

CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA DE DOS ALEACIONES OBTENIDAS A  
PARTIR DEL RECICLAJE POR FUNDICIÓN DE LAS FRACCIONES METÁLICAS  
CONTENIDAS EN BATERÍAS GASTADAS DE TIPO Li-ION

JHAIR ENRIQUE ÁVILA QUIROGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2017

CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA DE DOS ALEACIONES OBTENIDAS A  
PARTIR DEL RECICLAJE POR FUNDICIÓN DE LAS FRACCIONES METÁLICAS  
CONTENIDAS EN BATERÍAS GASTADAS DE TIPO Li-ION

JHAIR ENRIQUE ÁVILA QUIROGA

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

Director

PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA

Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

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

2017

## DEDICATORIA

*A Dios gracias,*

*Quién en su infinita misericordia me permite culminar una etapa más en la vida.*

*Mis padres, Enrique Ávila Méndez y Luz Yaneth Quiroga Bueno, ángeles hechos humanos los cuales me han acompañado desde el momento en que vine a ser parte de este mundo corpóreo. Gracias por creer en mí y apoyarme en cada una de las decisiones tomadas.*

*“La mejor decisión es aquella que se toma, se vive y se manifiesta.”*

*Jhair Enrique Ávila Quiroga*

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, desde el personal de limpieza y seguridad, hasta la parte administrativa y altas jerarquías, por permitirme formar parte de tan grata familia. Decir que pertenezco a esta Alma Máter es un sello que abarca desde los más hermosos reconocimientos hasta una de las mejores formaciones académicas profesionalmente.

A Pedro Luis Delvasto Angarita, aunque por momentos se quería sacar solito, era obvio que jamás sucedería. Mi padre académico, más que un profesor, un amigo y consejero, siempre dispuesto a dar lo mejor de sí para construir algo diferente... Namasté.

A Sergio González y Domingo Carreño, más que técnicos, personas dispuestas a ayudar. Gracias por su colaboración durante el desarrollo de este proyecto.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará, quienes prestaron su servicio facilitando los diferentes equipos necesarios para realizar las pruebas de laboratorio. Gracias por creer en la ciencia y apoyar el talento investigativo. De la misma manera al Laboratorio de Rayos X, gracias por su colaboración y utilidad al momento de realizar la técnica de caracterización por Difracción de Rayos X.

A esas personas y familiares que siempre estuvieron apoyándome al máximo, en especial a Víctor Ochoa, cuando por momentos quería flaquear, era su buena energía, su confianza y simpatía lo que me hacía volver al ruedo.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	17
1.1. BATERÍAS Y CELDA ELECTROQUÍMICA	17
1.2. BATERÍAS DE TIPO Li-ION	18
1.3. RECICLAJE DE BATERÍAS DE TIPO Li-ION	21
2. OBJETIVOS	24
2.1. OBJETIVO GENERAL	24
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1. PREPARACIÓN METALOGRAFICA	25
3.1.1 Montaje de las aleaciones	25
3.1.2 Desbaste-pulido y ataque químico	25
3.2. CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA	26
3.2.1 Microscopía óptica	26
3.2.2 Microdureza	27
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido complementada con Espectroscopía de Energía Dispersiva y Difracción de Rayos X	27
4. RESULTADOS	29
4.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA	29
4.2. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	33

4.3.	ESTUDIO DE MICRODUREZA DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS	38
4.4.	ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS	40
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
6.	CONCLUSIONES	46
	REFERENCIAS	47
	BIBLIOGRAFÍA	51
	ANEXOS	52

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición elemental en peso de las micrografías registradas mediante microscopía electrónica de barrido complementada con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS)	38
Tabla 2. Valores de microdureza obtenidos al aplicar una carga específica para cada alación obtenida	39

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura composicional de una batería tradicional de tipo Li-Ion	19
Figura 2. Distribución de publicaciones y patentes entre los años 2001 y 2011, con respecto a las técnicas de reciclaje utilizadas para el procesamiento de baterías gastadas de tipo Li-Ion	22
Figura 3. Micrografías de la aleación rica en Al, sin ataque químico, a escala de 60 $\mu\text{m}$ con predominancia de grietas en la fase matriz (a) y morfología dendrítica (b)	30
Figura 4. Micrografías de la aleación rica en Al, con ataque químico, a escala de 200 $\mu\text{m}$ y magnificación original de 200x (a) y, escala de 60 $\mu\text{m}$ con magnificación original de 500x (b)	31
Figura 5. Micrografía de la aleación rica en Cu, sin ataque químico, a escala de 200 $\mu\text{m}$ y magnificación original de 200x	32
Figura 6. Micrografías de la aleación rica en Cu, con ataque químico, a escala de 60 $\mu\text{m}$ y magnificación original de 500x (a) y, escala de 40 $\mu\text{m}$ de magnificación 1000x	33
Figura 7. Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Al, a una magnificación original de 200x y escala de 400 $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados en vista general	34
Figura 8. Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Al, a una magnificación original de 1000x y escala de 50 $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados puntual en zona oscura (1) y zona clara (2)	35
Figura 9. Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Cu, a una magnificación original de 200x y escala de 400 $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados en vista general	36
Figura 10. Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Cu, a una magnificación original de 1000x y escala de 50 $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados puntual en zona oscura (1) y zona clara (2)	37
Figura 11. Ejemplo de una indentación sobre la aleación rica en Cu, a una magnificación original de 40x	39

Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de las fases identificadas en la aleación rica en Al 41

Figura 13. Patrón de difracción de rayos X de las fases identificadas en la aleación rica en Cu 41

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Memoria fotográfica del proceso de separación de los componentes de baterías de tipo Li-Ion	52
Anexo B. Diagrama de Ellingham resaltando la zona de estabilidad del Co y del Al, zona superior y zona inferior, respectivamente	53
Anexo C. Diagrama de fases entre el Co y el Al, resaltando la zona de compuestos intermetálicos	54
Anexo D. Diagrama de fases entre el Cu y el Co, resaltando la zona donde se ubicaría la aleación obtenida, considerando el contenido en porcentaje peso	55
Anexo E. Tabla de características entre los elementos de Co, Fe, Mn, Cr y Ni	56

## RESUMEN

**TÍTULO:** CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA DE DOS ALEACIONES OBTENIDAS A PARTIR DEL RECICLAJE POR FUNDICIÓN DE LAS FRACCIONES METÁLICAS CONTENIDAS EN BATERÍAS GASTADAS DE TIPO Li-ION\*

**AUTORES:** Ávila Quiroga, Jhair Enrique\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Baterías, litio, metalografía, reciclaje, fracciones metálicas, aleación

**DESCRIPCIÓN:** A la fecha, la contaminación por baterías domésticas desechadas indiscriminadamente se ha convertido en un tema que requiere especial atención, ya que este tipo de residuos contienen metales pesados, los cuales afectan gravemente la salud humana y el medio ambiente. Cuando se trata de baterías recargables Li-Ion, el reciclaje por métodos mecánicos de estos artefactos permite la recuperación de compuestos de litio y de óxidos de cobalto, con relativa alta pureza, sin embargo, el proceso deja también residuos de fracciones metálicas, ricas en cobre y aluminio, las cuales se encuentran mezcladas con cantidades variables de polvos electródicos cobaltíferos. Al fundir las fracciones de cobre y de aluminio, se obtienen aleaciones químicamente complejas, las cuales requieren una exhaustiva caracterización. Con esto en consideración, en el presente trabajo se prepararon metalográficamente dos aleaciones, una rica en aluminio y otra rica en cobre, provenientes del reciclaje por fundición de las fracciones metálicas contenidas en baterías gastadas de tipo Li-Ion. El estudio microestructural se apoyó en el análisis de micrografías obtenidas tanto en microscopio óptico como en microscopio electrónico de barrido (SEM) complementadas con microanálisis químico (EDS). Se realizaron también análisis mediante difracción de rayos X (XRD). Los resultados obtenidos permitieron identificar las diferentes fases que componen cada una de las aleaciones de trabajo, además de conocer sus propiedades, a fin de establecer su utilidad o posibles aplicaciones a nivel industrial, bien sea directamente como materiales o como materias primas en otros procesos.

---

\*Proyecto de grado en modalidad de investigación

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

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

## ABSTRACT

**TITLE:** METALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF TWO ALLOYS OBTAINED THROUGH THE SMELTING RECYCLING PROCESS OF THE METALLIC FRACTIONS CONTAINED IN SPENT LITHIUM ION BATTERIES \*

**AUTHORS:** Ávila Quiroga, Jhair Enrique\*\*

**KEYWORDS:** Batteries, LIB, metallography, recycling, metallic fractions, alloy

**DESCRIPTION:** To the date, contamination by spent batteries indiscriminately has become a subject that requires close attention; due to this type of waste contain heavy metals, which seriously affect human health and the environment. When it comes to rechargeable batteries (LIB), the recycling through mechanical methods for these devices allows the recovery of lithium compounds and cobalt oxides with a relative high purity percentage, however, the process leaves metallic fractions as residues, rich in copper and aluminum, which are mixed with varying amounts of cobalt-containing electrode powders. When the smelting process for the metallic fractions is carried out, complex alloys are obtained, in terms of chemistry, which require a thorough characterization. Considering this point, in the present research, two alloys were prepared metallographically, one of them rich in aluminum and the other one rich in copper. These alloys were product of the smelting recycling process of the metallic fractions contained in spent LIB. The microstructural study was supported in the analysis of micrographics obtained from Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) complemented with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). X-ray Diffraction technique was also applied. The obtained results allowed identifying the different existence phases in each one of the alloys; moreover, it was possible to know their properties in order to establish their usefulness or possible industrial applications as materials as well as raw materials for any other process.

---

\*Degree Project in Research Modality

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

Adviser: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD in Science and Technology of Materials

## INTRODUCCIÓN

La contaminación por baterías desechadas indiscriminadamente es un tema que requiere atención especial, ya que estas, en contacto con la tierra y la humedad, liberan metales pesados los cuales se acumulan en el suelo y generan residuos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. La gestión de este tipo de desechos representa, hoy en día, un problema ambiental de difícil abordaje, debido a la falta de criterios de consumos más responsables y la disposición final inadecuada de los mismos [1]. En Colombia, el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial emitió la Resolución 1297 del 2010, la cual establece los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores con el fin de valorizarlos mediante procesos de reciclaje, recuperando partes valiosas de las baterías gastadas en la medida en que se mitigan y previenen los riesgos ambientales [2]. En la actualidad existen técnicas utilizadas para el reciclaje e inertización de pilas domésticas gastadas, entre las cuales destacan: la condensación de gases mercúricos, el enterramiento en vertederos controlados, procesos de tipo hidrometalúrgico y la pirometalurgia [3]. Los procesos pirometalúrgicos presentan el inconveniente de ser muy costosos y requieren temperaturas de trabajo muy elevadas, generando así subproductos volátiles de mayor toxicidad lo cual podría llegar a contribuir, desfavorablemente, a los problemas de contaminación ambiental ya existentes. En el caso de las baterías de tipo Li-Ion, se han propuesto técnicas que involucran trituración y tamizado selectivo [4,5], a fin de extraer sus componentes más valiosos (povos cobaltíferos que contienen litio), sin embargo, este procedimiento genera como residuo las fracciones metálicas internas de estas baterías, compuestas de cobre y aluminio, las cuales son susceptibles de ser recuperadas mediante fundición. Es por ello que la presente investigación busca caracterizar metalográficamente las fracciones metálicas, ricas en Cu y Al, respectivamente, que se obtienen a partir del reciclaje por fundición de los componentes de metal presentes en las baterías

gastadas de tipo Li-Ion, abarcando desde el montaje metalográfico de las probetas hasta la obtención de resultados de tipo microestructural, estructural y composicional propios de las aleaciones objeto de estudio.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. BATERÍAS Y CELDA ELECTROQUÍMICA

Una batería es la agrupación de dos o más celdas electroquímicas las cuales, conectadas en paralelo o en serie, determinan la salida de voltaje y las condiciones electroquímicas propias [6]. Toda celda está fundamentada en el ensamble de componentes tales como electrodos, separadores, electrolito de transferencia, contenedor y terminales de conexión. El ánodo es el electrodo negativo el cual cede los electrones al circuito externo, presentando así una reacción de oxidación durante la reacción. El cátodo, por su parte, es el electrodo positivo el cual recibe los electrones del circuito, generando así su reducción electroquímica. El electrolito es considerado como el conductor iónico (o medio de transferencia) donde se ha de llevar a cabo el flujo de iones entre el ánodo y el cátodo. Las baterías se pueden clasificar teniendo en cuenta su composición, la cual está relacionada directamente con los materiales que la conforman, derivando así el uso al que será expuesto. Hay dos tipos de baterías conocidas: primarias y secundarias [7]. Las baterías primarias (también conocidas como no recargables), son los dispositivos más comunes y de mayor acceso en el mercado, estas poseen un único ciclo de vida el cual finaliza con el descargue total de la celda. Este tipo de baterías no son capaces de recargarse, una vez finalizado el proceso electroquímico, son desechadas. Los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo, completando así el circuito en el electrolito por el flujo de aniones y cationes, iones negativos del ánodo y positivos del cátodo, respectivamente. Por otro lado se encuentran las baterías secundarias (o recargables) que, como su nombre lo dice, son aquellas que poseen más de un ciclo de vida, siendo así fáciles de restaurar mediante la aplicación de una corriente externa la cual se hace incidir en el sentido contrario al flujo de descarga. En este tipo de baterías el mecanismo es, inicialmente, el mismo que se desarrolla en las baterías primarias,

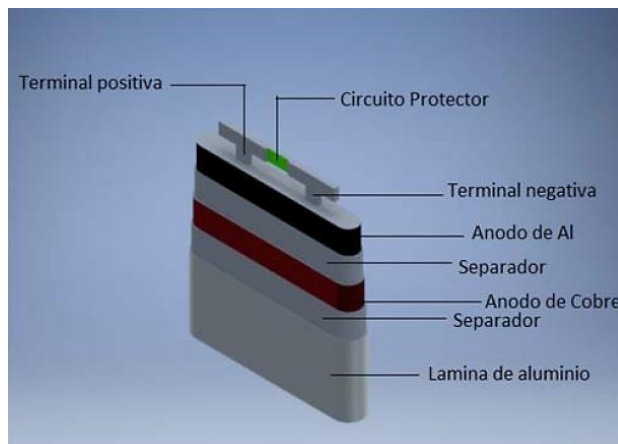
no obstante, al finalizar el ciclo de reacción, el flujo de corriente es invertido generando la carga del dispositivo nuevamente. Las baterías de tipo Li-Ion hacen parte de esta categoría, así como las de Zn-Mn, óxido de plata, Ni-Cd y pilas ácidas de plomo [4].

## **1.2. BATERÍAS DE TIPO LI-ION**

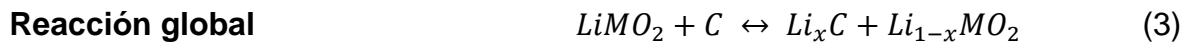
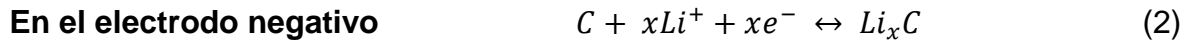
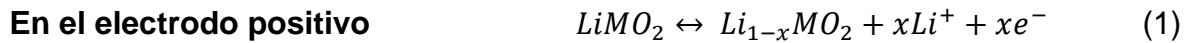
Las baterías de tipo Li-Ion abarcan gran cantidad de campos de acción tales como: audio y video, comunicación, cómputo y tecnología, fuentes y recursos de poder ininterrumpibles, entre otros [8]. Dado que el litio metálico no se presenta en la celda, las baterías de Li-Ion vienen a constituirse como celdas de baja reactividad química, siendo así más seguras y ofreciendo un ciclo de vida más extenso comparado con aquellas compuestas netamente por litio. Este tipo de baterías se consideran de tipo secundarias (o de almacenamiento) y llevan un desarrollo comercial y tecnológico menor a 10 años, siendo hoy día objeto de estudio e investigación con el fin de mejorar sus condiciones significativamente [9]. Este tipo de baterías están compuestas por celdas electroquímicas las cuales emplean compuestos intercalados de litio como materiales positivos y negativos, aunque presentan otro tipo de compuestos los cuales garantizan estabilidad química y confiabilidad en el proceso de la reacción. Las baterías de Li-Ion contienen electrodos enrollados en espiral los cuales se encuentran aislados el uno del otro por medio de un material separador poroso, facilitando así el intercambio iónico y evitando un posible corto circuito. El electrodo positivo es típicamente un óxido metálico como el  $\text{LiCoO}_2$  (óxido de cobalto de litio o cobaltato de litio) el cual está formado por una estructura de capas, permitiendo así el aumento en la capacidad del proceso de carga y descarga de la batería, el cual se encuentra sobre un colector de corriente de papel aluminio. Por otro lado, se encuentra el electrodo negativo el cual está constituido por carbono grafitico y cuenta también con una estructura de capas sobre un colector de corriente de

cobre. En el proceso de flujo iónico (cargue/descargue), los iones de litio son atraídos o extraídos desde los espacios intersticiales entre las diferentes capas atómicas las cuales existen dentro de los materiales activos. Tanto el electrodo positivo como el negativo están conformados por aglutinantes y aditivos los cuales generan que aumente la conductividad eléctrica, logrando así que la reacción se lleve a cabo adecuada y óptimamente. El polifluoruro de vinilideno (*PVDF*, de sus siglas en inglés) es el aglutinante más conocido y común para ambos electrodos, y para el electrodo negativo, el aditivo de  $\text{LiPF}_6$  es el de mayor uso [11]. En el caso del electrolito se cuenta con una solución de hexafluorofosfato de litio disuelto en dos o más carbonatos orgánicos [6,10]. En la Figura 1 se puede apreciar la estructura típica de una batería de tipo Li-Ion, considerando las partes y componentes previamente descritos.

**Figura 1.** Estructura composicional de una batería tradicional de tipo Li-Ion [5].



Habiendo definido las partes y materiales que componen las baterías de tipo Li-Ion, se hace necesario describir la reacción de las mismas en proceso de carga y descarga. De izquierda a derecha se describe el proceso de carga e inversamente el proceso contrario.



Hasta el momento se ha realizado un barrido de forma general en cuanto a elementos y componentes de las baterías, así como los diferentes fenómenos que suceden al interior de los dispositivos, sin embargo es necesario abordar un poco más a profundidad la composición o característica propia de los electrodos.

En el caso del electrodo positivo (o cátodo), los materiales que se emplean en las baterías Li-Ion utilizan un óxido de metal litiado como material activo. Para que los materiales sean considerados como aptos al momento de conformar el electrodo positivo, se deben tener en cuenta ciertas características las cuales son de carácter relevante para así garantizar el curso y suceso de la reacción. Entre las características más importantes destacan: i) deben tener una alta energía libre de reacción con el litio, ii) poseer una alta difusividad del ion litio, iii) materiales que presenten buena conductividad eléctrica debido a la naturaleza del funcionamiento en el dispositivo y iv) ser materiales de alta solubilidad en el electrolito de trabajo. En la actualidad, el cobaltato de litio es el material catódico que más se usa en las baterías de tipo Li-Ion, sin embargo se han venido desarrollando tecnologías de implementación a fin de evitar la dependencia por parte de un solo recurso, trabajando así en el estudio de otros materiales tales como: el  $LiMn_2O_4$  (óxido de manganeso de litio), el cual es un material con estructura de túneles y, en comparación con el  $LiCo_2O_4$ , este se puede obtener a costos más bajos e involucra una reducción de los problemas medioambientales presentes actualmente, no obstante, este material puede llegar a presentar problemas de

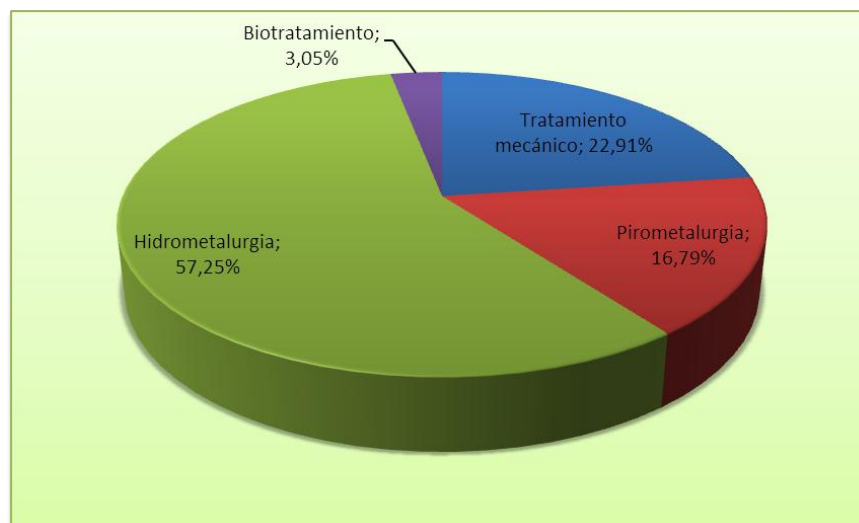
tipo químico, eléctrico y de almacenamiento, por lo que se han venido mezclando porcentajes de elementos en la medida en que se obtienen las mejores condiciones de formación material. También se encuentra el  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_3$  y el  $\text{LiFePO}_4$ , entre otros [12-14]. En los inicios, entre los años de 1970 y 1980, se tenía como referencia y punto de enfoque usar el litio metálico como electrodo negativo en la celda electroquímica que compone las baterías de Li-Ion, debido a la alta capacidad específica que posee el metal, generando así óptimos resultados a nivel eléctrico, sin embargo, y con la comercialización de dicho producto se empezaron a presentar cuestiones de seguridad en el funcionamiento de dichas baterías, generando así que se replanteara la composición del electrodo, enfocando los nuevos estudios en el uso de intercalaciones de litio en carbono, sustituyendo de esta manera la composición netamente de litio metálico. Hoy día, la composición del ánodo en las baterías de tipo Li-Ion, es un compuesto carbonáceo el cual puede ser grafito o coque, ya que este tipo de materiales presentan la ventaja de poseer un bajo costo, así como un bajo voltaje operacional a nivel de celda [14,15].

### **1.3. RECICLAJE DE BATERÍAS DE TIPO LI-ION**

El proceso de reciclaje permite reducir la cantidad de elementos gastados y desechados, en la medida en que se valorizan los componentes del producto, separando los metales valiosos de aquellos pesados, tecnificando procesos ambientalistas sin dejar de lado la parte económica y productiva. Las baterías de tipo Li-Ion están compuestas de metales pesados, 15 % de productos químicos orgánicos y un aproximado del 7 % en plásticos, así como proporciones de 5 a 20 % de Co, 5 a 10 % de Ni, 5 a 7 % de Li, partes que al ser correctamente procesadas, permiten reciclar metales como el Co y Li, contribuyendo al establecimiento de mecanismos orientados hacia la conservación del medio ambiente [16]. Actualmente existen dos procesos establecidos para llevar a cabo

el reciclaje de baterías tipo Li-Ion usando extremos de temperatura, así como condiciones específicas para cada uno: el proceso Toxco [17] y el proceso Sony. En el proceso Toxco, los materiales a reciclar, son enfriados usando nitrógeno líquido y posterior a ello se llevan a cabo las técnicas mecánicas de trituración; el litio reacciona, produciendo hidrógeno el cual es quemado, formando así hidróxido de litio. En el caso del proceso Sony se usan altas temperaturas de acción donde las celdas son incineradas, quedando residuos metálicos los cuales se recuperan ejecutando procesos de recuperación de cobalto directamente relacionadas con técnica hidrometalúrgicas [10]. Entre el año 2001 y 2011 se ha venido presentando un fuerte auge en cuestión de publicaciones y patentes relacionadas directamente con el reciclaje de las baterías de litio, manifestándose así el gran interés y preocupación que este tema genera desde el punto de vista económico y ambiental, respectivamente, siendo así el tratamiento mecánico, el biotratamiento y las técnicas piro e hidrometalúrgicas, las que abarcan el centro de estas propuestas. En la Figura 2 se puede apreciar el esquema global en cuestión de técnicas de reciclaje [18].

**Figura 2.** Distribución de publicaciones y patentes entre los años 2001 y 2011, con respecto a las técnicas de reciclaje utilizadas para el procesamiento de baterías gastadas de tipo Li-Ion, de acuerdo a la información dada por Zeng *et al.* [18].



Se tiene conocimiento de una tesis de grado sobre el estudio y caracterización del contenido de litio y cobalto en baterías del mismo tipo, para así lograr la recuperación de dichos metales a través de técnicas de tipo hidrometalúrgicas [4]. Dicho trabajo giraba en torno a la recuperación por medio de procesos lixiviantes con ácido cítrico, así como la ejecución de ensayos de caracterización convencionales. Asimismo, de manera reciente, en la Universidad Industrial de Santander, se desarrolló una tesis que combinó procesos de trituración mecánica y tamizado para lograr la recuperación de los polvos de litio, cobalto y grafito, presentes en baterías prismáticas de Li-Ion gastadas utilizadas en teléfonos celulares [5]. En el referido trabajo, el interés se fundamentaba en obtener vidrios a partir de los polvos de cobalto y litio, dejando aparte las fracciones metálicas, ricas en Cu y Al, para posteriores estudios de caracterización, como el que se abordará en la presente investigación.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar los principales rasgos microestructurales y la composición química de las dos aleaciones metálicas ricas en Cu y Al, respectivamente, que se obtienen a partir del reciclaje por fundición de las fracciones metálicas contenidas en baterías gastadas de tipo Li-Ion.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analizar microestructuralmente las aleaciones ricas en Cu y Al, respectivamente, que se obtienen a partir del reciclaje por fundición de las fracciones metálicas contenidas en baterías gastadas de tipo Li-Ion.
- Establecer la composición química de las aleaciones ricas en Cu y Al, respectivamente, que se obtienen a partir del reciclaje por fundición de las fracciones metálicas contenidas en baterías gastadas de tipo Li-Ion.
- Proponer posibles aplicaciones y eventuales modificaciones para el proceso de reciclaje por fundición de las fracciones metálicas contenidas en las baterías de tipo Li-Ion con miras a la obtención de materiales metálicos aprovechables.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la presente investigación se fundamentó en la caracterización metalográfica de las aleaciones obtenidas a partir del reciclaje por fundición de las fracciones metálicas contenidas en baterías gastadas de tipo Li-Ion. En un trabajo previo [5], se realizó el respectivo procedimiento para la obtención de las muestras, partiendo desde la recolección de las baterías gastadas hasta la fundición de las fracciones metálicas, obteniendo así las aleaciones de trabajo del presente proyecto. Las fracciones metálicas obtenidas en dicho trabajo, se encontraban mezcladas con restos de polvos electródicos de las propias baterías, los cuales son ricos en óxidos de cobalto [4]. En el Anexo A se muestra, en una memoria fotográfica, cómo fue el proceso de separación de los componentes internos de las baterías de Li-Ion y cómo se llegó a las fracciones ricas en Al y en Cu luego de la etapa de fundición [4-5].

#### 3.1. PREPARACIÓN METALGRÁFICA

**3.1.1 Montaje de las aleaciones.** Las aleaciones ricas en Cu y Al, respectivamente, del presente proyecto, estaban constituidas por una geometría irregular, por ello se hizo necesario realizar el montaje en baquelita con el fin de lograr superficies de trabajo homogéneas y fáciles de preparar metalográficamente. Este procedimiento se realizó en caliente adicionando la baquelita en polvo y aplicando la presión adecuada por un tiempo de 10 minutos, se obtuvo el cilindro de resina con el metal embutido.

**3.1.2 Desbaste-pulido y ataque químico.** Culminado el montaje de las aleaciones, se procedió a realizar el desbaste de las probetas utilizando papel de carburo de silicio (SiC) siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM E3,

sección *Grinding and Polishing* [19]. Se garantizó un desbaste unidireccional en cada referencia de abrasivo y se efectuaron rotaciones de 90° con el cambio a un nuevo patrón, tal y como se especifica en la norma, eliminando las rayas generadas por el papel anterior. Posterior a ello, se llevó a cabo la etapa de pulido utilizando una pulidora eléctrica de doble disco Metkon Forcipol 2V la cual generó rotaciones en sentido positivo a las manecillas del reloj, a una velocidad de 150 rpm. Se empleó una suspensión acuosa de alúmina como abrasivo y paños de tipo grueso y fino. Finalmente, se procedió a atacar las muestras para revelar así su microestructura. Este paso se llevó a cabo teniendo en cuenta la norma ASTM E407 [20], donde se especifican las pautas de acción según el tipo de aleación. Para la aleación rica en Cu se utilizó una solución alcohólica de cloruro férrico (1 g  $\text{FeCl}_3$ , 10 mL HCl y 100 mL de agua), se sumergió la probeta durante un tiempo de acción de 20 segundos y posteriormente se lavó profusamente con chorro de agua fría, luego se añadió un chorro de etanol para arrastrar el agua restante totalmente, previo al secado de la probeta con soplador de aire caliente. Para la aleación rica en Al se utilizó el reactivo de Keller (2 mL HF, 3 mL HCl, 5 mL  $\text{HNO}_3$  y 190 mL de agua) sumergiendo la probeta durante un tiempo de 7 segundos y lavando igualmente con chorro de agua, siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para la probeta de cobre.

## **3.2. CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA**

**3.2.1 Microscopía Óptica.** El análisis metalográfico de las muestras se inició con la observación de las mismas, en condición de pulido, mediante microscopía óptica. Se utilizó un microscopio metalográfico marca Olympus GX71 el cual posee cinco objetivos de trabajo: 5x, 10x, 20x, 50x y 100x, registrándose micrografías a distintas magnificaciones. Finalizado el ataque químico, se analizó la microestructura utilizando nuevamente el microscopio metalográfico con el fin

de determinar las fases propias de cada aleación. Se registraron micrografías bajo el poder resolutivo de los diferentes aumentos del microscopio.

**3.2.2 Microdureza.** Como etapa final de la caracterización metalográfica, se llevó a cabo la toma de microdureza Vickers en las distintas fases encontradas dentro de las aleaciones ricas en Cu y Al, estudiadas, respectivamente. Se empleó un microdurómetro Nova Serie 330 con punta de diamante y determinada carga para cada tipo de aleación. Se realizó el procedimiento tal y como se estipula en la norma ASTM E92 [21]. En el caso de la aleación rica en Cu se utilizó una carga de 0,05 Kgf y para la aleación rica en Al, carga de 0,1 Kgf.

**3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) complementada con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD).** La caracterización morfológica y microestructural de las aleaciones ricas en Cu y Al, respectivamente, se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) la cual se complementó con el análisis por espectroscopía de energía dispersiva (de sus siglas en inglés EDS) obteniendo así información microquímica de las respectivas muestras. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI modelo Quanta 650 FEG con detector EDAX APOLO X resolución 126,1 eV (en. MnK $\alpha$ ) para el análisis de EDS. Se registraron tomas de vista general a 200x y puntuales a aumentos de 500x y 1000x. El análisis de las micrografías se inspeccionó en modo retrodispersado. Las aleaciones obtenidas fueron también sometidas a análisis por difracción de rayos X (XRD) con el fin de identificar las estructuras cristalinas presentes en las mismas. La muestra rica en aluminio se analizó en forma de polvos molturados pasante malla Tyler 100, mientras que la muestra rica en cobre se analizó en forma de lingote pulido macizo. Se utilizó un difractómetro de polvo marca Bruker, modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci. El voltaje de trabajo fue de 40 kV con un valor de corriente de 40 mA. El rango de medición abarcó desde 3,5° hasta 70° 2 $\theta$ , para la muestra

de Al, y desde  $3,5^\circ$  hasta  $90^\circ 2\theta$ , para la muestra de Cu, respectivamente. La radiación impartida fue de tipo CuK $\alpha$ .

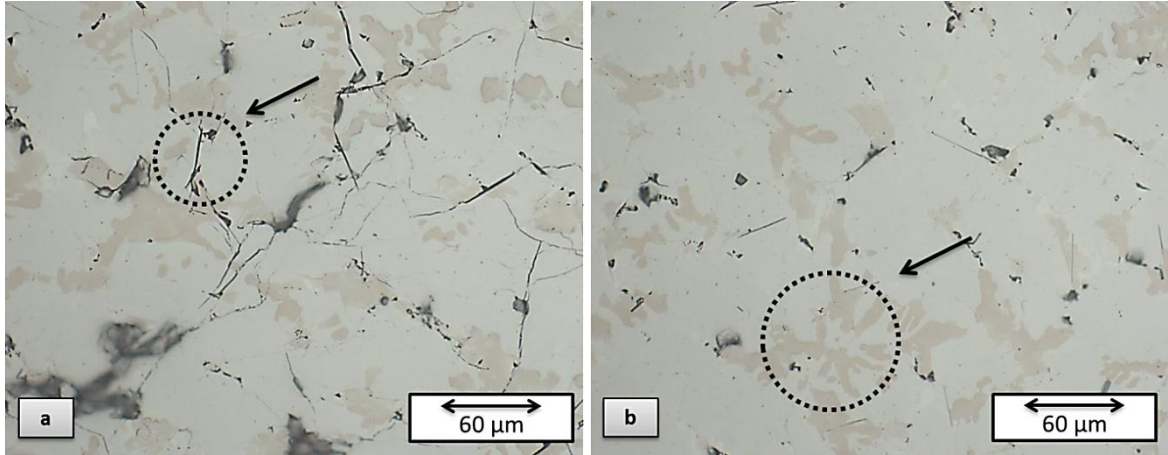
## 4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la presente investigación, los cuales se componen de las imágenes registradas mediante microscopía óptica en condición de pulido y pulido con ataque, un estudio de microdureza, micrografías adquiridas tras la aplicación de la técnica microscópica electrónica de barrido y los patrones de difracción de rayos X.

### 4.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

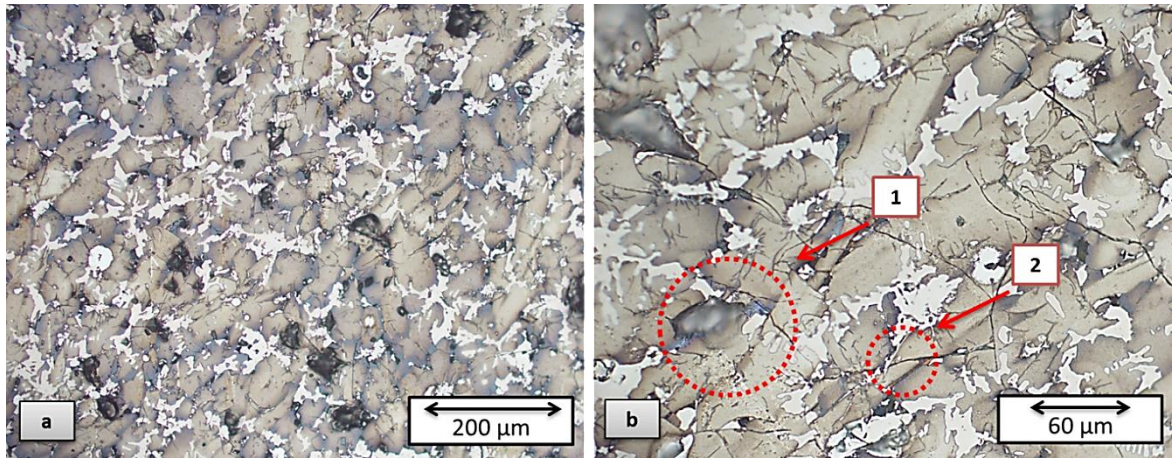
En la Fig. 3 se aprecian las micrografías de la aleación rica en aluminio antes de realizar el ataque químico con reactivo de Keller, a una magnificación original de 500x. Se identifican dos fases: una de color rosa pálida sobre una fase matriz de color claro. En la Fig. 3a se observa una gran cantidad de grietas, extendiéndose, principalmente, sobre la fase matriz, atravesando algunos límites de la fase rosa. En la Fig. 3b destaca la zona rosa exhibiendo una morfología dendrítica. Aplicando la técnica de enfoque-desenfocado se pudo comprobar la presencia de microporos los cuales se identifican por la tonalidad oscura en las micrografías.

**Figura 3.** Micrografías de la aleación rica en Al, sin ataque químico, a escala de 60  $\mu\text{m}$  con predominancia de grietas en la fase matriz (a) y morfología dendrítica (b).



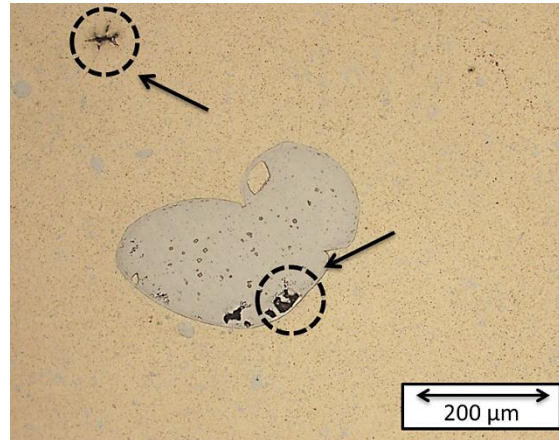
En la Fig. 4 se observan las micrografías de la aleación rica en Al después de realizado el ataque químico. En la Fig. 4a se puede apreciar la vista general de esta aleación a una magnificación original de 200x con escala de 200  $\mu\text{m}$ , en esta figura se detalla claramente que la fase matriz clara identificada en la Fig. 3 es la definida de color pardo, y la de tonalidad rosa pálida es la fase blanca que se revela después del ataque. La fase blanca presenta una morfología de tipo dendrítica, misma que se señala en la Fig. 3b inicialmente. En la Fig. 4b, a escala de 60  $\mu\text{m}$ , se distingue con mayor nitidez la existencia de las dos fases. En la zona 1 se vislumbra una parte de tonalidad azul la cual, en un principio, se llegó a considerar como una tercera fase, sin embargo, al aplicar la técnica de enfoque-desenfoco, se constató que se trataba de un poro. En la zona 2 se valora el hecho existente de las grietas las cuales, al parecer, son originarias en la fase de color pardo, lo cual indicaría que dicha fase es de naturaleza frágil, cualidad que es consistente con el carácter facetado que muestra dicha fase [22,23], como se aprecia con detalle en la Fig. 4b.

**Figura 4.** Micrografías de la aleación rica en Al, con ataque químico, a escala de 200  $\mu\text{m}$  y magnificación original de 200x (a) y, escala de 60  $\mu\text{m}$  con magnificación original de 500x (b).



En la Fig. 5 se presenta la micrografía de la aleación rica en Cu antes de realizado el ataque químico, en ella se pueden apreciar claramente dos fases: una de color amarillo oscuro predominante y glóbulos de tonalidad gris dispersos como segunda fase. La forma redondeada y suavidad en los bordes de los glóbulos presentes, pudieran ser indicativo de un cierto grado de insolubilidad de esta fase, respecto a la matriz, desde el estado líquido. Asimismo, se evidencian poros tanto en la fase matriz como en el interior del glóbulo principal, estos se definen como las zonas de color oscuro presentes en la micrografía.

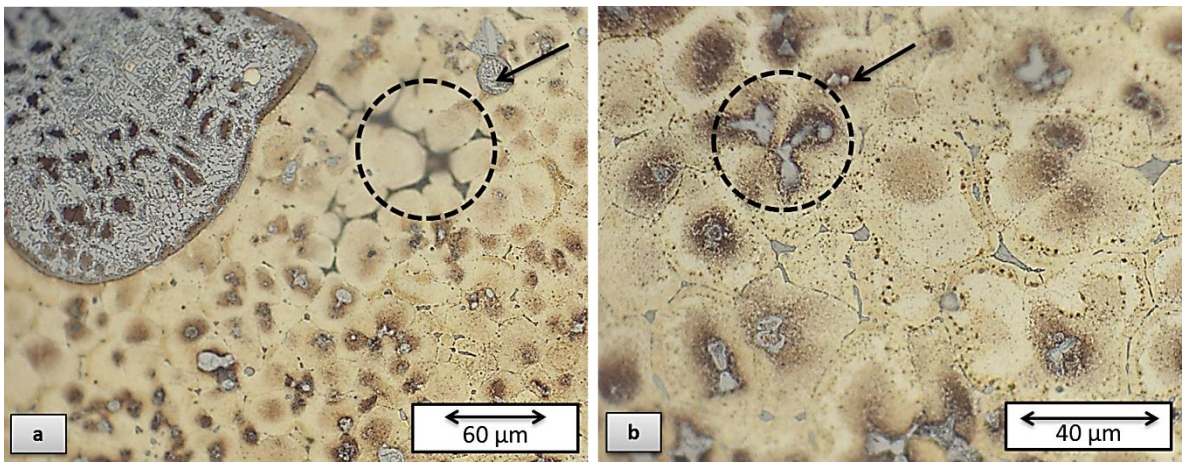
**Figura 5.** Micrografía de la aleación rica en Cu, sin ataque químico, a escala de 200  $\mu\text{m}$  y magnificación original de 200x.



En la Fig. 6 se observan las micrografías de la aleación rica en Cu después de realizar el ataque químico con una solución de cloruro férrico. En la Fig. 6a se detallan los brazos dendríticos propios de la fase matriz en una tonalidad amarilla, también se puede apreciar la microestructura interna de los glóbulos la cual es de tipo dendrítico. Se distinguen zonas donde la fase de color gris está contenida dentro de los espacios propios de la fase matriz, lo cual corrobora la insolubilidad existente entre las dos fases presentes. De igual manera se evidencia un canal irregular de tonalidad oscura el cual se define como un rechupe de tipo interdendrítico. En la Fig. 6b, en comparación con el rechupe interdendrítico expuesto en la Fig. 6a, se puede apreciar la solidificación de la fase gris dentro de la fase matriz lo cual indicaría que el proceso de solidificación se llevó a cabo en una primera instancia para la fase matriz y, acto seguido, solidificó la fase encapsulada, manteniendo y comprobándose una vez más su estado de insolubilidad entre un líquido y el otro. Adicionalmente, dentro de los brazos dendríticos se denota una coloración marrón oscuro, en forma de capa envolvente, la cual es una evidencia típica de que en el proceso de solidificación ocurrió a través de una reacción peritética [24], tal y como se aprecia en el Anexo D, en

donde, a una temperatura de aproximadamente 1112 °C se puede evidenciar a composiciones mayores en contenido de Cu, una reacción de este tipo.

**Figura 6.** Micrografías de la aleación rica en Cu, con ataque químico, a escala de 60  $\mu\text{m}$  y magnificación original de 500x (a) y, escala de 40  $\mu\text{m}$  de magnificación 1000x.

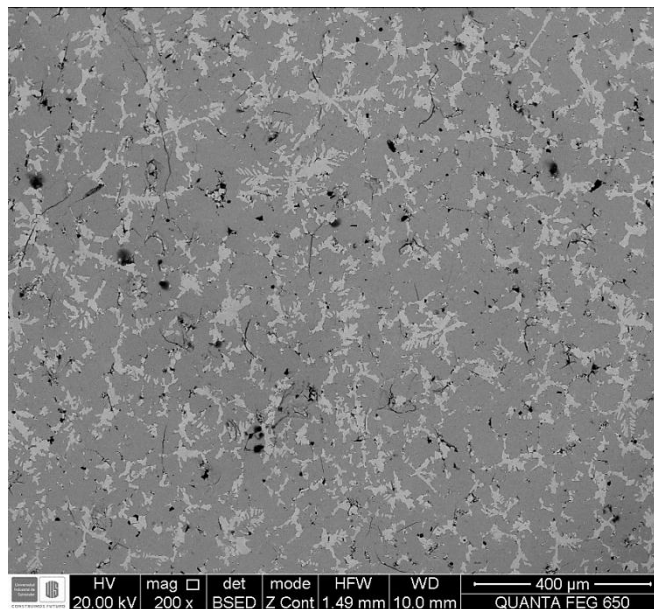


#### 4.2. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Fig. 7 permite reafirmar la existencia de dos fases tal y como se describe inicialmente en la Fig. 3, destacando la zona oscura como la fase predominante (matriz facetada de color pardo en la Fig. 4) y la clara de color grisáceo como la fase coexistente de morfología dendrítica (fase de color rosa claro en las Fig. 3 y Fig. 4). El grado de claridad que presenta la fase secundaria con respecto a la matriz oscura, obedece a que la misma posee elementos de mayor número atómico en comparación con los de la matriz, ya que la imagen se encuentra en modo de electrones retrodispersados lo cual permite analizar el contraste que se genera entre fases de diferente peso. De igual manera, respecto a los microporos mencionados en la Fig. 3, se puede corroborar que efectivamente son espacios vacíos, los cuales, en este modo de operación del microscopio SEM, se tornan de

un color negro intenso, producto de la inexistencia atómica en dicho lugar. En la Fig. 8, a escala de 50  $\mu\text{m}$  y magnificación original de 1000x, se diferencian tanto la fase clara como la fase oscura, apreciándose la morfología dendrítica característica de la fase más clara.

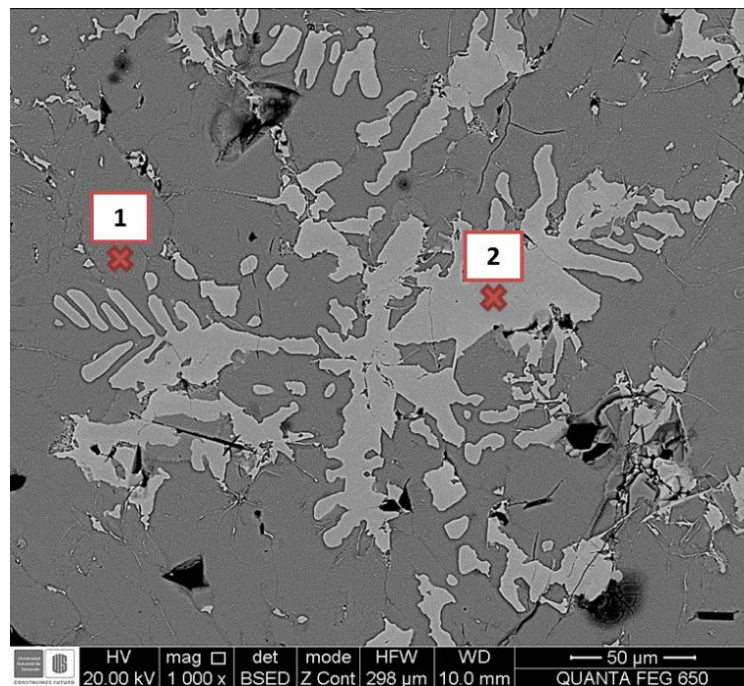
**Figura 7.** Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Al, a una magnificación original de 200x y escala de 400  $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados en vista general.



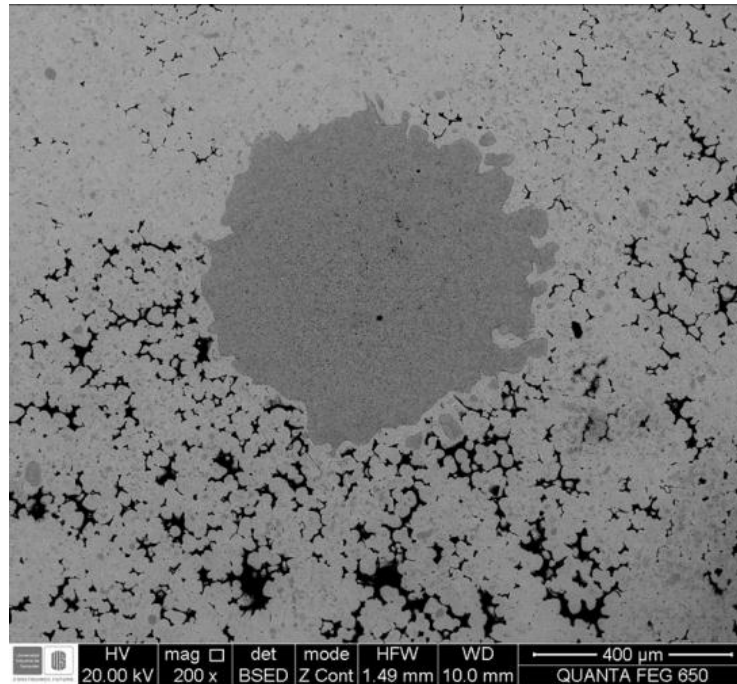
En la Tabla 1 se registran los valores, en porcentaje peso, de los elementos presentes en las diferentes fases descritas para las aleaciones rica en Al y Cu, respectivamente. Según la Tabla 1, se confirma que la zona oscura indicada en la Fig. 8 (punto 1) posee una menor cantidad de Co comparado con el valor de la zona clara señalada en la Fig. 8 (punto 2), lo cual ratifica que la fase clara está conformada, proporcionalmente hablando, por elementos de mayor número atómico. Por su parte, en la fase oscura el elemento mayoritario es el Al, elemento de menor número atómico, lo cual corrobora la tonalidad observada en la imagen.

En la Fig. 9 se constata, tal y como en el caso anterior, la coexistencia de dos fases, además de la presencia de múltiples vacíos (porosidades y rechupes interdendríticos) los cuales anulan la señal barrido, generando así las regiones de tonalidad negra, apreciadas en la micrografía. La fase clara predominante es la fase matriz de color amarilla descrita en la Fig. 6 y el glóbulo localizado en el centro de la micrografía corresponde a la fase de color gris.

**Figura 8.** Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Al, a una magnificación original de 1000x y escala de 50  $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados puntual en zona oscura (1) y zona clara (2).

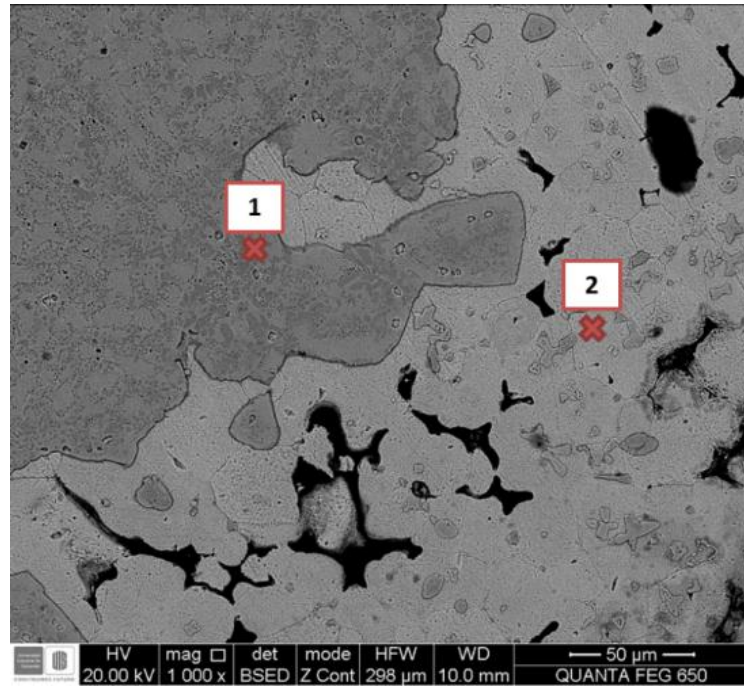


**Figura 9.** Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Cu, a una magnificación original de 200x y escala de 400  $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados en vista general.



En la Fig. 10 se identifican a una magnificación original de 1000x las dos fases delimitadas por sus respectivos bordes. Analizando la Tabla 1 se puede observar que la zona identificada en la Fig. 10 (punto 1) contiene Co en una mayor proporción comparada con los elementos presentes en dicha zona, corroborando así la naturaleza pesada del componente principal. Por otro lado, en la Fig. 10 (punto 2), se enfoca de manera detallada la fase clara la cual, al analizar debidamente la Tabla 1, evidencia la presencia de átomos de Cu en una mayor proporción, y, dado que el Cu posee un número atómico mayor que el Co, era de esperarse que el grado de claridad fuera mayor debido a la gravedad másica que este elemento posee.

**Figura 10.** Micrografía electrónica de barrido de la aleación rica en Cu, a una magnificación original de 1000x y escala de 50  $\mu\text{m}$ , tomada en modo de electrones retrodispersados puntual en zona oscura (1) y zona clara (2).



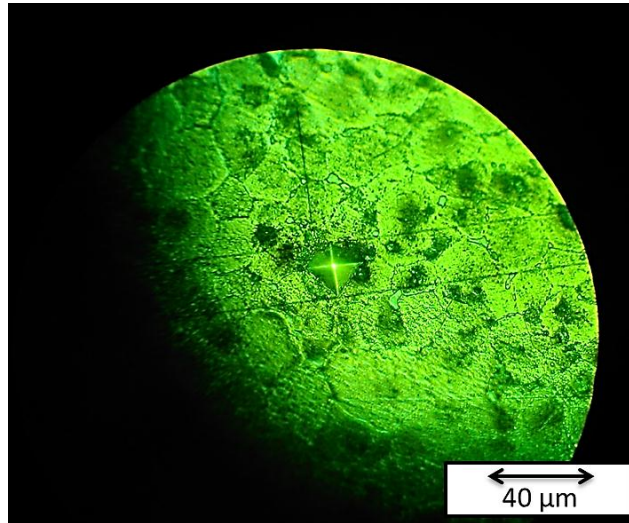
**Tabla 1.** Composición elemental en peso de las micrografías registradas mediante microscopía electrónica de barrido complementada con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS).

Figura	Punto	ELEMENTO [% Wt]										
		C	O	Al	Si	P	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
7	Toda la imagen	1,74	2,87	46,63	00,49	-	2,46	6,20	17,18	14,42	3,41	4,61
8	1	1,35	2,32	49,89	00,49	-	1,76	4,79	18,08	16,27	2,94	2,11
8	2	00,55	1,20	39,47	00,91	-	2,05	5,74	17,93	21,04	4,84	6,27
9	Toda la imagen	00,56	2,25	5,70	1,25	-	00,97	2,95	5,52	14,88	3,16	62,75
10	1	1,62	1,44	6,18	4,92	00,29	1,31	2,96	15,79	44,95	5,95	14,59
10	2	00,38	1,85	5,08	00,67	-	-	2,54	2,98	9,41	3,25	79,84

#### 4.3. ESTUDIO DE MICRODUREZA DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS

En la Fig. 11 se puede apreciar la huella impresa por el indentador de punta de diamante al momento de realizar la toma de microdureza en la aleación rica en Cu.

**Figura 11.** Ejemplo de una indentación sobre la aleación rica en Cu, a una magnificación original de 40x.



En la Tabla 2 se expresan los diferentes valores de microdureza obtenidos al analizar las aleaciones obtenidas indicando el valor registrado así como la carga utilizada.

**Tabla 2.** Valores de microdureza obtenidos al aplicar una carga específica para cada aleación obtenida.

ALEACIÓN	CARGA [Kgf]	VALOR DE MICRODUREZA [HV]			
		TOMA 1	TOMA 2	TOMA 3	PROMEDIO
Al	0,1	702,2	817,1	730,8	750,03
Cu	0,05	153,6	142,6	147,9	148,03

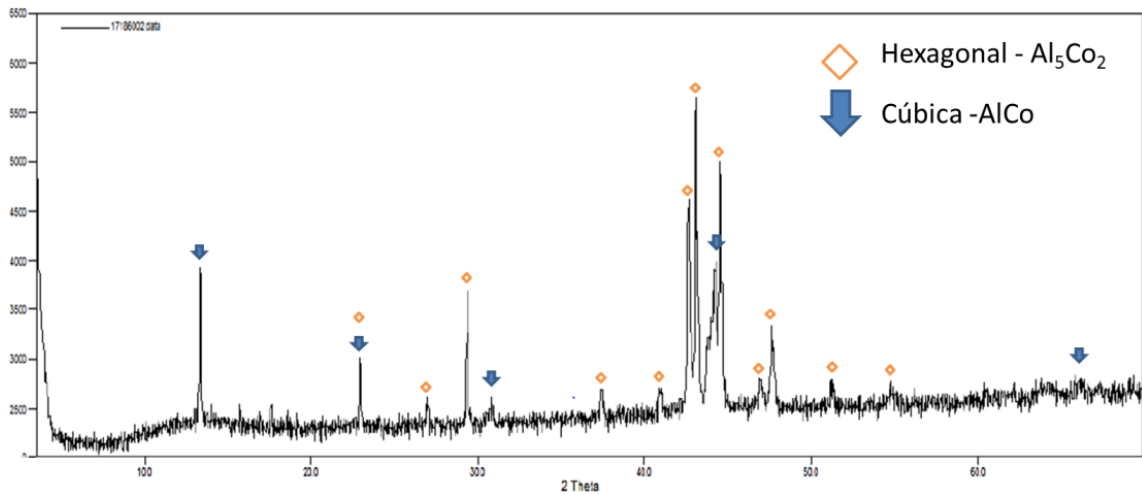
Además de los valores generales, registrados en la Tabla 2, para las dos aleaciones ricas en Cu y Al, respectivamente, se pudo constatar que, en la aleación rica en Al, la fase oscura identificada en la Fig. 8 (punto 1) poseía un valor de 810 HV lo cual indica que dicho material es de naturaleza dura, al igual que la fase clara de la misma figura, la cual oscila entre los 700 y 730 HV. A manera de comparación, la dureza típica del aluminio varía entre los 30 y 160 HV teniendo en cuenta su pureza, grado de aleación y tratamiento térmico [25], por tanto, ambas fases identificadas en la aleación obtenida al fundir la fracción rica en aluminio, indicarían que este producto es un material frágil, lo cual es compatible con la abundante presencia de grietas visibles, por ejemplo, en las Fig. 3 y 4. En el caso del Cu, se obtuvo un valor promedio de microdureza de 148,03 HV. Realizando un punto comparativo, al igual que en el caso del aluminio, el valor de dureza típico del Cu variante entre 40 y 130 HV [26], lo cual indica que esta aleación no solo posee las propiedades naturales del elemento que se presenta en mayor abundancia, sino que posee elementos que generan un aumento en la característica natural de su valor de dureza.

#### **4.4. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ALEACIONES OBTENIDAS**

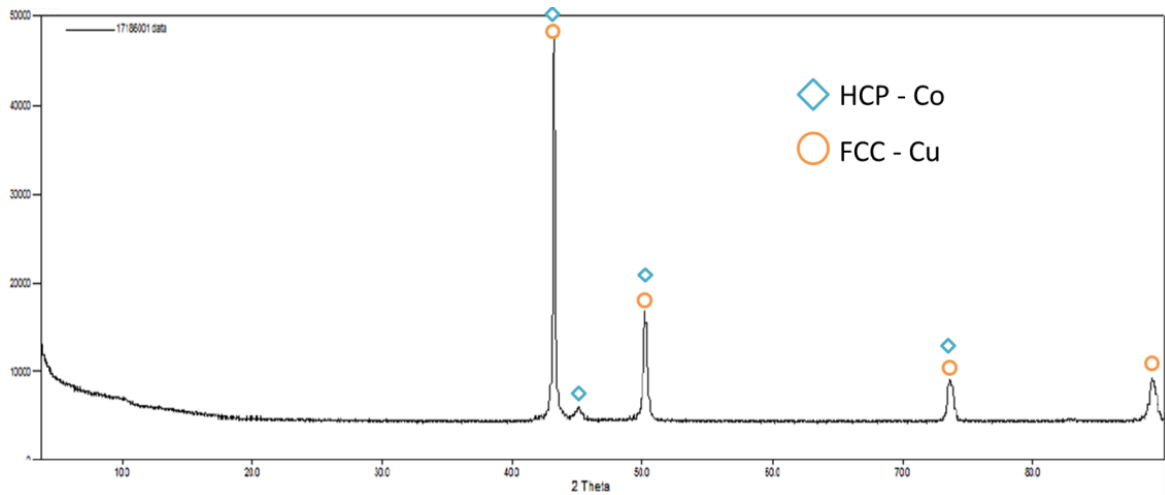
En la Fig. 12 se puede apreciar el patrón de difracción obtenido para la aleación rica en Al, identificando las diferentes fases predominantes de acuerdo a la literatura consultada [27-28]. Se pudo identificar la presencia de las fases de  $Al_5Co_2$  y  $AlCo$ , respectivamente, pues ambos compuestos muestran máximos de reflexión muy bien definidos y de fácil apreciación. En la Fig. 13 se observa el patrón de difracción de rayos X de la aleación rica en Cu. En ésta destacan máximos de difracción que, de acuerdo con la referencia consultada [29], denotan la existencia en la muestra de una fase cúbica F, correspondiente a la solución sólida rica en cobre y otra fase hexagonal, que resulta compatible con una

solución sólida rica en cobalto. Se puede apreciar que algunos de los picos se juxtaponen para las dos fases.

**Figura 12.** Patrón de difracción de rayos X de las fases identificadas en la aleación rica en Al.

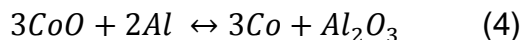


**Figura 13.** Patrón de difracción de rayos X de las fases identificadas en la aleación rica en Cu.



## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al realizar el proceso de fundición de las fracciones metálicas ricas en aluminio, debe tenerse en cuenta que las mismas se encuentran contaminadas con restos de los polvos electródicos, los cuales contienen óxidos de cobalto y otros metales presentes en las baterías Li-Ion. Esto ocurre porque cuando éstas se benefician, mediante procesos de trituración con cuchillas y tamizado, no es posible separar de manera totalmente eficiente dichas fracciones [5]. Cuando esta mezcla de aluminio y óxidos de cobalto se somete a fundición, a temperaturas del orden de los 1100 °C, ocurre una reacción de reducción metalotérmica, en la que el aluminio actúa como agente reductor, y parte del cobalto y de los otros metales oxidados presentes se reducen, permitiendo la formación de una aleación entre el aluminio no reaccionado, el cobalto y los otros metales que se han reducido. En términos generales, la reacción que transcurre es exotérmica y es de la forma [5]:



Esta reacción siempre ocurrirá para todos aquellos óxidos de metales que se encuentran por encima de la zona de estabilidad del aluminio, de acuerdo con el diagrama de Ellingham mostrado en el Anexo B. Ahora bien, debido a que el aluminio y el cobalto son prácticamente insolubles entre sí, tenderán a formar multitud de compuestos intermetálicos, como se puede apreciar en su diagrama de fases binario [27], dependiendo de la composición final que se logre alcanzar. Analizando los datos obtenidos en la Fig. 7 y en la Tabla 1, el contenido de aluminio presente en la aleación ronda el 46,6 % en peso, mientras que el cobalto está en el orden del 14 %, siendo el resto de los componentes hierro (17,18 %), manganeso (6,2 %), cromo (2,46 %), níquel (3,41 %) y cobre (4,61 %). En vista de que todos esos metales mencionados tienen radios atómicos, valencias, masas atómicas y electronegatividades similares (ver Anexo E), es de esperarse que

tengan comportamientos muy similares al cobalto en el sistema Al-Co. Por ejemplo, de acuerdo con Mondolfo [38], las aleaciones Al-Co-Fe no tienden a formar compuestos ternarios definidos, lo cual refuerza el presente análisis pseudobinario; por lo anterior, la posible composición de la aleación pseudobinaria se ubicaría en la zona izquierda del diagrama de fases (Anexo C), en una región de insolubilidad total en estado sólido en la que se encuentra una mezcla de fases del tipo  $Al_5Co_2$  (hexagonal) y la fase AlCo (cúbica del tipo CsCl). Ambas fases coexisten a un rango de Al, variante entre 45 y 70 % en peso de Al, según el diagrama [27]. Es un hecho bien conocido que la presencia de fases intermetálicas en la microestructura de un material metálico, puede dar pie a que se observe una tendencia a la fragilidad. La aleación rica en Al obtenida presenta, sin duda, un comportamiento de naturaleza frágil, condición que puede observarse en las Fig. 3 y Fig. 4, en vista de que es fácil apreciar la presencia en ésta de abundantes grietas, hecho que es compatible con los elevados valores de dureza registrados para ambas fases presentes en la microestructura, como se ve en la Tabla 2. La naturaleza bifásica de la aleación obtenida se confirma con la evidencia microestructural presentada en las Fig. 4 y Fig. 7. El análisis de difracción de rayos X, mostrado en la Fig. 12, también resulta confirmatorio en este caso, en vista de que se logran identificar en la muestra dos fases claramente diferenciadas, cuyas estructuras cristalinas coinciden con las fases  $Al_5Co_2$  y AlCo, de acuerdo con lo reportado por otros autores [28,30]. La fase de  $Al_5Co_2$  es producto de la reacción peritética  $L + AlCo$ , esta es una fase con estructura de tipo hexagonal, muestra una morfología microestructural de tipo facetada [27,30], la cual es compatible con las zonas de color pardo que se observan, por ejemplo, en la Fig. 4 y en las zonas oscuras de la Fig. 7. De acuerdo con la Tabla 1, esta es la fase que mayor contenido de Al, posee. La fase de AlCo, por su parte, tiene una zona de alta solubilidad a elevadas temperaturas y presenta fusión congruente a la composición 50 Co-50 Al (% atómico) [27], y la misma se corresponde con la fase clara observada en la Fig. 7, la cual presenta valores de dureza más bajos, comparados con los de la fase oscura ( $Al_5Co_2$ ), según la Tabla 2, y mayores

contenidos de cobalto (Tabla 1). La diferencia de durezas observadas entre ambas fases, por tanto, explicaría que la mayor parte de las grietas se observan en la fase  $Al_5Co_2$ , como se aprecia en las Fig. 4 y Fig. 7. Por su parte, la aleación rica en Cu contiene porcentajes altos de cobre y cobalto, tal y como se identifican en la Tabla 1. El contenido de Cu presente en la aleación está alrededor de un 62,7 % en porcentaje peso, mientras que el Co abarca un aproximado de 14,8 % en peso. El porcentaje restante equivale a las composiciones de los demás elementos identificados como el hierro (5,52 %), aluminio (5,7 %), níquel (3,16 %) y manganeso (2,95 %). La coloración característica de la aleación obtenida es producto del alto porcentaje de cobre que esta posee, además de la cierta cantidad de metales que se registran. Tal y como en el caso de la aleación rica en Al, la presencia de estos metales guarda una estrecha relación entre sí (ver Anexo E), logrando un cierto grado de afinidad y solubilidad en las fases predominantes de Cu y Co, respectivamente. Por lo tanto, se perciben las dos fases correspondientes a dichos elementos, mientras que los porcentajes más bajos se disuelven de manera óptima en la composición, permitiendo así la caracterización de esta aleación como una de tipo Cu-Co pseudobinaria. En el Anexo D se encuentra el diagrama de fases binario para el sistema Cu-Co [33,36]. El patrón de difracción de rayos X mostrado en la Fig. 13, evidencia la presencia de una fase cúbica F, atribuible a la solución sólida rica en cobre, y otra fase de estructura hexagonal, asignada a una solución sólida rica en cobalto [34-35]. Es importante resaltar que el sistema binario Cu-Co muestra, a temperaturas mayores a 1200 °C, un domo de inmiscibilidad en fase líquida [32], esto explicaría el motivo por cual se presentan ciertos glóbulos con alto contenido en Co, mostrados en las Fig. 5, Fig. 6 y Fig. 9, cuya composición química típica se muestra en la Tabla 1 punto 10.1 [37]. En el resto de la microestructura, la fase rica en cobalto aparece dentro de los brazos dendríticos y muchas veces rodeada de un halo generado por el ataque químico, lo cual es compatible con el origen peritético de dicha microestructura [33]. En la industria, las aleaciones de Al-Co, así como sus intermetálicos existentes, abarcan un gran interés debido a su uso en ambientes agresivos a

altas temperaturas, aprovechando las temperaturas de fusión del orden de los 1000 a los 1700 °C, aproximadamente, que estos poseen, además de la buena resistencia a la oxidación que presentan [27,31]. Asimismo, la preparación de catalizadores Raney de Co, usados en procesos de hidrogenación, se lleva a cabo mediante lixiviación de polvos de aleación Al-Co con un álcali [39]. Por su parte, las aleaciones de Cu-Co abarcan campos de aplicación en donde actúan como refinadores de grano o como modificadores en aplicaciones que van desde la electrodeposición por pulso de placa [40] y nanoestructuras [41], hasta estudios de las propiedades magnéticas de los precipitados existentes en dicha aleación [42]. También se ha registrado su uso como catalizadores en la conversión selectiva de gases y alcoholes industriales [43].

## 6. CONCLUSIONES

- A partir de los resultados obtenidos y de su respectivo análisis, se pudo determinar la microestructura característica de la solución sólida rica en aluminio, la cual resultó ser una aleación multicomponente bifásica, conformada mayoritariamente por aluminio, hierro, cobalto, manganeso y níquel. Las dos fases identificadas fueron compuestos intermetálicos del tipo  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  (hexagonal) y  $\text{AlCo}$  (cúbica del prototipo  $\text{CsCl}$ ), las cuales mostraron una alta dureza y fragilidad.
- La aleación rica en cobre también resultó ser característica multicomponente bifásica, poseyendo una matriz dendrítica rica en cobre y zonas globulares aisladas e intradendríticas, ricas en cobalto y otros metales. Mediante la técnica de difracción de rayos X, se constató que las fases en cuestión eran del tipo cúbica F, similar al cobre, y otra estructura del tipo hexagonal, similar al cobalto.
- Finalmente, se pudieron plantear las posibles aplicaciones para las aleaciones obtenidas, descartando eventuales modificaciones en el proceso de reciclaje. En el caso de la aleación de Al-Co, se esperaría que esta tuviera acción en campos de síntesis de catalizadores, así como procesos donde se requiera trabajo a elevadas temperaturas. Para la aleación de Cu-Co, sus posibles aplicaciones se encuentran como materia prima en procesos de recubrimientos de película delgada y para producción de catalizadores.

## REFERENCIAS

- [1] GREENPEACE, Gestión de residuos de pilas y baterías, residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Argentina, Greenpeace Argentina, 2010.
- [2] REPÚBLICA DE COLOMBIA, Resolución Número 1297. Bogotá D.C., Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010.
- [3] BONILLA P *et al*, Recuperación y reutilización de componentes químicos provenientes de pilas y/o baterías por vía húmeda, *Química Central*, Vol. 01, No. 01: 03-08 (2010)
- [4] GOUVEIA C, Caracterización y valorización del litio y cobalto contenido en el material electródico de las pilas gastadas de tipo Li-Ion. Trabajo de grado en ingeniería química, Venezuela, Universidad Central de Venezuela, 2016.
- [5] BRANDON F, Vitrificación de los contenidos internos de pilas desechadas del tipo Li-Ion: una opción de reciclaje. Trabajo de grado en ingeniería metalúrgica, Colombia, Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [6] LINDEN D, Components of Cells and Batteries, *Handbook of Batteries*, 3rd ed. New York, McGraw-Hill, 2002. p. 1.1
- [7] KIEHNE H, *Battery Technology Handbook*, 2nd ed. New York, Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [8] LUPI C *et al*, Nickel and Cobalt Recycling from Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Processes, *Waste Management* 25. (2005) 215-220
- [9] CASTILLO S *et al*, Advances in the Recovery of Spent Lithium Battery Compounds, *Journal of Power Sources* 112. (2002) 247-254
- [10] LAIN M, Recycling of Lithium Ion Cells and Batteries, *Journal of Power Sources* 97-98. (2001) 736-738

- [11] HUA C, Lithium Ion Battery. Dongguang, US Patent Application Publication, 2010. US/20110269021A1
- [12] NISHI Y, Lithium Ion Secondary Batteries: past 10 years and the future, *Journal of Power Sources* 100. (2001) 101-106
- [13] LINDEN D, Lithium-Ion Batteries, Handbook of Batteries, 3rd ed. New York, McGraw-Hill, 2002. p. 35.2
- [14] SCROSATI B, Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials, *Electrochimica. Acta* 45. (2000) 2461-2644
- [15] LINDEN D, Lithium-Ion Batteries, Handbook of Batteries, 3rd ed. New York, McGraw-Hill, 2002. p. 35.4
- [16] GAGO EJ, Processes and Technologies for the Recycling and Recover of Spent Lithium-Ion Batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60. (2016) 195-205
- [17] MCLAUGHLIN, Lithium Battery Recycling Proceedings. Florida, 5th International Seminar on Battery Waste Management, 1993. US/5888463
- [18] ZENG X *et al*, Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44. (2014) 1129-1165
- [19] ASTM INTERNATIONAL, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, E3-11.
- [20] ASTM INTERNATIONAL, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, E407-07, 2011.
- [21] ASTM INTERNATIONAL, Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, E92-16.

- [22] QUINTERO O, Principios de Tecnología de Fundición, Venezuela, Equinoccio, 2009.
- [23] StJOHN DH, The peritectic reaction, *Acta metall. mater. Vol. 38, No. 4.* (1990) 631-636
- [24] MORANDO C, Fluidez de aleaciones de sistemas eutécticos, *Anales AFA. Vol. 16* (2004) 197
- [25] AZO MATERIALS, Aluminum – specifications, properties, classifications and classes, supplier data by Aalco. (2017) Recuperado de: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2863>
- [26] DAVIS JR, ASM Specialty Handbook: Cooper and Cooper alloys, Ohio, ASM International, 2001.
- [27] McALISTER AJ, The Al-Co (Aluminum-Cobalt) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 10, No. 6.* (1989)
- [28] HUR TB *et al*, New Approach to the Synthesis of Layered Double Hydroxides and Associated Ultrathin Nanosheets in De-ionized Water by Laser Ablation, *Journal of Applied Physics* 108. (2010) 114312
- [29] EUGÉNIO S *et al*, Cooper-Cobalt Foams as Active and Stable Catalysts for Hydrogen Release by Hydrolysis of Sodium Borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy* 41. (2016) 8438-8448
- [30] WOLF W *et al*, Assessment of Phase Constitution on the Al-rich Region of Rapidly Solidified Al-Co-Fe-Cr Alloys, *Materials Characterization* 122. (2016) 76-82
- [31] GRUSHKO B *et al*, The constitution of aluminum-cobalt alloys between Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> and Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Compounds* 233. (1996) 279-287
- [32] NAKAGAWA Y, Liquid immiscibility in Copper-Iron and Copper-Cobalt systems in the supercooled state, *Acta Metallurgica. Vol. 6, Issue 11.* (1958) 704-711

- [33] NISHIZAWA T y ISHIDA K, The Co-Cu (Cobalt-Copper) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. Vol. 5, No. 2. (1984)
- [34] YAGI S, Electroless Deposition of Ferromagnetic Cobalt Nanoparticles in Propylene Glycol, *Journal of the Electrochemical Society* 156. (2009) 139-142
- [35] ANDIC Z *et al*, Synthesis and Characterization of Dispersion Reinforced Sintered System Based on Ultra-fine and Nanocomposite Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders, *Faculty of Metallurgy and Technology*.
- [36] BARAKAT N *et al*, Cobalt/copper-decorated carbon nanofibers as novel non-precious electrocatalyst for methanol electrooxidation, *Nanoscale Research Letters* 9:2. (2014)
- [37] GUPTA SK y GARTLEY MG, XRD and VSM Analysis of Nanostructured Cu-Co Alloys, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*. (1999) 688-697
- [38] MONDOLFO L, Aluminum Alloys: Structure and Properties, Londres, Butterworths, 1976.
- [39] ALLER BV, Raney Cobalt Hydrogenation Catalysts, *Journal of Applied Chemistry* 7. (1957) 130-134
- [40] LANDOLT D y BRADLEY PE, Pulse-Plating of Copper-Cobalt Alloys, *Electrochimica. Acta* 45. (1999) 1077-1087
- [41] SONG Y *et al*, Dendritic Copper-Cobalt Nanostructures/Reduced Graphene Oxide-Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode for Glucose Sensing, *Sensors and Actuators B* 195. (2014) 1-7
- [42] BECKER JJ, Precipitation and Magnetic Annealing in a Copper-Cobalt Alloy, *Journal of Applied Physics* 29. (1958) 317
- [43] PRIETO G *et al*, Design and Synthesis of Copper-Cobalt Catalysts for the Selective Conversion of Synthesis Gas to Ethanol and Higher Alcohols, *Angewandte Chemie* 53. (2014) 6397-6401

## BIBLIOGRAFÍA

ALLER BV, Raney Cobalt Hydrogenation Catalysts, *Journal of Applied Chemistry* 7. (1957) 130-134

BORDAS F *et al*, The Influence of Reducing Conditions on the Dissolution of a Mn-rich Slag from Pyrometallurgical Recycling of Alkaline Batteries, *Journal of Environmental Management* 92. (2011) 102-111

EUGÉNIO S *et al*, Cooper-Cobalt Foams as Active and Stable Catalysts for Hydrogen Release by Hydrolysis of Sodium Borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy* 41. (2016) 8438-8448

GÓMEZ M, Posibilidades de Tratamiento de Residuos de Pilas y Baterías, Murcia, CONAMA 10, 2011.

LINDEN D, Components of Cells and Batteries, Handbook of Batteries, 3rd ed., New York, McGraw-Hill, 2002

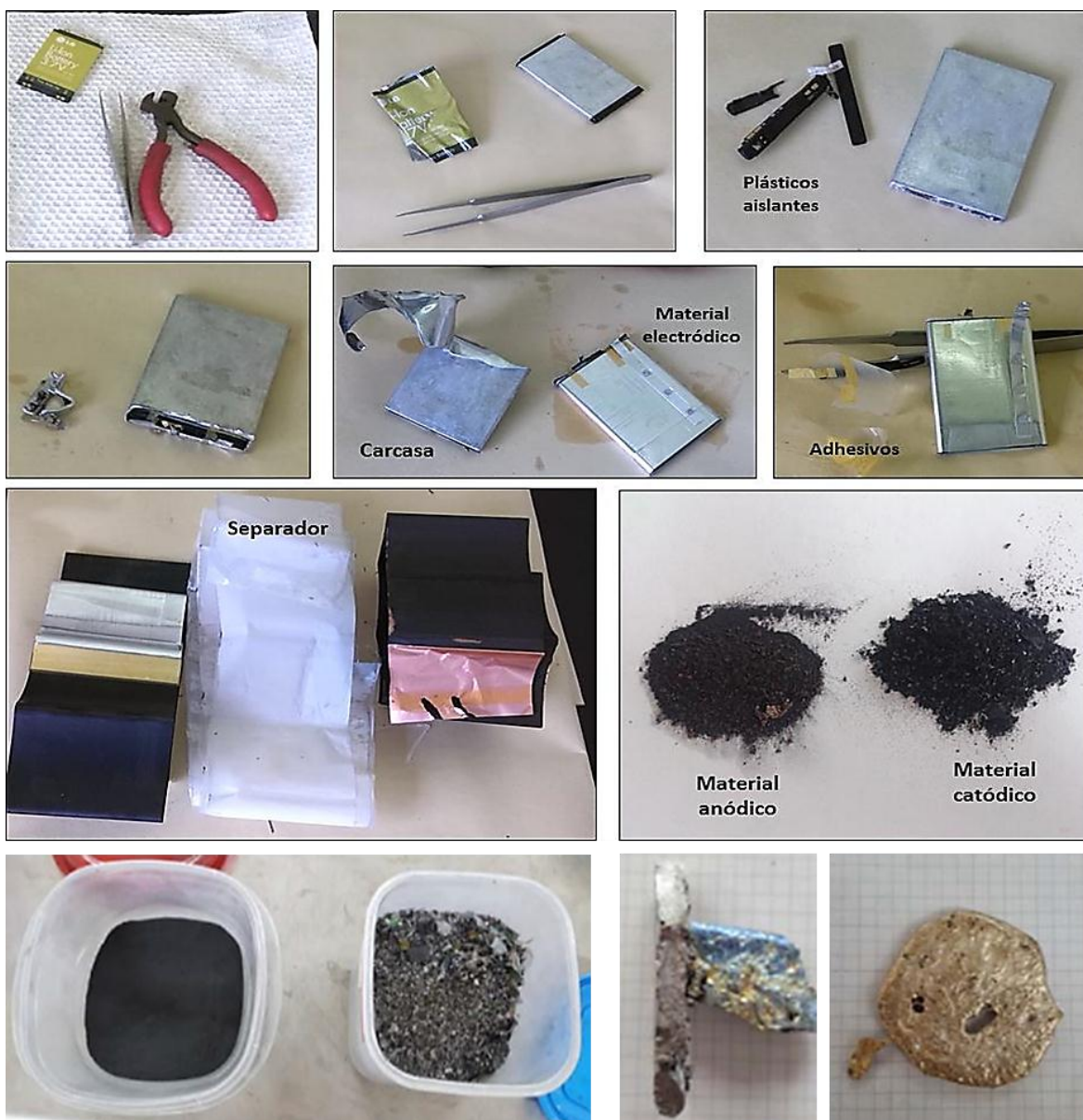
PRIETO G *et al*, Design and Synthesis of Copper-Cobalt Catalysts for the Selective Conversion of Synthesis Gas to Ethanol and Higher Alcohols, *Angewandte Chemie* 53. (2014) 6397-6401

TENÓRIO JAS *et al*, Recycling of Batteries: A Review of Current Processes and Technologies, *Journal of Power Sources* 130. (2004) 291-298

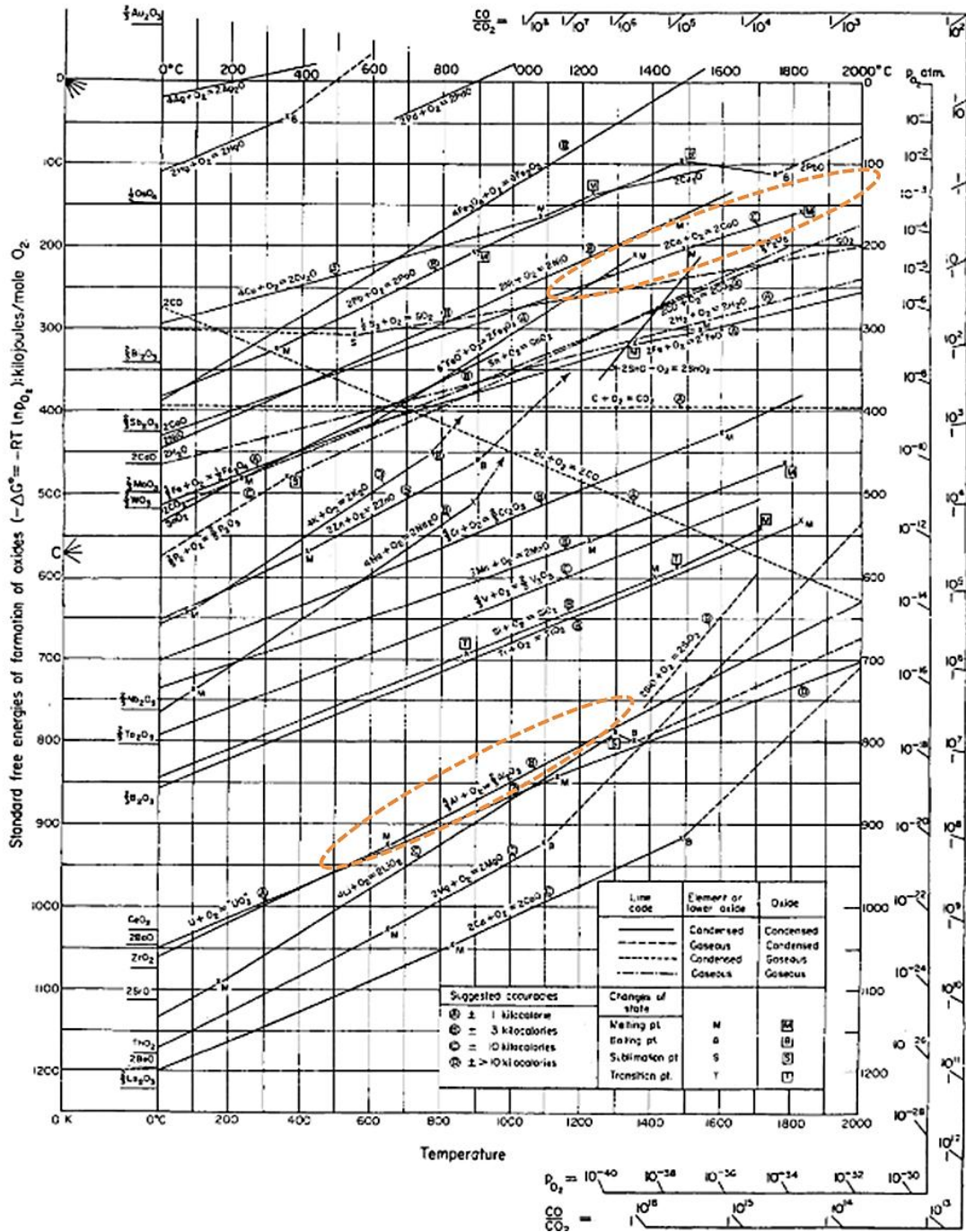
YAGI S, Electroless Deposition of Ferromagnetic Cobalt Nanoparticles in Propylene Glycol, *Journal of the Electrochemical Society* 156. (2009) 139-142

## ANEXOS

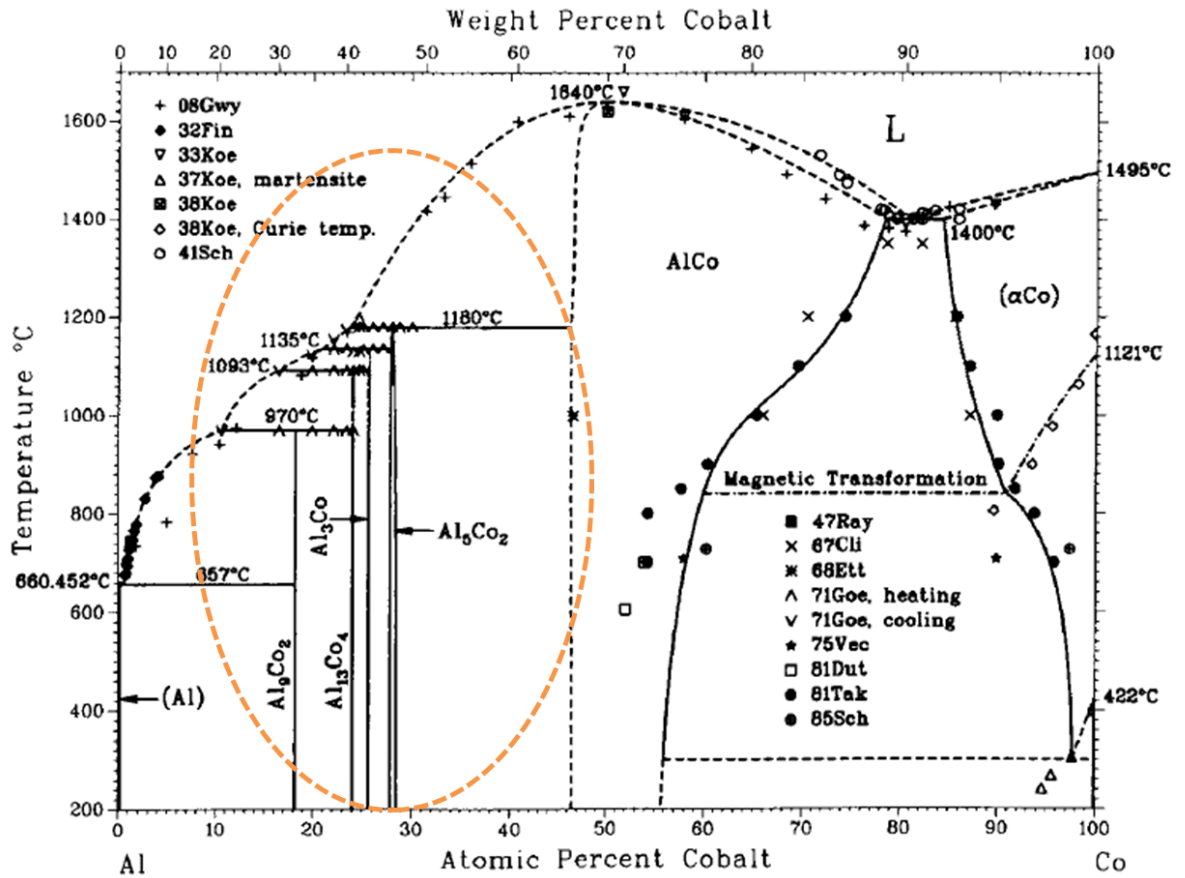
### ANEXO A. Memoria fotográfica del proceso de separación de los componentes de baterías de tipo Li-lón.



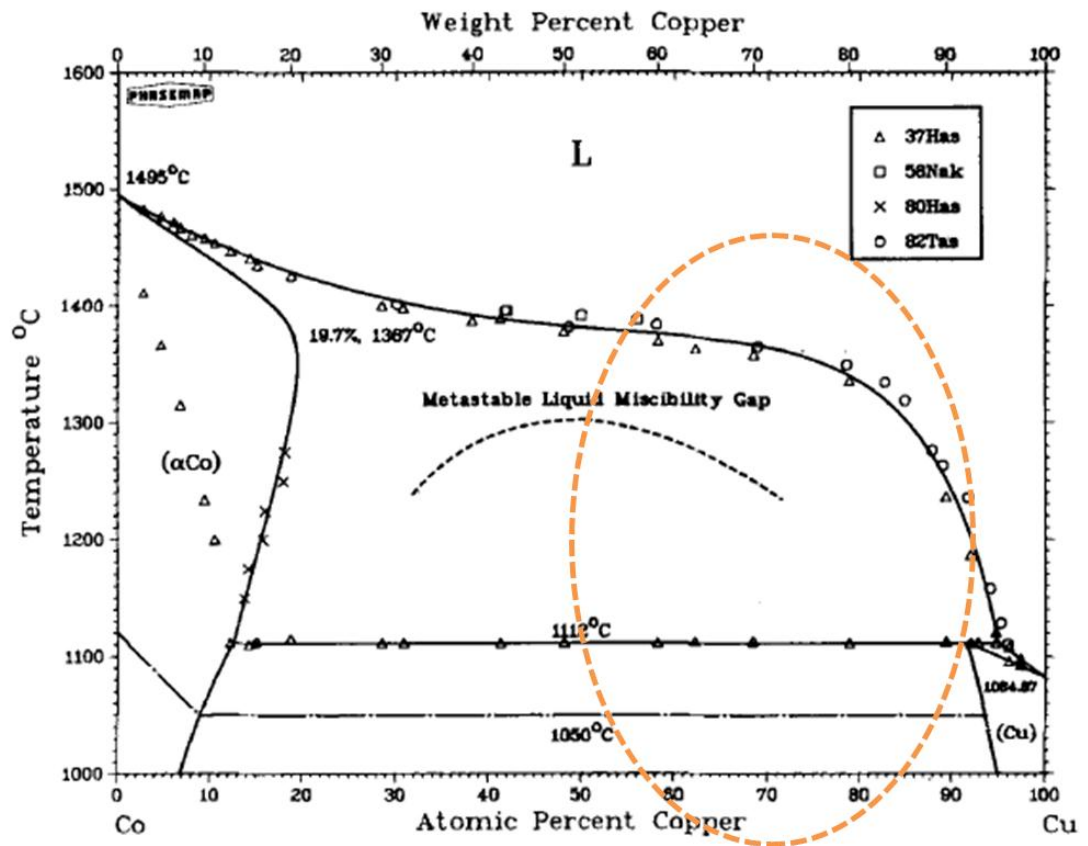
**ANEXO B.** Diagrama de Ellingham resaltando la zona de estabilidad del Co y del Al, zona superior y zona inferior, respectivamente.



ANEXO C. Diagrama de fases entre el Co y el Al, resaltando la zona de compuestos intermetálicos.



**ANEXO D.** Diagrama de fases entre el Cu y el Co, resaltando la zona donde se ubicaría la aleación obtenida, considerando el contenido en porcentaje peso.



**ANEXO E.** Tabla de características entre los elementos de Co, Fe, Mn, Cr y Ni.

<b>ELEMENTO</b>	<b>SÍMBOLO</b>	<b>No ATÓMICO</b>	<b>ELECTRONEGATIVIDAD</b>	<b>PESO ATÓMICO [u]</b>
<b>Cobalto</b>	Co	27	1,88	58,933
<b>Hierro</b>	Fe	26	1,83	55,845
<b>Manganeso</b>	Mn	25	1,55	54,938
<b>Cromo</b>	Cr	24	1,66	51,996
<b>Ni</b>	Ni	28	1,91	58,693