

Diseño de un proceso a escala piloto para la fabricación de un compuesto de ácido poliláctico reforzado con óxido grafitico reducido obtenido de baterías Li- ion usadas

Aylin Vanesa Martínez Galindo

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Oscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Codirector

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2020

Agradecimientos

A Dios por darme perseverancia, paciencia y fortaleza para llegar a cumplir esta meta. Un agradecimiento especial a mis padres, ya que con su esfuerzo, dedicación y paciencia me ayudaron a terminar mi carrera universitaria, gracias por creer en mí y darme un ejemplo de vida tan grande. Asimismo, agradezco infinitamente a mis hermanos que con sus palabras me hicieron sentir orgullosa de lo que soy y me dieron las fuerzas para seguir adelante.

A mi compañero de vida Andrés Galindo, por estar conmigo en todos los momentos difíciles, apoyarme, creer en mí y alentarme a alcanzar mis sueños.

De igual manera, agradezco a mi director, Oscar Andrés Vargas Ceballos y codirector Pedro Luis Delvasto Angarita, por darme la oportunidad de hacer parte de esta investigación, por sus consejos, acompañamiento y correcciones.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica y al personal docente por ser parte de este proceso de aprendizaje y contribuir a una formación integral.

Finalmente, a todas las personas que participaron directa e indirectamente en el proyecto; amigos, docentes y técnicos que me acompañaron en el transcurso de la elaboración de esta tesis de grado.

Dedicatoria

Dedicado a la memoria de mi padre Gratiniano Martínez, quién en compañía de mi madre Nohemy Galindo me apoyaron para no decaer cuando todo parecía complicado e imposible, me brindaron los recursos suficientes para estudiar y cumplir una de las metas más importantes de mi vida.

Que nadie te menosprecie por ser joven. Al contrario, que los creyentes vean en tí un ejemplo a seguir en la manera de hablar, en la conducta, y en amor, fe y pureza. -1 Timoteo 4:12

Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos.....	12
1.1 Objetivo General.....	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2. Fundamentación teórica	13
2.1 Baterías de Li-ion.....	13
2.2 Procesos de aprovechamiento del ánodo	15
2.3 Producción de óxido grafitico reducido.....	15
2.4 Material compuesto óxido grafitico reducido/ácido poliláctico	17
3. Metodología	19
3.1 Ensayo Experimental	19
3.1.1 Extracción de Grafito.....	19
3.1.2 Síntesis del óxido grafitico.....	20
3.2 Metodología de diseño de la planta piloto.	21
4. Resultados.....	22
4.1 Balance de masa.....	22
4.1.1 Etapas del proceso.....	22
4.1.2 Diagrama de bloques del proceso	25
4.2 Dimensionamiento de equipos.....	26
4.2.1 Tanques de descarga	26
4.2.2 Tanque de almacenamiento de salmuera a tratar.	26

4.2.3 Secadora tipo batch	27
4.2.4 Molino de cuchillas.....	28
4.2.5 Tamizadora	29
4.2.6 Reactor.	29
4.2.7 Agitador de pala.....	30
4.2.8 Centrifuga	31
4.2.9 Horno de secado óxido grafitico	31
4.2.10 Horno tubular de atmósfera controlada.....	32
4.2.11 Extrusora	33
4.2.12 Diagrama de flujo del proceso	34
5. Conclusiones.....	35
Referencias Bibliográficas	36
Apéndices.....	40

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Avance de las ventas de baterías recargables en el período 1995-2015,.....	13
Figura 2. Producción de RGO.....	17
Figura 3. Variables dimensionales del agitador de pala	30
Figura 4. Variables dimensionales extrusora.	33

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Producción anual de baterías de iones de litio	14
Tabla 2. Cantidad de material o reactivo necesario para el procesamiento de 13990g de grafito/semana.....	24
Tabla 3. Capacidades requeridas para cada equipo.	25
Tabla 4. Dimensiones requeridas para el tanque de descarga de baterías.	26
Tabla 5. Dimensiones del tanque de almacenamiento de salmuera a tratar.....	27
Tabla 6. Datos técnicos de la secadora tipo batch.	27
Tabla 7. Datos Técnicos del molino de cuchillas	28
Tabla 8. Dimensiones del reactor.....	29
Tabla 9. Datos técnicos de la secadora tipo Batch.....	31
Tabla 10. Dimensiones requeridas Horno tubular rotatorio.....	32
Tabla 11. Dimensiones requeridas por la extrusora.....	33

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Registro fotográfico de la obtención de GO	40
Apéndice B. Balance de masa.....	42
Apéndice C. Diagrama de bloques del proceso.	42
Apéndice D. Cálculos requeridos para el dimensionamiento de equipos	43

Resumen

Título: Diseño de un proceso a escala piloto para la fabricación de un compuesto de ácido poliláctico reforzado con óxido grafitico reducido obtenido de baterías Li- ion usadas*

Autores: Aylin Vanesa Martínez Galindo**

Palabras claves: Materiales compuestos, Ácido poliláctico, Óxido grafitico reducido, Baterías Li-ion.

Descripción:

Este trabajo de grado propone el diseño del proceso a escala piloto para la fabricación del compuesto de ácido poliláctico (PLA) y óxido grafitico reducido (RGO) obtenido de baterías Li- ion usadas. El proceso planteado consta de tres etapas, la primera es la extracción del grafito de las baterías Li- ion, la segunda etapa es la síntesis del RGO, esta se realiza mediante el método de Hummers Modificado para obtener el óxido grafitico y posteriormente se obtiene el RGO mediante exfoliación térmica, la tercera etapa se basa en la fabricación del compuesto PLA/RGO, esta se realiza por el método de extrusión en caliente. Se especifica para cada etapa las variables más importantes y el respectivo dimensionamiento de equipos requeridos para llevar a cabo el proceso, por último, se realiza el diagrama de flujo del proceso a escala piloto. El proceso se ha planteado en base a la literatura científica disponible y a experimentación previa realizada por la autora del trabajo.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Oscar Andrés Vargas Ceballos Doctor en Química, Codirector Pedro Luis Delvasto Angarita Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Abstract

Title: Design of a pilot-scale process for the manufacture of a polylactic acid composite with reduced graphite oxide obtained from used lithium batteries. *

Authors: Aylin Vanesa Martínez Galindo **

Key words: Composite materials, polylactic acid, reduced graphical oxide, Li-ion batteries

Description:

This work proposes the design of a pilot-scale process for the manufacture of a composite material made with polylactic acid (PLA) and reduced graphitic oxide (RGO), the former is obtained from graphite in depleted Li-ion batteries. The process is carried out in three stages, the first step is the extraction of graphite from the Li-ion batteries, the second one is the synthesis of the RGO, this was carried out using the modified Hummers method to obtain the graphitic oxide followed by thermal exfoliation to obtain RGO. The last stage is based on the manufacture of the PLA / RGO composite, this was carried out by the hot extrusion method. The most important variables and the respective sizing of the required equipment were specified for each stage. Finally, the process flow diagram was made on a pilot scale. The process is based on the available scientific literature and previous experimentation carried on by the author of the work.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Oscar Andrés Vargas Ceballos Doctor en Química, Codirector Pedro Luis Delvasto Angarita Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales

Introducción

El desarrollo de dispositivos electrónicos y eléctricos se ha dado con el fin de suplir las necesidades de la vida moderna. Para el óptimo funcionamiento de dichos dispositivos es necesario el suministro de energía, las baterías Li-ion son las más utilizadas para este fin. Este alto consumo ha generado un incremento de los residuos electrónicos, baterías Li-Ion entre ellos, al terminarse su tiempo de vida útil es importante darles una adecuada disposición final, pues los metales contenidos en ellas representan un gran riesgo por su toxicidad (Sánchez Echeverri, Betancur Pulgarín, & Ocampo Carmona, 2016) (Delvasto, Niño Avendaño, & Moreno, 2015).

En Colombia, la norma que regula la gestión y disposición final de las baterías es la resolución 1297 de 2010 del Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, en el párrafo del artículo 13, define que para el año 2016 las empresas fabricantes y/o importadoras deben tener planteado un método para realizar el aprovechamiento de las baterías (Ministerio De Ambiente Vivienda Y Desarrollo Territorial, 2010).

Al momento de reciclar las baterías Li-ion, el énfasis de la investigación se ha centrado en la recuperación de cobalto y un poco menos en el material carbonoso presente en el ánodo. Sin embargo, al recuperar este material se le podrían dar diversas aplicaciones, entre otras, utilizarlo como material compuesto. Estos materiales (composites) se han creado con el fin de mejorar la combinación de propiedades mecánicas tales como rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas (Moral & Nogueira, 2007).

El presente proyecto tiene por finalidad realizar el diseño de un proceso a escala piloto para fabricar un material compuesto de ácido poliláctico reforzado con óxido grafitico reducido obtenido de baterías Li- ion usadas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Diseñar un proceso a escala piloto para la fabricación de un material compuesto de ácido poliláctico reforzado con óxido grafítico reducido obtenido de baterías Li-ion usadas.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar cada una de las etapas del proceso para la fabricación de un material compuesto PLA/RGO.

Especificar las variables más importantes en cada etapa del proceso.

Dimensionar los equipos necesarios en cada etapa del proceso.

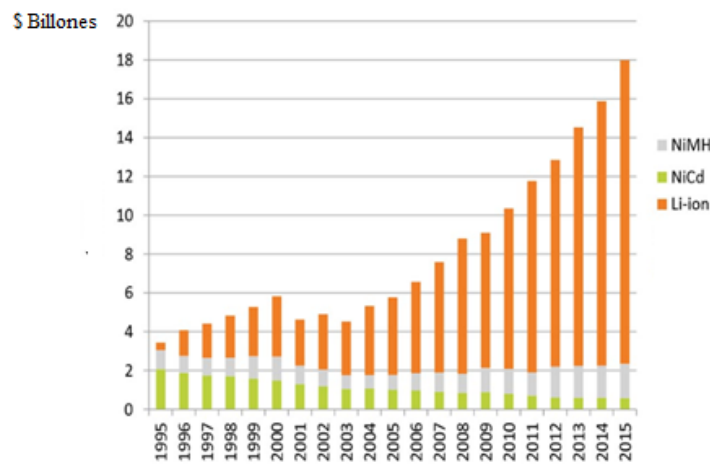
2. Fundamentación teórica

2.1 Baterías de Li-ion.

En 1991 Sony introdujo al mercado las baterías de ion-litio recargables, este nuevo sistema permitió operar durante cientos de ciclos sin problemas de seguridad y manteniendo una alta densidad de energía. La Figura 1 destaca el aumento en las ventas de las baterías de ion-litio, un incremento anual promedio del 14% desde el 2005.

Figura 1.

Avance de las ventas de baterías recargables en el período 1995-2015,



Nota. Adaptado de (Enovix, s.f.)

Las baterías Li-Ion se han convertido en la principal alternativa para el almacenamiento energético, con más del 85% del mercado mundial, según Bloomberg NEF. En la Tabla 1 se puede observar la producción anual de baterías Li-ion del año 2019 y un pronóstico para los años 2025 y 2030.

Tabla 1.

Producción anual de baterías de iones de litio,

Producción anual de baterías de iones de litio	2019	2025	2030
China	56.9 GWh	180 GWh	450 GWh
Mundo	100 GWh	408 GWh	1 293 GWh
Precio KW/h	160 €/kWh	85 €/kWh	56 €/kWh

Adaptado de (ICEX, s.f.)

Actualmente China es el principal centro de producción de baterías Li-ion, con un 60% de la producción mundial, seguida de Japón, con un 17%, y Corea del Sur, con un 15% del total (Velázquez, 2019). En China se genera un 57% de la producción mundial, con la proyección de alcanzar las 117.000 toneladas anuales en 2021, según Shanshan Technology Group, principal empresa productora del mundo. Las baterías Li-ion están compuestas por un cátodo, un ánodo, un electrolito y un separador. El cátodo está compuesto por un óxido mixto de cobalto y litio (LiCoO₂), pueden contener Ni y Mn, este material es mezclado con un polímero aglomerante y carbón conductor, el conjunto se deposita sobre una lámina de aluminio.

El grafito es el principal material utilizado en la fabricación del ánodo, La producción de grafito se reparte entre China (65%), India (14%), la UE (1%) y el resto del mundo (20%). El Electrolito está formado principalmente por solventes de carbonato orgánico y disolventes de sales de litio, China produce un 51% del total mundial. El separador este compuesto por una fina lámina de plástico porosa, su función es separar físicamente el ánodo y el cátodo, dejando penetrar el electrolito (ICEX, s.f.).

Al terminar el tiempo de vida útil de estas baterías se debe dar una adecuada disposición final, pues los metales contenidos en ellas representan un gran riesgo para la salud humana y el

medio ambiente, debido a su toxicidad. Según la resolución 1297 de 2010 del Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia, el 80% de estas son desechadas al ambiente ya sea en rellenos sanitarios o botaderos a cielo abierto (Ministerio De Ambiente Vivienda Y Desarrollo Territorial, 2010).

2.2 Procesos de aprovechamiento del ánodo

Desde el año 1990, el material anódico más utilizado en las baterías de Li-Ion está constituido por algún derivado del carbono como el coque, grafito o los carbones duros. Actualmente el más usado es el grafito, el cual se encuentra depositado en una lámina de cobre.

El proceso de recuperación de metales en las últimas décadas se ha desarrollado constantemente. Los principales mecanismos de recuperación son: hidrometalurgia, pirometalurgia y biometalurgia. El proceso de hidrometalurgia se ha convertido en el proceso más destacado por su alta eficiencia de recuperación y pureza de los metales, como es en el caso del cobre contenido en el ánodo (Zheng et al., 2018) (Velázquez, 2019).

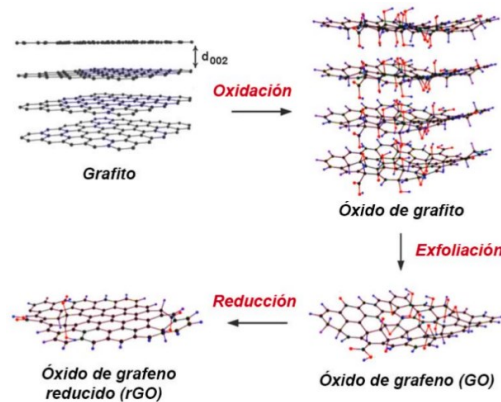
2.3 Producción de óxido grafitico reducido

Existen diferentes métodos para la síntesis de óxido de grafitico reducido (RGO), entre estos métodos esta la reducción térmica (Xia, Chen, Li, & Tao, 2009), la reducción por haz de electrones (Chen, y otros, 2011), la deposición química de vapor (Miller, Outlaw, & Holloway, 2010), la descarga de arco eléctrico (Shen, y otros, 2012) y el crecimiento epitaxial (Huang, Kim, & Ali). El químico británico B. C. Brodie, reportó en el año de 1859 la síntesis de óxido de grafito

mientras investigaba la estructura del grafito. Brodie trató el grafito con una mezcla de KClO_3 y HNO_3 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ entre tres y cuatro días. En 1898, L. Staudenmaier realizó algunas mejoras al trabajo de Brodie, adicionó ácido sulfúrico concentrado y así mejoró la acidez en la mezcla; también agregó alícuotas de clorato durante la reacción. Estas mejoras simplificaron en gran medida el proceso ya que obtuvo un óxido grafitico (GO), altamente oxidado en un solo recipiente de reacción. A pesar de estas mejoras, el método de Staudenmaier era costoso y peligroso; por esta razón Hummers y Offeman en Mellon Institution of Industrial Research en 1958, propusieron un método alternativo de oxidación para hacer GO, en el cual se realizó una reacción de grafito con una mezcla de KMnO_4 y H_2SO_4 concentrado, dando lugar a un producto final con un grado de oxidación mayor que el producto de Staudenmaier (Vargas D, 2017). En términos generales, los métodos de Brodie, Staudenmaier y Hummers son los tres principales para producir GO a partir de grafito. La oxidación del grafito con agentes oxidantes fuertes hace que se incremente la separación de láminas y hace que el material se pueda dispersar en el agua, esta última propiedad permite que el óxido de grafito sea exfoliado en agua usando ultrasonido, agitación, o una combinación de los dos; produciendo en última instancia grafeno oxidado de una capa o con algunas capas (Martínez, 2017). En la Figura 2 se puede observar la evolución del grafito en RGO.

Figura 2.

Producción de RGO



Nota. Adaptado de la referencia (Rozada, 2014)

2.4 Material compuesto óxido gráfitico reducido/ácido poliláctico

El ácido poliláctico (PLA) es un material termoplástico, se caracteriza por tener alta biocompatibilidad y biodegradabilidad. Wallace Carothers en 1931 lo dio a conocer por primera vez, lo fabricó mediante calentamiento al vacío de ácido láctico. Fue hasta 1954 cuando la empresa DuPont patentó un sistema de producción a mayor escala (Xu & Song, 2015)

El PLA presenta algunas deficiencias como: baja ductilidad y tenacidad, transición vítrea, alta sensibilidad a la humedad y rápida degradación por hidrólisis. Las diferentes aplicaciones que van desde el transporte, sistemas biomédicos, sensores, electrodos para células solares e interferencia electromagnética, requieren de materiales con una combinación inusual de propiedades, por esta razón el refuerzo de la matriz PLA con fibras, partículas, entre otros, se

considera un método eficaz que permite obtener características específicas de uso final y mejoras importantes de las propiedades (Marius & Philippe, 2016)

En los últimos años se ha visto un interés en materiales carbonosos como el grafeno, grafito, el carbón activado, los nanotubos de carbono y los fullerenos, esto se debe a sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas intrínsecas. La adición de una pequeña cantidad de grafeno en un polímero puede crear nuevos compuestos con propiedades estructurales y funcionales mejoradas. Investigaciones recientes confirmaron claramente que los compuestos de grafeno-polímero son materiales prometedores para diferentes aplicaciones (Verma, Gope, Shandilya, & Gupta, 2014).

En los últimos años se han realizado investigaciones de materiales que podrían fortalecer las propiedades del PLA. Fu et al (2014) propusieron el uso de endurecedor polimérico de grafeno funcionalizado, como nuevo modificador de interfaz para nanocompuestos de ácido poliláctico, mejorando de esta manera la viscoelasticidad y la estabilidad térmica del PLA (Fu, L., Zhang, & Hiscox, 2014). Ho et al (2015) utilizaron carbono producido a partir de bambú (BC) para aumentar las propiedades del PLA. Las principales propiedades analizadas fueron: la resistencia a la tracción, la flexión y el impacto de los compuestos de PLA reforzados con partículas de BC, de las cuales se obtuvo un máximo de tensión y flexión y un aumento significativo en la ductilidad, lo que demuestra que la adición de partículas de carbono mejoró las propiedades del PLA (Ho, Lau, Wang, & Hui, 2015). Estos estudios han demostrado una mejora en las propiedades del material PLA/ carbón con respecto al PLA solo, lo cual trae un impacto positivo en el uso diario o industrial de estos polímeros.

3. Metodología

La metodología se ha dividido en dos partes, una experimental para obtener algunos datos de las relaciones de recuperación de grafito y de producción de GO y una segunda parte de diseño.

3.1 Ensayo Experimental

Como materia prima se tomaron baterías Li-ion usadas, con un peso total de 3323.62 g, de los cuales se obtuvieron 483.4 g de grafito pasante malla 70. Las baterías Li-Ion, se obtuvieron en la ciudad de Bucaramanga, a partir de los desechos de los locales comerciales de productos electrónicos.

3.1.1 Extracción de Grafito

Para realizar el desensamble de las baterías, primero se retiró el marco de plástico negro que rodea la lámina de aluminio y sostiene la placa electrónica, después se despegó la envoltura exterior de las baterías (etiquetas), posteriormente, con ayuda de un alicate se realizó un corte a las láminas de aluminio, después se introdujeron en un balde 3 baterías por litro solución salina al 5% (Sánchez Echeverri, Betancur Pulgarín, & Ocampo Carmona, 2016) durante 6 horas, para descargarlas. Luego, se separaron las láminas de cobre y aluminio que forman el circuito de la batería. Al obtener las láminas de cobre que contienen el grafito, es decir, los ánodos de las baterías recicladas, se trituraron 40 láminas en molino de cuchillas de 1.3L durante dos minutos, y después

se pasaron por dos tamices, malla ASTM #45 y #70, de esta manera se separó el cobre del grafito siendo este último el pasante y quedando retenido el cobre en los tamices.

Para obtener el dato sobre el porcentaje de humedad de las baterías, se tomó el peso de una batería y después se introdujo en agua por un lapso de 6 horas, luego se sacó y se pesó. Por diferencia de pesos se obtuvo 5% de humedad.

3.1.2 Síntesis del óxido grafitico

La conversión del grafito en óxido grafitico (GO), se realizó mediante el método de Hummers Modificado, en este se oxidó el grafito con KMnO_4 en un medio fuertemente ácido (HNO_3 y H_2SO_4), de acuerdo con la referencia (Cordero, De la Cruz, Restrepo, & Vargas, 2019). El ensayo que se realizó se describe a continuación:

En un vaso de precipitados de 1 L, se agregaron 2 g de grafito obtenido de las baterías Li ion, 120 ml de H_2SO_4 (98%) y 80 ml de HNO_3 (65%), la suspensión resultante (color negro pálido), se mantuvo en un baño de hielo con agitación durante 20 minutos. Después de los 20 minutos se agregó el oxidante (10 g de KMnO_4), después se retiró el baño de hielo y se mantuvo la agitación durante 2 horas más (suspensión color marrón oscuro). Luego se agregaron 400 ml de agua destilada y 8.6 ml de H_2O_2 , el color de la suspensión pasó de marrón oscuro a amarillo mostaza. Cuando la temperatura de la suspensión descendió, se agregaron 100 ml de disolución acuosa (10 %) de HCl a la mezcla. Mediante ciclos continuos de centrifugación y lavado con agua ultra pura se retiraron las especies disueltas, estos ciclos se llevaron a cabo hasta que el residuo obtuvo un pH cercano al del agua de lavado. Se realizaron 8 ciclos de lavado a 8000 RPM a una temperatura de 15°C , cada ciclo con una duración de 15 minutos. El GO se obtuvo al secar el gel obtenido por centrifugación durante 12 horas a 80°C en un horno a vacío.

3.2 Metodología de diseño de la planta piloto.

El diseño del proceso para la fabricación del material compuesto PLA/RGO, se llevó a cabo teniendo en cuenta el ensayo realizado en el laboratorio y el diseño del proceso de recuperación de materiales catódicos a baja escala de Li-Cycle 5 Toneladas de baterías por año (Li-Cycle Corp, 2020), los cuales corresponden alrededor de 166.000 baterías al año y 13.192 baterías al mes.

Se realizaron los balances de masa y la selección de etapas del proceso, estas se seleccionaron teniendo en cuenta las etapas que debe tener todo proceso de producción o fabricación, las cuales se basan en: acopio/ etapa analítica, producción/ etapa de síntesis, procesamiento/ etapa de acondicionamiento. Teniendo en cuenta lo anterior se realizó el diagrama de bloques del proceso y, posteriormente, se llevó a cabo el dimensionamiento de equipos, este último se basó en las capacidades requeridas por cada equipo, las cuales se hallaron teniendo en cuenta datos obtenidos en el ensayo de laboratorio.

En la tabla 3 se puede observar las capacidades para cada equipo, los cálculos se encuentran en el apéndice D. Las cantidades de cada reactivo se pueden observar en la tabla 2, estos datos se relacionaron con respecto a las cantidades utilizadas en el ensayo de laboratorio. Por último, se realizó el diagrama de flujo del proceso, este se llevó a cabo teniendo en cuenta el balance de masa, etapas del proceso, equipos y el diagrama de bloques.

4. Resultados

4.1 Balance de masa

Los cálculos del balance de masa se encuentran en el Apéndice D, se obtuvieron valores de producción de $13990 \frac{\text{g de grafito}}{\text{semana}}$ y $8744 \frac{\text{g de RGO}}{\text{semana}}$.

4.1.1 Etapas del proceso

Etapa 1: Extracción del grafito.

Debido a que no se tiene conocimiento si las baterías recolectadas están totalmente descargadas, se realiza la descarga de estas, así se minimiza cualquier tipo de riesgos ocasionados por energías residuales acumuladas. La descarga se realiza en un tanque de descarga con una solución salina al 5%, teniendo en cuenta la experimentación previa, se utilizan 3 baterías por litro de solución y 6h de residencia dentro del tanque. La salmuera que sale del proceso de descarga se almacena en un tanque de almacenamiento, cada 20 días una empresa realiza el adecuado tratamiento del agua. Después se llevará a cabo el secado de las baterías en una secadora tipo batch, según Walas (Couper, Penney, Fair, & Walas, 2005), para procesos a escala piloto es la más viable, esta se usa a una temperatura de 40°C por 14h (Forero, 2016), luego se lleva a cabo el desensamble de las baterías de manera manual, extrayendo las láminas de cobre donde está depositado el grafito.

Las láminas de cobre extraídas de las baterías se llevan a un molino de cuchillas, el producto obtenido (cobre y grafito) pasarán por un tamiz (ASTM #70), en este se realiza la separación del cobre y el grafito, siendo el primero retenido en el tamiz y el segundo el pasante.

Etapas 2: Síntesis del RGO

La conversión del grafito obtenido de las baterías en GO se lleva a cabo por medio del método de Hummers modificado, esto se realiza en un recipiente en el cual se oxida el grafito con KMnO_4 en un medio fuertemente ácido (HNO_3 y H_2SO_4), primero se prepara el medio poniendo el grafito en HNO_3 (65%) y H_2SO_4 (98%), en agitación por 20 minutos. Luego se agrega el KMnO_4 manteniendo la agitación por 2 horas. Después se agrega agua destilada y H_2O_2 , manteniendo la agitación por 30 minutos, en esta parte del proceso la temperatura de la suspensión incrementa, cuando esta disminuya a temperatura ambiente se le agregará una solución acuosa al (10%) de HCl . Después se realiza el lavado de esta suspensión con agua ultrapura, mediante ciclos continuos de centrifugación, teniendo en cuenta datos experimentales, se realiza 8 ciclos cada uno a 15°C y 8000 rpm. El gel obtenido de la centrifugación se lleva al horno de secado a 80°C durante 12h (Cordero, De la Cruz, Restrepo, & Vargas, 2019) y de aquí se obtiene el GO. Posteriormente, se realiza la exfoliación térmica del GO para obtener el RGO, esta exfoliación se lleva a cabo en un horno tubular con atmósfera controlada de N_2 , la velocidad de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 300°C es de $5^\circ\text{C} / \text{min}$, el tiempo de sostenimiento es de 2 horas a 300°C (Cordero, De la Cruz, Restrepo, & Vargas, 2019).

En la tabla 2 se puede observar las cantidades de material o reactivo a usar en esta etapa.

Tabla 2.

Cantidad de material o reactivo necesario para el procesamiento de 13.9 kg de grafito/semana.

Material/ Reactivo	Cantidad laboratorio	Cantidad escala piloto
Grafito (kg)	0.002	13.9
H ₂ SO ₄ (L)	0.12	83.4
HNO ₃ (L)	0.08	559.6
KMnO ₄ (kg)	0.01	69.9
H ₂ O ₂ (L)	0.0086	60.1
Disolución HCl al 10% (L)	0.1	699.5
Agua destilada en la oxidación (L)	0.4	2798
Agua destilada en el lavado (L)	1.5	10493

Etapa 3. Fabricación del Material compuesto PLA/RGO

Cuando las resinas utilizadas en la fabricación de un material compuesto son polímeros termoplásticos, las técnicas empleadas para su procesamiento son, principalmente: inyección, extrusión y moldeo por compresión (Stupenengo, 2011).

La fabricación del material compuesto PLA/RGO se realiza por extrusión en caliente, una de las principales ventajas de este proceso sobre los otros procesos de fabricación es su capacidad de crear secciones transversales muy complejas y brindar un mejor acabado superficial (Todo en polimeros, s.f.). Generalmente, los materiales compuestos de PLA/RGO se fabrican en un rango de 1-3% de RGO (Cordero, De la Cruz, Restrepo, & Vargas, 2019), para la fabricación del material

compuesto se toma un porcentaje del 2% de RGO, valor intermedio del rango, el cual es equivalente a lo obtenido en la etapa 2. En la extrusora ingresa el PLA y el RGO obtenido en la etapa 2, en esta se lleva a cabo la fundición (154-171°C) y mezcla del material entrante, luego se fuerza su salida a través de una boquilla, después el extruido se solidifica y de esta manera se forma el material compuesto PLA/RGO.

En la tabla 3 se pueden observar las capacidades requeridas para cada equipo, los cálculos se encuentran en el apéndice D.

Tabla 3.

Capacidades requeridas para cada equipo.

Equipos	Capacidad Requerida
Tanque de descarga	182 L por lote
Tanque de almacenamiento de salmuera a tratar	2447 L por semana
Secadora tipo batch	6 L por lote
Tamizadora	6 kg por lote
Reactor	8044 L por semana
Centrifuga	7006 L por semana
Horno de secado GO	1651 L por semana
Horno tubular	8 L por semana
Extrusora	446 kg por semana

4.1.2 Diagrama de bloques del proceso

El diagrama de bloques del proceso está en el apéndice C.

4.2 Dimensionamiento de equipos.

4.2.1 Tanques de descarga

Teniendo en cuenta 7 lotes de descarga a la semana, para un lote de descarga la capacidad requerida para el tanque es de 182 L. Como parámetro de diseño una relación A/B de 1.75 (Vam industry apartado , s.f.), donde A es el diámetro del tanque y B es la altura del mismo. Se tomaron las dimensiones de la tabla 4, los cálculos de estas dimensiones están el apéndice D. El material del recipiente es de fibra de vidrio (vidrio avantex) el cual es resistente a la corrosión (Owens Corning, 2011).

Tabla 4.

Dimensiones requeridas para el tanque de descarga de baterías.

Capacidad L	182
Díámetro (A) cm	74
Altura (B) cm	42.3

4.2.2 Tanque de almacenamiento de salmuera a tratar.

Teniendo en cuenta la capacidad requerida para el tanque de almacenamiento de salmuera a tratar de 3080 L y como parámetro de diseño una relación A/B de 1.75 (Vam industry apartado , s.f.), donde A es el diámetro del tanque y B la altura. Se tomaron las dimensiones de la tabla 5,

los cálculos de las dimensiones están en el apéndice D. El material del recipiente es de fibra de vidrio (vidrio avantex) el cual es resistente a la corrosión (Owens Corning, 2011)

Tabla 5.

Dimensiones del tanque de almacenamiento de salmuera a tratar.

Capacidad (V) L	2447
Diámetro (A) cm	171
Altura (B) cm	98

4.2.3 Secadora tipo batch

Las baterías tienen un porcentaje de humedad del 5%, según datos experimentales, este porcentaje de humedad debe ser el retirado por la secadora. En la tabla 6 se puede observar la capacidad mínima requerida para la secadora tipo Batch, los cálculos se encuentran en el apéndice D, los parámetros como temperatura de trabajo y tiempo de retención se definen en la etapa 1 del proceso.

Tabla 6.

Datos técnicos de la secadora tipo batch.

Volumen interior L	42
Temperatura de trabajo °C	40
Tiempo de retención h	14
Humedad %	5

4.2.4 Molino de cuchillas

Se determinó un valor de potencia estimado para el molino de cuchillas por medio del índice de bond W (este parámetro es para molinos de bolas, pero da una idea de la potencia requerida) (Couper, Penney, Fair, & Walas, 2005), donde $W=6.71 \frac{Kwh}{ton}$ y se obtuvo una potencia estimada de 0.04 km, los cálculos están en el apéndice D.

Flujo teórico de material molido por hora, según la base de datos de la empresa Retch, se plantea como base de cálculo el equipo SM 2000 (Retsch GmbH , s.f.), este equipo tarda 3 minutos en moler 30g de material, partiendo de tamaños entre 100 a 300mm y llevándolos a partículas inferiores a 3mm a una velocidad de 750 rpm.

$$Flujo_{molido} = \frac{30g}{3\ min} * \frac{60min}{1h} = 600 \frac{g}{h} = 0.6 \frac{kg}{h}$$

Tiempo de molienda por lote (T_m): de acuerdo con la masa total por lote de ingreso (Apéndice B) de 6kg:

$$T_m = \frac{Masa\ total\ del\ lote}{Flujo_{molido}} = \frac{6\ kg}{0,6} = 10\ h$$

En la tabla 7 se pueden observar los datos técnicos del molino de cuchillas.

Tabla 7.

Datos Técnicos del molino de cuchillas

Principio de molienda	Corte
Tiempo de molienda por lote	10h
Capacidad	0,6 kg/h
Potencia	0,04 kw

4.2.5 Tamizadora

Se estipulan 7 lotes, la masa que ingresa a la tamizadora es de 6kg/lote (anexo C), la densidad del grafito $2.25(\frac{g}{cm^3})$ y la densidad del cobre de $8.96(\frac{g}{cm^3})$. Teniendo en cuenta los datos anteriores se calculó el volumen de carga (V_c) y Volumen del tamiz (v_t) (Gualpa Toapanta, 2019), los cálculos de los volúmenes están en el apéndice D.

Se obtuvo los siguientes resultados: $(V_c) = 1400\text{ cm}^3$ y $(v_t) = 500\text{ cm}^3$

4.2.6 Reactor.

Teniendo en cuenta que la capacidad mínima requerida del recipiente para realizar la síntesis del GO es de 8044 L y una relación $\frac{A}{B} = 1.75$ (Vam industry apartado , s.f.), done A es del diámetro del reactor y B la altura del mismo. Se tomaron las dimensiones de la tabla 8, los cálculos de las dimensiones están en el apéndice D. El material del recipiente es fibra de vidrio (vidrio avantex) el cual es resistente a la corrosión (Vam industry apartado , s.f.).

Tabla 8.

Dimensiones del reactor.

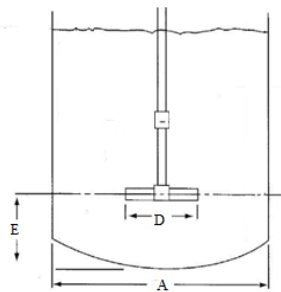
Capacidad L	8044
Diámetro (A) cm	262
Altura (B) cm	150

4.2.7 Agitador de pala

El agitador de pala será usado en el reactor, se tiene en cuenta para la hélice del agitador de pala una relación de diámetro (D) de un 1/4 con respecto al diámetro del tanque (A) y una relación $E/D = 1$ (Ricaurte Freire, 2016), teniendo en cuenta lo anterior el diámetro de la pala es de 66 cm y la distancia del fondo del tanque hasta el rodete $E = 66$ cm. En la figura 3 se pueden observar las variables dimensionales del agitador de pala.

Figura 3.

Variables dimensionales del agitador de pala



Nota. Adaptado de (Ricaurte Freire, 2016)

Donde:

A: diámetro del reactor

D: diámetro de la hélice.

E: distancia del fondo del tanque hasta el rodete.

4.2.8 Centrifuga

El lavado del GO se realiza en una centrifuga de separación liquido-liquido, la cual debe tener una capacidad de 7006 L (apéndice B). Los parámetros de velocidad, tiempo y ciclos de centrifugación se describen en *Etapa 2: Síntesis del RGO*. Se encontró la relación $L/D=0.8$, donde L es la longitud del tanque de la centrifuga y D es el diámetro de la misma (Woods, s.f.), teniendo en cuenta los datos anteriores, se obtuvo $D= 223$ cm y $L= 178$ cm, los cálculos están en el Apéndice D.

4.2.9 Horno de secado óxido grafítico

El gel de GO tiene un porcentaje de humedad del 98%, según datos experimentales. Este porcentaje de humedad debe ser el retirado por la secadora.

En la tabla 9 se puede observar la capacidad mínima requerida para la secadora tipo batch 1651 L (apéndice D) y los parámetros definidos en la etapa 2 del proceso.

Tabla 9.

Datos técnicos de la secadora tipo Batch.

Volumen interior L	1651
Temperatura de trabajo °C	80
Tiempo de retención h	12
Humedad %	98

4.2.10 Horno tubular de atmósfera controlada

Un aspecto fundamental en el diseño de hornos tubulares rotatorios es la relación geométrica entre el diámetro útil (D) y la longitud del equipo (L) de referencia, se encontró que la relación L/D puede variar entre 10 y valores superiores a 30 (Orduz Aladino, 2012). Como parámetro del diseño a desarrollar se determinó una relación L/D igual a 20, valor intermedio entre el rango de referencias encontradas. Observando en el catálogo de Nabertherm (Nabertherm, s.f.) las longitudes pueden variar de 1500 a 2050 mm. Como parámetro de diseño se determinó que la longitud interna del equipo rotatorio es de 1600 mm, valor entre el rango considerado. De acuerdo con la relación L/D establecida, el diámetro útil es de 80mm. En la tabla 10 se puede observar los parámetros requeridos del horno tubular rotatorio. Teniendo en cuenta que la velocidad de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 300 ° C es de 5 ° C / min, el tiempo de sostenimiento es de 2 horas a 300°C, como parámetro se plantea un tiempo de enfriamiento de 2h, siendo este el doble del tiempo de calentamiento, obteniendo un tiempo de residencia de 5h.

Tabla 10.

Dimensiones requeridas Horno tubular rotatorio.

Capacidad requerida L	8
Diámetro útil mm	80
Longitud interior mm	1600
Temperatura de trabajo °C	300
Tiempo de residencia h	5

4.2.11 Extrusora

La mayoría de las extrusoras de polímeros termoplásticos tienen diámetros comprendidos entre 2 y 90 cm y una relación L/D que varía generalmente entre 20 y 24 (Gutiérrez Morales & Bornacelli Castillo, 2006). Como parámetro de diseño a desarrollar determino que el diámetro interno de la extrusora es de 90 cm, valor entre el rango considerado. Teniendo en cuenta una relación L/D de 23, valor entre el rango considerado, se obtiene una longitud interna de la extrusora de 21 m. Generalmente se usan husillos con diámetros entre 9 a 500mm y relaciones de longitud de (6 a 40):1 (Gualoto Calupiña, 2015). Como parámetro de diseño para el husillo se determinó un diámetro (d) de 50 cm, valor entre el rango considerado y menor al diámetro del interno de la extrusora. Teniendo en cuenta una relación 40:1 se obtiene una longitud (l) del husillo de 20 m.

Figura 4.

Variables dimensionales extrusora.

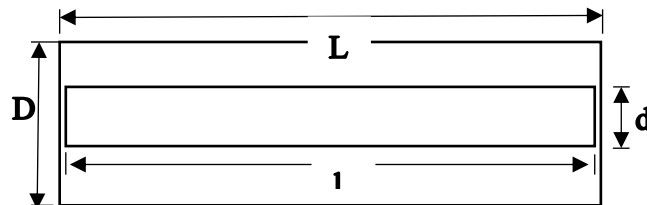
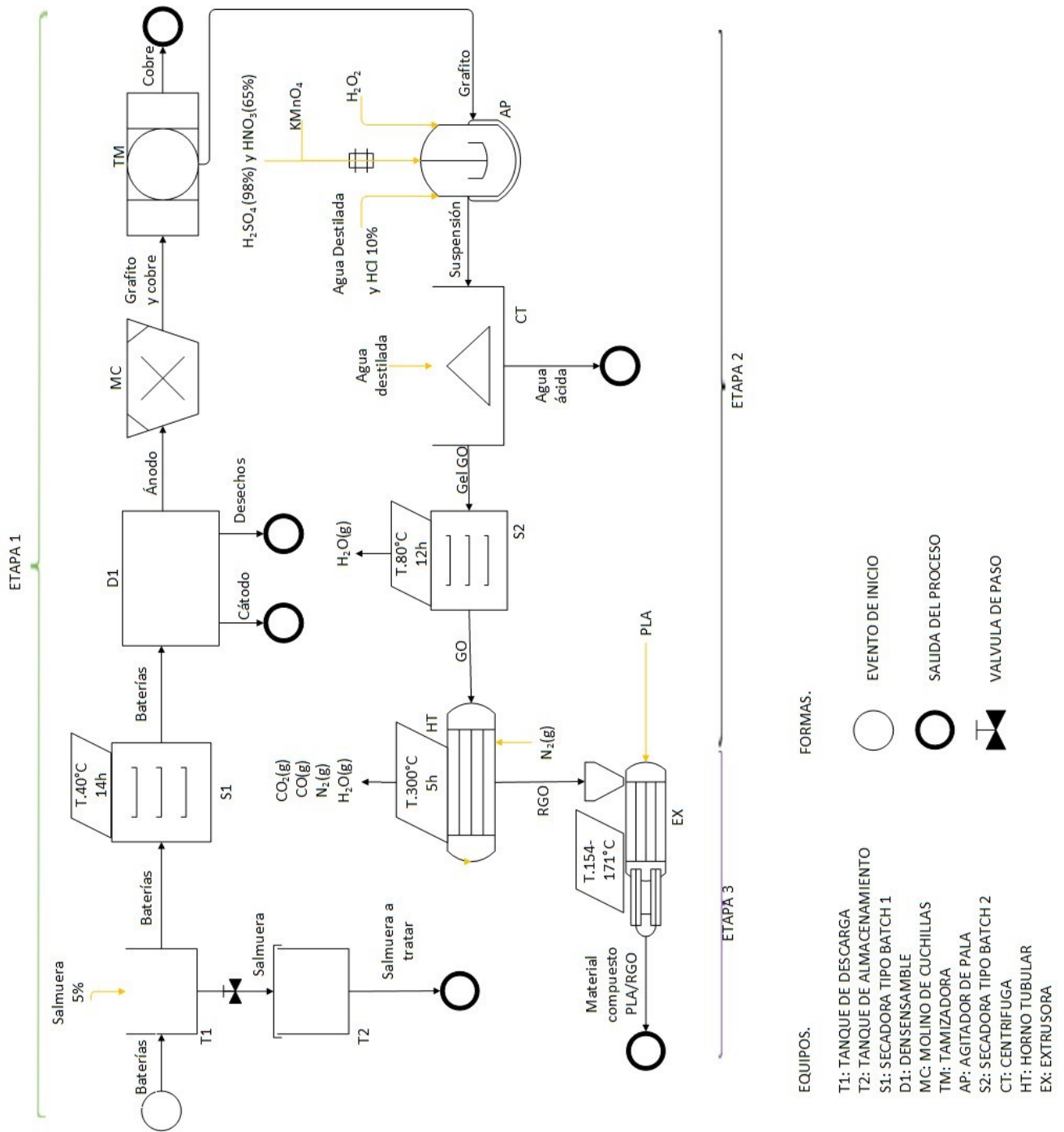


Tabla 11.

Dimensiones requeridas por la extrusora.

Flujo de entrada $\frac{Kg}{semana}$	446
Diámetro interno (D) cm	90
Longitud interna (L) m	21
Diámetro del husillo (d) cm	50
Longitud del husillo (l) m	20

4.2.12 Diagrama de flujo del proceso



5. Conclusiones

Se llevó a cabo el diseño del proceso a escala piloto para la fabricación de 446 kg por semana de un material compuesto de ácido poliláctico y óxido de grafito reducido, teniendo en cuenta un porcentaje de RGO del 2%.

Se determinaron 3 etapas que definen el proceso, la extracción de grafito de las baterías Li-ion, la síntesis de RGO y la fabricación del material compuesto, respectivamente.

Teniendo en cuenta la literatura y los datos obtenidos en la parte experimental, para cada una de estas etapas se logró especificar sus variables principales, las cantidades de reactivos a usar y las condiciones de operación de cada proceso.

Se calcularon las capacidades requeridas para cada equipo en base a la literatura y datos experimentales. Con los datos de estas capacidades se llevó a cabo el dimensionamiento de los equipos del proceso.

Referencias Bibliográficas

- Chen, L., Xu, Z., Li, J., Min, C., Liu, L., Song, X., . . . Meng, X. (2011). *Mater. Letón.* , 65 .
- Cordero, A., De la Cruz, A. P., Restrepo, J. B., & Vargas, O. A. (2019). Preparation and characterization of composite materials polylactic acid (PLA) and Oxide Reduced Graphitic (RGO), for use in 3D printing small scale. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 519.
- Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., & Walas, S. M. (2005). *Chemical Process Equipment, Second Edi.*
- Delvasto, P., Niño Avendaño, C., & Moreno, I. (2015). “Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. *Proceedings of an International Materials Congress VIII. (CIM)*, 1459.
- Enovix. (s.f.). *Li-Ion Battery Market.*
- Forero, B. (2016). *Vitrificación de los contenidos internos de pilas desechadas del tipo li-ion: una opción de reciclaje.* Bucaramanga: Tesis Pregrado. Universidad Industrial de Santander.
- Fu, Y., L., L., Zhang, J., & Hiscox, W. (2014). “Functionalized With graphenes novel polymer toughener as interface modifier for polylactic acid-tailored property / graphene nanocomposites” . *Polymer*, 55, (Nov.).
- Gualoto Calupiña, F. M. (2015). *Diseño y construcción de una trituradora y empleado en impresoras 3d.* Obtenido de <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/9089/6/UPS-KT01128.pdf>
- Gualpa Toapanta, J. X. (2019). *Diseño y construcción de un equipo tamizador transportador para el procesamiento de material pétreo.* Obtenido de <http://repositorio.utc.edu.ec/bitstream/27000/5536/1/PI-001397.pdf>

- Gutiérrez Morales, P. A., & Bornacelli Castillo, J. F. (2006). *Metodología para el diseño de tornillos de maquinas extrusoras monohusillo*. Obtenido de <https://red.uao.edu.co/bitstream/10614/6298/1/T04309.pdf>
- Ho, M., Lau, K., Wang, H., & Hui, D. (2015). "Improvement on the polylactic acid properties of (PLA) using bamboo charcoal particles Compos". *Search Inspec Analytics*, 81, (Nov.), 14.
- Huang, Q., Kim, J., & Ali, G. (s.f.). *SO Cho Adv. Mater.*, 25. 2013 .
- ICEX. (s.f.). *Baterías de iones de litio para vehículos eléctricos en China*.
- Li-Cycle Corp. (2020). *Li-Cycle Spoke & Hub Technologies*. Obtenido de <https://li-cycle.com/li-cycle-technology/>
- Li-Ion Battery. (s.f.). *LI803448+PC Rechargeable Battery*. Obtenido de <http://www.bpi.com.es/pdf/Litio%20recargable/Li-ON/Prismaticas/LI803448+PC%20-%201200%20-%20Tech%20Data%20sheet.pdf>
- Marius, M., & Philippe, D. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107.
- Martínez, E. (2017). *Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico*. Tesis (Maestría en Nanociencias y Materiales) Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica: Sanluis potosí,.
- Miller, J., Outlaw, R., & Holloway, B. C. (2010). *Ciencia*, 329.
- Ministerio De Ambiente Vivienda Y Desarrollo Territorial. (2010). *Resolución 1297*.
- Moral, A., & Nogueira, M. (2007). *Materiales de última generación y materiales eficientes: Materiales Compuestos – Composites*. Madrid: Tesis (Máster Oficial en Proyecto de Arquitectura), Escuela de Arquitectura de la Universidad de Alcalá.

Nabertherm. (s.f.). *Laboratorio /Hornos tubulares hasta 1800 °C*. Obtenido de https://www.nabertherm.es/produkte/details/es/labor_rohroefenzubehoer

Orduz Aladino, S. (2012). *Diseño mecánico de horno rotatorio de funcionamiento horizontal*. Obtenido de <https://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/handle/10893/9093/CB-0461156.pdf;jsessionid=05D5384474CDC5C0F7E151AB79547FDB?sequence=1>

Owens Corning. (2011). *Guía de resistencia química de los refuerzos de fibra de vidrio*. Obtenido de <https://www.owenscorning.com.br/pdf/guia-corrosao-es.pdf>

Retsch GmbH . (s.f.). *Task*. Obtenido de https://www.retsch.es/dltmp/www/53e4b553-7bcc-4651-a71f-636500000000-7a6a28bfdc46/10582_metals_en.pdf

Ricaurte Freire, L. E. (2016). *Diseño y simulación de un Tanque Mezclador de 10,000 gal para la elaboración de aceites lubricantes*. Obtenido de <https://www.dspace.espol.edu.ec/retrieve/96642/D-CD88467.pdf>

Rozada, R. (2014). *Grafenos procesables en fase líquida con características optimizadas mediante el control microscópico de su estructura*. Oviedo España: Tesis doctoral Universidad de Oviedo.

Sánchez Echeverri, J., Betancur Pulgarín, J., & Ocampo Carmona, L. (2016). Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles. *Gestión y Ambiente*, 19, (Dic.), 240.

Shen, B., Ding, J., Yan, X., Feng, W., Li, J., & Xue, Q. (2012). *Appl. Navegar. Sci.* , 258.

Stupenengo, F. (2011). *Materiales y materias primas*. Obtenido de <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/materiales-compuestos.pdf>

Todo en polimeros. (s.f.). *Procesos de extrusión*. Obtenido de <https://todoenpolimeros.com/procesos-de-extrusion/>

- Vam industry apartado . (s.f.). *11 Manual de cálculos* . Obtenido de <https://www.owenscorning.com.br/pdf/guia-corrosao-es.pdf>https://ddd.uab.cat/pub/tfg/2016/148700/TFG_VamIndustry_v11.pdf
- Vargas D. (2017). *Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos a base de caucho natural*. Chile: Tesis. (Profesional de Química), Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Universidad de Chile.
- Velázquez, N. (2019). *“Recuperación “verde” de metales de baterías de ion litio utilizando cáscara de naranja”*, . Quito: Tesis (Obtención del título de Ingeniero Ambiental), Universidad San Francisco De Quito USFQ, Colegio de Ciencias e Ingenierías.
- Verma, D., Gope, P., Shandilya, A., & Gupta, A. (2014). “Mechanical-Thermal-Electrical and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polymer Composites”. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 67, (Dec.), 803.
- Woods, D. R. (s.f.). *Rules of Thumb in Engineering Practice*.
- Xia, J., Chen, F., Li, J., & Tao, N. (2009). *Nat. Nanotechnol* , 4.
- Xu, J., & Song, J. (2015). Shape Memory Polymers for Biomedical Applications: Polylactic acid (PLA)-based shape-memory materials for biomedical application. *Elsevier*.

Apéndices

Apéndice A. Registro fotográfico de la obtención de GO



Apéndice B. Balance de masa.

Se tomaron baterías Li-ion usadas, con un peso total de 3323.62 g, de los cuales se obtuvieron 483,4 g de grafito pasante malla ASTM #70 (<0,212mm).

$$\frac{3323.62 - 483.4}{3323.62} * 100 = 85.45\%$$

$$100\%_{pilas} = 85.45\%_{no\ interes} + \%Grafito_{rec}$$

$$\%Grafito_{rec} = 14.55\%$$

Teniendo como base de cálculo:

$$5\ ton\ baterías/año = 5000000\ g\ de\ baterías/año$$

$$5000000\ g\ de\ \frac{baterías}{año} * 14.55\% = 727500\ g\ de\ grafito/año$$

$$727500\ \frac{g\ de\ grafito}{año} * \frac{1\ año}{52\ semanas} = \mathbf{13990\ \frac{g\ de\ grafito}{semana}}$$

Teniendo en cuenta que 2 g de grafito produce 2.5g de GO y este a su vez produce 1.25g de RGO (Cordero, De la Cruz, Restrepo, & Vargas, 2019).

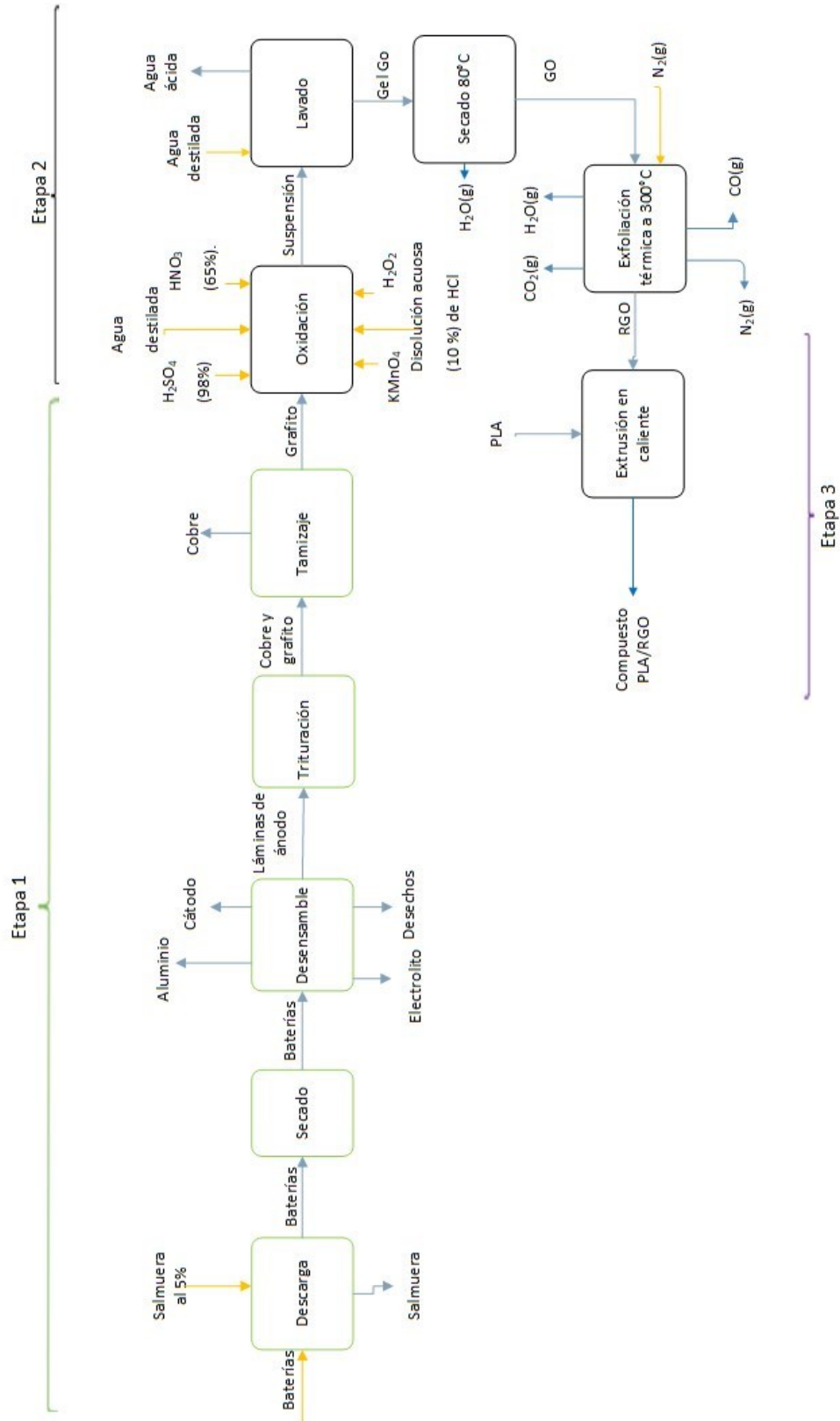
$$13990\ g\ de\ grafito * \frac{2.5\ g\ de\ GO}{2\ g\ de\ grafito} = 17488\ g\ de\ GO$$

$$17488\ g\ de\ GO * \frac{1.25\ g\ de\ RGO}{2.5\ de\ GO} = 8744\ g$$

$$\mathbf{8744\ g/semana\ de\ RGO}$$

Apéndice C. Diagrama de bloques del proceso

DIAGRAMA DE BLOQUES



Apéndice D. Cálculos requeridos para el dimensionamiento de equipos

Tanque de descarga:

Teniendo en cuenta 3 baterías por litro de salmuera al 5% (datos de laboratorio) y 3192 baterías a la semana (datos a escala piloto), se plantea 7 lotes por semana.

Teniendo en cuenta datos experimentales, se tardó 4 horas para la preparación 110 baterías entre dos personas. Para calcular el tiempo del proceso de preparación por lote de baterías (T_L), se tomará como base de cálculo 6 personas en planta, entonces:

$$Baterias_{6\text{ operarios}} = \frac{\#baterias}{2\text{ operarios}} * \# operarios_{planta}$$

$$Baterias_{6\text{ operarios}} = \frac{\frac{110}{4}}{2} * 6 = 82.5 \approx 83 \frac{baterías}{h}$$

$$Baterías\ por\ lote = \frac{3192}{7} = 456$$

$$T_L = \frac{\#baterías\ lote}{\#baterías_{6\text{ operarios}}} = \frac{456}{83} = 5.5h \approx 6h$$

Tiempo total del proceso de descarga por lote (Tt) = T_L + Tiempo de descarga

$$Tt = 6h + 6h = 12h$$

$$Volumen_{salmuera} = \frac{456\text{ baterías} * 1l\ salmuera}{3\text{ baterías}} = 152\text{ l de salmuera}$$

Volumen de baterías (catálogo de Baterías y pilas industriales BPI) [38] de la referencia LI803448+pc: 8mm*34mm*48mm=13056mm³

$$456\text{ baterías} * 13056mm^3 = 5953536\text{ mm}^3 = 6\text{ L} \approx 6L$$

$$\text{Volumen total: } 152L + 6L = 158\text{ L}$$

Se ha sobredimensionado un 15% (Vam industry apartado , s.f.) el volumen de los tanques como margen de seguridad. Así que el volumen de diseño será:

$$Volumen_{diseño} = 158L * 1.15 = 181.7 L \approx 182L$$

La capacidad requerida para el tanque de descarga por lote es de 182 L litros.

Dimensiones del Tanque:

Donde A es el diámetro y B es la altura.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot B \Rightarrow 182 L = \pi \cdot \frac{A^2}{4} \cdot \left(\frac{A}{1.75}\right)$$

$$182 * \frac{1000cm^3}{1L} = \pi \cdot \frac{A^2}{4} \cdot \left(\frac{A}{1.75}\right)$$

$$A = 74.01 \approx 74 \text{ cm}$$

$$B = \frac{74}{1.75} = 42 \text{ cm}$$

Tanque de almacenamiento de salmuera a tratar:

Teniendo en cuenta que por semana se almacena 1064 L de salmuera por semana y tomando como base 2 semanas almacenamiento para redirigir a una planta de tratamiento.

$$\frac{3192 * 1L \text{ de salmuera}}{3} = 1064 L \text{ de salmuera por semana}$$

$$\frac{2 \text{ semanas} * 1064 L \text{ salmuera}}{1 \text{ semana}} = 2128 L$$

Se ha sobredimensionado un 15% (Vam industry apartado , s.f.) el volumen de los tanques como margen de seguridad. Así que el volumen de diseño será:

$$Volumen_{diseño} = 2128L * 1.15 = 2447 L$$

La capacidad requerida para el tanque de almacenamiento de salmuera a tratar es de 2447 litros por semana.

Dimensiones del tanque de almacenamiento de salmuera a tratar:

Donde A es el diámetro y B es la altura.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot B \Rightarrow 2447 \text{ L} = \pi \cdot \frac{A^2}{4} \cdot \left(\frac{A}{1.75} \right)$$

$$2447 \text{ L} * \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = \pi \cdot \frac{A^2}{4} \cdot \left(\frac{A}{1.75} \right)$$

$$A = 204.74 \approx 171 \text{ cm}$$

$$B = \frac{205}{1.75} = 97.7 \approx 98 \text{ cm}$$

Secador tipo batch:

Teniendo en cuenta el volumen de baterías a procesar por lote de 6L

La capacidad mínima requerida para las bandejas del secador tipo batch es de 6L

Molino de cuchillas:

En el ensayo de laboratorio del total de los 3323.62g de baterías, se obtuvo 686.7g de Cu molido.

$$\frac{3323.62 - 686.7}{3323.62} * 100 = 79.34\%$$

$$100\%_{\text{pilas}} = 79.34\%_{\text{no interes}} + \%_{\text{Laminas Cu Extraidas}}$$

$$\%_{\text{Laminas Cu Extraidas}} = 20.66\%$$

El peso de las baterías por lote (Pl) = # baterías por lote * peso de una batería

$$Pl = 452 * 36 \text{ g} = 16272 \text{ g} = 16 \text{ kg}$$

$$16272 \text{ g} \frac{\text{g baterías}}{\text{lote}} * 20.66\% = 3362 \text{ g} \frac{\text{laminas Cu}}{\text{lote}}$$

$$16272 \text{ g} \frac{\text{g baterías}}{\text{lote}} * 14.55\% = 2368 \text{ g} \frac{\text{laminas Cu}}{\text{lote}}$$

Balance:

Masa entrante al molino = Cu recuperado por lote + Grafito recuperado por lote

Masa entrante al molino = 3362g + 2368g = 5730g

La masa entrante al molino es de 5730g ≈ 6kg

Cálculo tipo para el tamaño de partícula inicial en base al ancho de 50mm del ánodo (datos experimentales):

$$\text{ancho} = 50\text{mm} * \frac{1000\mu\text{m}}{1\text{mm}} = 50000\mu\text{m}$$

Índice de Bond (W):

$$W \left(\frac{Kwh}{ton} \right) = 10 * W_i * \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{d_i}} \right)$$

Donde:

W_i : índice de trabajo, para todos los materiales es de 13.81 $\frac{Kwh}{ton}$

d : diámetro de la partícula final, basado en datos de experimentación se toma <355 μm

Malla ASTM #45

d_1 : diámetro de la partícula inicial, planteado con el ancho del ánodo.

$$W = 10 * 13.81 * \left(\frac{1}{\sqrt{355}} - \frac{1}{50000} \right) = 6.71 \frac{Kwh}{ton}$$

Potencia:

$$\text{Potencia} = 6 \left(\frac{kg}{h} \right) * 6.71 \left(\frac{Kwh}{ton} \right) * \frac{1ton}{907.187 kg} = 0.04 \text{ kw}$$

Tamizadora:

Teniendo en cuenta que del molino de cuchillas salen 6 kg de material, este mismo valor sería la capacidad para la tamizadora.

Volumen de carga (V_c) (Gualpa Toapanta, 2019):

$$V_c = \frac{m_{\text{grafito final}}}{\text{densidad grafito}} + \frac{m_{\text{Cobre retenida}}}{\text{densidad cobre}} = \frac{2.4 \text{ kg}}{2250 \text{ kg/m}^3} + \frac{3.4 \text{ kg}}{8960 \text{ kg/m}^3} = 0.0014 \text{ m}^3 = 1400 \text{ cm}^3$$

Volumen del tamiz (v_t) (Gualpa Toapanta, 2019):

$$(v_t) = \frac{v_c}{3} = \frac{0.0014}{3} = 0.0005 \text{ m}^3 = 500 \text{ cm}^3$$

Reactor:

Teniendo en cuenta los datos del ensayo de laboratorio por cada dos gramos de grafito se usaba un recipiente de 1l.

$$\frac{13990g \text{ de grafito} * 1l}{2g \text{ de grafito}} = 6995$$

Se ha sobredimensionado un 15% (Vam industry apartado , s.f.) el volumen de los tanques como margen de seguridad. Así que el volumen de diseño será:

$$Volumen_{diseño} = 6995L * 1.15 = 8044 \text{ L}$$

La capacidad mínima requerida para el reactor es de 8044 litros.

Dimensiones del reactor

Donde A es del diámetro y B la altura.

$$\frac{A}{B} = 1.75 \text{ (Vam industry apartado , s.f.)}$$

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot B \Rightarrow 8044 \text{ L} = \pi \cdot \frac{A^2}{4} \cdot \left(\frac{A}{1.75}\right)$$

$$8044L * \frac{1000cm^3}{1L} = \pi \cdot \frac{A^2}{4} \cdot \left(\frac{A}{1.75}\right)$$

$$A = 262 \text{ cm}$$

$$B = \frac{224}{1.75} = 150 \text{ cm}$$

Centrifuga:

Teniendo en cuenta que experimentalmente se usaron 1500 ml de agua destilada para lavar el GO proveniente de los 2g de grafito y los 6995 L provenientes del reactor.

$$\frac{13990g \text{ de grafito} * 1500ml}{2g \text{ de grafito}} = 10492500ml = 10.5 L$$

$$10.5 + 6995 = 7006 L$$

La capacidad mínima requerida para la centrifuga es de 7006 litros.

Dimensiones de la centrifuga:

Donde L es la longitud del tanque de la centrifuga y D es el diámetro de la misma.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot L \Rightarrow 7006 L = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot (D * 0.8)$$

$$7006 L * \frac{1000cm^3}{1L} = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot (D * 0.8)$$

$$D = 223 \text{ cm} \rightarrow L = 223 * 0.8 = 178 \text{ cm}$$

Horno de secado del óxido grafítico:

Experimentalmente de 2g de grafito se obtuvo 240g gel de GO, el cual tenía un porcentaje de humedad del 98% y ocupó un volumen de 0.236L

$$\frac{13990g \text{ grafito} * 0,236 L GO}{2 g \text{ grafito}} = 1651 L \text{ de gel de GO}$$

La capacidad mínima requerida para el horno de secado es de 1651 litros.

Horno tubular:

Teniendo en cuenta que 2g de grafito producen 2,5g de GO, entonces:

$$\text{Masa de GO producida por semana: } \frac{13990g \frac{\text{grafito}}{\text{semanal}} * 2.5g GO}{2 g \text{ de grafito}} = 17488g$$

Se tomó como referencia la densidad del grafito de $2.25 \frac{g}{cm^3}$, entonces:

$$\text{Volumen de GO} = \frac{17488}{2.25} = 7772 \text{ cm}^3 = L \approx 8L$$

La capacidad mínima requerida para el horno tubular es de 8 L

Extrusora caliente:

El flujo de entrada para la extrusora se divide en dos corrientes, la primera es 8744g de RGO/semana el cual, por parámetros adoptados en la definición de etapas, equivale al 2% de la segunda corriente entrante (PLA), entonces:

$$\frac{8744 * 100}{2} = 437200 \frac{g}{semana} = 437.2 \frac{kg}{semana} \text{ de PLA}$$

Flujo de entrada (F_e):

$$F_e = 8744 \frac{g}{semana} + 437200 \frac{g}{semana} = 446 \frac{g}{semana} = 446 \frac{kg}{semana}$$

El flujo de entrada para la extrusora es de $446 \frac{kg}{semana}$