

Desarrollo de la reducción pirometalúrgica a óxidos recuperados de baterías desechadas.

Iván Santiago González Oliveros, Juan David Céspedes Páez

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Codirector

Nadia Mayerly Ardila Santamaria

Máster Ingeniería de Productos.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

Juan Céspedes: Dedico este trabajo a mi madre, Yolangel Páez Gamboa. Por su apoyo incondicional, por ser el motor de mi vida y la motivación para cumplir mis sueños. Con su sacrificio, su amor de madre y sus oraciones a Dios, me enseñó el valor del esfuerzo, el amor sincero y la gracia de Dios presente en nuestra familia.

A mi padre, Alfonso Céspedes Sarmiento, quien me enseñó las lecciones más grandes de la vida a través de su ejemplo, nobleza, humildad, amor y vocación de servicio, siendo un pilar fundamental en mi formación como persona, siguiendo su legado y honrando su nombre en cada uno de mis logros.

Iván González: Dedico esto a la que fue y será el motor de mis acciones, mi despertar día a día, mi felicidad, y aún todavía, mi tristeza. Han sido 4 largos años extrañándote, pero cada día me mantengo en recordarte y tratar de ser mejor por ti.

A mi papá, a mi mamá y nona. Por sus infinitos esfuerzos que día a día hacen por mí. Cada uno me enseñó algo tan valioso, que tal vez no está escrito entre estas líneas, pero que permanece en mi ser y me define como lo que quiero ser.

Agradecimientos

Juan Céspedes: Agradezco a Dios por darme la oportunidad para alcanzar este logro. Agradezco a mis padres, por apoyarme siempre en todo el camino. A mi hermano, Diego, quien, a pesar de la distancia, me brindó su apoyo en mi proceso académico y personal en los momentos que más lo necesitaba. A MamáCeci quien, con su fuerza y espíritu inquebrantable, me enseñó a nunca rendirme. A mis primos, Andrey y Paola, por estar siempre pendientes y apoyarme durante mi paso por la ciudad. A mi tío Isnardo, quien, desde la distancia, siempre estuvo apoyándome en mi proceso académico. A mi tío Arnoldo, cuyas palabras de sabiduría y apoyo siempre me reconfortaron para seguir adelante. Por último, pero no menos importante, a Ivancho, quien más que mi compañero de tesis fue el amigo que la universidad me regaló para no caminar solo.

Iván González: A mi compañero Juan Davincho por hacer posible todo este proceso, por la paciencia, el apoyo, y no sólo este producto, sino toda la amistad que coexiste y lo hará. A mis hermanos: Cristian, Omar, Andrés, Fercho, Esteban y Luchito por estar ahí durante el proceso, y tal vez sin hacerlo, me daban fuerza y apoyo en la dificultad. A mis primeras amistades: Catalina T, Mafe, David, Jimena y Godoy, Juan Camilo, Pau Z, Aleja y Diana; amistades duraderas que la U me permitió conocer y a las que le debo más de lo que pueden imaginar. A Daniza, Almeida, Sebas manito, Myriam, Camila R, Sergio, al Mano, quienes hicieron de la carrera algo más llevadero y real; gracias por las risas, los momentos y la lealtad. A Saray Daniela, Rafis y Luisa por estar presente sin importar el paso de los años. A Juanes, un hermano que, sin estar presente, me recuerda día a día el valor del apoyo y la incondicionalidad. A Diana Manita, Miguelón y Andrés, por volverse parte de mi vida en tan poco tiempo. Finalmente, agradecer a las papas locas por estar ahí cuando las necesité.

De parte de ambos, agradecer inmensamente al profesor Pedro Delvasto y la profe Nadia, por su apoyo y servicio en cada momento; por las correcciones, la paciencia y la disposición a pesar de las dificultades. A los técnicos de la escuela de Metalurgia por estar presentes y disponer de su tiempo para hacer esto posible. Al laboratorio de rayos x y SEM del Parque Tecnológico Guatiguará por prestar sus servicios de la manera más cálida posible.

Tabla de Contenido

Introducción	11
2. Marco teórico	13
2.1 Generalidades de las baterías	13
2.2 Componentes de las LIBs.....	13
2.3 Procesos de reciclaje de LIBs.....	14
2.4 Reciclaje pirometalúrgico de LIBs.....	15
3. Estado del arte.....	16
3.1 Reducción de óxidos metálicos en pirometalurgia.....	16
3.2 Reducción aluminotérmica.....	16
3.3 Reducción carbotérmica.....	17
3.4 Reducción silicotérmica	17
4. Objetivos	
4.1 Objetivo general	19
4.2 Objetivos específicos.....	19
5. Metodología experimental	20
6. Análisis de resultados	26
7. Conclusiones	46
Referencias bibliográficas.....	47
Apéndices.....	52

Lista de tablas

Tabla 1. Preparación de mezclas para conformación de pastillas para la condición experimental 1 (CE1).....	31
Tabla 2. Preparación de mezclas para conformación de pastillas para la condición experimental 2 (CE2).....	31

Lista de figuras

Figura 1. Flujograma de metodología experimental	20
Figura 2. Procedimiento de obtención de las materias primas para la investigación	20
Figura 3. Esquema general del proceso de reducción de los óxidos metálicos.	24
Figura 4. Difractograma de rayos X de los polvos catódicos	27
Figura 5. Difractograma de Aluminio como agente reductor	27
Figura 6. Micrografía SEM de polvos catódicos con aumentos de: 200x(A), 800x(B), 3000x(C)	28
Figura 7. Diagrama de Ellingham dentro del rango 0 a 1500 °C para los óxidos de interés presentes en las baterías LIB y los agentes reductores (Al,C, Si) empleados en la presente investigación. 29	
Figura 8. Diagrama de composición de equilibrio termodinámico por minimización de energía libre de Gibbs correspondiente al proceso de reducción de los óxidos presentes en las baterías LIB con cada agente reductor (A) Aluminio, (B) Carbono, (C) Silicio	30
Figura 9. Resultados de la reducción bajo la condición experimental 1 CE1, empleando: Carbono (A), Aluminio (B), Silicio (C), junto con su correspondiente micrografía óptica.	32
Figura 10. Resultados de la reducción bajo la condición experimental 2 CE2, empleando: Carbono (A), Aluminio (B), Silicio (C), junto con su correspondiente micrografía óptica.	33
Figura 11. Difractograma obtenido en la condición experimental 1 (CE1) con agente reductor de carbono.....	35
Figura 12. Difractograma obtenido en la condición experimental 1 (CE1) con agente reductor de aluminio	36
Figura 13. Difractograma obtenido en la condición experimental 1 (CE1) con agente reductor de silicio.....	37

Figura 14. Difractograma obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con agente reductor de carbono.....	38
Figura 15. Difractograma obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con agente reductor de aluminio	40
Figura 16. Fotomicrografías ópticas de luz reflejada, obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con aluminio, a aumentos de 50x y 100x, respectivamente.....	40
Figura 17. Micrografía SEM y análisis EDS obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con aluminio	40
Figura 18. Difractograma obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con agente reductor de silicio.....	42
Figura 19. Fotomicrografía óptica de luz reflejada obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con silicio a 50x y 200x aumentos respectivamente.....	42
Figura 20. Micrografía SEM y análisis EDS obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con silicio.....	43
Figura 21. Pastillas reductoras de silicio en horno a gas antes y después de la pirometalurgia ...	43
Figura 22. Fotomicrografía óptica de luz reflejada obtenido en la prueba en horno a gas con silicio, a 50x y 100x aumentos respectivamente	45
Figura 23. Micrografía SEM y análisis EDS obtenido en la prueba en horno a gas con silicio ...	45

Lista de apéndices

Apéndice A. Lista de agentes reductores en su forma original y triturada, respectivamente	52
Apéndice B. Equipos y moldes empleados para la elaboración de pastillas	54
Apéndice C. Montaje de pastillas reductoras en horno mufla a 1000 °C	55
Apéndice D. Condiciones de registro del ensayo de DRX	56
Apéndice E. Condiciones de trabajo para análisis SEM.....	57
Apéndice F. Montaje reactor en horno a gas	58
Apéndice G. Montaje pastillas reductoras en el reactor	59
Apéndice H. Equipo usado para medir temperatura en horno a gas.....	60
Apéndice I. Selección de compuestos por medio de Chemistry 5.0.....	61
Apéndice J. Porcentajes de cobalto obtenidos variando relaciones molares de Carbono-LiCoO ₂	62
Apéndice K. Porcentajes de cobalto obtenidos variando relaciones molares de Aluminio-LiCoO ₂	63
Apéndice L. Porcentajes de cobalto obtenidos variando relaciones molares de Silicio-LiCoO ₂ .	64
Apéndice M. Pruebas realizadas para la conformación de pastilla.....	65

Resumen

Título: Desarrollo de la reducción pirometalúrgica a óxidos recuperados de baterías desechadas*

Autor: Iván Santiago González Oliveros, Juan David Céspedes Páez**

Palabras Clave: Reducción carbotérmica, aluminotérmica, silicotérmica, baterías litio-ion, pirometalurgia

Descripción:

El presente trabajo evalúa la reducción pirometalúrgica de polvos catódicos provenientes de baterías de ion-litio desechadas, con el objetivo de recuperar cobalto en formas metálicas o altamente reducidas. Para ello, se emplearon tres agentes reductores: carbono, aluminio y silicio, analizados inicialmente mediante simulaciones termodinámicas utilizando el software HSC Chemistry, a partir de diagramas de Ellingham y cálculos de equilibrio químico. Con base en estos resultados, se prepararon pastillas compactadas que fueron sometidas a tratamientos térmicos en horno mufla a 1000 °C durante dos horas. Posteriormente, la condición más favorable fue escalada a un horno a gas.

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y fotomicrografía óptica de luz reflejada. Los resultados evidenciaron que el carbono promovió una reducción limitada, manteniendo al cobalto en fases oxidadas. El aluminio mostró una reducción parcial con formación de fases mixtas y segregación localizada de regiones ricas en cobalto. Por su parte, el silicio resultó ser el agente más efectivo, favoreciendo la formación de compuestos intermetálicos tipo Co-Si y una clara segregación entre fases metálicas y escoriosas. El tratamiento térmico en horno a gas, confirma la formación de regiones altamente reducidas enriquecidas en cobalto.

Se concluye que el silicio presenta mayor capacidad reductora en comparación con carbono y aluminio bajo las condiciones evaluadas, permitiendo avanzar hacia la recuperación de cobalto en formas más útiles. Asimismo, se evidenció que la combinación de técnicas de caracterización es fundamental para interpretar sistemas heterogéneos y validar los resultados del proceso.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita. Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirector: Nadia Mayerly Ardila Santamaria. Máster Ingeniería de Productos.

Abstract

Title: Development of the Pyrometallurgical Reduction of Oxides Recovered from Waste Batteries*

Authors: Iván Santiago González Oliveros, Juan David Céspedes Páez**

Keywords: Carbothermic reduction, aluminothermic reduction, silicothermic reduction, lithium-ion batteries, pyrometallurgy

Description:

This study evaluates the pyrometallurgical reduction of cathode powders obtained from waste lithium-ion batteries, with the aim of recovering cobalt in metallic or highly reduced forms. Three reducing agents were employed: carbon, aluminum, and silicon. These were initially analyzed through thermodynamic simulations using HSC Chemistry software, based on Ellingham diagrams and chemical equilibrium calculations. Based on these results, compacted pellets were prepared and subjected to heat treatments in a muffle furnace at 1000 °C for two hours. Subsequently, the most favorable condition was scaled up to a gas-fired furnace.

The products obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and reflected-light optical photomicrography. The results showed that carbon promoted limited reduction, with cobalt remaining in oxidized phases. Aluminum showed partial reduction, with the formation of mixed phases and localized segregation of cobalt-rich regions. In contrast, silicon proved to be the most effective reducing agent, promoting the formation of Co–Si intermetallic compounds and clear segregation between metallic and slag phases. The heat treatment in the gas-fired furnace confirmed the formation of highly reduced regions enriched in cobalt.

It is concluded that silicon exhibits greater reducing capacity compared with carbon and aluminum under the evaluated conditions, enabling progress toward cobalt recovery in more useful forms. Furthermore, the combination of characterization techniques was found to be essential for interpreting heterogeneous systems and validating the process results.

* Undergraduate Thesis

** Faculty of Physicochemical Sciences. School of Chemical Engineering. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD in Materials Science and Technology. Co-director: Nadia Mayerly Ardila Santamaria. Master's Degree in Product Engineering.

Introducción

El crecimiento acelerado de la demanda energética global ha impulsado la búsqueda de tecnologías innovadoras para el almacenamiento y conversión de energía. Dentro de estas soluciones, las baterías recargables de ion-litio (entiéndase ahora como LIBs) han adquirido un papel fundamental debido a su alta eficiencia (Shahid & Agelin-Chaab, 2022) y su uso ha trascendido los dispositivos electrónicos portátiles y ha alcanzado sectores como la movilidad eléctrica, lo que ha generado un incremento exponencial en su producción y consumo (Jiang et al., 2023).

No obstante, este avance también ha dado lugar a una problemática ambiental y económica significativa. Al terminar su vida útil, una gran cantidad de baterías de ion-litio son desechadas de manera inadecuada, acabando en vertederos y generando contaminación por la liberación de metales tóxicos (Arvidsson et al., 2022; Mrozik et al., 2021).

A su vez, esto representa una pérdida considerable de materiales valiosos como litio, cobalto y níquel, cuya extracción primaria tiene un alto impacto ambiental y altos costos asociados. Para mitigar estos efectos, es necesario desarrollar procesos eficientes de reciclaje y recuperación de los metales presentes en estas baterías. En este contexto, la pirometalurgia se posiciona como una alternativa viable y emergente debido a su capacidad para extraer y recuperar estos elementos mediante tratamientos térmicos (Ma et al., 2021).

En el presente trabajo se plantea la aplicación de la pirometalurgia para la reducción de óxidos metálicos provenientes de baterías de ion-litio desechadas, empleando diferentes agentes reductores con el fin de evaluar su efectividad en la recuperación de metales

estratégicos, particularmente el cobalto, así como en la formación de fases metálicas o intermetálicas de interés.

En este sentido, el presente estudio busca responder a la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuál de los agentes reductores evaluados (carbono, aluminio o silicio) permite una mayor eficiencia en la reducción pirometalúrgica de polvos catódicos de baterías de ion-litio, favoreciendo no solo la obtención de cobalto metálico, sino también la formación de aleaciones o fases intermetálicas de interés comercial bajo las condiciones experimentales establecidas?

2. Marco teórico

2.1 Generalidades de las baterías

Las baterías son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica mediante reacciones de óxido-reducción. Se dividen en baterías primarias, de un solo uso (como las alcalinas y las de litio metálico), y baterías secundarias, recargables (como las de plomo-ácido, ion-litio (LIBs) e hidruro de níquel-metal (NiMH)) (Rautela et al., 2023).

2.2 Componentes de las LIBs

Cátodo: Generalmente compuesto de óxidos metálicos como el óxido de cobalto y litio (LCO) (LiCoO_2) (Srinivasan et al., 2025), el cátodo es clave en la capacidad energética de las baterías. Contiene metales valiosos como cobalto, níquel y manganeso, que representan más del 35 % del costo de fabricación (Costa et al., 2021). Además de su alto valor económico, estos metales pueden ser ambientalmente tóxicos si no se gestionan adecuadamente (Fan et al., 2021).

Ánodo: Predominantemente de grafito, el ánodo es crucial por su estabilidad, costo relativamente bajo y capacidad de intercalar iones de litio (Li et al., 2023) Aunque el reciclaje de baterías se centra en la recuperación de cátodos, recientemente se ha reconocido la importancia de recuperar el grafito de los ánodos (Shi et al., 2023).

Electrolito: Es el medio que permite el flujo de iones de litio entre el ánodo y el cátodo. Generalmente contiene sales de litio, como el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), disueltas en solventes orgánicos como carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC), con aditivos

que mejoran la estabilidad y seguridad. Sin un manejo adecuado, el electrolito representa un riesgo de fugas, incendios o explosiones debido a su alta inflamabilidad (Shahid & Agelin-Chaab, 2022; Xu et al., 2023).

2.3 Procesos de reciclaje de LIBs

El reciclaje de LIBs se clasifica en tres enfoques principales: directos, hidrometalúrgico y pirometalúrgico.

2.3.1 Procesos directos: Tras un pretratamiento físico para separar los componentes de la batería, el polvo catódico se regenera química o térmicamente, permitiendo la reconstitución directa de materiales sin necesidad de disolución química compleja.

2.3.2 Procesos hidrometalúrgicos: Consiste en utilizar agentes lixiviantes (ácidos, álcalis o aminoácidos) para extraer selectivamente metales valiosos (Tanda et al., 2017) . Factores como la concentración de reactivos, la relación sólida/líquido y la temperatura afectan la eficiencia del proceso (Eksteen & Oraby, 2015) Aunque este método logra altas tasas de recuperación, genera residuos químicos tóxicos, incluidas aguas residuales ácidas que pueden contaminar fuentes hídricas (Ren et al., 2023).

2.4 Reciclaje pirometalúrgico de LIBs

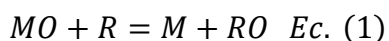
El método pirometalúrgico es el más industrializado para la recuperación de metales de baterías gastadas (Pagnanelli et al., 2023). Se realiza a temperaturas entre 800 y 1200 °C, dependiendo del tipo de proceso: pirólisis, tostación o fundición (Kwon & Sohn, 2020).

En un horno, los metales valiosos (Co, Ni y Cu) se concentran en una aleación, mientras que elementos como Mn y Li permanecen en la escoria debido a su alta afinidad por el oxígeno (Windisch-Kern et al., 2021). Sin embargo, la pirometalurgia presenta desafíos como el alto consumo energético, la emisión de gases contaminantes (CO₂, SO_x, NO_x, HF) y la formación de dioxinas y furanos (Srinivasan et al., 2025).

3. Estado del arte

3.1 Reducción de óxidos metálicos en pirometalurgia

Muchos metales se obtienen a partir de materias primas oxidadas. En el caso de que el mineral o el residuo fuente del metal sea un óxido, el método de elección para obtenerlo es la reducción. Este proceso es, en muchos casos, endotérmico, razón por la cual se hace necesario un aporte energético importante, por ejemplo, a través de etapas de pirometalurgia. En términos generales, las reacciones que ocurren son del tipo:



En donde “M” representa al metal y “R” al agente reductor. En otras palabras, para separar al oxígeno del metal de interés, se hace necesario que el agente reductor “R” acabe oxidándose durante el proceso pirometalúrgico (Ballester, 2000). Existen muchos agentes reductores para lograr este objetivo, entre ellos destacan el silicio y el carbono. Seguidamente, se explicarán algunas aplicaciones concretas de los mismos, en el contexto de la valorización de residuos tipo óxido.

3.2 Reducción aluminotérmica

La reducción aluminotérmica se ha explorado para recuperar cobalto de LIBs, incorporando polvo catódico en aluminio fundido con $Li_2B_4O_7$ como fundente. Un estudio desarrollado en la Universidad Industrial de Santander empleó hornos de resistencia a 800 °C, logrando obtener aleaciones Al-Co (61,21 % Al, 24,63 % Co), rodeadas de escoria rica en Al_2O_3 , validando la viabilidad de este método para la valorización de residuos de baterías (Castellanos, 2018).

Otro estudio realizado en la misma Universidad consistió en evaluar la fusión de aleaciones de aluminio con distintos fundentes ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KCl-NaCl , KCl-ZnCl_2) a $800\text{ }^\circ\text{C}$, determinando que $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ es el más eficiente para la reducción de óxidos, incorporando hasta 1,638 % en peso de Zn. Simulaciones en el software de termodinámica metalúrgica HSC 5.11 respaldan estos hallazgos (Caballero, 2018).

3.3 Reducción carbotérmica

Se ha investigado ampliamente la reducción de óxidos empleando carbono como agente reductor. Un estudio empleó como óxido LiCoO_2 el cual fue tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo CoO y Li_2CO_3 con recuperaciones del 89 % y 84 %. La investigación también resalta la transformación estructural del óxido de litio y cobalto durante el proceso, lo que contribuye a una mayor comprensión de la cinética de reacción y la estabilidad de los productos obtenidos (She et al., 2022).

En la Universidad Industrial de Santander, se exploró este proceso mediante pellets autoreductores de polvos de baterías recicladas, tratados a temperaturas de 700 a $1180\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados indican la conversión de Co_3O_4 a Co y CoO , además de la formación de aluminato de litio (LiAlO_2) y aleaciones intermetálicas (Al_5Co_2), confirmando su eficacia para la recuperación selectiva de metales (Motta, 2024).

3.4 Reducción silicotérmica

Estudios han empleado la reducción silicotérmica para recuperar Fe y Cr de lodos de galvanoplastia, empleando residuos de corte de silicio (Si-CW) como agente reductor. Durante la

reducción, los óxidos de cromo y hierro (FeCr_2O_4 y Fe_2O_3) fueron transformados en una aleación Fe-Cr, mientras que el silicio y el carburo de silicio se oxidaron a SiO_2 , integrándose a la escoria. La adición de CaO mejoró la separación escoria/metal, logrando rendimientos del 97,6 % en Cr y 98,9 % en Fe (Sun et al., 2025).

Además, se ha aplicado este proceso a polvos de ZnO de la industria del acero. Empleando destilación al vacío para eliminar las sales de cloruros presentes en esta industria y una posterior reducción con ferrosilicio a 1200 °C, obteniendo zinc de alta pureza (>99 %) con recuperación superior al 99 % (Dong et al., 2024).

4. Objetivos

4.1 Objetivos general

- Desarrollar procesos pirometalúrgicos de reducción utilizando agentes reductores en óxidos recuperados del reciclaje de baterías desechadas, para la obtención eficiente de aleaciones metálicas de interés comercial.

4.2 Objetivos específicos

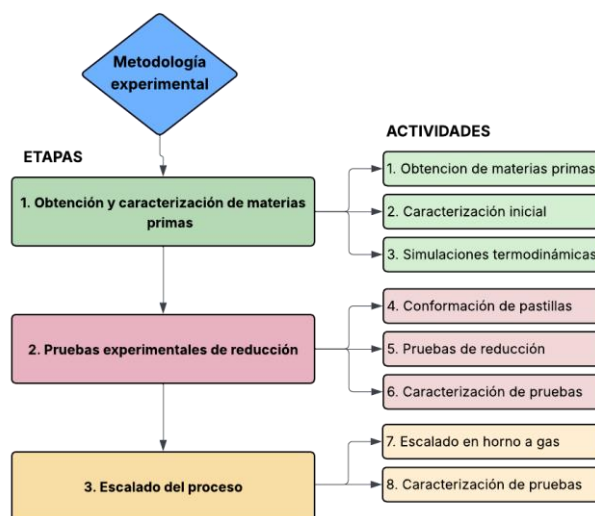
- Determinar las condiciones adecuadas de temperatura y composición para la reducción de óxidos provenientes de baterías desechadas, mediante simulaciones termodinámicas y análisis computacional.
- Validar experimentalmente las condiciones reductoras más favorables en laboratorio, utilizando hornos de resistencia eléctrica y caracterizar las propiedades de los productos metálicos obtenidos.
- Escalar el proceso empleando hornos de gas a mayor capacidad, evaluando la reproducibilidad de las condiciones más adecuadas establecidas en laboratorio.

5. Metodología experimental

El desarrollo experimental de esta investigación se compone de 3 etapas con sus respectivas actividades, las cuales se indican en la Figura 1.

Figura 1.

Flujograma de metodología experimental



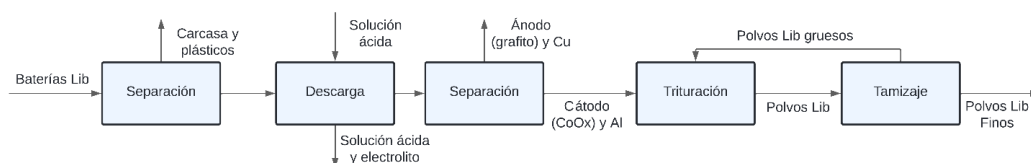
A continuación, se procede a detallar cada etapa y actividad.

Etapla 1: Obtención y caracterización de materias primas

Actividad 1 Obtención de materias primas: Se adquirirán baterías de LIBs desechadas y se desmontarán para separar sus componentes principales (cátodo, ánodo, electrolito, etc...) siguiendo el proceso esquematizado en la Figura 2:

Figura 2.

Procedimiento de obtención de las materias primas para la investigación



Primeramente, se procede al desensamble individual de cada batería para retirar la cubierta plástica y las partes electrónicas, exponiendo la carcasa de aluminio. Posteriormente, con la ayuda de una pinza, se realiza una apertura de aproximadamente medio centímetro en uno de los extremos, lo que permite iniciar su descarga mediante inmersión en una solución salina de 0,6 M durante 24 horas. Finalizado este proceso, se separa la cubierta de aluminio y se liberan las cintas que contienen los materiales activos, las cuales se clasifican en aluminio, cobre y mixtas, dado que en algunos casos no es posible su separación completa.

A continuación, las cintas se someten a un proceso de separación mecánica para aislar el material catódico, seguido de una etapa de trituración y tamizado con el fin de obtener polvos finos homogéneos. Este procedimiento permite concentrar los polvos catódicos utilizados posteriormente en las condiciones experimentales 1 y 2.

Asimismo, se recolectaron los agentes reductores, que en este caso corresponde al carbono aluminio y silicio. Se adquirió de origen comercial (Homecenter) como carbón vegetal con una pureza de 75%. El aluminio fue obtenido del ánodo de la batería, el cual contiene en su mayor medida este elemento. El silicio fue recolectado como elemento aleante de pureza comercial (98-99 %), disponible en el laboratorio de fundición de la UIS.

NOTA: Las imágenes de cada agente reductor se presentan en el apéndice A

Actividad 2. Caracterización inicial por medio de DRX:

Previo a la caracterización, fue necesario pulverizar las muestras por medio de un mortero manual de forma que pasara por una malla 400 (38 μm), esto permite el correcto análisis en el difractómetro. Se realizaron caracterizaciones iniciales a las materias primas: una a los polvos

catódicos y otra al aluminio obtenido de las LIBs. Este análisis se realizó con la finalidad de encontrar los compuestos presentes en los polvos catódicos, para posteriormente incluirlos estos datos en las simulaciones termodinámicas. Para el caso del carbono se obtuvo directamente de la ficha técnica y el silicio de manera pura.

Actividad 3. Simulaciones termodinámicas:

Se realizaron dos (nombradas a partir de ahora como condición experimental 1 CE1 y condición experimental 2 CE2) en el software HSC Chemistry 5.1 con el objetivo de evaluar la viabilidad de la reducción pirometalúrgica del sistema. Para ello, se emplearon dos enfoques complementarios: el diagrama de Ellingham (para la CE1) y el cálculo de equilibrio químico (para la CE2).

En el análisis mediante diagramas de Ellingham se utilizó CoO como especie representativa del sistema cobaltífero, debido a las limitaciones de la base de datos para LiCoO_2 y a su posible descomposición a altas temperaturas. Para cada agente reductor se analizaron sus productos de oxidación más estables: CO y CO_2 en el caso del carbono; SiO y SiO_2 para el silicio; y Al_2O_3 y AlO para el aluminio. El criterio de selección consistió en identificar, para cada sistema, el óxido del agente reductor con menor energía libre de formación a dicha temperatura. A partir de esta comparación se establecieron las proporciones estequiométricas empleadas en la primera serie experimental de conformación de pastillas. De esta forma se permitió comparar la estabilidad de los productos de oxidación de cada agente reductor y determinar su capacidad reductora a 1000 °C.

Posteriormente, se realizaron cálculos de equilibrio químico variando la relación molar entre el agente reductor y el polvo catódico, con el fin de estimar la formación de Co metálico. El criterio de evaluación fue la máxima cantidad de cobalto metálico obtenida en equilibrio. Las composiciones determinadas mediante este método fueron utilizadas en la segunda serie experimental, permitiendo comparar ambos enfoques termodinámicos.

Etapas 2: Pruebas experimentales de reducción

Actividad 4: Conformación de pastillas

En esta etapa se procedió a la conformación de discos prensados (pastillas) a partir de la mezcla del polvo catódico previamente preparado, el agente reductor correspondiente y un aglomerante. Se evaluó la influencia de tres variables de conformación: presión de compactación, contenido de humedad y tipo/porcentaje de aglomerante (caolín o arcilla)

La compactación se realizó mediante una prensa hidráulica vertical equipada con manómetro integrado, utilizando moldes cilíndricos metálicos (ver apéndice B). Se trabajó con tres niveles de carga: 10000, 15000 y 20000 libras, con el fin de analizar la influencia del esfuerzo sobre la estructura de las pastillas. El contenido de agua en la mezcla se ajustó a dos niveles, 4% y 5% en peso. En cuanto al aglomerante, tanto el caolín como la arcilla fueron evaluados en proporciones de 3 % y 5 % en peso.

Posteriormente, se realizó una evaluación cualitativa de la integridad física de las pastillas, considerando aspectos como: resistencia a la manipulación, presencia de fisuras o desprendimientos, tendencia a la fragmentación y homogeneidad.

Actividad 5. Ensayos de reducción pirometalúrgica

Las pastillas conformadas fueron sometidas a tratamiento térmico en un horno tipo mufla de resistencia eléctrica (ver apéndice C). El sistema consistió en un calentamiento controlado desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en un periodo de aproximadamente una hora, seguido de una permanencia isotérmica de dos horas a dicha temperatura

Figura 3.

Esquema general del proceso de reducción de los óxidos metálicos.



Al finalizar, el horno fue apagado y las muestras permanecieron en su interior durante aproximadamente tres horas, permitiendo un enfriamiento minimizando posibles choques térmicos. Posteriormente, las muestras fueron retiradas del horno y colocadas inmediatamente en un desecador para evitar su reoxidación por exposición al oxígeno y a la humedad atmosférica.

Actividad 6. Caracterización de productos

Inicialmente, se realizó una inspección visual de los productos mediante microscopía óptica para identificar indicios de metalización. Las muestras con propiedades magnéticas fueron posteriormente analizadas por fotomicrografía óptica de luz reflejada, micrografía SEM y microanálisis químico EDS, con el fin de evaluar su microestructura y cuantificar el grado de metalización. La identificación de fases cristalinas se llevó a cabo mediante difracción de rayos x (DRX), lo que permitió determinar la presencia de óxidos residuales y fases secundarias.

El desempeño de los agentes reductores se evaluó considerando la formación de cobalto metálico, la reducción de fases oxidadas iniciales y la aparición de productos asociados al reductor. Estos criterios permitieron comparar las metodologías termodinámicas empleadas y seleccionar el escenario experimental a escalar en el horno a gas.

NOTA: En los apéndices D y E, se encuentra la información de registro de DRX y SEM respectivamente.

Actividad 7. Escalado a horno a gas

El montaje se realizó empleando un reactor de acero cuyo interior se dispusieron las pastillas contenidas en un crisol. El sistema se completó sellando el reactor equipado con dos tuberías: una conectada a un extractor de aire para la evacuación de gases y otra en comunicación directa con el ambiente

NOTA. En los apéndices F y G se muestran las imágenes del montaje del horno a gas.

El calentamiento del sistema alcanzó una temperatura cercana a los 1000 °C después de 20 minutos de encendido, momento en donde se comenzó a contabilizar el tiempo de tratamiento. A diferencia de las condiciones en horno tipo mufla (2 horas), este caso se estableció un tiempo de 1.5 horas. Durante este intervalo, se realizaron mediciones de temperatura cada 30 minutos, utilizando un pirómetro tipo FORNERO KAL (ver apéndice H), evidenciando temperaturas superiores a 1000 °C y por debajo de 1200 °C. Al finalizar, se procedió al apagado del horno y del sistema de extracción, permitiendo el enfriamiento del sistema de manera natural durante 1 día. Asimismo, el nuevo producto se caracterizará para evaluar el grado de metalización obtenido.

6. Análisis de resultados

6.1 Caracterización inicial de polvos catódicos

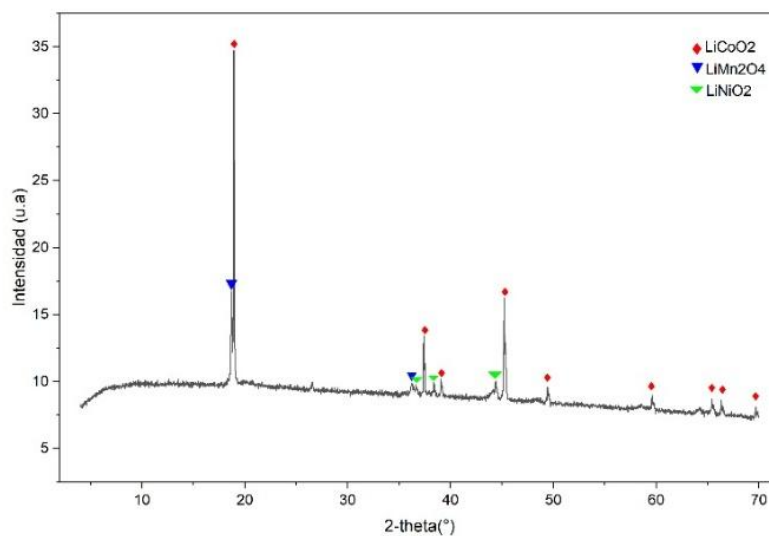
El difractograma de la figura 4 muestra como fase predominante al LiCoO_2 , identificado por el pico principal alrededor de $2\theta \approx 19^\circ$ y reflexiones secundarias entre 35° y 70° . También se detectan señales de LiMn_2O_4 y LiNiO_2 , lo que indica que el material de partida es una mezcla de compuestos catódicos litados ricos en Co, Mn y Ni. La definición y estrechez de los picos evidencian una alta cristalinidad, sin presencia de fases metálicas, lo que confirma que los metales se encuentran inicialmente en forma oxidada.

Las micrografías SEM (ver figura 6) revelan un polvo heterogéneo, compuesto por partículas irregulares y aglomerados de distintos tamaños, con superficies rugosas y morfología no uniforme, lo que sugiere la presencia de material catódico junto con residuos del proceso de recuperación.

El análisis EDS confirma esta heterogeneidad, identificando regiones enriquecidas en cobalto (hasta 58 % en peso), acompañadas por Mn y Ni, coherentes con la composición de materiales catódicos. Asimismo, se detectan zonas con elementos como Al, F, P y S, lo que indica la presencia de residuos asociados al electrolito, colectores o fases secundarias, en concordancia con lo reportado en estudios de reciclaje de LIBs.

Figura 4.

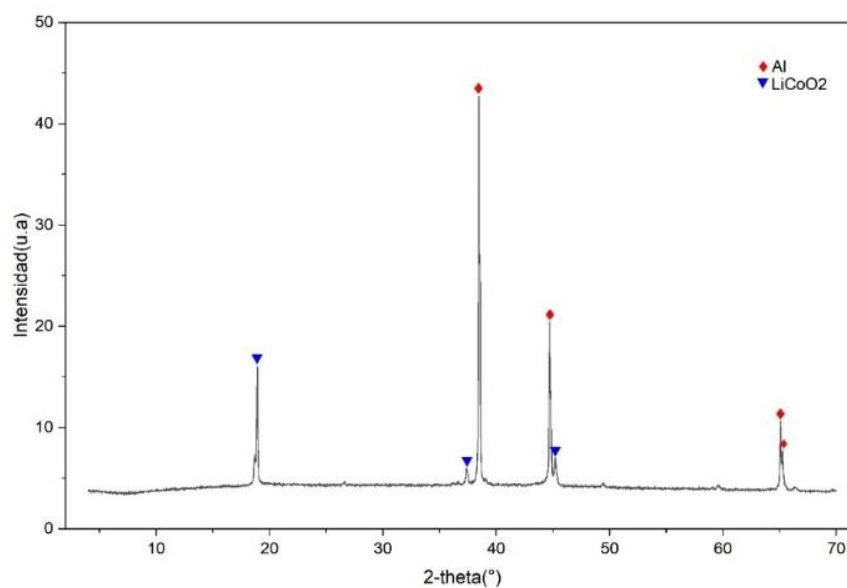
Difractograma de rayos X de los polvos catódicos



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

Figura 5.

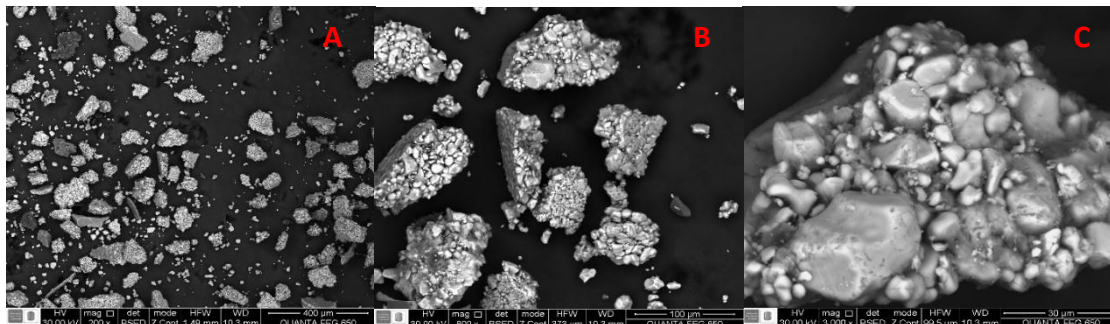
Difractograma de Aluminio como agente reductor



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

Figura 6.

Micrografía SEM de polvos catódicos con aumentos de: 200x(A), 800x(B), 3000x(C)

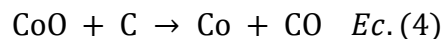
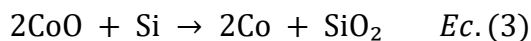
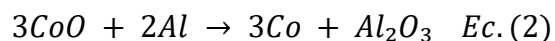


Nota: Imágenes proporcionadas y tomadas por el equipo de SEM del parque tecnológico guatimar.

6.2 Diagrama de Ellingham

El análisis del diagrama de Ellingham a 1000 °C que se presenta en la Figura 7 mostró que Al_2O_3 , SiO_2 y CO/CO_2 presentan energías libres de formación más negativas que CoO , lo que indica que aluminio, silicio y carbono pueden actuar como reductores del cobalto. Entre ellos, el aluminio presenta la mayor afinidad por el oxígeno, seguido del silicio y finalmente el carbono.

Con base en esto, se plantearon las reacciones globales de reducción para cada agente reductor. En el caso del carbono, se consideró la formación de CO como producto principal, por ser la especie predominante a altas temperaturas.

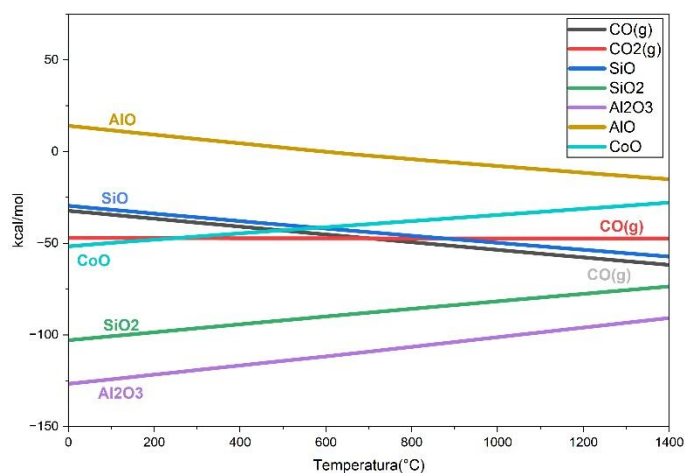


A partir de una base de 20 g de LiCoO_2 (0.204 mol) y considerando un 20 % de exceso de reductor, se calcularon las siguientes cantidades: 4.40 g de aluminio, 3.44 g de silicio y 2.94 g de carbono. Para el carbono, se ajustó la masa debido a su pureza del 75 %.

NOTA: El apéndice I presenta la selección de compuestos y parámetros de interés dentro de la simulación

Figura 7.

Diagrama de Ellingham dentro del rango 0 a 1500 °C para los óxidos de interés presentes en las baterías LIB y los agentes reductores (Al,C, Si) empleados en la presente investigación.



Nota: Datos recolectados por el software HSC 5.1 y graficados con la herramienta OriginPro.

6.3 Diagrama de composición

En todos los casos se observó que la conversión de Co aumentaba progresivamente al incrementar la cantidad de reductor hasta alcanzar una zona en la que el porcentaje de metalización se estabilizaba o empezaba a reducir. Las relaciones seleccionadas corresponden precisamente a ese punto de estabilización, priorizando el mayor porcentaje de reducción posible sin incurrir en un exceso innecesario de reductor.

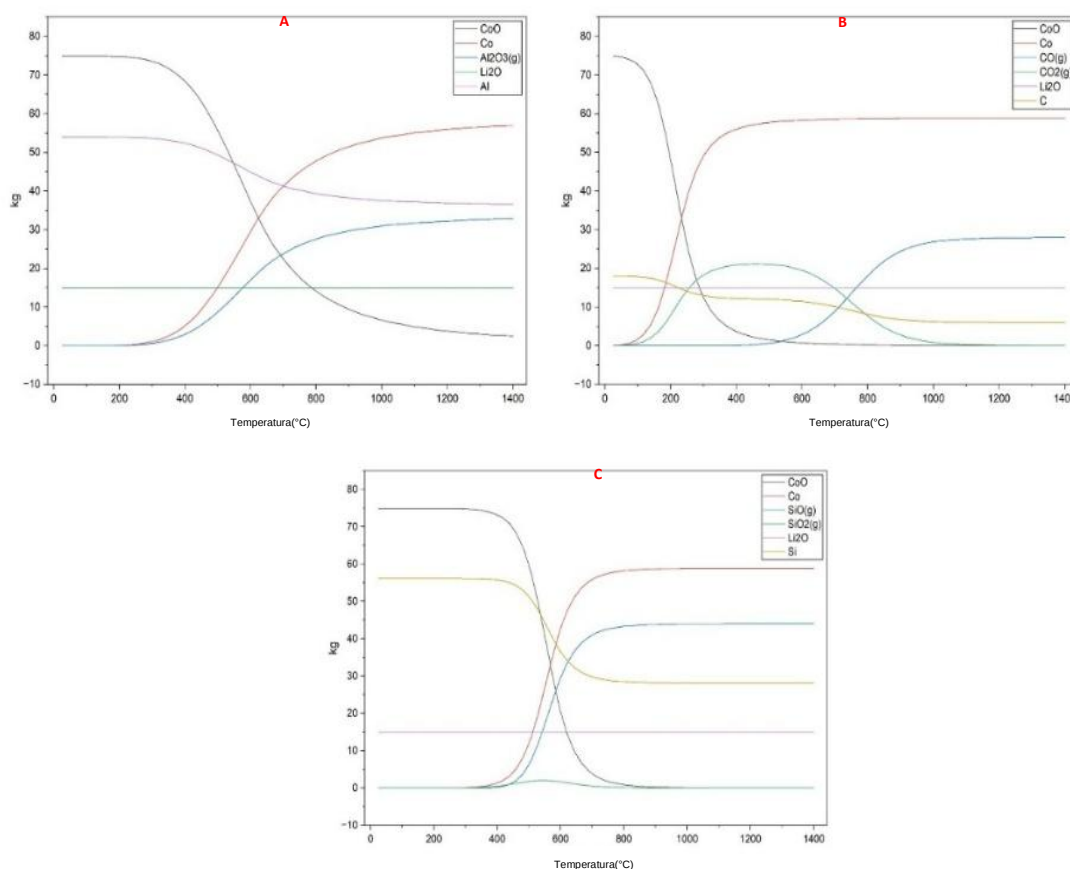
Para el sistema carbono-LiCoO₂, la conversión de Co metálico aumentó hasta aproximarse a su valor máximo alrededor de una relación 1.5:1. Relaciones superiores no mostraron incrementos apreciables en la conversión.

En el caso del aluminio, la conversión de cobalto se alcanzaron valores cercanos a reducción completa alrededor de la relación 2:1. A partir de esta proporción, el incremento del aluminio no produjo cambios relevantes en el porcentaje de metalización. De forma similar, en el silicio se mostró que la fracción metálica se estabilizaba alrededor de la relación 2:1

Nota: Los apéndices J, K, L presentan la totalidad de simulaciones realizadas para cada agente reductor

Figura 8.

Diagrama de composición de equilibrio termodinámico por minimización de energía libre de Gibbs correspondiente al proceso de reducción de los óxidos presentes en las baterías LIB con cada agente reductor (A) Aluminio, (B) Carbono, (C) Silicio



Nota. Datos recolectados por el software HSC 5.1 y graficados con la herramienta OriginPro.

6.4 Compactación de pastillas

Una vez definidas las proporciones de los agentes reductores, se procedió a la conformación de pastillas para evaluar su cohesión. Se observó que el aumento de la presión de compactación mejora la resistencia, aunque el sistema presentó un comportamiento frágil, siendo susceptible a fractura ante la presencia de fisuras.

Asimismo, se evidenciaron diferencias en la compactación de los bordes entre mezclas, asociadas a la distribución del aglomerante. La formulación con 3 % de caolín y 5 % de agua mostró el mejor desempeño, con mayor cohesión y menor tendencia a desmoronarse (ver apéndice M). Las tablas 1 y 2 presentan las cantidades de agente reductor utilizadas en cada condición experimental.

Tabla 1.

Preparación de mezclas para conformación de pastillas para la condición experimental 1 (CE1)

Agente reductor	Masa Polvos catódicos (g)	Masa agente reductor (g)	Base sin caolín (g)	3%Caolín (g)	Agua (g)	Solidos totales (polvo+caolín+agua) (g)
Carbono	20.00	3.92	23.92	0.72	0.06	24.70
Silicio	20.00	3.44	23.44	0.70	0.06	24.20
Aluminio	20.00	4.40	24.40	0.73	0.06	25.19

Tabla 2.

Preparación de mezclas para conformación de pastillas para la condición experimental 2 (CE2)

Agente reductor	Relación Molar (Reductor: Polvos)	Masa Polvos catódicos (g)	Masa agente reductor (g)	Base sin caolín (g)	3%Caolín (g)	Agua (g)	Solidos totales (polvo+caolín+agua) (g)
Carbono	1.5:1	20.00	4.90	24.90	0.75	0.06	25.65
Silicio	2:1	20.00	11.48	31.48	0.94	0.06	32.42
Aluminio	2:1	20.00	11.02	31.02	0.93	0.06	31.95

6.5.1 Productos obtenidos bajo la condición experimental 1 (CE1) en función del agente reductor empleado.

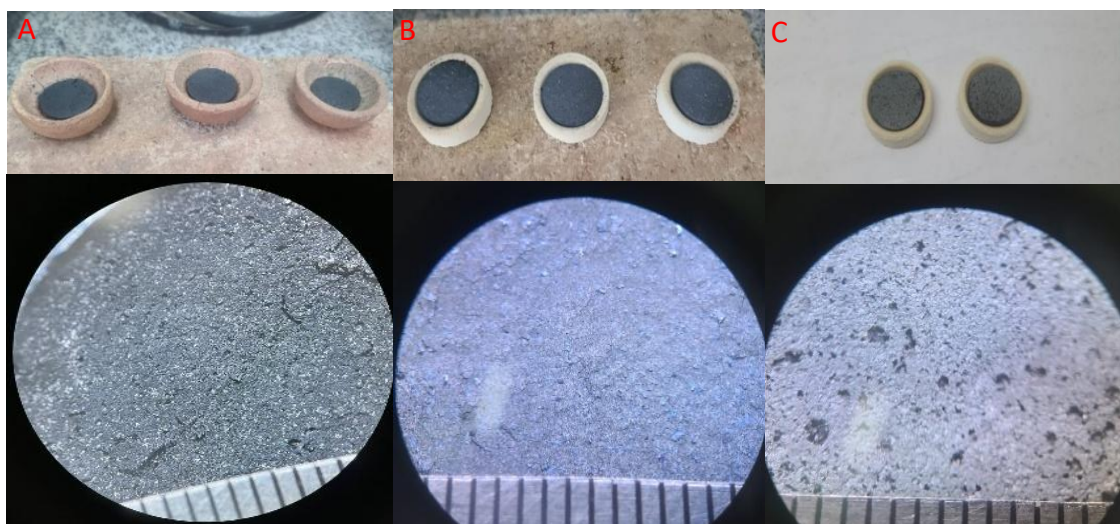
En las muestras con carbono se observa una superficie gris oscura homogénea y una ligera reducción de tamaño. A nivel microscópico se mantiene esta homogeneidad, aunque aparecen pequeños puntos brillantes que sugieren posibles indicios de metalización.

Las muestras con aluminio presentan una superficie más clara y uniforme, con mayor compactación y menor irregularidad tanto a nivel macroscópico como microscópico.

Por su parte, el silicio muestra una mayor variabilidad, con superficies más rugosas y, a nivel microscópico, inclusiones y zonas de diferente contraste, lo que indica una microestructura más heterogénea y mayor interacción con el sistema. En general, las observaciones indican que en las CE1 no se alcanzó un alto grado de transformación, sin evidencia clara de fusión ni de formación de fases metálicas continuas (ver figura 9).

Figura 9.

Resultados de la reducción bajo la condición experimental 1 CE1, empleando: Carbono (A), Aluminio (B), Silicio (C), junto con su correspondiente micrografía óptica.



6.5.2 Productos obtenidos bajo la condición experimental 2 (CE2) en función del agente reductor empleado.

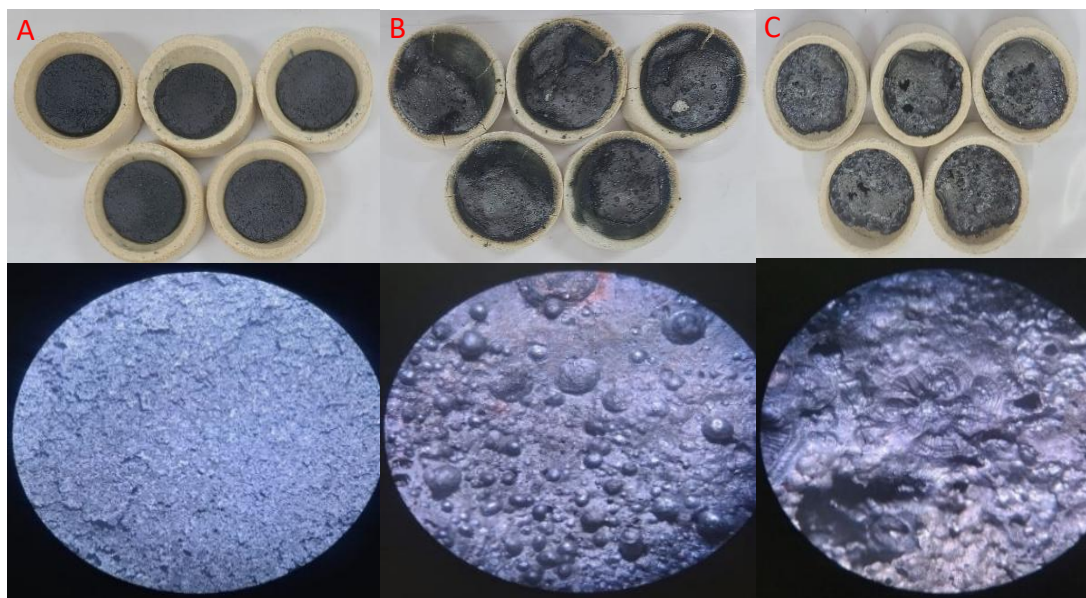
En las muestras con carbono se observa una superficie más irregular y porosa, con presencia de cavidades y microfisuras, lo que sugiere liberación de gases y mayor actividad química respecto a la CE1, aunque sin evidencia clara de formación de fases.

Las muestras con aluminio presentan transformaciones más evidentes, con superficies irregulares, zonas brillantes y deformación. A nivel microscópico se identifican estructuras tipo burbuja y regiones parcialmente fundidas, indicando condiciones de reacción más intensas.

Por su parte, el silicio muestra la mayor heterogeneidad, con superficies rugosas y, a nivel microscópico, regiones densas y zonas con apariencia fundida, lo que evidencia una interacción más significativa con el sistema. En general, la CE2 presenta un mayor grado de transformación, evidenciado por porosidad, estructuras tipo burbuja y zonas fundidas (ver figura 10).

Figura 10.

Resultados de la reducción bajo la condición experimental 2 CE2, empleando: Carbono (A), Aluminio (B), Silicio (C), junto con su correspondiente micrografía óptica.



6.6 Caracterización de resultados (condición experimental 1, CE1) mediante DRX

6.6.1. Evaluación del agente reductor de carbono bajo la CE1

El difractograma de la figura 11 expone la persistencia de LiCoO_2 , lo que indica que una parte del material original no reaccionó completamente. Además, la presencia de $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ sugiere que el cobalto continúa formando parte de una estructura oxidada compleja junto con litio y manganeso, presentes en el precursor.

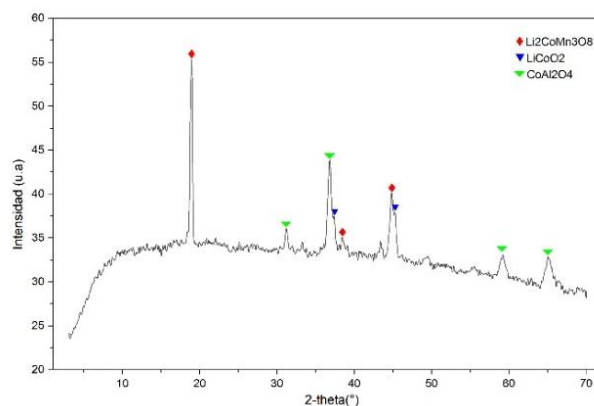
La fase CoAl_2O_4 corresponde a un óxido mixto tipo espinela, termodinámicamente estable. Su presencia indica que parte del cobalto no fue reducido, sino que quedó inmovilizado en una fase secundaria estable al interactuar con el aluminio residual.

Por tanto, en esta muestra no se observa una reducción clara del óxido cobalto inicial hacia Co metálico. En cambio, el sistema conserva al cobalto en estados oxidados. Este comportamiento es coherente con lo reportado en estudios de reducción carbotérmica de LiCoO_2 , donde se ha observado que la reacción puede avanzar de manera escalonada y que, en condiciones insuficientes o parciales, el sistema conserva fases oxidadas intermedias antes de llegar a Co metálico.

De esta forma, el análisis indica que se favoreció una transformación parcial del precursor hacia un producto aún dominado por fases oxidadas y compuestos complejos en vez de promoverse la formación de Co metálico (Motta, 2024).

Figura 11.

Difractograma obtenido en la condición experimental 1 (CE1) con agente reductor de carbono



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

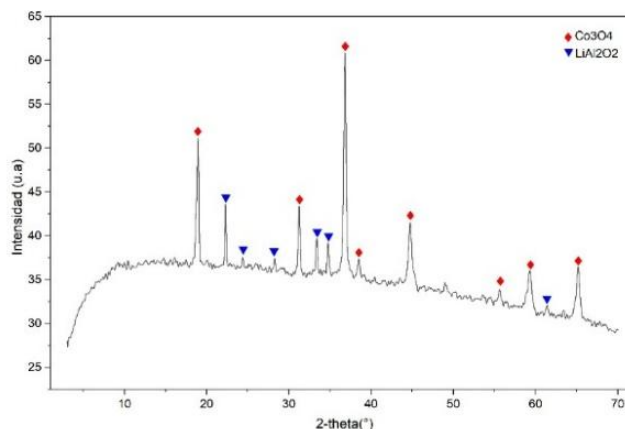
6.6.2. Evaluación del agente reductor de aluminio bajo la CE1

En el difractograma de la figura 12, la aparición de Co_3O_4 sugiere que el cobalto ya no está exclusivamente en la estructura original de LiCoO_2 , sino en un óxido mixto en el que coexisten Co^{2+} y Co^{3+} . La presencia de LiAlO_2 indica que el aluminio reaccionó preferencialmente con especies litiadas y oxigenadas del sistema, formando un compuesto estable de litio y aluminio. En términos prácticos, esto significa que parte del aluminio no actuó exclusivamente como reductor del cobalto, sino que participó en la formación de fases secundarias estables.

Esta interpretación es coherente con estudios sobre reducción aluminotérmica de LiCoO_2 , donde se reporta que el aluminio puede promover la separación entre Li y Co, pero también la formación de fases como LiAlO_2 dependiendo de la atmósfera, la temperatura y la cantidad de aluminio añadida (Castellanos, 2018). En conjunto, el análisis del difractograma sugiere que este agente reductor sí interactuó con el sistema, pero en esta condición no promovió una reducción completa del cobalto. Más bien, favoreció la transformación de una fase secundaria estable de litio y aluminio.

Figura 12.

Difractograma obtenido en la condición experimental 1 (CE1) con agente reductor de aluminio



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

6.6.3. Evaluación del agente reductor de silicio bajo la CE1

En el difractograma de la Figura 13 evidencia un sistema multifásico compuesto por MnCo_2O_4 , CoMnO_3 , MnO , LiAlO_2 , Si y SiO_2 , lo que indica una transformación significativa del precursor inicial (LiCoO_2), aunque sin formación de cobalto metálico.

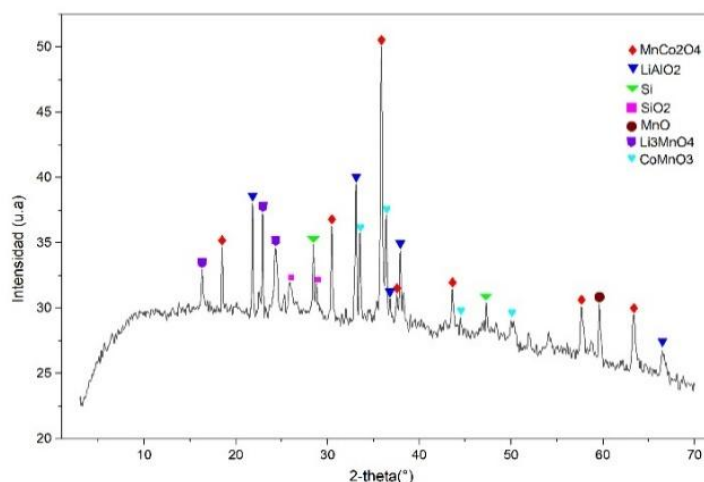
Desde el punto de vista de estados de oxidación, el sistema parte de Co^{3+} en LiCoO_2 y evoluciona hacia fases donde el cobalto permanece en estados oxidados dentro de compuestos mixtos, sin evidencia de reducción hasta Co^0 . Sin embargo, la presencia de MnO sugiere que el manganeso sí experimentó una reducción parcial de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a Mn^{2+} , indicando que la reducción no fue uniforme en todos los elementos.

La coexistencia de Si y SiO_2 confirma que el silicio actuó como agente reductor, oxidándose durante el proceso; sin embargo, su acción no fue suficiente para liberar el cobalto como fase metálica, sino que favoreció la formación de óxidos complejos. Este comportamiento

es posible debido a que el silicio puede inducir transformaciones parciales y formación de fases mixtas sin necesariamente producir metal en condiciones moderadas.

Figura 13.

Difractograma obtenido en la condición experimental 1 (CE1) con agente reductor de silicio



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

6.7 Caracterización de resultados (condición experimental 2, CE2) mediante DRX,

SEM/EDS y microscopía óptica de luz reflejada

6.7.1. Evaluación del agente reductor de carbono bajo la CE2

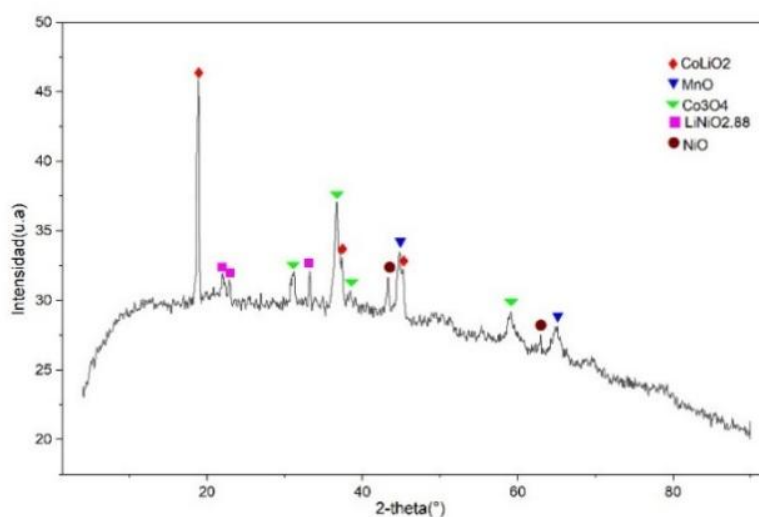
El difractograma de la figura 14 evidencia la presencia de LiCoO_2 , Co_3O_4 , MnO , NiO y LiNiO_2 , lo que indica un sistema multifásico donde coexisten tanto el material original como productos de transformación.

En esta muestra, la aparición de Co_3O_4 indica una reorganización hacia un óxido mixto con $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, lo que sugiere una transformación parcial del sistema. Asimismo, la presencia de MnO (Mn^{2+}) y NiO (Ni^{2+}) indica que tanto el manganeso como el níquel sí experimentaron una reducción parcial desde sus estados originales más altos. En este sentido, el carbono favoreció la transformación estructural del sistema, pero no una reducción profunda del cobalto.

Estudios para la reducción carbotérmica han reportado que el proceso ocurre de manera escalonada, pasando por fases intermedias como Co_3O_4 y CoO antes de alcanzar Co metálico, y que en condiciones no suficientemente reductoras el sistema tiende a estabilizarse en estos óxidos en lugar de formar metal.

Figura 14.

Difractograma obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con agente reductor de carbono



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

6.7.2. Evaluación del agente reductor de aluminio bajo la CE2

Durante la tritución se presentaron dificultades para llevar todo el material a malla 400 ($38\ \mu\text{m}$), especialmente en las fracciones con apariencia metálica, las cuales además mostraron propiedades magnéticas y alta dureza. Por esta razón, el DRX se realizó principalmente sobre la fracción pulverizable, con el objetivo de identificar las fases cristalinas mayoritarias del sistema, mientras que las regiones compactas y metálicas fueron seleccionadas para micrografía óptica y SEM/EDS, ya que representaban la fracción más probable de contener material reducido.

El difractograma en la Figura 15 muestra principalmente LiAlO_2 , LiAlSiO_4 , CoMnAlO_4 , CoO y Li_2MnO_3 . Este resultado indica que una parte importante del sistema permanece en forma de óxidos y compuestos mixtos. El cobalto parte de Co^{3+} en el precursor tipo LiCoO_2 y en este análisis aparece, al menos parcialmente, como Co^{2+} en CoO , lo cual sí evidencia una reducción parcial. Sin embargo, el hecho de que el DRX no muestre Co metálico sugiere que la fracción pulverizada estuvo dominada por escoria y fases secundarias.

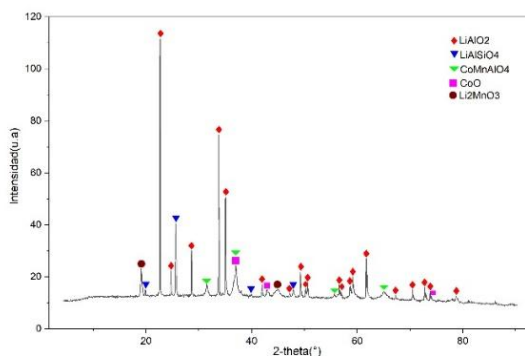
La fotomicrografía óptica confirma esta heterogeneidad. A 50x aumentos, se observa una partícula brillante, compacta y bien delimitada, envuelta en una matriz más oscura, lo que indica una clara segregación entre una fase densa y una matriz no metálica. A 100x aumentos, otra partícula presenta una morfología más porosa e irregular, lo que sugiere que no toda la fase metálica se consolidó de manera homogénea (ver figura 16).

El SEM/EDS refuerza esta interpretación. En las zonas brillantes se detectó un alto enriquecimiento en Co, con Mn y Ni en menor proporción y bajo contenido de oxígeno, lo que indica regiones altamente reducidas y con comportamiento metálico (figura 17 B). En contraste, las zonas más oscuras mostraron composiciones dominadas por O, Al, Ca, C y Si, coherentes con una fase escoria o matriz oxidada (figura 17 A), donde el contenido de Co es mucho menor.

También se identificaron zonas intermedias (figura 17 C) donde el Co aparece junto con otros elementos como P o Mn, lo que sugiere coexistencia de compuestos complejos a escala micrométrica provenientes del precursor y fases residuales.

Figura 15.

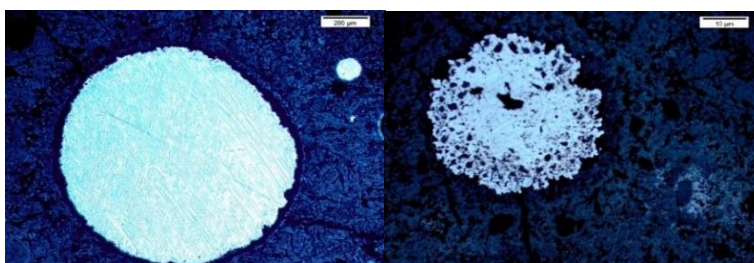
Difractograma obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con agente reductor de aluminio



Nota. Datos recolectados por el software Diffrac.Eva y graficados con la herramienta OriginPro.

Figura 16.

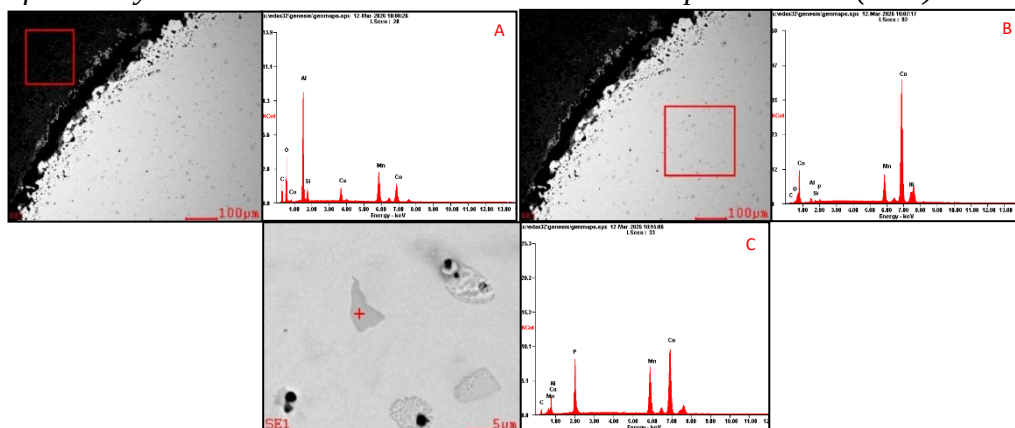
Fotomicrográficas ópticas de luz reflejada, obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con aluminio, a aumentos de 50x y 100x, respectivamente



Nota. Imágenes tomadas y proporcionadas por el laboratorio de metalografía de la facultad de fisicoquímicas UIS.

Figura 17.

Micrografía SEM y análisis EDS obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con aluminio



Nota: Imágenes proporcionadas y tomadas por el equipo de SEM del parque tecnológico guatimar.

6.7.3. Evaluación del agente reductor de silicio bajo la CE2

Al igual que el análisis anterior, a esta muestra se incluyó análisis SEM/EDS y fotomicrografía óptica dada su dificultad para pulverizar y propiedades magnéticas.

De acuerdo con lo anterior, el difractograma de la figura 18 evidencia la presencia de Si, SiO₂, Li₂SiO₃, Li₂CoSiO₄, así como compuestos intermetálicos como CoSi y CoSi₂. La aparición de estos últimos indica que el cobalto, originalmente presente como Co³⁺ en LiCoO₂, evolucionó hacia estados más reducidos, cercanos a Co⁰, al formar silicuros metálicos. No obstante, la coexistencia de silicatos y óxidos de silicio evidencia que el sistema no es homogéneo y que parte del silicio se oxidó durante el proceso.

La micrografía óptica confirma esta heterogeneidad, mostrando partículas esféricas brillantes dentro en una matriz más oscura. Estas partículas presentan alta reflectividad y morfología definida, características de fases densas, mientras que la matriz circundante es más irregular y menos compacta, asociada a fases oxidadas (ver figura 19).

El análisis por SEM/EDS refuerza esta interpretación, evidenciando una clara segregación de fases. Se identifican regiones altamente reducidas, compactas y con bajo contenido de oxígeno, enriquecidas en Co y Si, coherentes con la formación de silicuros como CoSi y CoSi₂ (figura 20, A). Asimismo, se observan zonas más oscuras (figura 20, D) dominadas por silicio con bajo contenido de cobalto, lo que indica que parte del reductor no reaccionó completamente. También se identifican regiones con alto contenido de cobalto y ausencia significativa de oxígeno, acompañadas de Mn y Ni en menor proporción, lo que sugiere una fase reducida multicomponente (figura 20, B). En contraste, una fracción importante del material corresponde a una matriz oxidada rica en O, Si y Al, con menor contenido de cobalto, asociada a la formación de escoria. En resumen,

estos resultados evidencian una división del sistema en dos fases principales: una fase densa y reducida rica en Co–Si, y una matriz oxidada rica en O–Si–Al.

Adicionalmente, esta condición fue seleccionada para su escalamiento en horno a gas, ya que evidenció de manera clara la formación de fases intermetálicas y una reducción avanzada del cobalto, junto con propiedades metálicas y magnéticas. Esto indica un mayor grado de transformación del sistema frente a las demás condiciones evaluadas, así como un mayor potencial para la obtención de productos de interés comercial.

Figura 18.

Difractograma obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con agente reductor de silicio

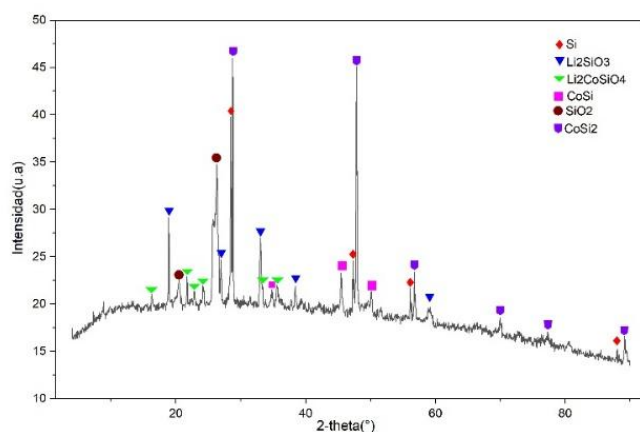
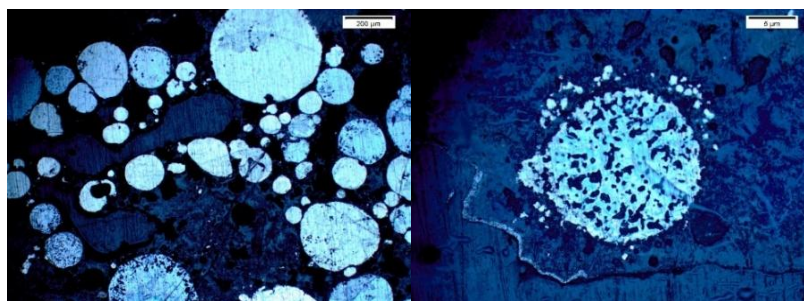


Figura 19.

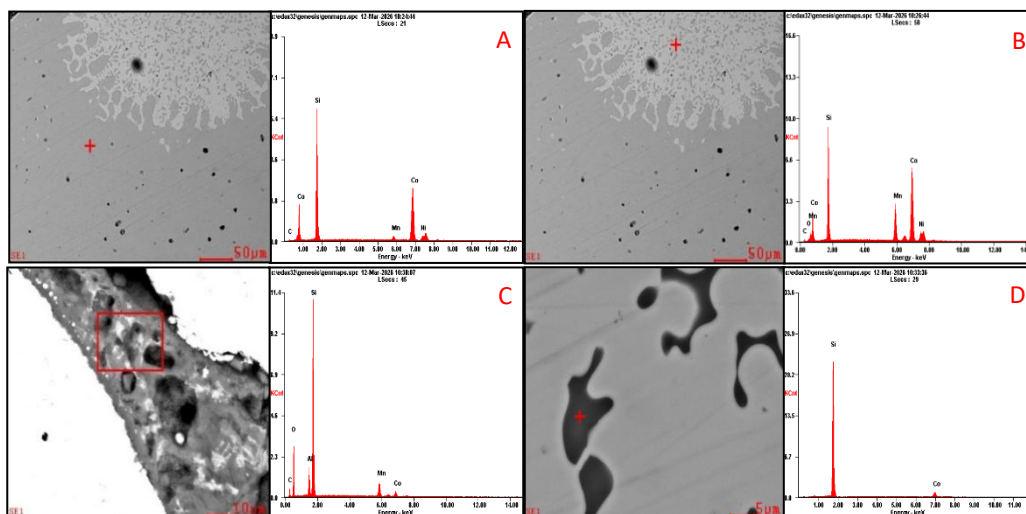
Fotomicrografía óptica de luz reflejada obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con silicio a 50x y 200x aumentos respectivamente



Nota. Imágenes tomadas y proporcionadas por el laboratorio de metalografía de la facultad de fisicoquímicas UIS.

Figura 20.

Micrografía SEM y análisis EDS obtenido en la condición experimental 2 (CE2) con silicio



Nota: Imágenes proporcionadas y tomadas por el equipo de SEM del parque tecnológico guatimar.

6.8 Resultados del producto obtenido en horno a gas.

El análisis se realizó mediante microscopía óptica y SEM/EDS, debido a la presencia de regiones con comportamiento metálico, alta dureza y dificultad para su pulverización (ver figura 21), lo que impidió obtener una muestra representativa para DRX. En este contexto, el SEM/EDS se utilizó como herramienta principal para caracterizar las fases formadas y su distribución microestructural.

Figura 21.

Pastillas reductoras de silicio en horno a gas antes y después de la pirometalurgia



6.8.1 Caracterización de resultados obtenidos en horno a gas, mediante SEM/EDS y microscopía óptica de luz reflejada.

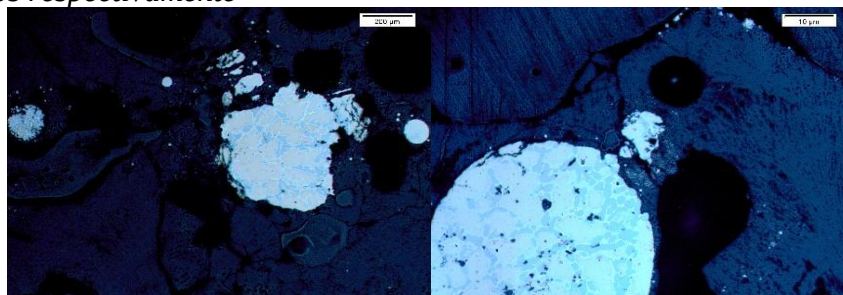
Las imágenes de microscopía óptica presentes en la Figura 22 evidencian una microestructura altamente heterogénea, compuesta por partículas esféricas brillantes contenidos en una matriz más oscura. Estas partículas presentan alta reflectividad y morfología definida, características de fases densas con comportamiento metálico, mientras que la matriz circundante es más irregular y menos compacta, asociada a una fase escoria.

Se identifican dos regiones asociadas a fases Co–Si con distinto grado de contraste. La región más clara (figura 23, A) corresponde a una fase densa con alto contenido de Co y Si, con baja presencia de oxígeno. Esta composición es consistente con la formación de siliciuros de cobalto, lo que indica un estado altamente reducido del sistema. La segunda región (figura 23, B), ligeramente menos brillante, presenta también enriquecimiento en Co y Si, pero con una mayor presencia de otros elementos como Mn y Ni, lo que sugiere una fase intermetálica multicomponente donde el cobalto arrastra otros metales de transición del material catódico.

Adicionalmente, se identificaron regiones con presencia dominante de cobre junto con pequeñas cantidades de Co, Si, Mn y Ni (figura 23, C), lo cual sugiere la incorporación de material proveniente del colector de corriente de la batería, evidenciando la naturaleza multicomponente del sistema tras el tratamiento. La fase escoria (figura 23, D), cuya composición está dominada por O, Si, Al y Ca. Esta matriz presenta una menor concentración de cobalto y una textura más irregular, lo que es consistente con la formación de productos oxidados y silicatos generados durante la reacción. Esta fase actúa como medio de separación entre las regiones metálicas, favoreciendo la segregación del sistema.

Figura 22.

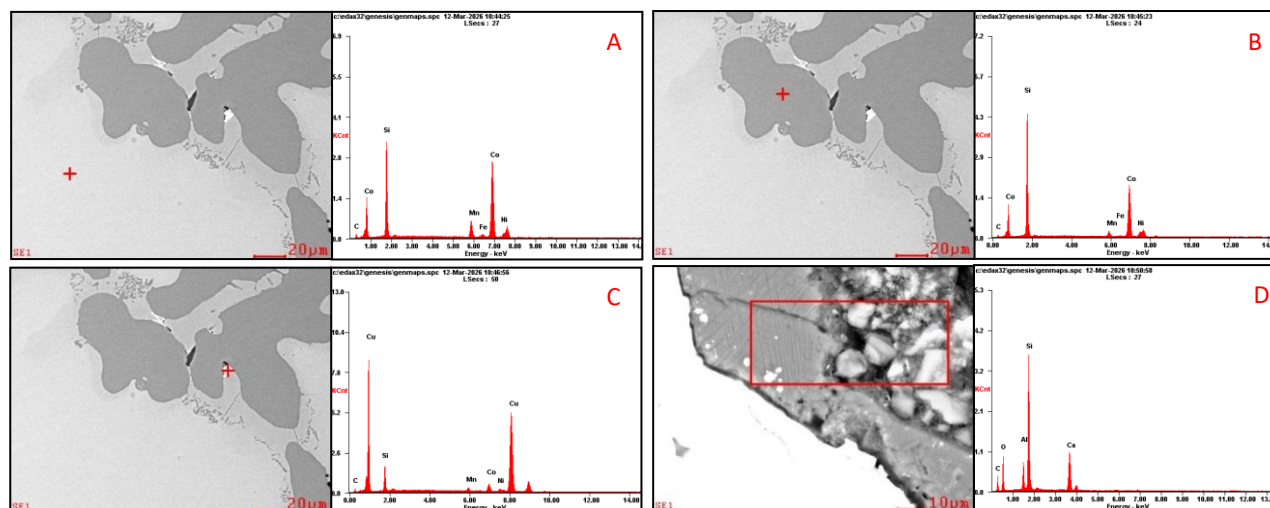
Fotomicrografía óptica de luz reflejada obtenido en la prueba en horno a gas con silicio, a 50x y 100x aumentos respectivamente



Nota. Imágenes tomadas y proporcionadas por el laboratorio de metalografía de la facultad de fisicoquímicas UIS.

Figura 23.

Micrografía SEM y análisis EDS obtenido en la prueba en horno a gas con silicio



Nota: Imágenes proporcionadas y tomadas por el equipo de SEM del parque tecnológico guatiguará.

7. Conclusiones

La caracterización inicial de los polvos catódicos confirmó que el material de partida está compuesto principalmente por LiCoO_2 , acompañado de fases con Mn y Ni, evidenciando un sistema heterogéneo que influye en el comportamiento de reducción. Las simulaciones termodinámicas indicaron que aluminio, silicio y carbono son capaces de reducir óxidos de cobalto a 1000 °C, siendo el aluminio el más favorable desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, los resultados experimentales demostraron que la reducción efectiva depende no solo de la termodinámica, sino también de factores como la cinética y la formación de fases secundarias.

Los resultados de la CE1 presentaron transformaciones limitadas, mientras que los resultados en la CE2 evidenciaron mayor actividad, con cambios morfológicos asociados a una mayor intensidad de reacción. El DRX mostró que, en general, el cobalto permaneció en fases oxidadas intermedias como Co_3O_4 , CoO y compuestos complejos, indicando una reducción parcial.

El carbono fue el agente menos efectivo, mientras que el aluminio favoreció la formación de fases estables que limitaron la metalización. El silicio mostró el mejor desempeño, promoviendo una mayor transformación del sistema y la formación de fases intermetálicas Co–Si. El análisis por SEM/EDS y fotomicrografía óptica evidenció una clara segregación de fases, con regiones reducidas ricas en cobalto y una matriz oxidada, lo que explica la limitada detección de fases metálicas en DRX. Finalmente, el escalamiento del proceso a horno a gas evidenció una mejora en el grado de reducción y en la segregación entre metal y escoria respecto a los ensayos en horno mufla. Sin embargo, la persistencia de heterogeneidad microestructural indica que el proceso aún presenta limitaciones y depende fuertemente del agente reductor y de las condiciones de operación.

Referencias bibliográficas

- A. Ballester, “Metalurgia Extractiva. Volumen 1: Fundamentos.” Accessed: Apr. 19, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/299504324_Metalurgia_Extractiva_Volumen_1_Fundamentos
- B. C. Tanda, J. J. Eksteen, and E. A. Oraby, “An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions,” *Hydrometallurgy*, vol. 167, pp. 153–162, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.11.011.
- B. Motta. (2024). *Procesamiento Pirometalúrgico de las Fracciones Mixtas Derivadas del Reciclaje de Baterías Desechadas*. (Tesis de pregrado). Universidad industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- “Composición de la batería de iones de litio | Ánodo, cátodo y electrolito. – Electricity – Magnetism.” Accessed: Apr. 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.electricity-magnetism.org/es/composicion-de-la-bateria-de-iones-de-litio-anodo-catodo-y-electrolito/>
- C. M. Costa, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F. J. D. Campo, and S. Lanceros-Méndez, “Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities,” *Energy Storage Mater*, vol. 37, pp. 433–465, May 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.032.

- C. Ronny Castellanos Ramirez, (2018). *Producción de una aleación de aluminio mediante la incorporación en el fundido de un residuo cobaltífero*. (Tesis de pregrado). Universidad industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Chen, J., Zhang, R., Podlesny, M., Smith, T., Shi, C., & Li, J. (2025). A laser-enabled low carbon emission pyrometallurgical approach to recycle Li-ion batteries via silicothermic reductions. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 6, 100160. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2025.100160>
- F. Pagnanelli, P. G. Schiavi, and P. Altimari, “Direct recycling of Lithium ion battery, what’s next?,” *Next Energy*, vol. 1, no. 2, p. 100005, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.nxener.2023.100005.
- G. Shi *et al.*, “A comprehensive review of full recycling and utilization of cathode and anode as well as electrolyte from spent lithium-ion batteries,” Nov. 25, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.est.2023.108486.
- H. Li *et al.*, “Re-utilization of waste graphite anode materials from spent lithium-ion batteries,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 932, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117247.
- J. Caballero. (2018). *Incorporación en aleaciones de aluminio de polvos anódicos de zinc recuperados de pilas alcalinas gastadas*. (Tesis de pregrado). Universidad industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- J. J. Eksteen and E. A. Oraby, “The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type,” *Miner Eng*, vol. 70, pp. 36–42, 2015, doi: 10.1016/j.mineng.2014.08.020.

- O. sung Kwon and I. Sohn, “Fundamental thermokinetic study of a sustainable lithium-ion battery pyrometallurgical recycling process,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 158, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104809.
- R. Arvidsson, M. Chordia, and A. Nordelöf, “Quantifying the life-cycle health impacts of a cobalt-containing lithium-ion battery,” *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 27, no. 8, pp. 1106–1118, Aug. 2022, doi: 10.1007/s11367-022-02084-3.
- R. Rautela, B. R. Yadav, and S. Kumar, “A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 580, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233428.
- R. Xu, S. Lei, T. Wang, C. Yi, W. Sun, and Y. Yang, “Lithium recovery and solvent reuse from electrolyte of spent lithium-ion battery,” *Waste Management*, vol. 167, pp. 135–140, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.wasman.2023.05.034.
- S. qi Jiang *et al.*, “Review on comprehensive recycling of spent lithium-ion batteries: A full component utilization process for green and sustainable production,” Jun. 15, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.seppur.2023.123684.
- S. Shahid and M. Agelin-Chaab, “A review of thermal runaway prevention and mitigation strategies for lithium-ion batteries,” Dec. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ecmx.2022.100310.
- S. Srinivasan, S. Shanthakumar, and B. Ashok, “Sustainable lithium-ion battery recycling: A review on technologies, regulatory approaches and future trends,” Jun. 01, 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.egyr.2024.12.043.

- S. Windisch-Kern, A. Holzer, C. Ponak, and H. Raupenstrauch, “Pyrometallurgical lithium-ion-battery recycling: Approach to limiting lithium slagging with the indured reactor concept,” *Processes*, vol. 9, no. 1, pp. 1–15, Jan. 2021, doi: 10.3390/pr9010084.
- W. Dong *et al.*, “Extracting zinc from ironworking dust having a high zinc content by vacuum silicothermic reduction,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 182, pp. 1237–1249, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.psep.2023.12.036.
- W. Mrozik, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, and P. Christensen, “Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries,” Dec. 01, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ee00691f.
- X. F. She, K. Zhu, J. S. Wang, and Q. G. Xue, “Product control and a study of the structural change process during the recycling of lithium-ion batteries based on the carbothermic reduction method,” *J Chem Res*, vol. 46, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.1177/17475198211066533.
- X. Fan *et al.*, “A green, efficient, closed-loop direct regeneration technology for reconstructing of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material from spent lithium-ion batteries,” *J Hazard Mater*, vol. 410, May 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124610.
- X. Ma, L. Azhari, and Y. Wang, “Li-ion battery recycling challenges,” *Chem*, vol. 7, no. 11, pp. 2843–2847, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.chempr.2021.09.013.
- Y. Sun, L. Li, J. He, and Y. Lei, “Waste control by waste: Metals recovery from electroplating sludge via a chlorination roasting followed by silicothermic reduction using solar-grade silicon cutting waste,” *Waste Management*, vol. 194, pp. 125–136, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.wasman.2024.12.036.

Z. Ren *et al.*, “Comprehensive evaluation on production and recycling of lithium-ion batteries: A critical review,” Oct. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2023.113585.

Apéndices

Apéndice A.

Lista de agentes reductores en su forma original y triturada, respectivamente

Agente reductor: Carbón



Nota. Forma original y triturada respectivamente para la conformación de pastillas

Agente reductor: Aluminio



Nota. Forma original y triturada respectivamente para la conformación de pastillas

Agente reductor: Silicio



Nota. Forma original y triturada respectivamente para la conformación de pastillas

Apéndice B.

Equipos y moldes empleados para la elaboración de pastillas



Nota. Prensa hidráulica y moldes de pastillas respectivamente marca CARVER.

Apéndice C.

Montaje de pastillas reductoras en horno mufla a 1000 °C



Apéndice D.*Condiciones de registro del ensayo de DRX*

Condiciones de trabajo		
Equipo	El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci	
Condiciones de medida	Voltaje (kV)	40
	Corriente (mA)	40
	Rendija de divergencia (mm)	0.6
	Rendijas de soler primario (°)	2.5
	Rendijas de soler secundario (°)	2.5
	Tamaño de paso (2°Theta)	0.02035
	Tiempo por paso (s)	0.6
	Rango de registro (2°Theta)	2.0 a 70.0
	Radiación	CuK α 1
	Filtro	Níquel
	Uso de anti-dispersor de Aire	Si
	Detector	Lineal LynxEye
	Tipo de barrido	A pasos

Nota. Rango de registro (2°Theta) para los resultados de CE2, el rango fue desde 2.0 a 90.0

Apéndice E.*Condiciones de trabajo para análisis SEM*

Condiciones de trabajo		
Preparación de la muestra	Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con oro	
Equipo	Microscopio electrónico de barrido FEG (field emisión gun) QUANTA FEG 650	
Condiciones de operación	Alto vacío Voltaje de aceleración	30kV
Detectores	Electrones secundarios (SE)	Everhart thornley detector ETD
	Electrones retrodispersados (BSE)	Back scattered electron detector (BSED) tipo SSD
Análisis químico	Técnica	Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)
	Voltaje de aceleración	30kV
	Detector	EDAX APOLO X
	Resolución	126.1 eV (Mn K α)
	Software	EDX Genesis
	Tipo de análisis	Semi-cuantitativo

Apéndice F.*Montaje reactor en horno a gas*

Nota. Reactor de acero, reactor de acero dentro del horno a gas y equipo de extracción conectado al horno ya cerrado respectivamente.

Apéndice G.

Montaje pastillas reductoras en el reactor



Apéndice H.

Equipo usado para medir temperatura en horno a gas



Nota. Pirómetro tipo FORNERO KAL marca ITALTERM

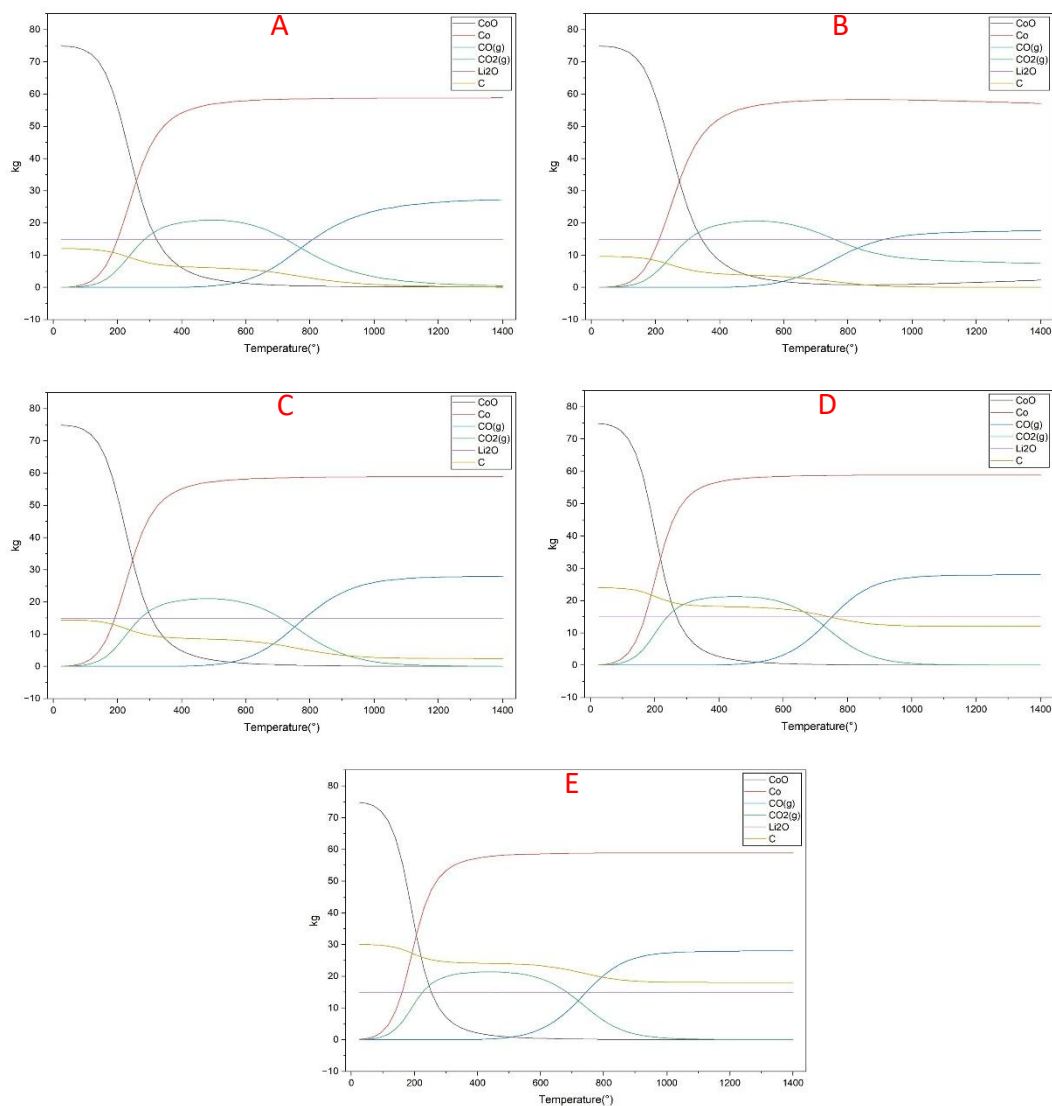
Apéndice I.*Selección de compuestos por medio de Chemistry 5.0*

Species	Coef.	Database No	Tmin K	Tmax K	Diagram Type: Delta G (Ellingham)											
CO(g)	2,00	2	-223,15	5726,	X-axis Range (Temperature):											
CO2(g)	1,00	2	-223,15	9726,	MIN MAX STEP											
SiO(g)	2,00	2	25,00	5726,	0,00 1500,00 50											
SiO2	1,00	2	25,00	2726,	°C K											
Al2O3	0,67	2	-173,15	3726,	Y-axis Range:											
AlO	2,00	2	25,00	124,	MIN MAX											
CoO	2,00	2	25,00	2226,	-200,00 100,00 Auto											
					cal/mol J/mol kg											
					Balance Element Amount 1											
					Cd Cu Fr Ho Lu Ne Pd											
					Ce Dy Ga I Mg Ni Pm											
					Cl Er Gd In Mn Np Po											
					Cr Es Ge Ir Mo O Pr											
					Cm Eu H K N Os Pt											
					Co F He Kr Na P Pu											
					Cs Fe Hf La Nb Pa Ra											
					Fm Hg Li Nd Pb Rb											
					Search Species											

Nota. Selección de compuestos y estequiometría en 1 mol de O2 usando HSC Chemistry 5.1

Apéndice J.

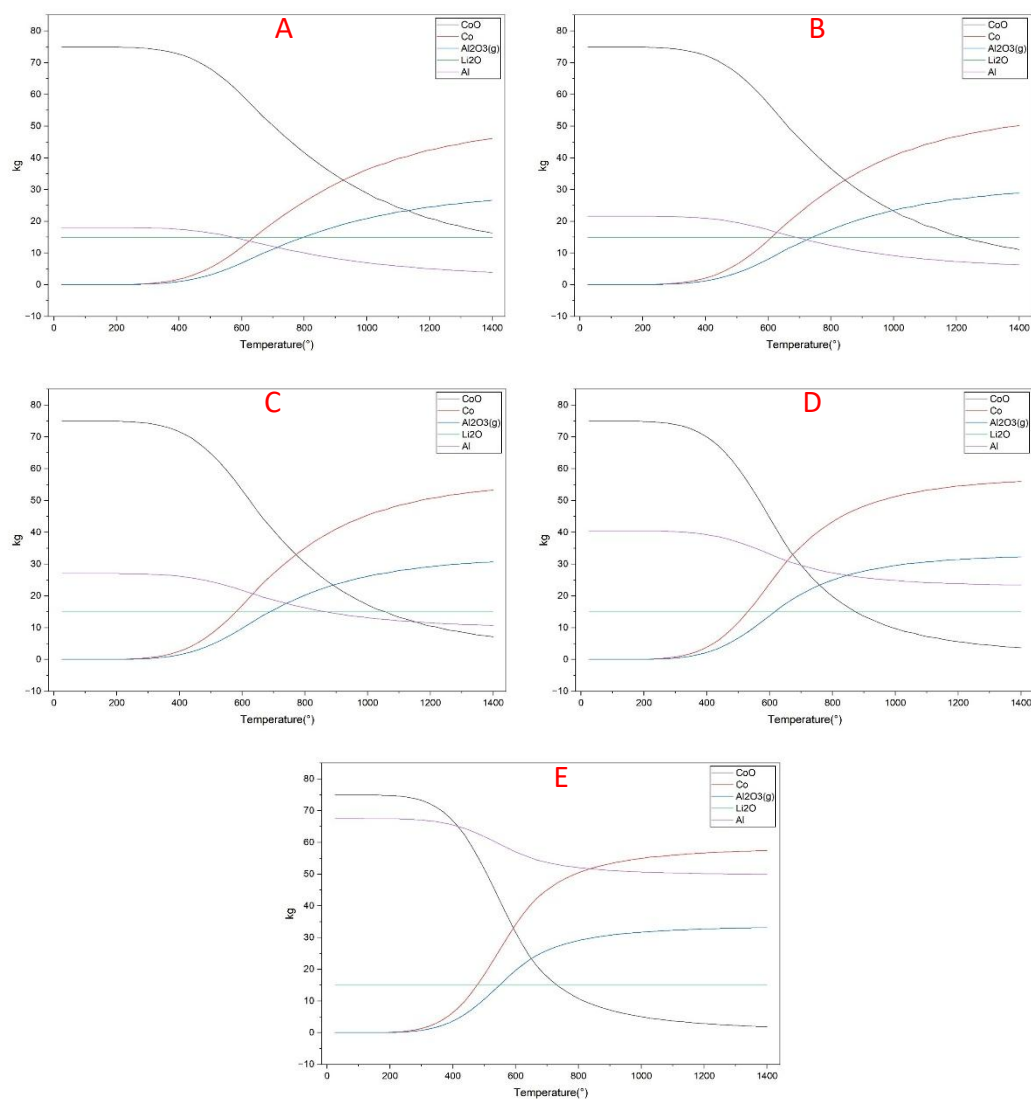
Porcentajes de cobalto obtenidos variando relaciones molares de Carbono-LiCoO₂



Nota. Relación molar: A (0.8:1), B (1:1), C (1.2:1), D (2), E (2.5:1)

Apéndice K.

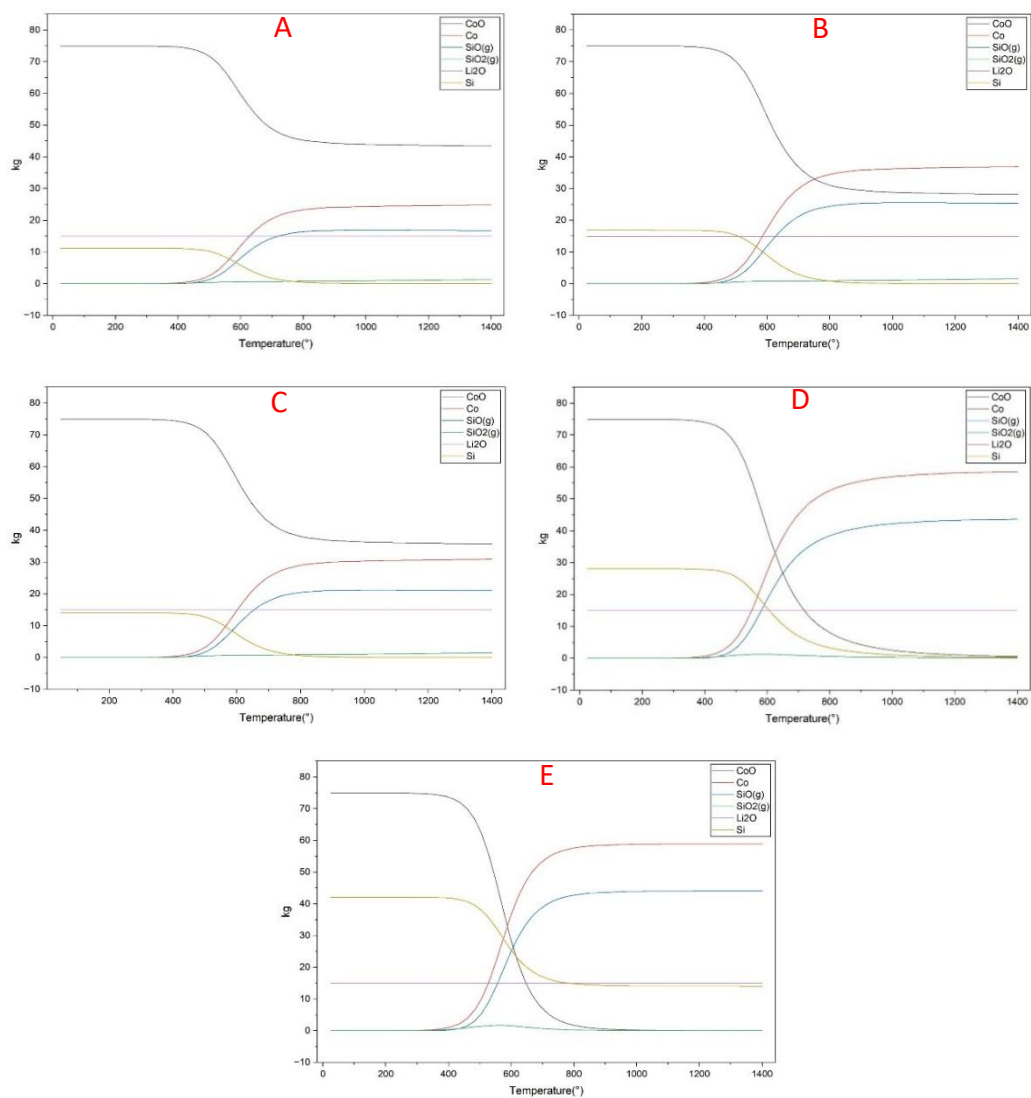
Porcentajes de cobalto obtenidos variando relaciones molares de Aluminio-LiCoO₂



Nota. Relación molar: A (0.667:1), B (0.8:1), C (1:1), D (1.5:1), E (2.5:1)

Apéndice L.

Porcentajes de cobalto obtenidos variando relaciones molares de Silicio-LiCoO₂



Nota. Relación molar: A (0.4:1), B (0.5:1), C (0.6:1), D (1.5:1), E (2:1)

Apéndice M.

Pruebas realizadas para la conformación de pastilla

