones complejos.

Se establecieron las mejores condiciones de deposición potenciostática del recubrimiento al potencial de -950 mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos. Condiciones en las que se logró depositar selectivamente cobalto en un 97 %, cuya microestructura correspondió a una estructura acicular de agujas finas con estructura hexagonal compacta.

La caracterización electroquímica permitió encontrar que el recubrimiento de cobalto obtenido, no tiene características de reversibilidad en la formación de hidróxidos y oxihidróxidos de cobalto en medios muy básicos, condición por la cual se hace inviable su utilización en supercapacitores. Además, se estableció que posiblemente el proceso de oxidación del recubrimiento no se rige por control difusional y las especies son adsorbidas en su superficie.

Por último, se determina que la recuperación de cobalto por la combinación de estos procesos hidro y electrometalúrgicos bajo las condiciones empleadas, si bien no es útil para supercapacitores, podría ser una considerable fuente de este metal en otras aplicaciones industriales.

Referencias Bibliográficas

- Abd El Rehim, S. S., Abd El Wahaab, S. M., Ibrahim, M. A. M., & Dankeria, M. M. (1998). Electroplating of cobalt from aqueous citrate baths. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73(4), 369-376. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199812\)73:4<369::AID-JCTB971>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199812)73:4<369::AID-JCTB971>3.0.CO;2-P)
- Al-Thyabat, S., Nakamura, T., Shibata, E., & Iizuka, A. (2013). Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Minerals Engineering*, 45, 4-17. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.005>
- Banbur-Pawłowska, S., Mech, K., Kowalik, R., & Zabinski, P. (2016). Analysis of electrodeposition parameters influence on cobalt deposit roughness. *Applied Surface Science*, 388, 805-808. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.005>
- Bard, Allen J.; Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical methods. En Wiley-VCH (Ed.), *John Wiley & Sons, Inc.* (Segunda). New York: John Wiley & Sons.
- Betancur, F. (2016). *Recuperación de cobalto y litio de baterías ion - litio por métodos no convencionales*. Universidad Nacional de Colombia.
- Casella, I. G., & Gatta, M. (2002). Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534(1), 31-38. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01100-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01100-2)
- Dai, S., Chen, J., Ren, Y., Liu, Z., Chen, J., Li, C., ... Zeng, T. (2017). Electrochemical corrosion behavior of the copper current collector in the electrolyte of lithium-ion batteries.

International Journal of Electrochemical Science, 12(11).
<https://doi.org/10.20964/2017.11.28>

- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Forero, B. J., & Delvasto, P. (2016). *Vitrificación de los contenidos internos de pilas desechadas del tipo li-ion: una opción de reciclaje* (Universidad Industrial de Santander). Recuperado de <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2016/165533.pdf>
- Frank, A. C., & Sumodjo, P. T. A. (2014). Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. *Electrochimica Acta*, 132, 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.130>
- Frankel, T. (2016, septiembre 30). The cobalt pipeline: Tracing the path from deadly hand-dug mines in Congo to consumers' phones and laptops. *The Washington Post*. Recuperado de <https://www.washingtonpost.com/graphics/business/batteries/congo-cobalt-mining-for-lithium-ion-battery/?noredirect=on>
- Freitas, M. B. J. G., & Garcia, E. M. (2007). Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 171(2), 953-959. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.002>
- Gabe, D. R. (1997). *The role of hydrogen in metal electrodeposition processes* *. 27(April 1996), 908-915.
- Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., & Rutz, M. (2012). Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 207, 173-182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>

- Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., & Rashchi, F. (2018). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 136(April 2018), 418-435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
- Golmohammadzadeh, R., Rashchi, F., & Vahidi, E. (2017). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Management*, 64, 244-254. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037>
- Horeh, N. B., Mousavi, S. M., & Shojaosadati, S. A. (2016). Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus Niger*. *Journal of Power Sources*, 320, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.104>
- Lasia, A. (2019). Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19484-19518. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183>
- Lee, K. K., Chin, W. S., & Sow, C. H. (2014). Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(41). <https://doi.org/10.1039/c4ta02074j>
- Li, Jia, Wang, G., & Xu, Z. (2016). Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 52, 221-227. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.011>
- Li, Jinhui, Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., & Chang, C. C. (2009). A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere*, 77(8), 0.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.040>

Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 288-293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>

Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. *Resolucion 1297: Sistemas de recolección selectiva y gestión de ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores.* , Pub. L. No. 1297 (2010).

Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. *Ley N° 1672: Por la cual se establecen los lineamientos para la adopción de una política pública de gestión integral de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.* , (2013).

Murillo, J. (2016). *Análisis de viabilidad de una planta de reciclado de baterías de Li-ion.* Universidad de Sevilla.

Myoung, J., Jung, Y., Lee, J., & Tak, Y. (2002). Cobalt oxide preparation from waste LiCoO₂ by electrochemical–hydrothermal method. *Journal of Power Sources*, 112, 639. Recuperado de https://ac.els-cdn.com/S0378775302004597/1-s2.0-S0378775302004597-main.pdf?_tid=419ae945-3967-4d77-bc63-e8cf487e49c6&acdnat=1544029944_5911b80f26bab59633cc3329d970f7e6

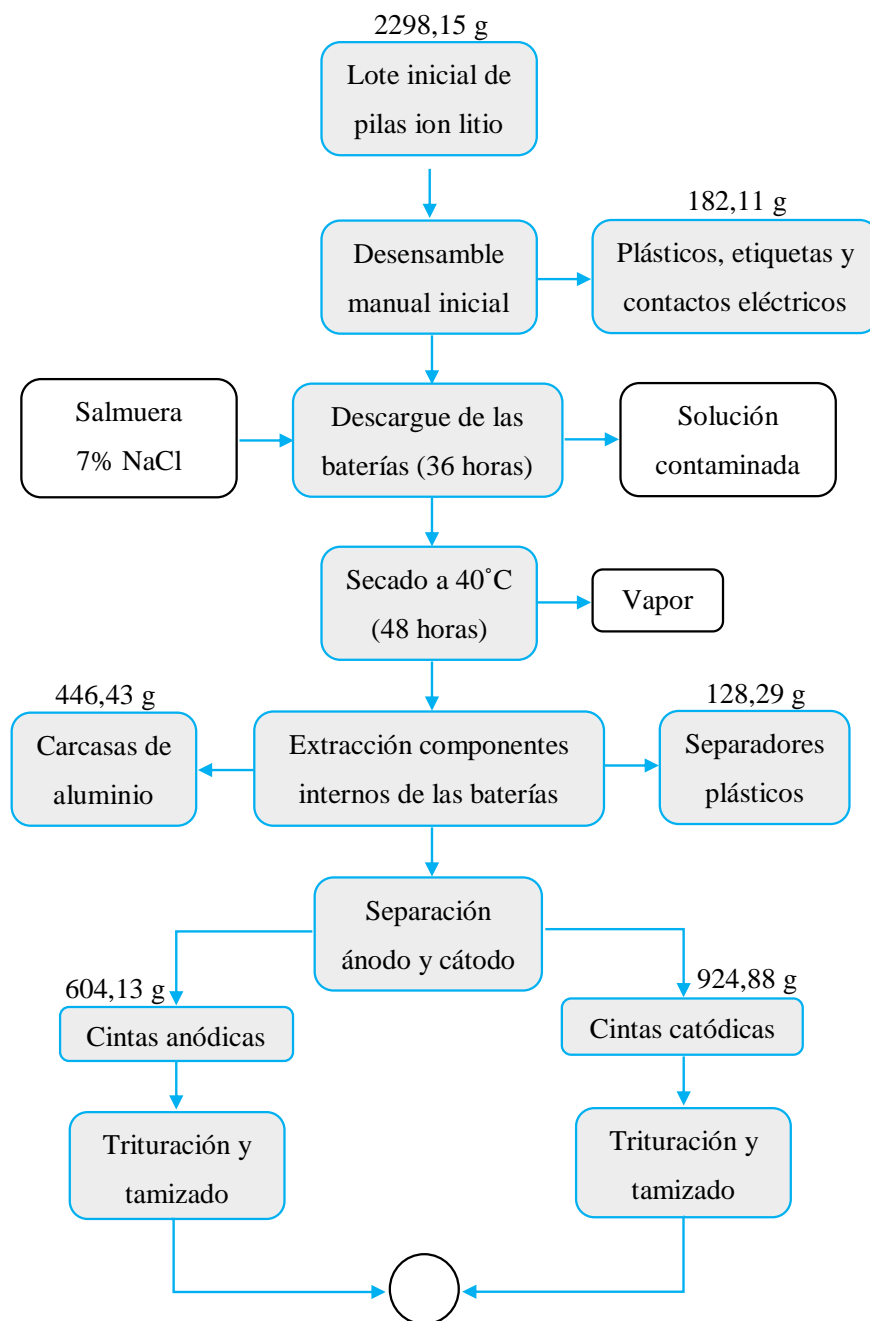
Ordoñez, J., Gago, E. J., & Girard, A. (2016). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 195-205. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>

Pinto, J., Quiroz, D., Delvasto, P., & Blanco, S. (2018). *Characterization of a zinc-nickel alloy coating obtained from an electrolytic bath produced with spent batteries as raw materials*

- Characterization of a zinc-nickel alloy coating obtained from an electrolytic bath produced with spent batteries as raw mater. Conf. Seri(IOP)*, 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012005>
- Ruiz, D., & Bautista, S. (2016). *de teléfonos móviles . Caso Colombia*. 19, 228-239. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.15446/ga.v19n2.54355>
- Ruiz, D., & Clavijo, G. (2017). En 2016, celulares emitieron 843, 3 toneladas de CO2 en Colombia. Recuperado de ucentral website: <https://www.ucentral.edu.co/en/node/1737>
- Sánchez, J., Betancur, J., & Ocampo, L. (2016). Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles. *Gestión y Ambiente*, 19(2), 240-251.
- Scharifker, B. R., & Mostany, J. (1984). Three-Dimensional Nucleation and Nucleation Rates per Site. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 177, 13-23.
- Shuva, A. H., & Kurny, A. (2013). Hydrometallurgical Recovery of Value Metals from Spent Lithium Ion Batteries. *American Journal of Materials Engineering and Technology*, 1(1), 8-12. <https://doi.org/10.12691/materials-1-1-2>
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (Segunda; Wiley-VCH, Ed.). New York: elec.
- Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129-1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- Zhang, H., Ma, Q., Wang, Y., Xu, B., & Guo, J. (2019). Improved corrosion resistance of copper coated by graphene. *Carbon*, 150(2), 550-551. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.094>
- Zoski, C. (2007). *Handbook of electrochemistry* (1.^a ed.; C. G. Zoski, Ed.). New Mexico: Elsevier.

Apéndices

Apéndice A. Balance de masa del desensamble de las baterías ion litio en sus componentes individuales.



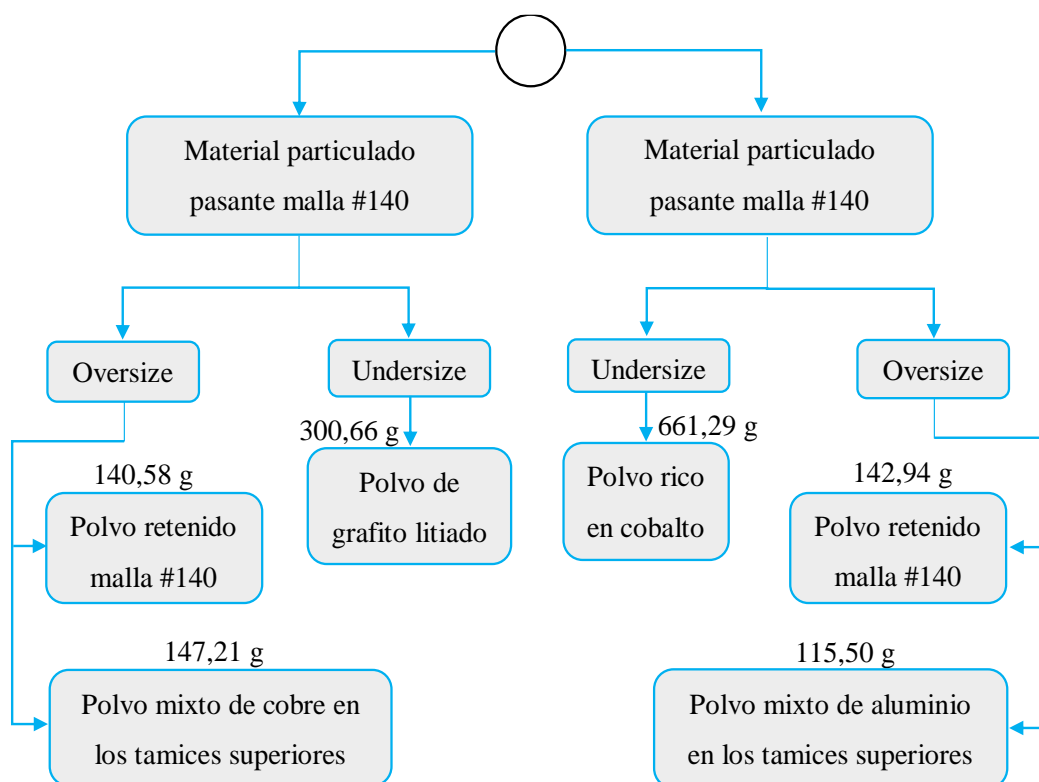


Figura 1. Balance de masa del proceso de dismantelamiento de las baterías ion litio de teléfonos móviles.

Apéndice B. Productos obtenidos de las baterías ion litio después de los procesos de conminución y lixiviación.

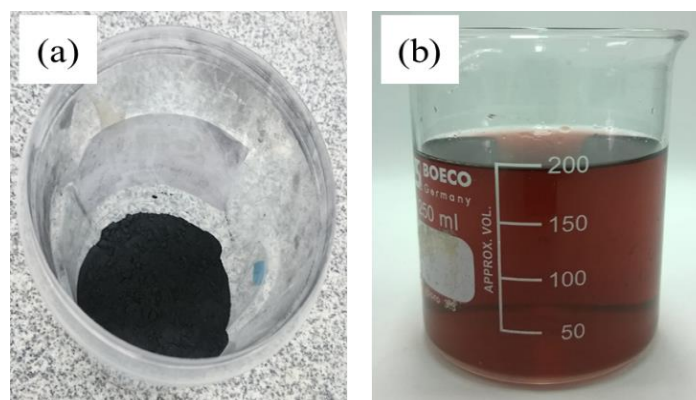


Figura 1. (a) Polvo catódico obtenido luego del proceso de conminución, (b) licor producido en la lixiviación con ácido cítrico 1,11 M y peróxido de hidrógeno 1,25% en volumen.

Apéndice C. Montajes experimentales empleados en la lixiviación del polvo catódico, electrodeposición y caracterización de los recubrimientos.

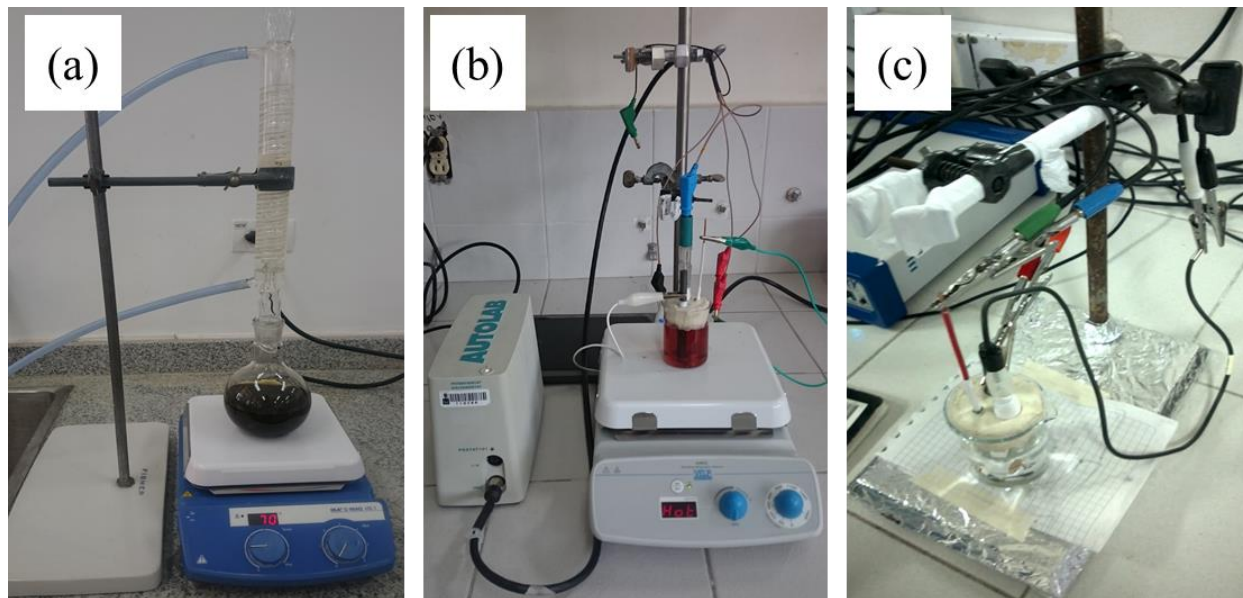


Figura 1. (a) Proceso de lixiviación del polvo negro obtenido de los cátodos de las baterías ion litio. (b) Sistemas utilizados para la realización de las voltametrías cíclicas, cronoamperometrías y (c) evaluación del recubrimiento a través de ensayos de corrosión.

Apéndice D. Cálculos de fuerza iónica, concentración de los agentes usados y resultados obtenidos en el proceso de lixiviación del polvo catódico de las baterías ion litio con agua regia, empleados para la construcción de los diagramas termodinámico de distribución de especies con el programa Hydra & Medusa.

En la tabla 1 se aprecian los datos químicos y las cantidades de los reactivos usados en la lixiviación con agua regia. El volumen total inicial fue de 30 mL, mientras que el volumen de aforo fue 250 mL. En la tabla 2 se encuentran la concentración molar de estas especies.

Tabla 1.

Datos químicos y volúmenes usados de HCl, HNO₃ y H₂O₂.

Sustancias	Volumen usado (mL)	Densidad (g/mL)	Peso atómico (g/mol)	Concentración 1 (mol/L)	Concentración 2 (mol/L)
HCl	4,5	1,12	36,46	4,608	0,5529
HNO ₃	1,5	1,51	63,01	1,198	0,1438
H ₂ O ₂	4	1,45	34,015	5,684	0,6821

Nota: Concentración 1 corresponde al volumen de lixiviación inicial mientras concentración 2 refiere a la del volumen de aforo.

La ecuación 1 corresponde al cálculo general de la concentración molar de cada especie lixivante.

$$[\text{Especie}] = \frac{1}{\text{Peso atómico } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} * V \text{ usado(mL)} * \rho \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) * \frac{1}{V \text{ total(L)}} \quad (1)$$

Calculo tipo para la concentración molar de HCl:

$$[\text{HCl}] = \frac{1}{36,46 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} * 4,5(\text{mL}) * 1,12 \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) * \frac{1}{0,03(\text{L})}$$

$$[\text{HCl}] = 4,608 \text{ M}$$

La ecuación 2 corresponde al cálculo general de la concentración molar de cada especie disuelta del polvo catódico.

$$[\text{Especie}] = \text{Concentración obtenida } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) * \frac{1}{\text{Peso atómico } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (2)$$

Calculo tipo para la concentración molar de Co:

$$[\text{Co}] = 161,25 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) * \frac{1 \text{ mol}}{58,93 \text{ g}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}$$

$$[\text{Co}] = 0,0027363 \text{ M}$$

Cálculo de la fuerza iónica, la ecuación 3 corresponde a la expresión matemática para estimar esto:

$$\mu = \frac{1}{2} * \sum (\text{Concentración} * \text{Carga}^2) \quad (3)$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(4,608 * 1^2) + (1,5 * 1^2) + (0,00274 * 2^2) + (0,0013 * 1^2) + (0,000673 * 2^2) + (0,00043 * 3^2) + (0,00396 * 2^2)]$$

$$\mu = 3,07 \text{ M}$$

En la tabla 2 se observa la concentración de los metales disueltos analizados y su peso atómico.

Tabla 2.

Concentración obtenida y peso atómico de las especies disueltas del polvo catódico en agua regia.

Elementos	Co	Li	Mn	Ni	Al
Concentración obtenida (mg/L)	161,25	9,05	217,60	39,48	11,61
Peso atómico (g/mol)	58,93	6,94	54,93	58,69	26,98
Concentración (mol/L)	0,00274	0,0013	0,00396	0,000673	0,00043

Apéndice E. Diagramas termodinámicos de distribución de especies para la lixiviación del polvo catódico de las baterías ion litio por el método de agua regia.

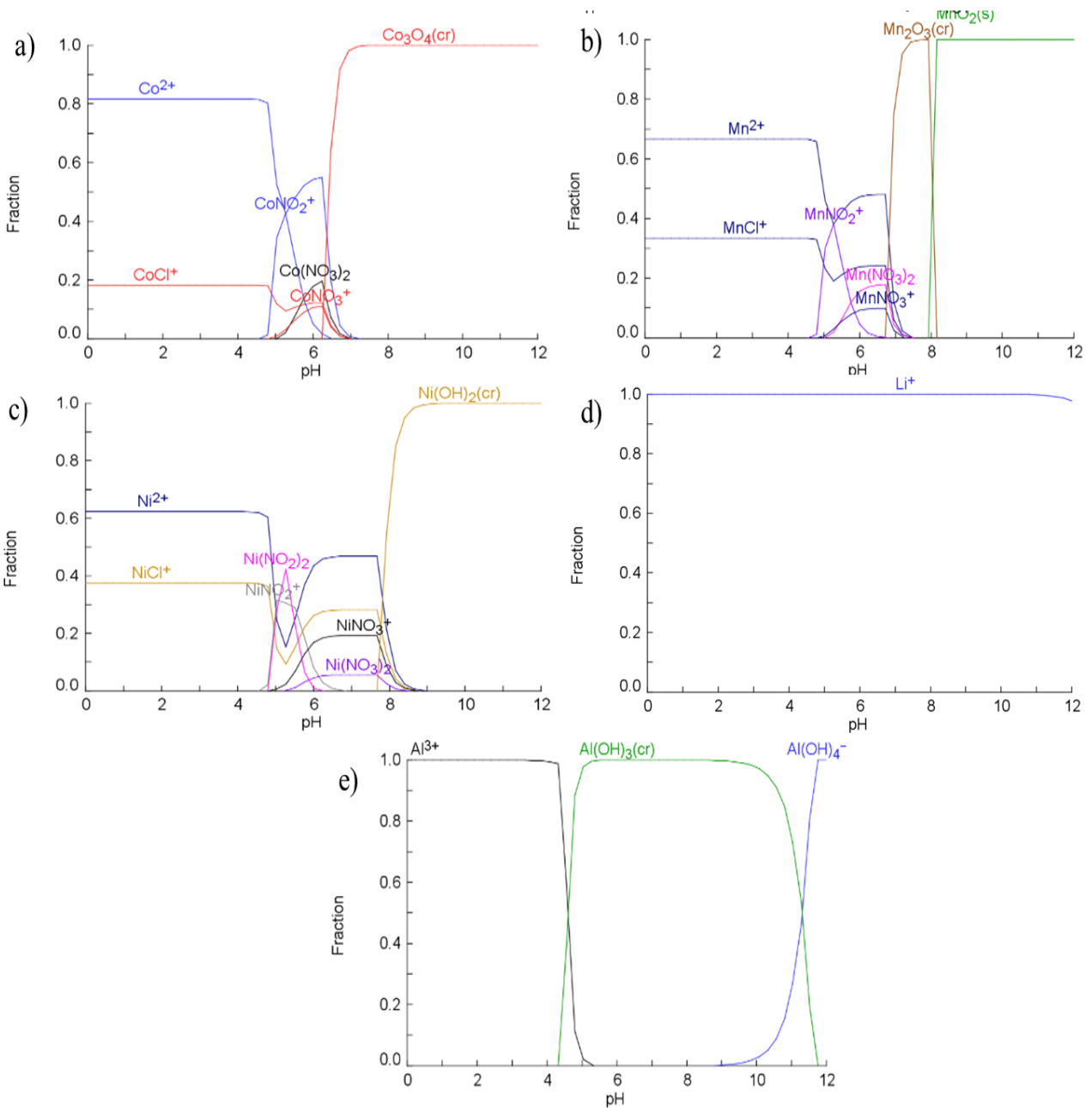


Figura 1. Diagramas termodinámicos de distribución de especies de los metales del polvo catódico lixiviados con agua regia para: a) cobalto, b) manganeso, c) níquel, d) litio y e) aluminio.

Apéndice F. Cálculos del porcentaje en peso de cada especie metálica del polvo catódico lixiviada con agua regia.

Calculo tipo para determinar el porcentaje en peso de cada elemento lixiviado del polvo catódico, como se muestra en la ecuación 1:

$$\% \text{ peso del metal} = \frac{\text{Concentración obtenida } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Masa usada } \left(1 - \frac{\% \text{ humedad}}{100}\right) (\text{mg})} * V \text{ aforo (L)} * 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ peso de cobalto} = \frac{161,25 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{350,3 * \left(1 - \frac{0,274}{100}\right) (\text{mg})} * 0,250 \text{ (L)} * 100$$

$$\% \text{ peso de cobalto} = 11,54$$

Apéndice G. Cálculos de fuerza iónica y concentración de los metales lixiviados del polvo catódico de las baterías ion litio con ácido cítrico bajo las condiciones de trabajo, empleados para la construcción de los diagramas termodinámico de distribución de especies con el programa Hydra & Medusa.

Calculo tipo de la concentración molar de cada elemento disuelto, como se muestra en la ecuación 1:

$$[\text{Especie}] = \frac{\text{Masa usada } \left(1 - \frac{\% \text{ humedad}}{100}\right) (\text{g}) * \% \text{ En peso del metal en el polvo catódico}}{\text{Peso atómico } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * V \text{ usado (L)}} \quad (1)$$

$$[\text{Especie}] = \frac{4 \left(1 - \frac{0,274}{100}\right) (\text{g}) * \frac{11,54}{100}}{58,93 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 0,225 \text{ (L)}}$$

$$[\text{Co}] = 0,03472 \text{ M}$$

Calculo tipo para la concentración molar de H_2O_2 :

$$[\text{Especie}] = \frac{1}{\text{Peso atómico } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} * V \text{ usado (mL)} * \rho \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) * \frac{1}{V \text{ total (L)}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1}{34,015 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} * 3 \text{ (mL)} * 1,45 \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) * \frac{1}{0,225 \text{ (L)}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5684 \text{ M}$$

Tabla 1.

Concentración molar de las especies disueltas del polvo catódico de las baterías ion litio en ácido cítrico 1,11M y 1,25 %(vol) peróxido de hidrogeno para las simulaciones termodinámicas.

Elementos	Co	Li	Mn	Ni	Al
Concentración (mol/L)	0,03472	0,01653	0,05025	0,00855	0,00545

Apéndice H. Cálculos de eficiencia de lixiviación y porcentaje en peso de los metales lixiviados del polvo catódico de las baterías ion litio con ácido cítrico bajo las condiciones de trabajo.

Calculo tipo del porcentaje en peso de cada elemento lixiviado con ácido cítrico, como se muestra en la ecuación 1:

$$\% \text{ peso del metal} = \frac{\text{Concentración obtenida } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Masa usada } \left(1 - \frac{\% \text{ humedad}}{100}\right) (\text{mg})} * V \text{ aforo (L)} * 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ peso de cobalto} = \frac{1191,47 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{4000 * \left(1 - \frac{0,274}{100}\right) (\text{mg})} * 0,225 (\text{L}) * 100$$

$$\% \text{ peso de cobalto} = 6,72$$

Calculo tipo de eficiencia de lixiviación, de acuerdo a la ecuación 1:

$$\% \text{ Eficiencia de lixiviación} = \frac{\% \text{ Metal recuperado por lixiviación con ácido cítrico}}{\% \text{ Metal en el polvo catódico}} * 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Eficiencia de lixiviación Co} = \frac{6,72}{11,54} * 100$$

$$\% \text{ Eficiencia de lixiviación Co} = 58,23$$

Tabla 1.

Porcentaje en peso de las especies disueltas del polvo catódico de las baterías ion litio en ácido cítrico 1,11 M y 1,25 %(vol) peróxido de hidrogeno.

Elementos	Co	Li	Mn	Ni	Al	Cu
% En peso	6,72	0,836	17,83	2,23	1,09	0,206

Apéndice I. Cálculos de concentración molar y fuerza iónica de los metales lixiviados del polvo catódico de las baterías ion litio con ácido cítrico bajo las condiciones de trabajo para los diagramas de Pourbaix realizados.

Calculo tipo de la concentración molar de cada elemento disuelto, según la ecuación 2:

$$[\text{Especie}] = \text{Concentración obtenida} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) * \frac{1}{\text{Peso atómico} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (2)$$

$$[\text{Co}] = 1191,47 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) * \frac{1\text{mol}}{58,93\text{g}} * \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}}$$

$$[\text{Co}] = 0,002022 \text{ M}$$

Cálculo de la fuerza iónica, se realiza según la ecuación 1:

$$\mu = \frac{1}{2} * \sum (\text{Concentración} * \text{Carga}^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(0,02022 * 2^2) + (0,02137 * 1^2) + (0,05753 * 2^2) + (0,00673 * 2^2)$$

$$+ (0,00716 * 3^2) + (0,000578 * 2^2)]$$

$$\mu = 0,213 \text{ M}$$

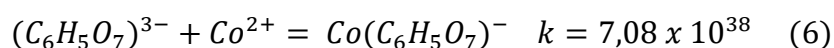
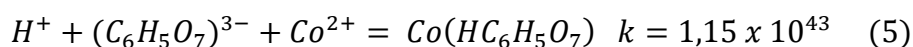
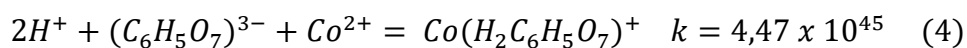
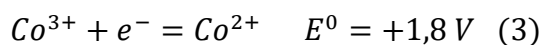
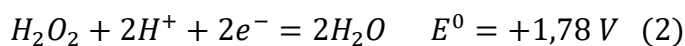
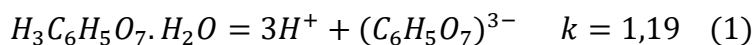
Tabla 1.

Concentración molar de las especies disueltas del polvo catódico de las baterías ion litio en ácido cítrico 1,11 M y 1,25 %(vol) peróxido de hidrogeno.

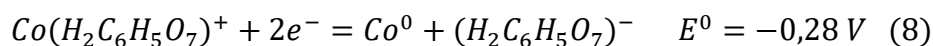
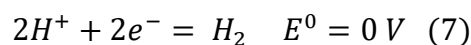
Elementos	Co	Li	Mn	Ni	Al	Cu
Concentración (mol/L)	0,02022	0,02137	0,05753	0,00673	0,00716	0,000578

Apéndice J. Reacciones involucradas en los procesos de lixiviación del polvo catódico y deposición potencioestática del recubrimiento de cobalto obtenido de baterías gastadas ion litio.

A continuación se muestran las posibles reacciones que se presentaron en el proceso de lixiviación, presentadas en otras investigaciones (Golmohammadzadeh et al., 2017) y obtenidas del programa Hydra & Medusa.



De igual manera se muestran las posibles reacciones de reducción en la electrodeposición de cobalto considerando las especies presentes en solución.



Apéndice K. Ensayo gravimétrico, estimación de la masa y espesor del recubrimiento de cobalto electrodepositado en el sustrato de cobre.

Para determinar de manera experimental la masa del recubrimiento luego de 60 minutos de electrodeposición, fueron realizadas pruebas gravimétricas donde el valor promedio registrado fue de 2 mg. De manera alternativa, se determinó analíticamente la masa del recubrimiento teniendo en cuenta que la deposición potencioestática sigue los lineamientos de la ley de Faraday (Zoski, 2007). Los cálculos efectuados pueden observarse a continuación.

La masa del recubrimiento es posible estimarla a través de la ley de Faraday de la electrólisis cuya ecuación es la siguiente:

$$m = \frac{\mu * Q}{F * z} \quad (1)$$

Donde Q es la carga eléctrica total en Coulombs, μ es la masa molar de la sustancia en gramos por mol, F es la constante de Faraday y z es el número de electrones que tienen lugar en la reacción.

En la ecuación (1), se establece que la cantidad de masa depositada es directamente proporcional a la carga asociada durante el proceso electroquímico y al tipo de sustancia que se deposita. Sin embargo, la carga eléctrica no es una medida que pueda medirse directamente del experimento, por lo que se hace necesario recurrir a otra unidad con la que está relacionada. Considerando que la corriente eléctrica es el cambio de la carga respecto al tiempo, ecuación representada en (2), se procede a solucionarla separando variables e integrando a ambos lados para resolver la ecuación diferencial de donde se obtiene (3).

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

$$Q(t) = \int_{t_0}^{t_f} I(t) dt \quad (3)$$

Siendo t_0 y t_f respectivamente el tiempo inicial y final del proceso electroquímico. Sustituyendo la ecuación (3) en la (1), se encuentra la expresión representada en la ecuación (4), la cual se utilizó finalmente para el cálculo de la masa del recubrimiento.

$$m = \frac{\mu}{F * z} \int_{t_0}^{t_f} I(t) dt \quad (4)$$

En esta estimación se hizo necesario asumir que el recubrimiento estaba constituido en un 100 % de cobalto, por lo tanto, μ tomó el valor de 58,93 g/mol (masa molar del cobalto). Además, teniendo en cuenta que la reacción de reducción del cobalto tiene 2 electrones involucrados, implicó entonces que z fuera igual a 2. Finalmente, el valor de la carga utilizado fue de 11,63 C, cantidad determinada del área bajo la curva del cronoamperograma a la condición de -950 mV vs Ag/AgCl tras 60 minutos de electrodeposición. Sustituyendo estos valores en la ecuación (4) se tiene:

$$m = \frac{58,93 * 11,63}{96500 * 2}$$

De donde se halló que la masa electrodepositada en el sustrato era aproximadamente 3,55 mg. Asumiendo ahora que los 3,55 mg de recubrimiento fueron obtenidos con una eficiencia energética del proceso del 100%, se procedió a determinar la eficiencia de la electrodeposición comparando la masa obtenida experimentalmente por el ensayo gravimétrico con la calculada a partir de la ley de Faraday (Bard & Faulkner, 2001). En consecuencia, se encontró que la eficiencia energética fue del 56%. Esta poca eficiencia energética obedece a que probablemente durante la deposición potencioestática, la corriente eléctrica se consumió en las reacciones catódicas que se presentaron, por lo que no es posible discernir cuánta corriente está realmente asociada al proceso de reducción del cobalto (Gabe, 1997). La reacción de evolución de hidrógeno es un ejemplo de estas reacciones catódicas adicionales, la cual sucede durante toda la electrodeposición y consume un porcentaje significativo de la energía eléctrica, generando bajos niveles de eficiencia en la mayoría de los casos (Bard & Faulkner, 2001). No obstante, otras investigaciones en las que recuperaron cobalto de baterías gastadas ion litio, registraron eficiencias energéticas durante las electrodeposiciones entre el 43 y 70 % (Lupi, Pasquali, & Dell'Era, 2005). Puede concluirse entonces que las

eficiencias bajas de la corriente eléctrica aplicada se deben probablemente el efecto de la reacción de evolución de hidrógeno que interfiere de manera contundente durante las deposiciones potencioestáticas.

Por otro lado, suponiendo que el recubrimiento formado es 100 % compacto, con cobertura uniforme y compuesto únicamente por cobalto, es posible estimar el espesor puesto que la masa ($2 \mu\text{Kg}$), la densidad del cobalto ($\rho = 8900 \text{ Kg/m}^3$), y el área estudiada ($3,3 \mu\text{m}^2$), son medidas conocidas (Nava, 2013). De esta manera se obtiene que posiblemente el espesor del recubrimiento tuvo una longitud aproximada de $68 \mu\text{m}$.

Apéndice L. Ecuaciones electroquímicas de Randles–Sevcik para establecer control difusional y cobertura.

A continuación, se encuentran las ecuaciones de Randles-Sevcik, la ecuación 1 describe cómo la corriente de pico i_p (A) se relaciona con la velocidad de barrido v (V s^{-1}) respecto a la difusión y reversibilidad (Elgrishi et al., 2018). Donde, n es el número de electrones transferidos en el evento redox, A (cm^2) es el área del electrodo, D_o ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión de la especie oxidada y C^0 (mol cm^{-3}) su concentración en la solución. Mientras la ecuación (2) describe la relación de la corriente de pico y velocidad de barrido con la cobertura Γ (mol cm^{-2})

$$i_p = 0,446nFAC^0 \left(\frac{nFvD_o}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} vA\Gamma \quad (2)$$

Apéndice M. Posible proceso de recuperación selectiva de metales provenientes de los cátodos de baterías gastadas ion litio.

En el transcurso de la investigación cómo se mencionó en los resultados, se observó que, bajo las condiciones de lixiviación empleadas con ácido cítrico y peróxido de hidrógeno, los diagramas termodinámicos de Pourbaix mostraron zonas en las que se podría llevar a cabo la precipitación selectiva por electrodeposición de los metales, por ejemplo, el cobalto.

Bajo este principio, se estudió adicionalmente la posible obtención de los otros metales presentes en solución (Cu, Mn, Li, Ni y Al), de manera que se llevaron a cabo voltamperometrías y electrodeposiciones sobre sustratos de acero a -750 mV vs Ag/AgCl durante una hora (resultados no mostrados), con el fin de obtener cobre precipitado de acuerdo a su estabilidad termodinámica y teniendo en cuenta los menores sobre potenciales requeridos, respecto a los otros iones metálicos en la solución, como por ejemplo, el manganeso. Metal que requiere aplicaciones de potenciales mayores a $-1,2$ V vs SHE, regiones donde se favorece la evolución de hidrógeno.

Una vez obtenidos estos depósitos, se realizó una evaluación de la composición química por medio de la técnica EDS. Resultados que se muestran en la figura 1 y tabla 1. En la figura 1(b), se pueden determinar 4 picos principales de los elementos hierro (picos 1 y 3) y cobre (picos 2 y 4). Podría ser factible que los picos del elemento hierro se deban a la misma causa presentada como en el recubrimiento de cobalto, donde el hierro determinado sea del sustrato y no del recubrimiento en sí. Es decir, en este caso se puede aseverar que se realizó exitosamente una deposición potencioestática selectiva de cobre sobre el sustrato de acero. En este recubrimiento, el cobre constituye aproximadamente el 90,6 % de la masa total (porcentaje recalculado).

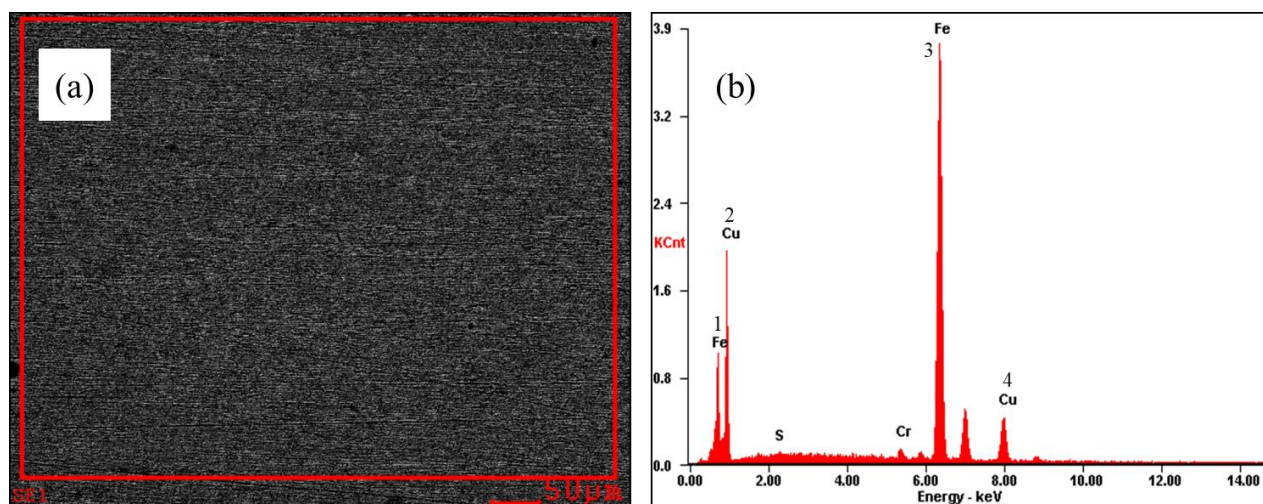


Figura 1. (a) Área inspeccionada para la determinación de la composición química del recubrimiento, (b) EDS del área inspeccionada por el microscopio electrónico de barrido (SEM).
Tabla 1.

Análisis cuantitativo de los elementos presentes en el recubrimiento sintetizado por deposición potencioestática con potencial de -750mV vs Ag/AgCl durante 60 minutos sobre sustrato de acero

Elementos	Cu	Cr	S	Fe
(%) En peso	17,24	1,15	0,64	80,97
(% Recalculado) En peso	90,60	6,04	3,36	-

De esta manera se plantea un posible proceso de recuperación electroquímica y química de estos metales, con miradas a una escala industrial. Primero, se realiza la recuperación del cobre llevando sustratos de acero a tanques de solución de lixiviado para efectuar la electrolisis, luego, se electrodeposita el cobalto empleando sustratos de cobre. Posterior a eso, teóricamente la solución quedó libre de estos dos metales, por lo cual se propone la recuperación del manganeso presente en la solución por medio de dos opciones, en primer lugar se podría ejecutar la deposición electroquímica en potenciales superiores al mencionado, donde al no encontrarse presente cobre ni

cobalto, se podría obtener de igual manera selectivamente, o en segundo lugar, se podría realizar deposición química por la adición de agentes como NaOH, que lleven a precipitarlo en forma de hidróxido. Por último, se precipitarían químicamente los metales restantes en solución, como por ejemplo el litio y el aluminio, de la misma forma como se plantea para el manganeso, en caso de no ser posible o viable su obtención electrolítica.

Así, se recuperarían todos los metales en solución en mayor parte por separado, bajo un sistema de lixiviación y deposición, económico y sencillo de implementar.