

Estudio de la elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica empleando
baterías desechadas

Karen Nathalia Acevedo Pineda, Sirley Tatiana García Ortiz

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Andrés Giovanni González Hernández

Doctor en Ingeniería

Codirector (a):

Nadia Mayerly Ardila Santamaria

Magister en Ingeniería de productos

Codirector:

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias Materiales

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A Dios por guiarme e iluminarme en los momentos que más necesité.

A mis padres, Rafael y Marlen, por todo el amor, consejos y paciencia, por toda la dedicación, por su esfuerzo, por ser mi guía, mi motivación y mi más grande ejemplo a seguir. A

ellos les dedico este logro de muchos que faltan.

A Rafa, Caro, Mafe por siempre ser mi apoyo y estar para mí, por sus consejos y voces de aliento, no podría estar más orgullosa y afortunada de tenerlos.

A Sirley, mi mejor amiga, por su entrega y responsabilidad, por enseñarme el verdadero significado de la amistad, por creer en mí y por su apoyo en todo momento.

A Sara, Salomé, Samuel y Lorenzo, por impulsarme a ser el mejor ejemplo a seguir

Karen Acevedo

Dedicatoria

A Dios y la virgen por todas las bendiciones y éxitos que me han brindado durante todos estos años, por ser mi guía y demostrarme que no hay nada imposible ante sus ojos.

A mis padres RAUL GARCIA y SONIA ORTIZ a quienes les debo todo, por ser mi motor, mi ejemplo a seguir, por sus consejos y su esfuerzo para poder culminar mis estudios de pregrado y sobre todo por brindarme todo su amor y apoyo incondicional día a día.

A mi abuela ALIX GARCIA quien, aunque ya no está conmigo, aquí estoy cumpliéndole la promesa de ser profesional.

A mi hermano JHON GARCIA por creer en mí, por sus consejos y siempre estar ahí cuando más lo necesito.

A mi sobrina CHARLOTTE GARCIA por ser la alegría de la casa y sacarme una sonrisa todos los días.

A mi compañera y mejor amiga KAREN ACEVEDO por su entrega a este proyecto, por ser mi confidente y estar a mi lado desde el comienzo de esta etapa de nuestras vidas.

A mis amigos de la universidad Julieth Diaz, Daniel Bueno, Keyner Fernández, Edwin Bermúdez y Deiby Barbosa por cada una de las experiencias vividas durante esta etapa, por su compañía y mostrarme el valor de la amistad.

Sirley García

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander-VIE, por financiar este trabajo de grado, a través del proyecto No. 2512, titulado “Evaluación de la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de recubrimientos de Cr_2O_3 y $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ elaborados a partir de proyección térmica por combustión para aplicaciones en ambientes marinos”.

Al grupo de Investigación en Desarrollo y tecnología de Nuevos materiales (GIMAT) por el préstamo de sus instalaciones y equipos para el desarrollo de este proyecto.

Al TECNOPARQUE NODO BUCARAMANGA por el préstamo de su laboratorio de microscopia electrónica de barrido (MEB) para la toma de imágenes de este proyecto.

A nuestro director Andrés González Hernández, codirectores Pedro Delvasto Angarita y Nadia Ardila Santamaria por su conocimiento, asesoramiento, disponibilidad y apoyo fundamental para la culminación de este proyecto.

Al ingeniero Yeison Lozano Rodríguez por su intervención, colaboración y disponibilidad para la realizar las pruebas MEB.

A los técnicos Sergio Andrés González, Oscar Martínez Ramírez y Javier Gaitán Arenas por el tiempo y colaboración que siempre tuvieron para ayudarnos en el desarrollo de este proyecto.

En general a todos y cada uno de los profesores de la escuela de ingeniería metalúrgica por la formación y el conocimiento brindando a lo largo de nuestra carrera universitaria.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo general	14
1.2 Objetivos específicos	14
2. Marco teórico	15
2.1 Baterías de ion litio	15
2.2 Material Catódico.....	16
2.3 Proyección térmica.....	16
2.4 Proyección térmica por combustión.....	17
2.5 Formación del recubrimiento	17
2.6 Recubrimientos cerámicos	18
3. Metodología	20
3.1 Recolección, desensamble y preparación de la materia prima para elaborar los recubrimientos.....	21
3.2 Trituración y tamizado del material catódico	22
3.3 Proceso de elaboración de la frita cerámica.....	23
3.4 Fabricación de las probetas refractarias	25
3.5 Elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica	26
3.6 Caracterización de los recubrimientos mediante MEB/EDS.....	29
3.7 Análisis del color de los recubrimientos mediante fotografías digitales	29
3.8 Cálculo teórico de la viscosidad de las fritas producidas	30

4.	Resultados y análisis	31
4.1	Caracterización del material catódico obtenido de las LIB	31
4.2	Aspecto visual y caracterización MEB/EDS de las fritas cerámicas obtenidas.....	33
4.3	Adherencia y análisis digital del color de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica.....	36
4.4	Estudio del espesor y caracterización MEB/EDS de los recubrimientos obtenidos.	38
4.5	Discusión de resultados e implicaciones del estudio	42
5.	Conclusiones	44
6.	Recomendaciones	45
	Referencias Bibliográficas	46
	Apéndices.....	50

Lista de Tablas

	Pág.
<i>Tabla 1 Cargas introducidas en la licuadora.....</i>	22
<i>Tabla 2 Formulación de ingredientes y codificación de cada una de las fritas de vidrio analizadas</i>	25
<i>Tabla 3 Parámetros constantes utilizados en la proyección térmica</i>	27
<i>Tabla 4 Codificación de los recubrimientos obtenidos, tipo de material proyectado y condiciones para la proyección térmica.....</i>	28
<i>Tabla 5 Caracterización del color de los recubrimientos</i>	36
<i>Tabla 6 Adherencia de los recubrimientos en las probetas.....</i>	38
<i>Tabla 7 Espesores de los recubrimientos obtenidos.....</i>	40
<i>Tabla 8 Temperaturas de importancia calculadas</i>	42

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental</i>	20
<i>Figura 2 Registro fotográfico de la recolección y desensamble de las baterías</i>	22
<i>Figura 3 Registro fotográfico de las etapas de tamizado y triturado del material catódico</i>	23
<i>Figura 4 Registro fotográfico del proceso de vitrificación</i>	24
<i>Figura 5 Registro fotográfico de la elaboración de las probetas refractarias</i>	26
<i>Figura 6 Caracterización del polvo catódico</i>	31
<i>Figura 7 Caracterización del polvo catódico mediante MEB/EDS</i>	33
<i>Figura 8 Aspecto visual de las fritas cerámicas obtenidas</i>	34
<i>Figura 9 Imágenes MEB/EDS de las fritas de vidrio producidas</i>	35
<i>Figura 10 Espesor de los recubrimientos aplicados por proyección térmica observados a una magnificación de 200x</i>	39
<i>Figura 11 Micrografías superficiales de los recubrimientos a 100x</i>	41

Lista de Apéndices

	pág.
<i>Apéndice A</i>	50
<i>Apéndice B</i>	51
<i>Apéndice C</i>	52
<i>Apéndice D</i>	53

Resumen

Título: Estudio de la elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica empleando baterías desechadas ¹

Autor: Karen Nathalia Acevedo Pineda y Sirley Tatiana García Ortiz²

Palabras Clave: Reciclaje, baterías ion-litio, proyección térmica, recubrimiento cerámico

Descripción: El presente trabajo se enfocó en la elaboración de tres tipos de recubrimientos cerámicos sobre ladrillos refractarios, a partir de fritas de vidrio fabricadas con óxidos de cobalto (LiCoO_2), extraídos de los cátodos de las baterías ion-litio (LIBs) de teléfonos celulares desechados, por medio de la técnica de proyección térmica con llama oxiacetilénica variando la distancia de proyección. Se determinó la formulación adecuada para la obtener las fritas de vidrio y los parámetros necesarios para la proyección térmica. Se realizaron análisis tales como, colorimetría, espesor de recubrimiento, viscosidad y caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para la caracterización de los recubrimientos. Con las morfologías presentadas en las microestructuras obtenidas mediante el análisis MEB, se demostró que la obtención del recubrimiento con mejor calidad estética, buena homogeneidad en su superficie, mayor adherencia, baja porosidad, y con un espesor promedio de 370 μm , se dio a una distancia óptima de 10 cm durante la proyección y con una materia prima obtenida en proceso de vitrificación previa de los polvos catódicos de las baterías, siendo esta la muestra M3. Finalmente se determinó que la proyección térmica de las fritas de vidrio que contienen el óxido de cobalto obtenido y recuperado de baterías de teléfonos celular desechadas es un proceso viable para la producción de piezas cerámicas con recubrimientos coloreados.

¹ Trabajo de Grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia Materiales. Director: Andrés Giovanni González Hernández. Doctor en Ingeniería. Codirectora: Nadia Mayerly Ardila Santamaria. Magister en Ingeniería de procesos. Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita. Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Abstract

Title: Study of the development of thermal spraying ceramic coatings using discarded batteries ³

Author(s): Karen Nathalia Acevedo Pineda y Sirley Tatiana García Ortiz⁴

Key Words: Recycling, Lithium-ion batteries, thermal spray, glass coating

Description: The present work focused on the elaboration of three types of ceramic coatings on refractory bricks, from glass frits made with cobalt oxides (LiCoO₂), extracted from the cathodes of lithium-ion batteries (LIBs) of discarded cellular phones, by means of the thermal spraying technique with oxyacetylene flame, varying the spraying distance. The appropriate formulation to obtain the glass frits and the necessary parameters for thermal spraying were determined. Analyses such as colorimetry, coating thickness, viscosity, and characterization by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were performed for the characterization of the coatings. With the morphologies presented in the microstructures obtained by SEM analysis, it was demonstrated that the coating with the best aesthetic quality, good homogeneity in its surface, better adherence, low porosity, and with an average thickness of 370 μm , was obtained at an optimum distance of 10 cm during the projection and with a raw material obtained in a previous vitrification process of the cathode powders of the batteries, this being the sample M3. Finally, it was determined that the thermal spraying of glass frits containing cobalt oxide obtained and recovered from discarded cell phone batteries is a viable process to produce ceramic pieces with colored coatings.

³ Degree Project

⁴ Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Andrés Giovanni González Hernández. PhD in Engineering. Co-director: Nadia Mayerly Ardila Santamaria. MSc in Process Engineering. Co-director: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD in Materials Science and Technology.

Introducción

El uso cada vez mayor de productos electrónicos como computadoras portátiles y teléfonos celulares ha traído varios beneficios a la sociedad humana. Este avance tecnológico, sin embargo, también ha causado altos impactos ambientales asociados con la disposición inadecuada de las baterías gastadas y el consumo excesivo de recursos naturales. Se estima que se producen 200.000t de materiales de cátodo para baterías de iones de litio (LIB) por año, y se estima que la producción alcanzará los 6,8 millones de unidades para 2035. El cobalto, en particular, es importante debido a su escasez, uso industrial y alto valor económico. China es el principal consumidor de cobalto del mundo. Más del 80% del cobalto se utiliza en la industria de las baterías recargables. Según la Bolsa de Metales de Londres, el precio del cobalto en 2020 fue de 52 365 USD por tonelada. La eliminación inadecuada de los desechos de baterías produce impactos ambientales, económicos y de salud negativos (Leal et al., 2023).

El reciclaje de baterías de iones de litio (LIB) ha cobrado importancia en la última década debido a las crecientes limitaciones de la cadena de suministro para materiales críticos (como el litio y el cobalto) y el cambio de política hacia una mayor circularidad de los materiales para mitigar las preocupaciones ambientales (Ali et al., 2022).

Por eso se ha prestado mucha atención al desarrollo de la tecnología necesaria para recuperar y reciclar los LIB no solo para proteger el medio ambiente sino también para conservar los recursos. La recuperación de los principales componentes de las pilas usadas es beneficiosa tanto en términos de protección ambiental como para el suministro de materias primas (Ordoñez et al., 2016). El reciclaje tiene como objetivo recuperar los componentes de las baterías agotadas para su reutilización en la producción de baterías. El cobalto, el níquel y el litio, que se encuentran

en el cátodo, son los principales objetivos de recuperación debido a su alto valor económico (Leal et al., 2023).

Por otro lado, la proyección térmica permite la obtención de una amplia variedad de recubrimientos cerámicos que van desde la mejora a la resistencia al desgaste, a la corrosión y resistencia a alta temperatura hasta usos a nivel decorativo. En estudios anteriores se han recubierto mediante proyección térmica por plasma a partir de polvos comerciales, ladrillos refractarios convencionales de Alúmina-Mullita usados en hornos para la producción de vidrio, demostrando excelentes propiedades de resistencia química y abrasivas (Bolelli et al., 2006).

Teniendo en cuenta que el uso de este tipo de recubrimiento en el ámbito industrial ha sido limitado, debido a que uno de los factores que más influye en el costo de los recubrimientos cerámicos realizados mediante proyección térmica son los polvos departida o usados como materia prima. Estos polvos han ido incrementando su valor como consecuencia de la disminución de las reservas minerales de las cuales son provenientes. El uso de materias primas a partir de materiales reciclados podría reducir significativamente el costo de los recubrimientos realizados sobre refractarios, dando mayores posibilidades para su aplicación industrial.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se pretende elaborar recubrimientos cerámicos con la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales sobre elementos refractarios con la intención de mejorar su apariencia superficial como color y embellecimiento.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudiar los parámetros del proceso y la materia prima para elaborar un recubrimiento cerámico mediante la técnica de proyección térmica utilizando cobalto extraído de baterías de celulares desechadas.

1.2 Objetivos específicos

- Analizar el proceso de previtrificación y la aplicación directa de polvos de baterías de celulares para elaborar recubrimientos a base de vidrio mediante el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre un sustrato cerámico.
- Estudiar la influencia de la microestructura en función distancia de proyección térmica de recubrimientos elaborados a partir de polvos de cobalto extraídos de baterías de celulares desechadas.
- Establecer el efecto de la distancia en el proceso de proyección térmica y el tratamiento de vitrificación de la materia prima sobre el color final del recubrimiento.

2. Marco teórico

2.1 Baterías de ion litio

Las baterías son dispositivos en donde se convierte la energía química en energía eléctrica mediante un proceso de oxidación – reducción, en las cuales se da la interacción de tres elementos básicos: un ánodo (el lugar donde ocurre la reacción de oxidación del material y es el encargado de suministrar los electrones – corriente anódica), un cátodo (donde ocurre la reacción de reducción y que tiene como función la recepción de los electrones liberados en el ánodo – corriente catódica) y un electrolito (es el puente entre el ánodo y el cátodo y que permite la migración de las especies iónicas (Betancur, 2016). Las baterías de celular que están en el mercado actualmente son compuestas principalmente de la unión de varios elementos químicos llamado ion de litio, el cual hace que la batería tenga mayor capacidad de almacenaje, y también la carga es de mayor durabilidad y en menor tiempo. El cátodo generalmente está hecho de un compuesto químico llamado óxido de litio-cobalto (LiCoO_2) o, en pilas más recientes, de fosfato de litio y hierro (LiFePO_4). El ánodo generalmente está hecho de grafito, una variedad cristalográfica del carbono (Álvarez, 2020).

En los últimos años han surgido investigaciones en el aprovechamiento de residuos que tengan un alto contenido de sustancias tóxicas, especialmente aquellas que contengan metales pesados dado su alto impacto tanto en el ambiente como en las especies que habitan él. Las baterías, una vez han finalizado su ciclo, no son ajenas a este planteamiento pues contienen altos niveles de sustancias contaminantes pero que pueden ser recuperadas y reincorporadas a la vida productiva (Betancur, 2016).

Los LIB consisten en metales pesados, productos químicos orgánicos y plásticos en proporciones de 5 a 20% de cobalto, 5 a 10% de níquel, 5 a 7% de litio, 15% de productos químicos

orgánicos y 7% de plásticos. Se requiere un proceso químico porque los métodos de separación física como la trituración, la separación magnética y la flotación no pueden recuperar completamente los metales valiosos (Li et al., 2010).

2.2 Material Catódico

El cátodo generalmente consiste en un polvo electroquímicamente activo, denominado material del cátodo, mezclado con carbón negro y adherido al colector de corriente, compuesto por una lámina de aluminio, con compuestos aglutinantes poliméricos como el fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el politetrafluoroetileno (PTFE). El material del cátodo puede estar formado por diferentes compuestos: óxido de cobalto y litio (LiCO); óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (NMC); óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (NCA), fosfato de litio y hierro (LFP), entre otros. Tanto la masa como el costo del material del cátodo representan un alto porcentaje de la masa y el costo de la batería, respectivamente. En la actualidad, los metales contenidos en la estructura de los materiales catódicos, incluidos el litio y el cobalto, se consideran críticos a corto y mediano plazo (González et al., 2022).

Aproximadamente el 31% en peso de la composición total de los LIB agotados corresponde al material del cátodo, típicamente LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o LiFePO_4 ; 8% al aluminio; 22% al material del ánodo, generalmente grafito; 17% al cobre; 15% a electrolitos orgánicos; 3% al separador; 4% a negro de carbón y aglutinantes (González et al., 2022).

2.3 Proyección térmica

La proyección térmica es una técnica utilizada en la fabricación de recubrimientos especialmente en la recuperación de piezas gastadas y consiste en proyectar pequeñas partículas fundidas o sobre un sustrato. Además, esta técnica se caracteriza por ser eficiente y conveniente para aplicaciones industriales por la gran variedad de compuestos que se pueden proyectar, por sus

bajos costos y su versatilidad para ser utilizada en diferentes geometrías. El material para fundir puede estar en polvo o en suspensiones y es atomizado gracias a un gas comprimido. Durante este proceso, una fuente de calor forma una corriente de partículas sólidas, fundidas o semifundidas, que son proyectadas sobre un sustrato, debidamente preparado, los cuales chocan y sufren una deformación plástica (Ferrer et al., 2018). Luego estas partículas se apilan sobre la superficie y es lo que forma el recubrimiento con una estructura laminar.

La proyección térmica tiene diferentes configuraciones para la producción de recubrimientos, las cuales se diferencian por tipo de material por depositar y por el mecanismo por el cual se funden estos materiales. Para este último, la proyección térmica se clasifica en dos clases: las que utilizan energía química (combustión y detonación) y las que utilizan energía eléctrica (plasma y arco eléctrico) (Ferrer et al., 2018).

2.4 Proyección térmica por combustión

La proyección térmica por llama (FS), es la más sencilla y fue la primera técnica de proyección térmica utilizada, desarrollada por el ingeniero suizo Schoop a principios del siglo pasado (Ferrer et al., 2018). Este proceso se utilizó inicialmente para los metales de punto de fusión bajo, tales como estaño o plomo y luego se extendió a otros metales, refractarios y cerámicos. En este proceso, el material para pulverizar está en forma de polvo, el cual se almacena en un depósito o un distribuidor de polvo que lo lleva hasta la boquilla por un orificio central de la antorcha, donde se calienta gracias a la energía liberada en la reacción oxígeno-combustible, luego es transportado por el gas portador a la pieza de trabajo.

2.5 Formación del recubrimiento

El recubrimiento se forma luego del impacto de las partículas con el sustrato o con las capas de recubrimiento previamente depositado. El aplanamiento de las partículas, su enfriamiento

y solidificación están fuertemente relacionados con factores como la temperatura, la velocidad, el diámetro y el ángulo de impacto. También dependen del movimiento relativo entre la antorcha y el sustrato que controla la uniformidad del recubrimiento (Ferrer et al., 2018).

Los recubrimientos hechos en este proyecto de investigación se elaborarán por proyección térmica por llama oxiacetilénica.

2.6 Recubrimientos cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros, carburos, etc.) que incluyen minerales de arcilla, cementos y vidrios. Estos materiales/minerales son aislantes térmicos y que a elevada temperatura y en ambientes agresivos, son más resistentes que los metales y los polímeros. Desde el punto de vista mecánico, los cerámicos son duros y ligeros pero frágiles. Los enlaces interatómicos pueden ser de carácter iónico o bien de carácter predominante iónico con carácter parcial covalente. Los cerámicos se pueden presentar en forma vítrea, monocristalina, policristalina o combinaciones de algunas de ellas. Estos materiales tienen dos características importantes, por un lado, su capacidad de resistir al calor y por otro, su resistencia al ataque químico que son debidas sustancialmente a la fortaleza del enlace entre sus átomos que les confiere un alto punto de fusión, dureza y rigidez (Carrasco, 2010).

En los últimos años, se han realizado extensos estudios sobre la preparación de recubrimientos resistentes al desgaste, los investigadores han analizado las propiedades tribológicas de los recubrimientos cerámicos preparados en diferentes condiciones de trabajo y las modificaciones de los parámetros de pulverización para mejorar el rendimiento de los recubrimientos (Hu et al., 2022).

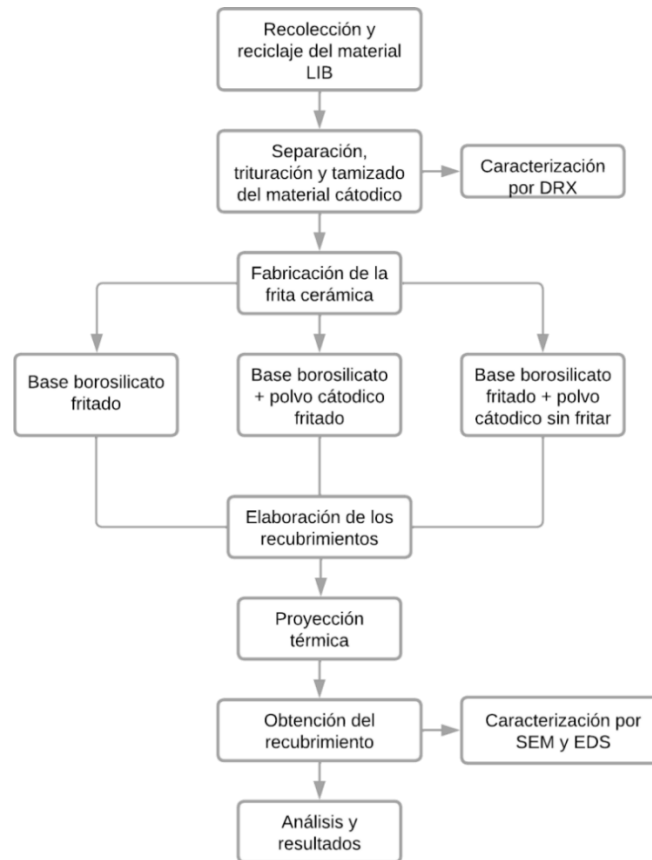
En un estudio anterior se reformuló un esmalte cerámico comercial propuesto por olivino (silicato de hierro y magnesio, $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$) y fritas comerciales, ricas en plomo (alrededor del 30% en peso), utilizando materias primas secundarias como vidrio cónico CRT (provisto de residuos de equipos eléctricos y electrónicos (RAEE)) y vidrio municipal (cenizas de fondo del postratamiento del incinerador sólido antes y después de la vitrificación). Los productos a base de residuos se caracterizaron y, en comparación con el esmalte estándar, mostraron una mejor resistencia a los ácidos, características estéticas comparables y una resistencia inoxidable ligeramente inferior. Los beneficios ambientales se obtuvieron por el ahorro de materia prima natural (olivino), por la reducción del porcentaje de plomo en las formulaciones propuestas (del orden del 30 al 5% en peso), por el ahorro de energía (por evitar el uso de fritas comerciales) y por la reducción del contenido de plomo en las nuevas composiciones (Schabbach et al., 2011).

3. Metodología

El esquema del procedimiento experimental se muestra en la figura 1, el cual consta en 7 etapas las cuales consisten en: recolección de las baterías de teléfono celular, descarga y desmantelamiento, trituración y tamizado, preparación de la materia prima, proyección térmica, obtención del recubrimiento, análisis y resultados.

Figura 1

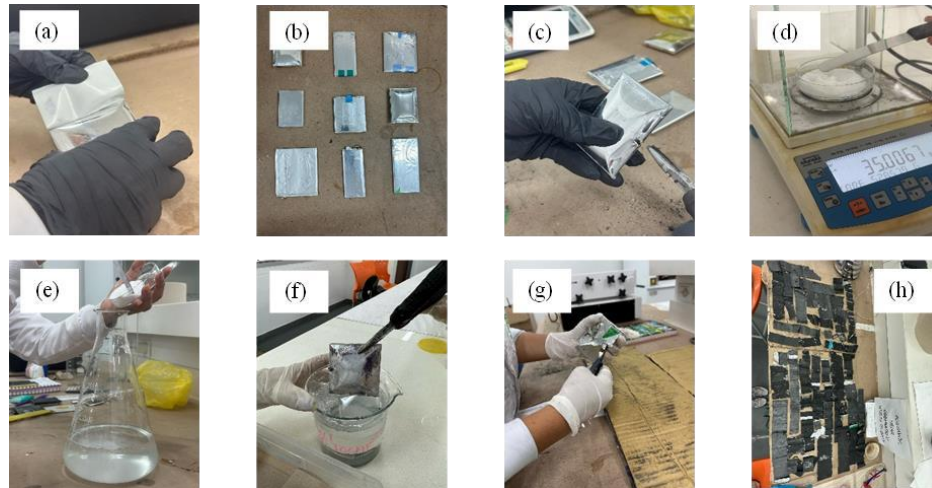
Diagrama de flujo del procedimiento experimental



3.1 Recolección, desensamble y preparación de la materia prima para elaborar los recubrimientos

El material fue proporcionado mediante la recolección de baterías de celulares desechadas en el Centro Comercial Bucacentro, Bucaramanga donde se recogieron 10 baterías con el fin de realizar el proceso de desensamble completo, el resto del material catódico se obtuvo del sobrante de un proyecto de grado anterior para un total de 1093 gramos de material.

Se retiraron las etiquetas externas de plástico que protegen e identifican cada una de las baterías dejándolas únicamente con su cobertura de aluminio. Se realizó el proceso de descarga, iniciando con un pequeño corte lateral en cada una de las baterías para permitir la correcta descarga, sumergiéndolas en una solución acuosa de 0,598 mol/L de cloruro de sodio (NaCl) que fue separada en 3 recipientes para evitar el aglomeramiento y calentamiento de las baterías durante 24 horas para garantizar la descarga completa de las mismas. Se retiraron de la solución, se dejaron secar al aire durante 24 horas y se procedió al desmantelamiento manual de las baterías, extrayendo la cobertura metálica que contiene al cátodo y al ánodo. Seguido, se realizó la respectiva separación ánodo-cátodo obteniendo las láminas de cobre y aluminio procediendo al secado a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasando el tiempo de secado se recuperaron las láminas y se pesaron. (Quitíán & Rodríguez, 2023).

Figura 2*Registro fotográfico de la recolección y desensamble de las baterías*

Nota. (a) Retiro de las etiquetas plásticas de las baterías, (b) baterías sin etiqueta, (c) Corte lateral, (d) 35 gr de NaCl, (e) Ingreso de los 35 gr de NaCl en 1500ml de H₂O, (f) Baterías sumergidas en la solución, (g) Desensamble de las baterías, (h) Separación del ánodo y cátodo.

3.2 Trituración y tamizado del material catódico

El proceso de trituración se llevó a cabo en una licuadora de alimentos OSTERIZER CLASSIC. Se dividieron las láminas catódicas en pequeñas secciones con ayuda de una tijera y se introdujeron en la licuadora en 11 cargas de aproximadamente 30 gramos (tabla 1), durante un tiempo de 3 minutos, donde 1 minuto se tritura y los 2 minutos restantes son de reposo del material que ha sido triturado dentro de la licuadora, para que el material precipite.

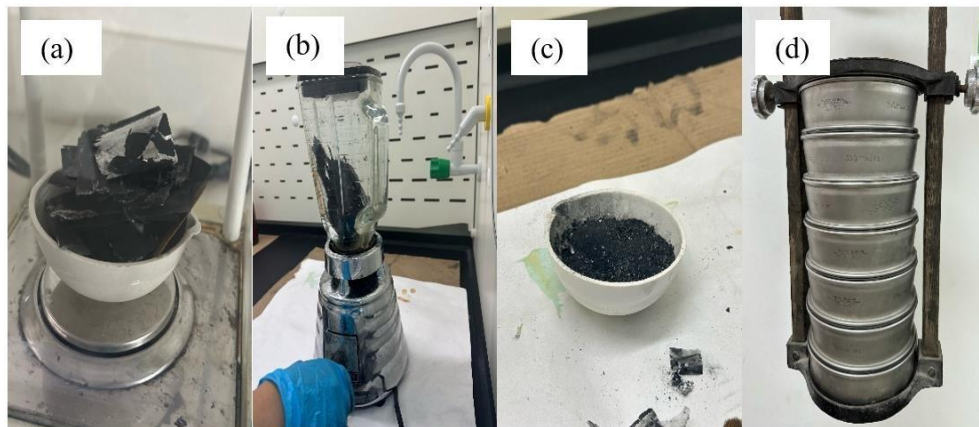
Tabla 1*Cargas introducidas en la licuadora*

N° carga	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Peso (gramos)	30,0	30,10	30,10	30,10	30,30	30,14	30,04	30,08	30,03	30,11	30,10

El triturado que fue obtenido pasó por un proceso de análisis granulométrico siguiendo la norma ASTM D-422 donde se empleó la máquina de tamizaje por vibración Rot-Up utilizando un conjunto de tamices con malla 20, 50, 70, 100, 140 y 200 siendo el tiempo empleado dos minutos por cada malla para un total de 12 minutos. Luego, el material catódico que fue retenido en la malla 200 se trituró y tamizó nuevamente. Esto se realizó con el fin de lograr la mayor separación de aluminio que fuera posible del óxido de cobalto. Finalmente, se obtuvo un polvo de cobalto negro (147,3 gramos) que fue el pasante de la malla 200 el cual se caracterizó por difracción de rayos x (DRX). (Quitían & Rodríguez, 2023).

Figura 3

Registro fotográfico de las etapas de tamizado y triturado del material catódico



Nota. (a) Carga de cátodos a triturar, (b) triturado, (c) resultado trituración, (d) tamizado.

3.3 Proceso de elaboración de la frita cerámica

En la figura 4, se muestra la elaboración de la frita que consiste en un proceso de vitrificación, es decir, obtener un material vítreo que resulta de la fusión de materias primas a alta temperatura en un horno. Las fusiones de las fritas se llevaron a cabo con dos tipos de mezclas. La primera consistió en la preparación de 100 gramos en una relación 70-30 de vidrios molidos y

bórax respectivamente para ser agregada y fundida en un crisol, la segunda fue la preparación de 100 gramos incluyendo el 10% del polvo catódico para ser agregada y fundida en otro crisol (Ver figura 4a). Luego se pesaron las materias primas, se limpió y purgó el molino de mortero en el cual se molió la mezcla por 5 minutos con el fin de reducir el tamaño de partícula. Posteriormente, se agregó la mezcla triturada al crisol y se introdujo en el secador a 100°C durante una hora aproximadamente para eliminar la humedad presente. Se retiraron las muestras del secador y seguidamente se introdujeron al horno de fusión a una temperatura de 1050°C durante 1 hora y media. Finalmente, se vertió la muestra en forma líquida en una bandeja con agua que enfría la mezcla (Ver figura 4e-f), solidificándola en forma de pequeños trozos de vidrio para luego separar el material vítreo en recipientes. La solidificación y fraccionamiento de la masa sólida facilitó su posterior molienda.

Figura 4

Registro fotográfico del proceso de vitrificación



Nota. (a) pesaje de la materia prima, (b) molienda, (c) materia prima dentro del crisol, (d) introducción al horno, (e) verter el fundido, (f) obtención del material vítreo.

Adicionalmente para la elaboración de las fritas cerámicas se siguió el esquema mostrado en la tabla 2.

Tabla 2

Formulación de ingredientes y codificación de cada una de las fritas de vidrio analizadas

Código	Nombre	Descripción	Polvo catódico (%)	Vidrio (%)	Bórax (%)	Relación Fundente/Vidrio	Cantidad placas	Cantidad (g)	Cantidad de fusiones de 100g
B30F	Base 30 Fritado	Base Borosilicato (30% Borax y 70% Vidrio SodaLime) Fritado	0	70	30	0,43	8	480	12
B30LIBC10F	Base 30 + 10% LIB (Cátodo) Fritado	Base Borosilicato (30% Borax y 70% Vidrio SodaLime) con 10% de polvo catódico de LIB, fritado	10	63	27	0,43	4	240	6

Durante este proceso, se requirió 60 gramos polvo usado como materia prima para cada ensayo de elaboración de los recubrimientos, por lo cual se necesitaron: 480 gramos para recubrir 8 probetas refractarias y un total de 12 fusiones de la frita B30F y 240 gramos para recubrir 4 probetas refractarias y un total de 6 fusiones de la frita B30LIBC10F.

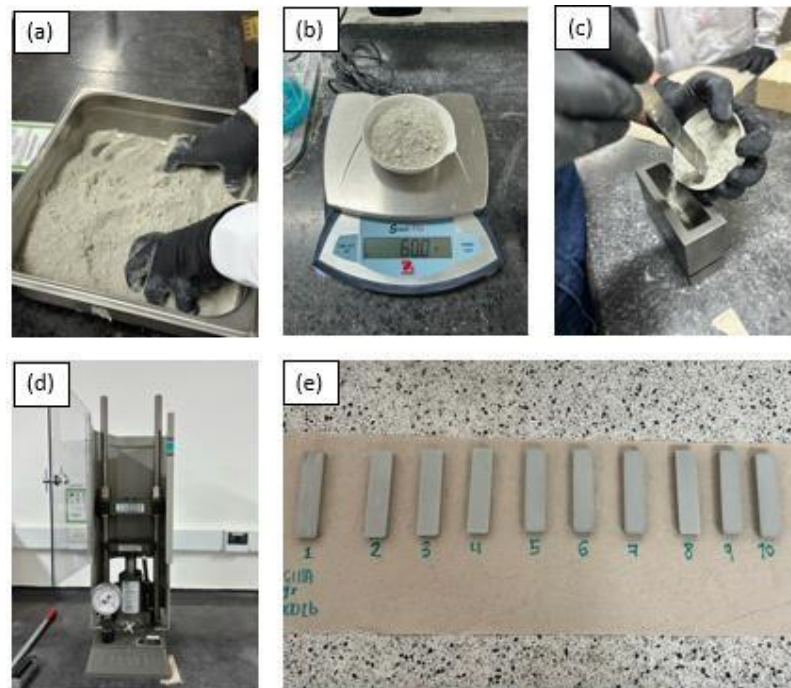
3.4 Fabricación de las probetas refractarias

Se elaboraron ladrillos refractarios mediante el método de conformado de prensado y sinterización a alta temperatura. Se pesaron 660 gramos de arcilla, se agregaron 25 mL de agua y se mezcló continuamente hasta obtener una mezcla homogénea libre de grumos. Se pesaron 60 gramos de la mezcla en una cápsula de porcelana y se agregaron al molde del ladrillo,

posteriormente se introdujo en la máquina de prensa CARVER MODEL 3851-0 S/N 160179, con una carga aplicada de 18000 libras. Después del prensado se obtuvo la probeta refractaria con las siguientes dimensiones: 9 cm de largo, 1 cm de alto y 2 cm de ancho, con un promedio en peso final de 59,2 gramos. Se repitió el proceso hasta obtener 20 probetas refractarias necesarias para los ensayos.

Figura 5

Registro fotográfico de la elaboración de las probetas refractarias



Nota: (a) Mezcla homogénea de arcilla y agua. (b) Cantidad de mezcla por unidad de probeta. (c) Mezcla agregada al molde. (d) Máquina de prensado. (e) Probetas obtenidas.

3.5 Elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica

Los recubrimientos de sustrato cerámico (ladrillos refractarios) se realizaron por medio de proyección térmica por combustión oxiacetilénica usando el equipo MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II ubicado en la planta de aceros de la Universidad Industrial

de Santander, el cual cuenta con un sistema de alimentación está controlado por un distribuidor de polvos y un sistema de movimiento X-Y. Las variables y parámetros fijos de la proyección térmica se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Parámetros constantes utilizados en la proyección térmica

Parámetro	Valor
Presión del aire de la antorcha	20 psi
Velocidad de la antorcha	50 mm/s
Flujo de polvos	8.2 g/min
Flujo de Oxígeno/Acetileno	32-32 ft ³ /min
Presión del nitrógeno en el distribuidor de polvos	30 psi
Número de pases	2 precalentamiento, 8 proyección 1 postcalentamiento

El diseño experimental mostrado en la tabla 4, contó con tres diferentes materias primas para un total de 6 muestras (M1, M2, M3, M4, M5 y M6). Las muestras M1 y M2 se elaboraron con el material obtenido de la molienda de la frita B30F, la cual contiene el vidrio molido y el bórax en polvo. Las muestras M3 y M4 se elaboraron con la molienda de la frita B30LIBC10F, la cual contiene el vidrio molido, bórax en polvo y el polvo catódico extraído de las baterías LIB y las muestra M5 y M6 se elaboraron con el material de la molienda de la frita B30F y seguidamente se agregó el polvo catódico crudo a la mezcla.

Tabla 4

Codificación de los recubrimientos obtenidos, tipo de material proyectado y condiciones para la proyección térmica

Muestra	Frita utilizada	Descripción	Distancia de proyección (cm)
M1			10
M2	B30F (Base 30 Fritado)	Base Borosilicato (30% Borax y 70% Vidrio SodaLime) Fritado	15
M3	B30LIBC10F (Base 30 + 10% LIB Fritado)	Base Borosilicato (30% Borax y 70% Vidrio SodaLime) con 10% de polvo catódico de LIB, fritado	10
M4	LIB Fritado)		15
M5	Base 30 + 10%	Base Borosilicato (30% Borax y 70% Vidrio SodaLime) con 10% de polvo catódico de LIB, sin fritar. Es decir, Frita Base Borosilicato con polvo crudo	10
M6	LIB Sin Fritar		15

Las probetas se sujetaron con dos tornillos por su parte inferior, de tal manera que estuvieran aseguradas cuando se realizara la proyección. Se seleccionaron los polvos secos pasantes de la malla 200, ya que tenían el tamaño de partícula adecuado para alimentar la antorcha y buena fluidez. Se depositaron y produjeron tres series de recubrimientos con dos distancias diferentes: 10 cm (distancia 1) y 15 cm (distancia 2), tal y como se muestra en la tabla 4. Las distancias fueron tomadas de la literatura de estudios anteriores (Bolelli et al., 2008). A fin de

testear la adherencia de los recubrimientos, se realizó una prueba cualitativa, estableciendo si cada uno de los recubrimientos podían ser despegados o no con la uña.

3.6 Caracterización de los recubrimientos mediante MEB/EDS.

Posteriormente a la elaboración del recubrimiento, se realizó la preparación ceramográfica de las muestras para su análisis morfológico mediante las técnicas como microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersa (EDS) con el equipo VEGA 3 TESCAN- ubicado en el TECNOPARQUE NODO BUCARAMANGA, Microscopía óptica (OM) y colorimetría. Se realizó el corte transversal de cada una de las probetas con ayuda de la cortadora de precisión ISOMET 1000 con disco adiamantado, con una revolución de 900 rpm y el corte fue realizado a compresión del recubrimiento. Para analizar la morfología de la sección transversal del recubrimiento, se hizo el montaje en resina fría de los recubrimientos cortados previamente, donde se preparó una mezcla de resina epóxica con una relación de 4:1, 39 gramos de resina y 9 gramos de catalizador para cada muestra. Se agrego al molde junto con la muestra y se dejó solidificar durante 24 horas. Se prepararon las muestras según la norma ASTM E1920 pasando por la serie de lijas grano 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200 y 1500.

3.7 Análisis del color de los recubrimientos mediante fotografías digitales

El color de los recubrimientos producidos por proyección térmica en el presente trabajo se obtuvo mediante fotografías digitales obtenidas utilizando un teléfono celular iPhone 14 pro, bajo las siguientes condiciones: Cámara ultra gran angular de 13 mm, F2.2, 12 MP, resolución 3024 x 4032. Las imágenes fueron tomadas a 90° de la superficie de las muestras a una distancia cámara/objeto constante de 10 cm, ajustada empleando un trípode con luz natural. De cada una de las imágenes obtenidas, se siguió un procedimiento previamente descrito por Assías et al (2021),

muestreando un área de 53 x 71 píxeles, cuyo color promedio RGB⁵ se determinó digitalmente, empleando un sitio web especializado⁶, para luego convertir dichos valores en su equivalente a coordenadas de color CIE-L*ab, empleando para ello otro sitio web⁷. Un ejemplo detallado del paso a paso de este proceso, se muestra en el Apéndice A.

3.8 Cálculo teórico de la viscosidad de las fritas producidas

A fin de establecer diferencias entre la viscosidad teórica de cada una de las fritas producidas en el presente estudio, se utilizó el modelo de viscosidad de Fluegel (2006). Para ello, se empleó la información disponible en la tabla 2, vista anteriormente, y los resultados de análisis EDS de dichas fritas. Con esta información química, y suponiendo que todo el litio en el sistema está formando la fase LiCoO_2 (Álvarez, 2020), se obtuvo una composición molar normalizada para cada frita. Posteriormente, se utilizó la calculadora on-line disponible en internet⁸ para determinar las viscosidades y las temperaturas de procesamiento de cada una de las formulaciones. Un ejemplo detallado de este procedimiento se muestra en el Apéndice B.

⁵ RGB: *red, green, blue.*

⁶ <https://10015.io/tools/image-average-color-finder>

⁷ <http://colormine.org/convert/rgb-to-lab>

⁸ <https://glassproperties.com/viscosity/>

4. Resultados y análisis

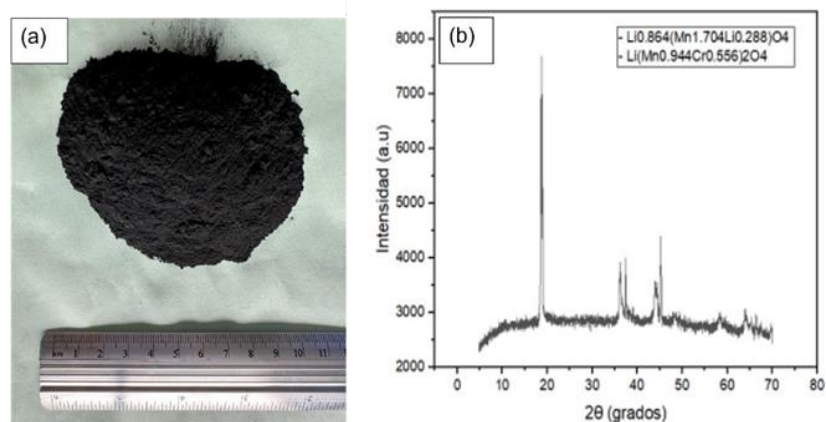
En esta sección se muestran los resultados y análisis de resultados de la caracterización de la materia prima de los recubrimientos, la morfología y colorimetría de los recubrimientos obtenidos.

4.1 Caracterización del material catódico obtenido de las LIB

El aspecto visual del polvo catódico extraído de las LIBs desensambladas se muestra en la figura 6 (a). El mismo, fue analizado cualitativamente mediante DRX y las fases presentes se determinaron usando el software *Diffra.Eva*. En la figura 6 (b), se presenta el patrón de difracción del polvo catódico producido del tratamiento manual, en el cual se observan los siguientes picos característicos a ángulos 2θ ($^{\circ}$): 18.9, 37.5, 42.2, 48, 59.6 y 65.2 $^{\circ}$. Dichos máximos de difracción están asociados al grupo espacial Fd3m (227) de sistema cristalino espinela cúbica, distintivo de óxidos del electrodo positivo de LIB, como LiMn_2O_4 , LiCoVO_4 , $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{VO}_4$ (Quitián & Rodríguez, 2023) (Arrabito et al., n.d.)(Zhao et al., 2012).

Figura 6

Caracterización del polvo catódico



Nota: (a) Aspecto visual del material catódico obtenido por tamizado pasante malla 200. (b)

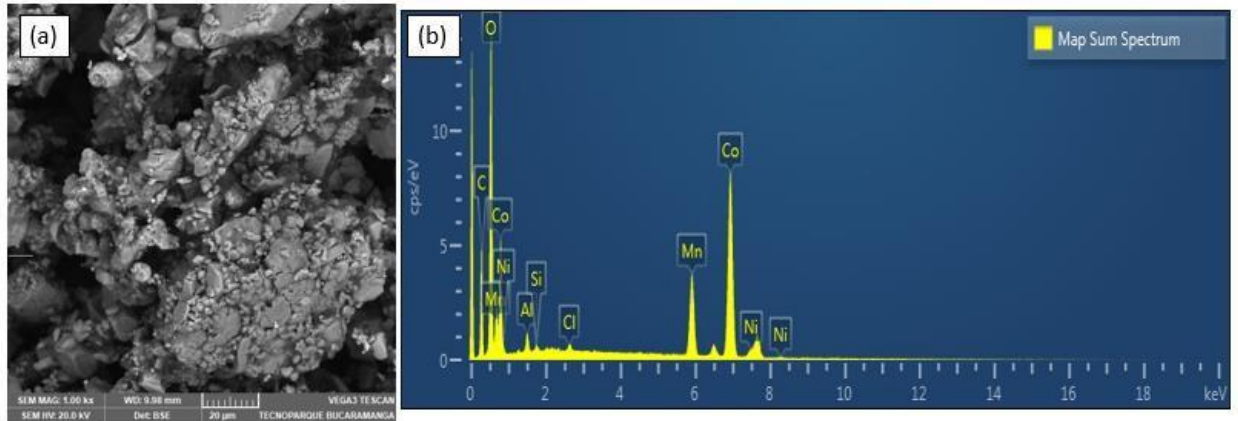
Patrón de difracción de rayos X.

Adicionalmente, al material catódico (molido y tamizado a malla 200), se le realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de espectroscopia de energía dispersiva (EDS). En la figura 7 (a), se presenta la micrografía obtenida por el MEB (en modo de electrones retrodispersados), a una magnificación original de 1000x, en donde se observa la tendencia de las partículas de este material a aglomerarse. El material, cuenta con un tamaño de grano promedio 21,9 μm y una desviación estándar de 6,5 μm . De acuerdo con otros investigadores (Li et al., 2010), este tipo de polvos catódicos después de finalizar su ciclo de vida como batería, tienen morfologías irregulares y también aglomerados más grandes, en comparación con un polvo de LiCoO_2 comercial, el cual se compone de partículas más redondas y lisas, dicha uniformidad del tamaño de partícula es resultante de los ciclos de carga y descarga de las baterías.

En la figura 6 (b), se observa el espectro obtenido mediante EDS de todo el campo en la imagen 6 (a), mostrando el análisis elemental del material catódico. La cuantificación de dicho espectro indica que la muestra presenta la siguiente composición (wt%): 45.24 Co, 12.14 Mn, 1.31 Al, 1.95 Ni, 0.36 Cl, 0.32 Si. Según la literatura consultada (Qutián & Rodríguez, 2023), la composición de las LIBs gastadas incluye contenidos metálicos en rangos de 23.16 – 58.11 % Co, 0.14 – 14.41% Mn, 0.02-9.09 % Ni, 0.06 – 80.2 % Al, y 0.02 – 22.13 % Cu. Se ha encontrado que las variaciones en la cantidad de cobalto, níquel y manganeso pueden influir en las propiedades electroquímicas y térmicas del material (Leal et al., 2023).

Figura 7

Caracterización del polvo catódico mediante MEB/EDS.



Nota: (a) micrografía MEB a 1000x det: BSE; (b) EDS espectro obtenido

4.2 Aspecto visual y caracterización MEB/EDS de las fritas cerámicas obtenidas

En este estudio se obtuvieron dos fritas de vidrio, cuyo aspecto visual se muestra en la figura 8. La primera solamente basada en vidrio soda lime reciclado, proveniente de botellas de bebidas, a la cual se le denominó frita base B30F (figura 8a), y la segunda frita, consistió en una modificación de la primera, adicionándole 10% de polvo. Durante la obtención de ambas fritas, se observó un color homogéneo durante los lotes de fritado, lo que indica una alta reproducibilidad durante su producción, detallándose que la fritas base B30F tiene una apariencia blanca-amarillenta y la frita rica en cobalto B30LIBC10F, muestra un color azul oscuro. Es conveniente aclarar que cuando se produce el vaciado del vidrio fundido, las fritas que se obtienen poseen cierta coloración, pero una vez molidas este tono cambia de manera similar a como fue escrito anteriormente por un trabajo anterior (Vargas, 2017).

Figura 8

Aspecto visual de las fritas cerámicas obtenidas.



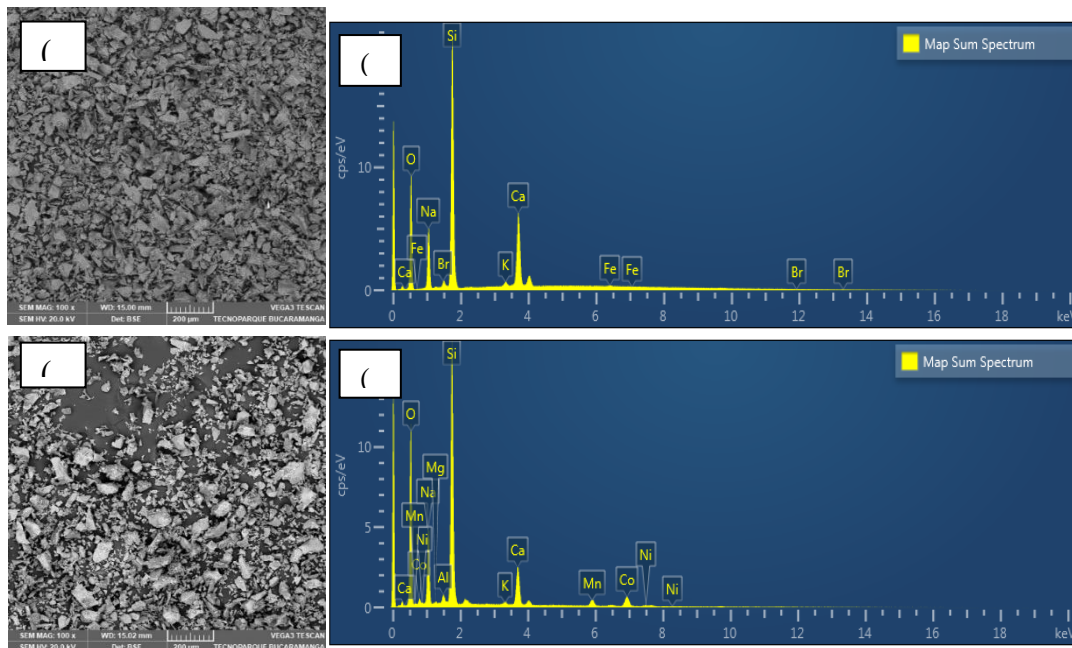
Nota: (a) Frita B30F. (b) Frita B30LIBC10.

Una vez trituradas y tamizadas hasta 100% pasante malla 200, ambas fritas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). En la figura 9 (a), se presenta la micrografía obtenida posterior a la molienda de la frita B30F, mediante MEB con electrones retrodispersados a una magnificación de 100x, donde se observa la distribución granulométrica que parece ser homogénea, sin embargo, presenta un tamaño de grano promedio de 57,5 μm y una desviación estándar de 18,5 μm . En la figura 9 (b), se presenta el espectro obtenido mediante EDS con el análisis elemental de la frita base antes mencionada, encontrando componentes como (wt%): 55.93% O, 21.66% Si, 11.05% Ca, 9.36% Na, 1.12% Br, 0.56% K, 0.32%; lo cual es coincidente con una composición típica de vidrio de soda lime. Por otro lado, en la figura 9 (c) se presenta la micrografía con electrones retrodispersados, obtenida luego de la molienda de la frita B30LIBC10F, a una magnificación de 100x, en donde se observa la distribución granulométrica presentando un tamaño de grano promedio 55,9 μm y una desviación estándar de 21,2 μm . En el Apéndice C, se muestran las

mismas fritas, pero a una magnificación de 1000x. El espectro obtenido mediante EDS mostrado en la figura 9 (d), presenta el análisis elemental de dicha frita, destacándose la presencia de cobalto, manganeso, níquel y otros elementos provenientes de las baterías. Por otro lado, las imágenes tomadas con el MEB, en modo de electrones retrodispersados, mostraron la misma tonalidad en todas las partículas, lo que indica, de acuerdo con un trabajo anterior (Vargas, 2017), que el proceso de vitrificación del material fue homogéneo y que no se perciben segregaciones en dichas fritas, esto en virtud de que, bajo dicho modo de operación, la imagen arrojada por el MEB es capaz de generar distintas tonalidades en caso de que las muestras presentes variaciones químicas significativas.

Figura 9

Imágenes MEB/EDS de las fritas de vidrio producidas



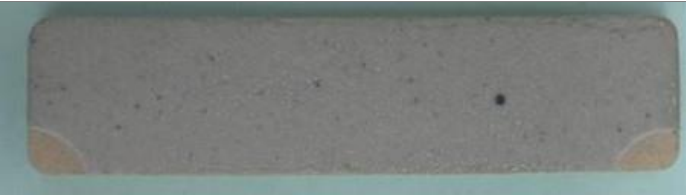

Nota: (a) Micrografía MEB 100 x de la frita B30F. (b) EDS espectro obtenido de la frita B30F. (c) micrografía MEB a 1000 x de la frita B30LIBC10F. (d) EDS espectro obtenido de la frita B30LIBC10F.









4.3 Adherencia y análisis digital del color de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica

Las condiciones para la producción de las muestras M1 a la M6 se indicaron en la tabla 4 de la metodología experimental. Del análisis del color se tiene que los valores de RGB constan de todos los colores posibles que se pueden crear mediante la combinación de luz roja, verde y azul. Las coordenadas de CIE-L*ab, corresponden a la luminosidad presente en cada uno de los recubrimientos, la cual se atribuye al carácter vidrioso. Los valores obtenidos para ambos parámetros se muestran en la tabla 5, junto con las fotografías del aspecto visual de cada una de las probetas recubiertas.

Tabla 5

Caracterización del color de los recubrimientos

Muestra	Imagen	Valores promedio RGB	Coordenadas CIE-L*ab equivalentes
M1		R: 199 G: 184 B: 175	L:75.77 A:3.79 B:6.47
M2		R: 191 G: 192 B: 190	L: 77.57 A: -0.71 B: 0.87

M3			R: 51 G: 49 B: 61	L: 20.97 A: 3.85 B: -7.22
M4			R: 25 G: 30 B: 51	L: 11.78 A: 4.60 B: -14.57
M5			R: 74 G: 75 B: 93	L: 32.43 A: 3.92 B: -10.69
M6			R: 125 G: 126 B: 127	L: 52.74 A: -01.16 B: -0.68

En la tabla 6, se presentan los resultados cualitativos de adherencia e integridad de los recubrimientos realizados sobre los ladrillos refractarios, siendo percibido con el contacto con la uña. El signo positivo (+) indica buena adherencia y el signo negativo (-), indica que no presentó buena adherencia o desintegración del recubrimiento. De acuerdo con la tabla 6, se pudo observar que las muestras que tenían mayor adherencia fueron las muestra M1, M3 y M5, las cuales correspondían a una distancia de proyección de 10 cm. Igualmente, las muestras que tenían una distancia de proyección de 15 cm presentaron una baja adherencia. De esta manera, se escogieron las muestras M1, M3 y M5 para la medición del espesor de recubrimiento y la caracterización microestructural mediante MEB/EDS y MO.

Tabla 6*Adherencia de los recubrimientos en las probetas*

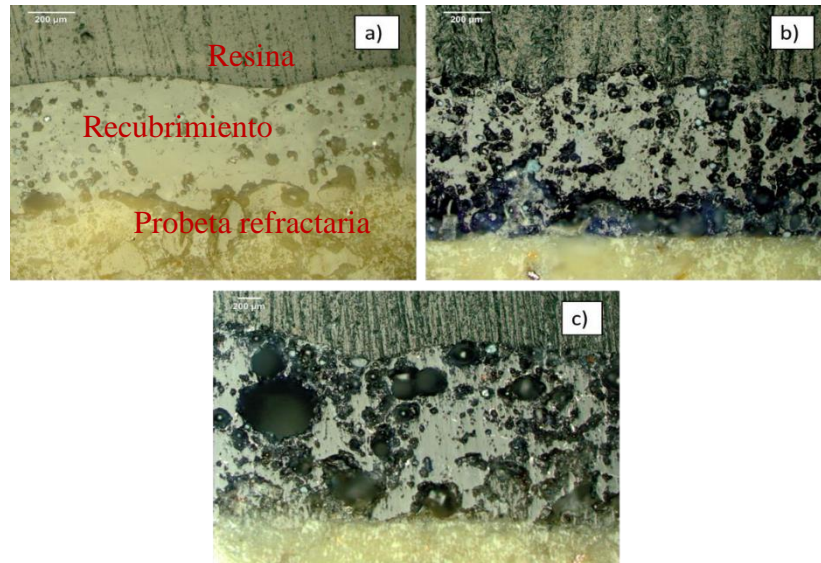
Muestra	Nombre	Distancia de proyección (cm)	Adherencia
M1	B30F	10	+
M2		15	-
M3	B30LIBC10 F	10	+
M4		15	-
M5	B30F + 10% LIB (Cátodo) Sin Fritar	10	+
M6		15	-

4.4 Estudio del espesor y caracterización MEB/EDS de los recubrimientos obtenidos

En la figura 10, se presentan las imágenes de microscopía óptica de la sección transversal de los recubrimientos. Se puede apreciar que todas las muestras presentan poros y partículas sin fundir, probablemente debido al tamaño de partícula de los polvos. La capa superior pertenece a la resina, la capa del medio pertenece al recubrimiento y la capa inferior pertenece a la probeta refractaria.

Figura 10

Espesor de los recubrimientos aplicados por proyección térmica observados a una magnificación de 200x



Nota. a) Recubrimiento de la probeta con la muestra M1 (B30F), b) recubrimiento probeta con muestra M3 (B30LIBC10F), c) recubrimiento probeta con la muestra M5 (B30F + 10% LIB (Cátodo) Sin Fritar).

La tabla 7, muestra el promedio de los espesores de los recubrimientos obtenidos de las muestras M1, M3 y M5, con ayuda del programa *Digimizer*. Se puede observar el aumento progresivo del tamaño del espesor en la muestra M3 y M5, de acuerdo con Bernal (2013), esto indica que, al adicionar el polvo catódico, provoca un aumento en el grosor del recubrimiento, por lo cual es el resultado, posiblemente al aumento de la densidad del polvo que se tradujo en aumentar el flujo de polvo que llega a la superficie de los ladrillos cerámicos.

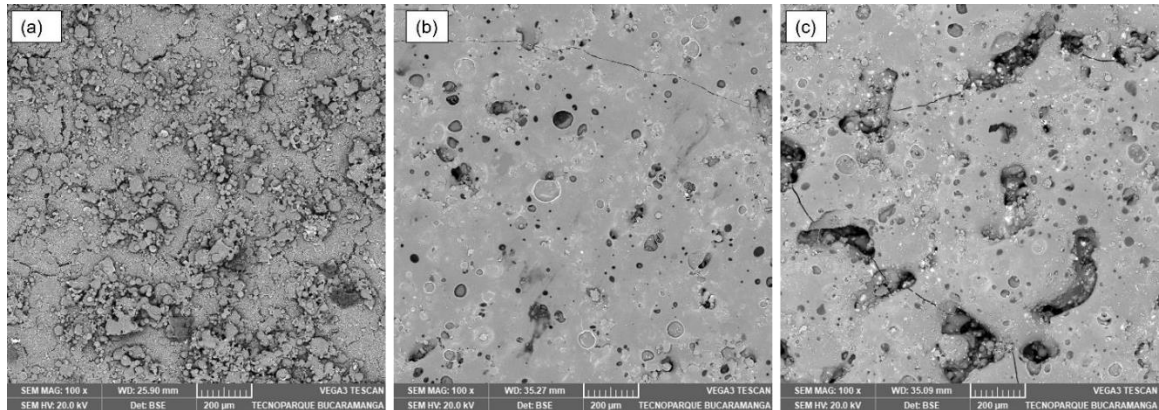
Tabla 7*Espesores de los recubrimientos obtenidos*

Muestra	Nombre	Espesor promedio (μm)
M1	B30F	279,6
M3	B30LIBC10F	370,0
M5	B30F + 10% LIB (Cátodo) Sin Fritar	423,7

La figura 11, muestra la estructura morfológica de la superficie de los recubrimientos en las muestras M1, M3, y M5 respectivamente. En la muestra M1 (figura 11a), se observa una apariencia rugosa y menos compacta debido al alto punto de fusión del vidrio. Esta microestructura se origina porque las gotas de vidrio no cristalizan, si no que experimentan un aumento continuo de la viscosidad a medida que fluyen, hasta el momento que se produce la transición vítrea, lo que hace que las partículas de vidrio sean apenas distinguibles y produzcan porosidades (Bolelli et al., 2008). Para las muestras M3 y M5 (figura 11b y 11c) se observa una microestructura con porosidades y microgrietas, de acuerdo con Nuñez (2020), estas pueden ser generadas por gases atrapados entre el material de depósito, falta de unión entre las partículas proyectadas y falta de fusión de los polvos, lo cual proporciona la formación de dichos espacios vacíos. También se debe al proceso en que las gotas fundidas (splats) impactan el sustrato a alta velocidad lo que conlleva al aplastamiento de estas. Sin embargo, la muestra M3 tiene una mejor apariencia debido que al adicionar los elementos presentes en los polvos catódicos de las baterías como, cobalto, manganeso y principalmente litio quien actúa como fundente del vidrio.

Figura 11

Micrografías superficiales de los recubrimientos a 100x



Nota. a) Micrografía de la superficie de la probeta refractaria recubierta por B30F, b) superficie de la probeta recubierta por B30LIBC10F, c) superficie de la probeta recubierta por B30F + 10% LIB (Cátodo) sin fritar.

Basándonos en el modelo de Fluegel (2006), mencionado anteriormente, se pudieron calcular las principales temperaturas de importancia de cada una de las fritas de vidrio mostradas en la tabla 8, de cual podemos observar que la temperatura de trabajo de la frita azul rica en cobalto (B30LIB10CF) se encuentra por debajo de la temperatura de la frita base (B30F), lo cual quiere decir que posee mayor fluidez, permitiendo una mejor compactación de las partículas y generando una superficie lisa y suave, sin embargo, las curvas de viscosidad específicas de cada uno de las fritas de vidrio se muestran en el Apéndice D. Demostrándose que, por debajo de los 860 °C, el vidrio azul de cobalto es menos viscoso que el vidrio blanco. Los cálculos realizados no tuvieron en cuenta el Manganese presente como componente en las pilas, ya que el modelo en el que nos basamos no lo contemplaba, sin embargo, si incluía el cobalto y el litio.

Tabla 8*Temperaturas de importancia calculadas*

Vidrio	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de trabajo (°C)	Temperatura de ablandamiento (°C)
Blanco	938	803	682
Azul	975,2	775,8	605,7

4.5 Discusión de resultados e implicaciones del estudio

El color resultante de las fritas de vidrio se da gracias a los óxidos metálicos, ricos en cobalto y manganeso, presentes en los polvos catódicos de las pilas gastadas, los cuales hacen parte de su composición química. Ambos tipos de óxido, se ha reportado que generan tonos violetas (Mn) y azules (Co), dentro de vidrios de borosilicato (Vargas, 2017) (Delvasto et al., 2018). En vista de esto se afirma que cada una de las fritas fueron químicamente homogéneas, debido a que presentaron una misma tonalidad uniforme. Así mismo, el microanálisis cuantitativo obtenido mediante EDS con electrones retrodispersados, indicó que para la frita B30F fue similar a la composición química de los vidrios comunes *soda lime*, ya que el vidrio base que fue utilizado es de este tipo (Ogrinc et al., 2023). Para la frita B30LIBC10F el análisis químico contiene el mismo de frita anterior con la inclusión de los elementos propios presentes en las baterías (Li et al., 2010).

Cada uno de los recubrimientos presentó un tono diferente, que dependió estrictamente del tipo de frita con el que fue elaborado y la distancia de la proyección. Pensando en aplicaciones decorativas, donde el brillo es un factor importante, dado que el parámetro de los espacios de color L^* dio mayor en las muestras proyectadas a 10 cm, se recomienda realizarlas a esta distancia. Por otro lado, las imágenes MEB, que mostraron recubrimientos más lisos ocurrieron en el caso de la

frita B30LIBC10F, de modo que esta característica superficial, favorecería la obtención de recubrimientos con mejor calidad estética también a una distancia optima de 10 cm durante la proyección. Por otro lado, se pudo determinar la viscosidad de los recubrimientos, por lo cual a medida que se van proyectado las partículas y la temperatura aumenta la frita rica en cobalto (B30LIBC10F) presenta mayor fluidez y compactibilidad cuando chocan con la probeta refractaria, obteniéndose un mejor acabado superficial.

Al obtener resultados positivos con el aspecto de las probetas obtenidas, se puede decir que, analizando diferentes propiedades de los recubrimientos, y encontrando los parámetros óptimos para su elaboración, este estudio podría ser llevado a gran escala con el fin de mejorar la apariencia superficial, y embellecer los sustratos cerámicos, empleando la técnica de proyección térmica de pigmentos vitreos producidos a partir de baterías desechadas.

5. Conclusiones

Una vez analizados los resultados obtenidos bajo las condiciones experimentales evaluadas en la presente investigación, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se logró la conversión de los cátodos de las LIBs en fritas de vidrio pulverizadas, aptas para ser usadas en procesos de proyección térmica, dando viabilidad a la recuperación de óxidos de cobalto y manganeso mediante el reciclaje y aprovechamiento de las baterías de celular desechadas.
- Se elaboraron tres tipos de recubrimientos a base de fritas de vidrio, mediante el proceso de proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre un sustrato cerámico. La muestra M3, la cual tiene un recubrimiento elaborado mediante una vitrificación del vidrio molido y del polvo catódico (frita B30LIBC10F) fue la más efectiva. Se demostró que el proceso de vitrificación previa de los polvos catódicos de las LIBs es el más adecuado para la obtención de recubrimientos con buena homogeneidad en su superficie y mayor adherencia.
- La proyección térmica a una distancia de 10 cm generó recubrimientos más compactos con espesores promedio de 347,8 μm , y microestructuras con porosidades más bajas, debido a que tenían un mejor contacto con la llama, dando lugar a una mayor fusión de las partículas en comparación con las muestras proyectadas a 15 cm.
- En comparación con los recubrimientos obtenidos con fritas de vidrio base, la incorporación de polvos catódicos de las LIBs generó recubrimientos con tonalidades azules, cuyo nivel de oscuridad variaba en función de la distancia de aplicación, obteniéndose color más homogéneo al aplicar la frita rica en cobalto B30LIBC10F a 10 cm.

- La proyección térmica de óxidos de cobalto extraídos y recuperados de las baterías de celular de desechadas posteriormente pulverizados, demostró ser un proceso viable para producir piezas cerámicas con recubrimientos coloreados.

6. Recomendaciones

Con los fines de caracterizar mejor los recubrimientos, se recomienda realizar el corte de las muestras antes de realizar la proyección del recubrimiento para evitar el desprendimiento de este y así tener una mejor adherencia.

Se recomienda evaluar otros parámetros de la proyección térmica, al momento de la realización de este experimento, como, por ejemplo, el número de pases del recubrimiento y el tipo de llama.

Referencias Bibliográficas

- Ali, H., Khan, H. A., & Pecht, M. (2022). Preprocessing of spent lithium-ion batteries for recycling: Need, methods, and trends. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 168). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112809>
- Álvarez, Q. L. N. (2020). 6. *PLAN DE GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS SÓLIDOS DE ACUMULADORES (BATERÍAS DE CELULARES) DE SURTICEL E.R.*
- Arrabito, M., Bodoardo, S., Ronchetti, S., Penazzi, N., Martra, G., Sidoti, D., Wang, Y., Guo, X., & Greenbaum, S. G. (n.d.). *Mixed vanadium oxides for application as electrode materials in the Li-ion cells*. <http://www.polito.it~lisse/Corsi/TLC/F0620/materiali>
- Assías, S. G., Clavijo, C., Usma, S., & Delvasto, P. (2021). On the Incorporation of Pristine and Pre-vitrified Alkaline Battery Waste into Non-structural Clay Bricks. *Waste and Biomass Valorization*, 12(7), 3589–3604. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01259-z>
- Bernal, G. S. P. (2013). *Estudio de la calidad de recubrimientos de hidroxapatita sobre acero inoxidable implantable aplicados mediante proyección térmica con plasma*.
- Betancur, P. J. F. (2016). *Recuperación de cobalto y litio de baterías ion-litio por métodos no convencionales*.
- Bolelli, G., Cannillo, V., Lugli, C., Lusvarghi, L., & Manfredini, T. (2006). Plasma-sprayed graded ceramic coatings on refractory materials for improved chemical resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13), 2561–2579. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.066>
- Bolelli, G., Rauch, J., Cannillo, V., Killinger, A., Lusvarghi, L., & Gadov, R. (2008). Investigation of High-Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) glass coatings. *Materials Letters*, 62(17–18), 2772–2775. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.049>

- Carrasco, C. J. P. (2010). *CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA DE ALTA VELOCIDAD Y APORTES DE SOLDADURA PTA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA.*
- Delvasto, P., Díaz, S. J. V., Forero, B. J., & Gouveia, C. X. (2018). Valorisation of different wastes: A sustainable approach in the design of new products. *WASTES - Solutions, Treatments and Opportunities II - Selected Papers from the 4th Edition of the International Conference Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, 2017*, 17–22. <https://doi.org/10.1201/9781315206172-4>
- Ferrer, P. M. Y., Moreno, T. C. M., & Vargas, G. F. (2018). *Recubrimientos de circona y alúmina por proyección térmica con llama: parámetros para obtener recubrimientos de alto punto de fusión.* www.uptc.edu.co
- Fluegel, A. (2006). Viscosity_2006_AFluegel (1). *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 48.
- González, Y. C., Barrios, O. C., González, J. A., & Barbosa, L. I. (2022). Study on the carboreduction of the cathode material present in spent LIBs to produce Li_2CO_3 and CoO . *Minerals Engineering*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107665>
- Hu, H., Mao, L., Yin, S., Liao, H., & Zhang, C. (2022). Wear-resistant ceramic coatings deposited by liquid thermal spraying. *Ceramics International*, 48(22), 33245–33255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.267>
- Leal, V. M., Ribeiro, J. S., Coelho, E. L. D., & Freitas, M. B. J. G. (2023). Recycling of spent lithium-ion batteries as a sustainable solution to obtain raw materials for different

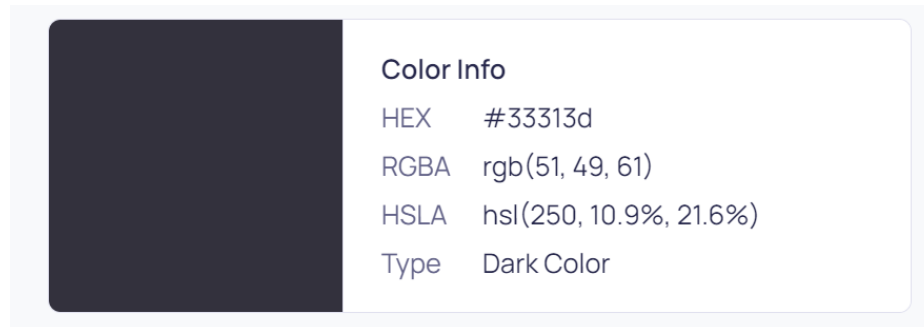
- applications. In *Journal of Energy Chemistry* (Vol. 79, pp. 118–134). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.005>
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- Núñez, C. H. D. (2020). *RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDO DE CROMO POR PROYECCIÓN TÉRMICA*.
- Ogrinc, A. L., Zhou, Y., Hahn, S. H., Lin, Y. T., & Kim, S. H. (2023). Revealing the structure of the sodium-leached layer of soda lime silica glass: A comprehensive spectroscopic analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 600. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121989>
- Ordoñez, J., Gago, E. J., & Girard, A. (2016). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 60, pp. 195–205). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>
- Quitíán, R. A. J., & Rodríguez, A. N. (2023). *27121-Evaluación de la posibilidad de producir un material catódico a partir del reciclaje de baterías ion litio gastadas (1) (1)*.
- Schabbach, L. M., Andreola, F., Lancellotti, I., & Barbieri, L. (2011). Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials. *Ceramics International*, 37(4), 1367–1375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.12.009>
- Vargas, A. C. Y. (2017). *FORMULACIÓN DE ESMALTES CERÁMICOS A PARTIR DE FRITAS DE VIDRIO PROVENIENTES DE MATERIAS PRIMAS RECICLADAS*

CLAUDIA YINETH VARGAS ANGARITA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES BUCARAMANGA 2017.

Zhao, M., Zhang, B., Huang, G., Dai, W., Wang, F., & Song, X. (2012). Electrochemical performance of modified LiMn_2O_4 used as cathode material for an aqueous rechargeable lithium battery. *Energy and Fuels*, 26(2), 1214–1219. <https://doi.org/10.1021/ef201531t>

Apéndices

Apéndice A



A color swatch showing a dark blue-grey color. To its right is a box containing color information:

Color Info
HEX #33313d
RGBA rgb(51, 49, 61)
HSLA hsl(250, 10.9%, 21.6%)
Type Dark Color

Determinación de los valores promedio de RGB

Rgb

CIE-L*ab

R 51

L 20,9704514

G 49

A 3,85654971

B 61

B -7,22970105

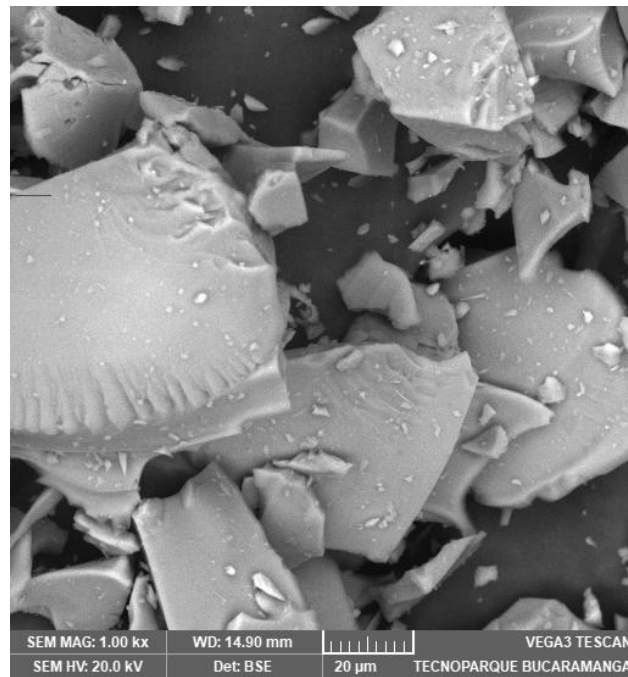
Convertidor de valores RGB a coordenadas CIE-L*ab

Apéndice B

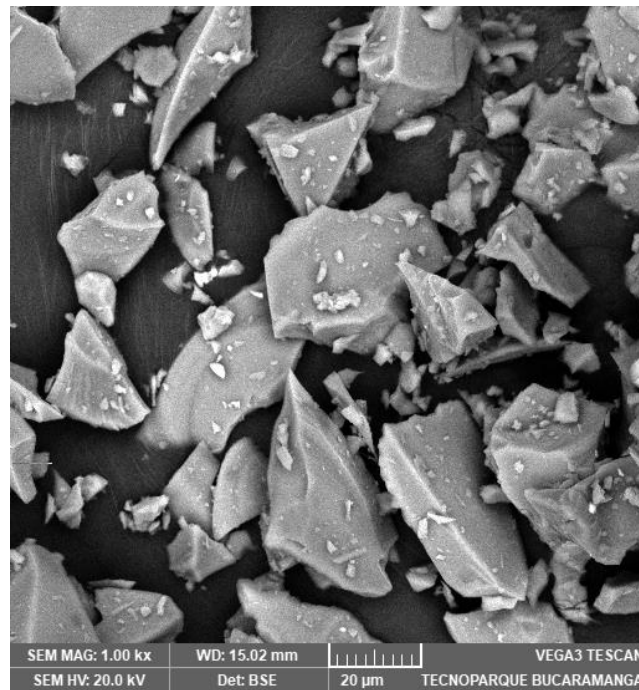
Glass comp. in mol%		log(η /Pa*s)	T in °C	
SiO ₂	74,58	1,0	1478,4	Melting
B ₂ O ₃	0,00	1,5	1325,1	
Al ₂ O ₃	0,75	2,0	1206,6	Working Point
MgO	0,30	3,0	1035,2	
CaO	11,27	4,0	917,2	
SrO	0,00	5,0	831,0	
BaO	0,00	6,0	765,3	Softening
Li ₂ O	0,00	6,6	732,9	
Na ₂ O	12,90	7,0	713,6	
K ₂ O	0,19	8,0	671,8	Td, Mg
TiO ₂	0,00	9,0	637,3	
ZrO ₂	0,00	10,0	608,4	
PbO	0,00	11,0	583,8	Tg, Annealing
ZnO	0,00	12,0	562,6	
F	0,00	12,3	556,8	Strain point
Fe ₂ O ₃	0,01	13,0	544,2	
CeO ₂	0,00	13,5	535,8	
SO ₃	0,00			
P ₂ O ₅	0,00			
Se	0,00			
Cr ₂ O ₃	0,00			
Co ₃ O ₄	0,00			

$\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}) = A + B / (T - T_0)$ $A = -2,4157$ $B = 4099,4$ $T_0 = 278,2$	
---	--

Calculadora on-line de viscosidades

Apéndice C

Micrografía de la frita base B30F a 1000X.



Micrografía de la frita rica en cobalto B30LIBC10F a 1000x.

Apéndice D

En este apéndice se muestran las curvas de viscosidad para los vidrios de las fritas base y la frita azul, rica en cobalto donde se puede observar la disminución progresiva de los valores de temperatura de cada una de ellas.

Log viscosidad ($\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$)	T° vidrio blanco (°C)	T° Vidrio Cobalto (°C)	
1	938	975,2	Fusión
1,5	895,9	911,9	
2	860,2	859	
3	803	775,8	Punto de trabajo
4	759,2	713,3	
5	724,5	669,6	
6	696,5	625,6	
6,6	682	605,7	Reblandecimiento
7	673,2	593,6	
8	653,7	567	
9	637,1	544,4	
10	622,7	525,1	Td, Mg
11	610,2	508,3	
12	599,2	493,6	
12,3	596,2	489,6	Tg, de recocado
13	589,5	480,6	
13,5	585	474,7	Punto de tensión

