

**VITRIFICACIÓN DE LOS CONTENIDOS INTERNOS DE PILAS DESECHADAS
DEL TIPO Li-ION: UNA OPCIÓN DE RECICLAJE**

BRANDON JOSE FORERO CARDENAS 2120746

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

**VITRIFICACIÓN DE LOS CONTENIDOS INTERNOS DE PILAS DESECHADAS
DEL TIPO Li-ION: UNA OPCIÓN DE RECICLAJE**

BRANDON JOSE FORERO CARDENAS 2120746

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

**DIRECTOR
PROF. PEDRO DELVASTO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2016**

**A mis padres,
Ojalá fueran eternos.**

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. ANTECEDENTES.....	16
1.1. RECICLAJE DE BATERÍAS.....	16
1.2. LA VITRIFICACIÓN COMO SOLUCIÓN A ALGUNOS PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN POR DESECHOS PELIGROSOS	17
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. OBJETIVO GENERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	19
3.1. GENERALIDADES	19
3.2. DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS LI-ION.....	19
3.3. FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA LI-ION.....	20
3.4. CONTENIDO DE COBALTO EN LAS PILAS LI-ION	20
3.5. CONFIGURACIÓN INTERNA DE LAS PILAS TIPO LI-ION PARA CELULARES.....	21
3.6. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN PARA ESTABLECER TOXICIDAD DE RESIDUOS	22
3.7. APLICACIONES DEL COBALTO COMO PIGMENTO	22
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
4.1. PROCURA DE UN LOTE DE PILAS LI-IÓN.....	24
4.2. DESCARGUE Y DESENSAMBLE MANUAL DE LAS PILAS	24
4.3. SEPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPONENTES DE LAS PILAS LI- ION	25

4.4. FUNDICIÓN DE COBRE Y ALUMINIO.....	27
4.5. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO Y CATÓDICO	27
4.5.1. Fluorescencia de rayos X.....	27
4.5.2. Difracción de rayos X.....	27
4.6. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO	27
4.7. MOLIENDA DE LOS VIDRIOS COLOREADOS OBTENIDOS (FRITAS).	29
4.8. CARACTERIZACIÓN DEL VIDRIO COLOREADO MOLIDO.....	29
4.9. TEST TCLP.....	30
4.10. PRUEBA DE OBTENCIÓN DE PIGMENTO CERÁMICO BASE COBALTO	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
5.1. CLASIFICACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL CONTENIDO EN LAS PILAS LI-ION DESECHADAS.....	32
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PRESENTES EN LOS ELECTRODOS	34
5.3. ENSAYOS DE VITRIFICACIÓN	36
5.4. PRODUCTOS GENERADOS POR LA VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE LAS PILAS LI-IÓN.	40
5.4.1. Posible utilidad del vidrio obtenido como pigmento cerámico.	40
5.4.2. Fundición de la fracción metálica de los residuos de las pilas Li-Ión.	40
6. CONCLUSIONES	44
7. RECOMENDACIONES.....	45
REFERENCIAS	46
BIBLIOGRAFÍA.....	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentajes en peso de los componentes de los vidrios fabricados.	28
Tabla 2. Mezclas de barro de arcilla y vidrio	31
Tabla 3. Resultados del Test de toxicidad TCLP realizados al polvo de Cobalto (material pasante malla 140).	34
Tabla 4. Resultados del Test de toxicidad TCLP realizados al cullet de vidrio transparente.....	36
Tabla 5. Resultados del test de toxicidad TCLP realizados a los diferentes vidrios producidos.	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Partes internas una celda prismática tipo Li-ion.	21
Figura 2. Esquema general del procedimiento experimental.	23
Figura 3. Proceso de descargue y desensamble manual de una pila Li-ion.	25
Figura 4. Aspecto visual del material pasante malla 140 (izquierda) y material retenido (derecha) de la lámina de aluminio adherida al óxido de cobalto y litio triturado.....	26
Figura 5. Secuencia de imágenes que ilustran el proceso de vitrificación de los diferentes vidrios producidos. Homogeneizado en crisol (A), fusión (B), aspecto de las fritas obtenidas (C).	29
Figura 6. Porcentaje en peso de los componentes de una pila Li-ion desechada.	32
Figura 7. Porcentaje en peso A) Lámina de Cu-Ánodo B) Lámina de Al-Cátodo ..	33
Figura 8. Difractograma polvo (material catódico)	35
Figura 9. Difractograma polvo de grafito (material anódico)	36
Figura 10. Valores del pH de contacto entre el agua y los vidrios obtenidos, en función del % Cullet (Vidrio transparente) reciclado añadido. A) vidrios producidos con 3% de residuo (material pasante), B) vidrios producidos con 10% de residuos (material pasante).	37
Figura 11. Difractogramas de los diferentes tipos de vidrios producidos. a) vidrio #1, b) vidrio #3, c) vidrio #4, d) vidrió #6	39
Figura 12. Prueba de pigmentación. a) De izquierda a derecha mezclas 1, 2 y 3. b) Detalle del aspecto de la pieza pigmentada con la mezcla 3.....	40
Figura 13. Fundición carcadas de aluminio - aluminio cátodo. A) Trozos de la aleación fundida. B) Aspecto frágil de la fractura de la fundición. Cada cuadrícula en la imagen representa 5 mm.	41
Figura 14. Diagrama de Ellingham.....	42

Figura 15. Diagrama de fases Al-Co. a) Diagrama de fases Al-Co, b) Ubicación aproximada que se estima para la aleación obtenida [24].42

Figura 16. Fundición de material anódico. A) Aleación obtenida. B) Escoria producida mostrando atrapamiento de gotas de metal. Cada cuadrícula en la imagen representa 5 mm.43

LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A Composiciones químicas (% en peso) obtenidas mediante FRX de las diferentes muestras estudiadas.	53
ANEXO B. Valores máximos permisibles por <i>Environmental Protection Agency</i> ...	59

RESUMEN

TÍTULO: VITRIFICACIÓN DE LOS CONTENIDOS INTERNOS DE PILAS DESECHADAS DEL TIPO LI-ION: UNA OPCIÓN DE RECICLAJE*

AUTOR: FORERO CARDENAS, Brandon Jose**

PALABRAS CLAVE: Pilas Li-ion, Vitrificación, Inertización.

DESCRIPCIÓN:

Se recolectó un lote de 117 pilas Li-ion desechadas gracias a los centros de arreglo de celulares de la ciudad de Bucaramanga y los contenedores del sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander, las cuales fueron desensambladas manualmente para separar el material catódico con la menor cantidad de impurezas posibles y así darle un valor agregado mediante un proceso de vitrificación. El material catódico se caracterizó química y estructuralmente, antes de ser disuelto en una matriz vítrea por fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X respectivamente, cabe resaltar que la matriz vítrea también fue caracterizada. Los vidrios obtenidos fueron caracterizados (FRX y DRX) y estudiados mediante test TCLP para establecer su toxicidad comparando los resultados con los máximos permisibles por la EPA. Los resultados arrojaron una vitrificación de las mezclas producidas, un material no tóxico en el caso de los vidrios #1, #2 y #4 y un posible uso como pigmento de coloración azul para la industria de los cerámicos y las arcillas, además de esto, metales como cobre y aluminio fueron recuperados del lote global de pilas. Con la información suministrada por esta tesis se espera facilitar procesos de toma de decisiones concernientes al aprovechamiento, investigación, reacomodación, valorización o disposición final apropiada de este tipo de residuos, orientadas a una futura gestión post consumo de las pilas Li-ion en Colombia y otros países.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita.

ABSTRACT

TITLE: VITRIFICATION OF THE INTERNAL CONTENTS OF DISCHARGED LI-ION BATTERY: A OPTION OF RECYCLING*

AUTHORS: FORERO CARDENAS, Brandon Jose**

KEYWORDS: Li-ion Batteries, Vitrification, Inertization.

A batch of 117 discarded Li-ion batteries was collected from the city of Bucaramanga's cell phone centers and the containers from the environmental management system of the Universidad Industrial de Santander, which were manually disassembled to separate the cathodic material with the least amount of impurities possible and thus give added value through a vitrification process. The cathodic material was characterized chemically and structurally, before being dissolved in a glassy matrix by X-ray fluorescence and X-ray diffraction respectively, it should be noted that the vitreous hue was also characterized. The obtained glasses were characterized (FRX and DRX) and studied by TCLP test to establish their toxicity comparing the results with the maximum permissible by the EPA. The results gave a vitrification of the mixtures produced, a non-toxic material in the case of # 1, # 2 and # 4 glasses and a possible use as a blue pigment for the ceramics and clay industry, besides this, Metals such as copper and aluminum were recovered from the global stack. With the information provided by this thesis, it is hoped to facilitate decision-making processes regarding the use, investigation, re-arrangement, recovery or appropriate disposal of this type of waste, aimed at a future post-consumption management of Li-ion batteries in Colombia and other countries.

* Degree Work

** School Physico-Chemical Engineering. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita

INTRODUCCIÓN

El ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, creó en 2010 la resolución 1297 que establece los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y que adopta otras disposiciones considerando los resultados de estudios técnicos en 2008 que informaron el promedio anual de pilas desechadas que fue de 11.000 toneladas [1]. Actualmente en Colombia existe la recolección selectiva de pilas domésticas agotadas por medio de un programa llamado Pilas con el ambiente el cual tiene más de tres mil puntos de recolección dispersos por todo el territorio nacional. El programa consiste en recoger las pilas, transportarlas y acopiarlas de forma segura, en tanto se evalúan opciones más sustentables para su correcta disposición final [2].

Con base en la realidad antes expuesta, el presente proyecto se enfocará en el tratamiento de vitrificación del material catódico de las pilas gastadas del tipo Li-lón, con énfasis en el cobalto. El objeto del tratamiento de vitrificación es dar una solución a la problemática ambiental que genera el desecho incontrolado de pilas gastadas en vertederos y proponer una reutilización de las fracciones ricas en cobalto, por ejemplo, bajo la forma de pigmentos en cerámica y vidrio. Este trabajo establece un procedimiento constituido por las siguientes etapas: descargue y desensamble de las pilas tipo Li-ion, separación del material anódico y catódico, vitrificación del material rico en cobalto, molienda del material obtenido anteriormente y por ultimo caracterización del mismo.

La finalidad es generar información sobre las características fisicoquímicas del compartimiento catódico de las pilas Li-ion desechadas y de los productos de cobalto que es posible obtener a partir del proceso de vitrificación, aplicando para

ello técnicas de: espectroscopía de absorción atómica (AAS) y difracción de rayos X (XRD).

1. ANTECEDENTES

1.1. RECICLAJE DE BATERÍAS

Los mayores avances empresariales logrados en el reciclaje de las baterías del tipo Li-ion son realizados en Europa [3], debido a la preocupación ambiental que generan las 160000 toneladas de baterías gastadas que aproximadamente se desechan anualmente en dicha región. La Unión Europea construyó legislaciones que tienen como objetivo que las empresas fabricantes de pilas Li-ion sean responsables del tratamiento de los residuos generados, además de esto, los estados implicados deben fiar de que el tratamiento de estas baterías sea el indicado y óptimo [4].

Una solución para el tratamiento de baterías fue desarrollado por la empresa *Société Nouvelle d’Affinage des Métaux* (SNAM) de Francia, con ayuda de *Floridienne Chimie* [5], construyendo una instalación piloto que trabaja con un tratamiento pirolítico, en el cual las baterías son llevadas a altas temperaturas para poder retirar los diferentes elementos de constitución, machacando y filtrando, por último se trata químicamente los compuestos pequeños para recuperar el cobalto y el níquel para su reutilización.

Una forma distinta de reciclaje de baterías del tipo Li-ion se desarrolla en primera instancia con la desactivación debido a la energía y reacciones químicas almacenadas en la pila, por medio de un descenso en la temperatura de estas (tratamiento criogénico), seguido de una trituración (húmeda o seca) y clasificación mediante métodos de separación, posteriormente se lleva a una etapa de molienda para eliminar los recubrimientos de partículas, luego de esto se hacen procesos pirometalúrgicos para recuperar metales como el cobalto, níquel y cobre

los cuales son refinados por procesos subsiguientes como lixiviación y extracción por solventes. El litio y el aluminio se concentrarán en las escorias que genera el proceso [6].

1.2. LA VITRIFICACIÓN COMO SOLUCIÓN A ALGUNOS PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN POR DESECHOS PELIGROSOS

La vitrificación no es más que la transformación térmica de un material hasta una fase sólida amorfa (vidrio). Como resultado, dicho material no tiene una estructura cristalina definida y, por tanto, no solo favorece la inmovilización de elementos peligrosos que contiene, sino que también se convierte en una técnica de manejo de desechos, pues ayuda a reducir la cantidad de desechos que están en los rellenos sanitarios [7].

El tratamiento de vitrificación para los residuos se basa en calentar los mismos, puede ser en un horno eléctrico, a temperaturas que superen los 950°C durante 2 horas, para lograr una calcinación de lodos, luego se hace una mezcla con fluorita como agente aditivo fundente, y se ingresa a un crisol de platino durante 8 horas, y por último se cuele el fundido sobre una placa metálica para obtener el desecho vitrificado [7].

En industrias importantes como la siderúrgica, también se ha descrito [8] el proceso de vitrificación como vía para tratar desechos que contienen metales pesados. El proceso se basa en preparar una mezcla de los polvos con casco de vidrio (*cullet*) y arena, llevándolos a una temperatura que oscila entre 1450 y 1500°C por 1-2 horas, seguido de un enfriamiento rápido con agua y en molde de acero.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- Disolver el cobalto contenido en las baterías del tipo Li-ion en una matriz de material vítreo, a fin de lograr su inertización o posible reutilización en otros procesos como pigmento, reduciendo así el impacto ambiental que causan las pilas Li-ion al ser arrojadas en los vertederos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener una cantidad de baterías del tipo Li-ion desechadas, desensamblarlas manualmente para separar y caracterizar los materiales ricos en cobalto que contienen.
- Vitrificar los materiales ricos en cobalto contenidos en las pilas Li-Ión y procesar este vidrio para posibles aplicaciones, por ejemplo, como pigmentos cerámicos.
- Caracterizar los vidrios ricos en cobalto obtenidos empleando técnicas propias de la ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, tales como: difracción de rayos x, fluorescencia de rayos x y análisis químico convencional por absorción atómica, a fin de establecer su posible toxicidad.

3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

3.1. GENERALIDADES

Las baterías son dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica mediante una reacción de óxido-reducción. Los sistemas recargables, se refieren a baterías que tienen la capacidad revertir el proceso de descarga y volver a su estado inicial [9].

Los componentes principales de una celda son:

- **Ánodo:** parte de la celda que se oxida (cede electrones en la reacción redox).
- **Cátodo:** parte de la celda que se reduce (acepta electrones en la reacción redox).
- **Electrolito o conductor iónico:** parte de la celda que suministra el medio para la transferencia de iones (carga) entre el cátodo y el ánodo.

Las baterías pueden ser referenciadas como primarias (no recargables) o secundarias (recargables) [10].

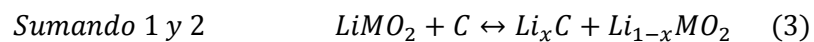
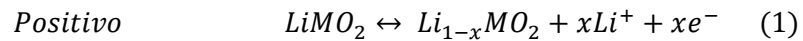
3.2. DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS LI-ION

Las baterías tipo Li-ion son baterías secundarias, las cuales están compuestas por celdas que se componen de intercalaciones de litio, material positivo y material negativo, en las cuales ocurre transporte del Li^+ entre los electrodos. En la mayoría de los casos el material del electrodo positivo es un óxido metálico de una estructura a capas como el óxido de cobalto de litio ($LiCoO_2$), o de una estructura

de túnel, tal como el óxido de manganeso y litio ($LiMn_2O_4$), en una lámina de aluminio que es un colector de corriente, por otro lado, el electrodo negativo es grafito, en un colector de corriente de cobre. Durante la carga o descarga los iones de litio se van a insertar o extraer de los espacios intersticiales de las capas atómicas de los materiales activos [11].

3.3. FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA LI-ION

El comportamiento reversible para cargar una batería descargada se da por la incorporación de litio en un proceso de intercalación, donde los iones de litio se eliminan de forma reversible y se insertan en un huésped sin alterar significativamente la estructura del mismo [12].



Las anteriores reacciones se producen al momento de cargar y descargar una batería del tipo Li-ion, siendo de izquierda a derecha la reacción de carga y de derecha a izquierda la reacción de descarga [12].

3.4. CONTENIDO DE COBALTO EN LAS PILAS LI-ION

Estudios demuestran que dentro de las pilas Li-ion existen elementos tales como Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y C, los cuales están distribuidos en las diferentes partes internas de las baterías, con base en esto, un grupo de estudiantes [13] desarrolló

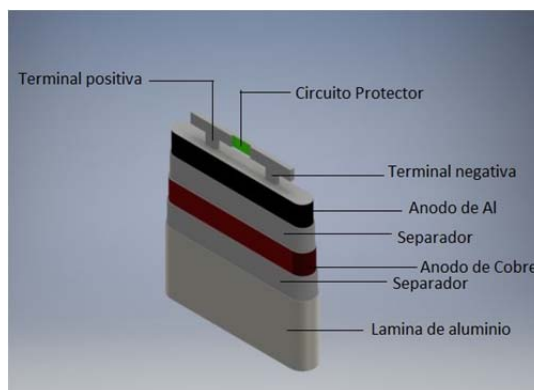
un proceso comprendido por tres etapas: descargue, molienda-trituración y por último un análisis granulométrico. En la primera etapa se hace el descargue sumergiendo las pilas en una solución con 5% m/m de NaCl, luego de esto se procede a la trituración y molienda de las baterías que consta de trituración primera y secundaria, seguido de una molienda primaria, cabe resaltar que posterior a cada etapa se hace un análisis granulométrico mediante tamizado y vibración en un equipo Rot-Up.

Como resultados de dicha investigación concluyeron que el valor estimado de concentración de cobalto promedio está entre 8 % y 10% en pilas para celulares, además de esto, en dicho trabajo lograron recuperar 67 % del cobalto, valor que fue determinado a través de la técnica de difracción de rayos X [13].

3.5. CONFIGURACIÓN INTERNA DE LAS PILAS TIPO LI-ION PARA CELULARES

En la figura 1 se ilustra la distribución de componentes internos de una pila Li-ion prismática.

Figura 1. Partes internas una celda prismática tipo Li-ion.



3.6. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN PARA ESTABLECER TOXICIDAD DE RESIDUOS

El procedimiento llamado “test TCLP” (*Toxicity Characteristic Leaching Prodeure*) es utilizado para conocer las características de toxicidad por lixiviación de un residuo, sin importar la fase en la cual está dicha muestra. El TCLP consiste en determinar la movilidad en el residuo de aquellas partes toxicas, sin importar si son elementos o compuestos químicos, de origen orgánico o inorgánico [14].

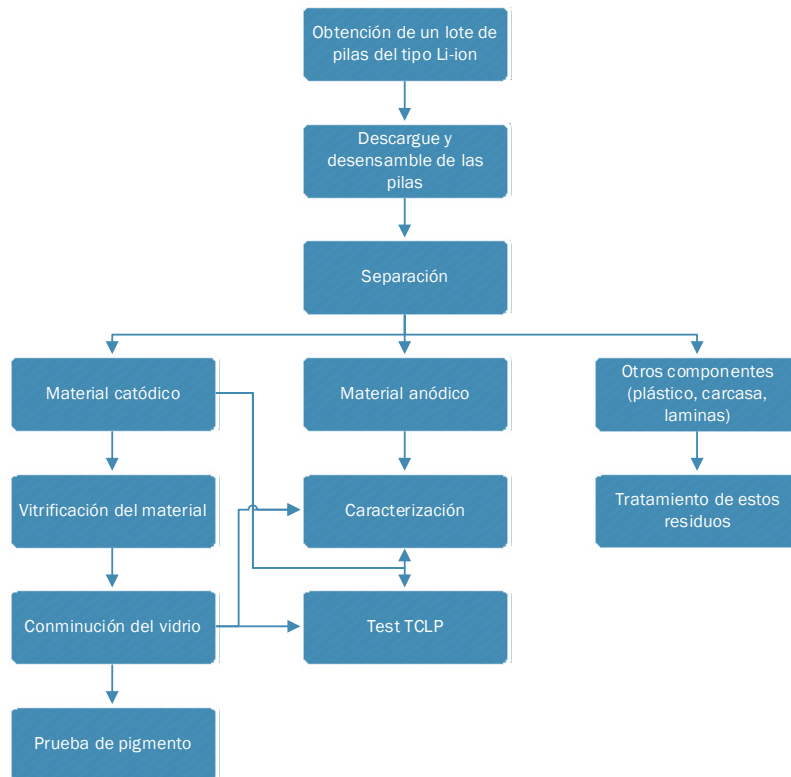
3.7. APLICACIONES DEL COBALTO COMO PIGMENTO

El cobalto es utilizado en la industria del arte como pigmento para óleos, acuarelas y esmaltes cerámicos. Se caracterizan por tener bajos tiempos de secado y una coagulación por su basta estructura respectivamente, conocido como azul de cobalto o azul de Thenard. Estos pigmentos tienen un elevado precio sin embargo son comprados sin importar su valor debido a que generan solidez frente a la luz, así como la capacidad de mezclarse con otros pigmentos, confiriéndole a este producto excelentes propiedades técnico-pictóricas [15].

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la presente investigación está dividido en ocho etapas principales, que comprenden: descargue y desensamble manual de baterías tipo Li-ion desechadas, separación de los diferentes componentes de la pila, caracterización del material anódico y catódico, vitrificación del material catódico, molienda del vidrio, caracterización del vidrio y test de toxicidad. Una etapa final se incluyó para evaluar de forma preliminar la fundición de los componentes metálicos internos de las pilas, aunque estos resultados no forman parte de los objetivos directos del presente trabajo.

Figura 2. Esquema general del procedimiento experimental.



4.1. PROCURA DE UN LOTE DE PILAS LI-IÓN.

Se realizó una recolección de pilas Li-ion en los puestos de reparación de celulares ubicados en los centros comerciales de la ciudad de Bucaramanga y en los contenedores del sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander. Al final de ambos procedimientos, se lograron recolectar 117 unidades de pilas prismáticas usadas como fuente de energía para los dispositivos móviles. El peso total de recolección fue de 2614,16 gramos y el peso promedio registrado por unidad fue de 21,34 gramos.

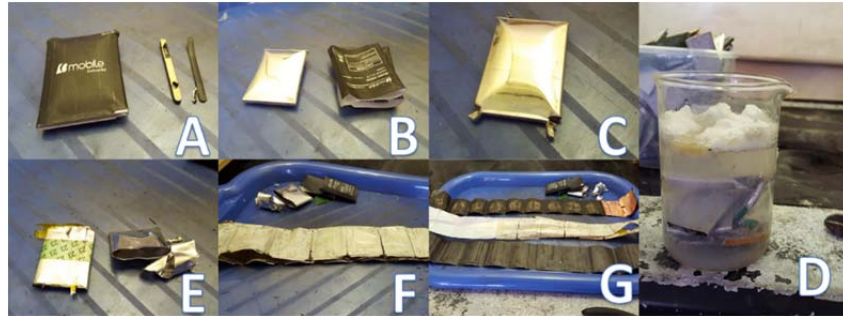
4.2. DESCARGUE Y DESENSAMBLE MANUAL DE LAS PILAS

Una vez obtenido el lote de pilas con los elementos y las herramientas manuales apropiadas, se procede a desensamblar y descargar las baterías de forma manual como se muestra en la figura 3. En primera instancia se retira el marco de plástico negro que soporta la placa electrónica y que rodea la lámina de aluminio (figura 3a), posteriormente se despega la envoltura exterior de la batería en la cual es colocada la publicidad de la marca del móvil (figura 3b), una vez logrado lo anterior, con ayuda de un alicate se hacen dos mordidas a la lámina de aluminio (figura 3c) y se introducen en un balde con 8 L de salmuera con concentración de 35 g/L durante 36 horas (figura 3d) para el descargue final de las 117 pilas, siguiendo las sugerencias dadas en la referencia [13].

Posterior al descargue, se sacan las baterías del balde con salmuera y se ingresan a un horno a 40 °C durante 15 horas, para que estén secas al momento del desensamble. Se retira la carcasa de aluminio con ayuda del alicate (figura 3e) y se extrae el rollo de láminas dobladas que forman la batería y en las cuales se encuentran el ánodo y el cátodo de la pila (figura 3f), luego se separa el material catódico (óxido de cobalto y litio) que está cubierto por una lámina de aluminio, el

material anódico (grafito y litio) que estará cubierto por una lámina de cobre y el plástico separador (figura 3g).

Figura 3. Proceso de descargue y desensamble manual de una pila Li-ion.



4.3. SEPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPONENTES DE LAS PILAS LI-ION

A medida que se hace el desensamble de las pilas prismáticas los diferentes componentes se clasifican, de esta manera se obtuvieron 6 potes plásticos distribuidos de la siguiente forma: en tres potes grandes y por separado se almacenan las carcasas de aluminio, el material separador y otros componentes (marco plástico y envoltura exterior), en tres potes medianos y por separado el material anódico con su respectiva lámina de cobre, el material catódico con su respectiva lámina de aluminio y un material que se le da el nombre de mixto debido a que no fue posible separar el ánodo del cátodo.

El material anódico es separado de la lámina de cobre de forma manual, por medio de una hoja minora raspando la película de extremo a extremo para la obtención final de un polvo de grafito con litio el cual es guardado en un pote plástico pequeño.

El material catódico presento una adhesión mayor que el material anódico, por dicha razón se trituró este residuo en una licuadora convencional para alimentos, marca IMUSA, modelo POWERMIX NC00125923, durante 4 minutos, en batches de 50 gramos, hasta procesar toda la masa de muestra disponible.

El triturado se hizo pasar por las mallas 10, 20, 50, 70, 100, y 140, con el propósito de separar la película de aluminio del óxido de cobalto y litio, el residuo retenido en las mallas superiores es nuevamente triturado en la licuadora, con la finalidad de lograr una mayor recuperación. Dicho proceso es repetido tres veces, en consecuencia, se logra un material pasante de la malla 140, de tonalidad oscura, compuesto casi en su totalidad por el polvo electródico rico en cobalto y litio (figura 4, izquierda) y un material retenido de color metálico, que contiene partes de la hoja de aluminio del electrodo mezclado con polvo electródico no separado (figura 4, derecha). Del total de muestra de pilas Li-Ión procesada, se lograron obtener 322,99 gramos de polvo electródico negro separado pasante malla 140 y 514,74 gramos de material mixto retenido en malla 140.

Figura 4. Aspecto visual del material pasante malla 140 (izquierda) y material retenido (derecha) de la lámina de aluminio adherida al óxido de cobalto y litio triturado.



4.4. FUNDICIÓN DE COBRE Y ALUMINIO

Aunque fuera de los objetivos iniciales del trabajo, se verificó la cantidad de metal que era posible recuperar de los materiales no activos de los componentes de la pila, tales como la carcasa de aluminio, la lámina de aluminio del cátodo (presente en el material retenido en malla 140) y la lámina de cobre del ánodo (que contiene trazas de grafito), dichos materiales fueron fundidos (por separado) en un horno de crisol, el cual trabaja con llama reductora a una temperatura de 1100 °C. El aluminio fue fundido en primera instancia, posteriormente se limpia el crisol con arena y se funde el cobre, cabe resaltar que antes de meter las diferentes chatarras al horno son precalentadas en la tapa del mismo. Los fundentes utilizados fueron carbonato de sodio y bórax.

4.5. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO Y CATÓDICO

4.5.1. Fluorescencia de rayos X. El análisis elemental cuantitativo de las muestras se realizó en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersa de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.

4.5.2. Difracción de rayos X. A modo preparativo, las muestras fueron molturadas y homogenizadas y posteriormente los especímenes fueron montados en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA). Se empleó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE.

4.6. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO

El uso de material de vidrio reciclado, denominado *cullet*, es necesario para la construcción de una matriz que almacene el residuo rico en cobalto. Para ello, se

reunieron 10 botellas de vidrio transparente (de cerveza), que fueron trituradas en una trituradora de mandíbula y posteriormente en una trituradora de aspas. Seguidamente, este material triturado fue molido en un equipo RETSCH RM 200, durante 5 minutos, en el cual se logra un tamaño de vidrio apropiado (polvo) para homogeneizar todos los materiales y proceder a la fundición.

Se crearon seis tipos (formulaciones) de vidrio, en batches de 100 g cada uno, utilizando residuo rico en cobalto (material pasante), fundente y el vidrio *cullet* molido, los cuales varían su porcentaje en la mezcla como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Porcentajes en peso de los componentes de los vidrios fabricados.

# Vidrio	% Residuo rico en cobalto	Fundentes utilizados		% Residuo de vidrio de botella molido
		% Borax [Na ₂ Ba ₄ O ₇ ·10H ₂ O]	% Tetraborato de Litio [Li ₂ Ba ₄ O ₇]	
1	3	15	1	81
2	3	20	1	76
3	3	30	1	66
4	10	15	1	74
5	10	20	1	69
6	10	30	1	59

Dichos componentes se mezclaron homogéneamente en sus respectivos crisoles cerámicos (figura 5 A), se ingresaron en un horno, en el cual se esperó hasta que la temperatura llegara a 1020 °C, posteriormente, se mantuvo esta temperatura durante 30 minutos (figura 5 B). Los contenidos fundidos se colaron sobre una bandeja metálica que contenía agua, para favorecer la obtención de un vidrio quebradizo (frita), como se muestra en la figura 5 C.

Figura 5. Secuencia de imágenes que ilustran el proceso de vitrificación de los diferentes vidrios producidos. Homogeneizado en crisol (A), fusión (B), aspecto de las fritas obtenidas (C).



4.7. MOLIENDA DE LOS VIDRIOS COLOREADOS OBTENIDOS (FRITAS).

Se retiró el exceso de agua que se encontraba en las bandejas metálicas en donde se colaron las diferentes fritas, puesto que el proceso subsiguiente sería secar el material producido, las bandejas se colocaron sobre una plancha calefactora a 100 °C, por 2 horas. La molienda de las fritas se realizó en un equipo RETSCH RM 200, durante 5 minutos, para la producción final de polvo de vidrio coloreado. Se alcanza una coloración azul claro en los vidrios con 3% de residuo rico en cobalto y un azul de tonalidad oscura en aquellos con 10% de dicho residuo.

4.8. CARACTERIZACIÓN DEL VIDRIO COLOREADO MOLIDO

Las siguientes técnicas fueron las empleadas para la caracterización de los vidrios catódicos molidos: XRD y FRX, además estos vidrios, también se caracterizó el vidrio molido que se utilizó como materia prima por FRX. Las condiciones de trabajo son las mismas que las mencionadas en la caracterización del material anódico y catódico.

4.9. TEST TCLP

Para la prueba de toxicidad se utilizó el test TCLP [16], que consiste en: medición del pH para escoger el tipo de lixiviante, lixiviación, filtración, digestión y análisis por absorción atómica de los metales que pasan a disolución en el proceso.

La selección del agente lixiviante depende del pH de la muestra, en dicha práctica los vidrios #1, #2 y #4 fueron lixiviados con el lixiviado #1 (5,7 ml de ácido acético glacial + 64,3 ml de NaOH 1 N + 500 ml de agua destilada. El pH debe estar alrededor de 4,93) por tener un carácter ácido al estar en contacto con agua y ácido clorhídrico y los vidrios #3, #5 y #6 por ser alcalinos con el lixiviante 2. El lixiviante 2 está constituido por 5,7 ml de ácido acético glacial aforado a 1000 ml con agua destilada. El pH de este lixiviante 2 es del orden de 2,88 unidades. Cabe resaltar que el pH del agua destilada utilizada en todos los ensayos fue de 7,5.

Se tomaron 5 gramos de muestra para la lixiviación y se agregaron en una botella con 100 mililitros de solución lixiviante, luego se dejó rotar dicha botella por 18 horas a 30 r.p.m. Una vez terminado el tiempo de rotación la solución es filtrada mediante papel filtro.

Para la digestión se tomó una muestra de 25 mililitros de solución filtrada la cual se digirió con ácido nítrico, finalmente se limpió el vaso donde se preparó la solución con agua destilada y se re-ensegó en un balón aforado de 25 mililitros para hacer el análisis por absorción atómica. Los elementos leídos en los lixiviados fueron: bario, cromo, níquel, zinc, plomo, manganeso y cobalto.

4.10. PRUEBA DE OBTENCIÓN DE PIGMENTO CERÁMICO BASE COBALTO

La prueba de pigmentación se basó en preparar mezclas de arcilla, agua y vidrio molido de la formulación #4, en las cuales variaron en el contenido de éste último, las cuales se muestran en la tabla 2. Dichas mezclas fueron suspendidas en suficiente agua para generar una pasta fluida y pintadas con pincel sobre cilindros de arcilla, de 4 cm de largo y 1 cm de diámetro, los cuales habían sido previamente horneados. El objetivo de esta experiencia fue lograr un esmalte vítreo coloreado sobre una superficie cerámica (arcilla cocida).

Tabla 2. Mezclas de barro de arcilla y vidrio

Numero de mezcla	Barro de arcilla [g]	Vidrio [g]
1	10	0
2	9	0,5
3	7	3

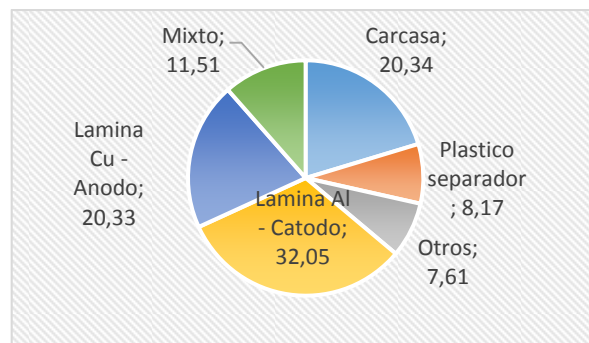
Los cilindros pintados con las mezclas se ingresaron en un horno el cual se hizo llegar a una temperatura de 1020 °C, (temperatura de vitrificación de los vidrios) durante una hora, posteriormente se sacaron del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CLASIFICACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL CONTENIDO EN LAS PILAS LI-ION DESECHADAS

El peso total de 117 pilas desechadas que se recolectaron para el desarrollo de la presente tesis fue de 2614,16 gramos, los cuales están distribuidos en los diferentes componentes que conforman la pila. Los porcentajes en peso de los componentes de las pilas son ilustrados en la figura 6.

Figura 6. Porcentaje en peso de los componentes de una pila Li-ion desechada.



El material lámina Cu – ánodo y el material lámina Al – cátodo fueron separados de forma manual y con trituradora respectivamente. La distribución para lámina Cu – ánodo se hace en dos grupos, cobre con pequeñas trazas de grafito y grafito, asimismo el material lámina Al – cátodo también se separó en dos grupos material pasante y material retenido en malla 140, dichas distribuciones se muestran en la figura 7.

Figura 7. Porcentaje en peso A) Lámina de Cu-Ánodo B) Lámina de Al-Cátodo



Cabe aclarar que el material pasante (malla 140) fue el utilizado para la elaboración de los diferentes vidrios, el cual tiene un porcentaje en peso de 12,36% de la muestra global. Estudios [17] dan como porcentajes en peso 34,7% y 29,5% para el cátodo (Lamina de Al - Cátodo) y el ánodo (Lamina de Cu - Ánodo) respectivamente para un tipo de baterías y con relación al 32,05% (cátodo) y 20,33% (ánodo) obtenidos en el presente trabajo. La diferencia puede deberse a que en la actual tesis no se trabajó con una sola marca de baterías, en este caso diferentes marcas fueron utilizadas.

Por su parte, investigaciones [13] determinaron que el porcentaje de cobalto elemental presente en las baterías Li-ion de diversas marcas, está comprendido entre el 8 % y el 10%. Esto equivaldría a un entre 13,2 % y 16,6 % de LiCoO_2 equivalente, que es el principal componente del polvo negro del cátodo de la pila Li-ion. Se aprecia, por tanto, que este valor es algo superior al obtenido en la presente investigación, que fue del 12,36%. Esto confirmaría que existe una diferencia dado que los procesos de extracción del cobalto fueron totalmente diferentes, y que el método aquí seguido no fue del todo eficiente al momento de recuperar todo el material catódico disponible.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PRESENTES EN LOS ELECTRODOS

El análisis elemental cuantitativo mediante fluorescencia de rayos X arrojó los resultados que se muestran en el anexo 1 tabla 1 para el material catódico, en el cual se evidencia la presencia de elementos que pueden resultar tóxicos tales como níquel, bario y zinc. Por tal motivo existe la necesidad de realizar el test TCLP a dicho polvo.

Los resultados del test TCLP se encuentran en la tabla 3, los cuales se comparan con los estándares máximos permisibles de la agencia *Environmental Protection Agency* (EPA) [18] de los Estados Unidos de América (consultar anexo 2). Los valores de níquel sobrepasan los valores permisibles y la cantidad de manganeso y cobalto son extremadamente altas, lo que hace que sea plausible la vitrificación de estos contenidos internos que componen las baterías Li-ion.

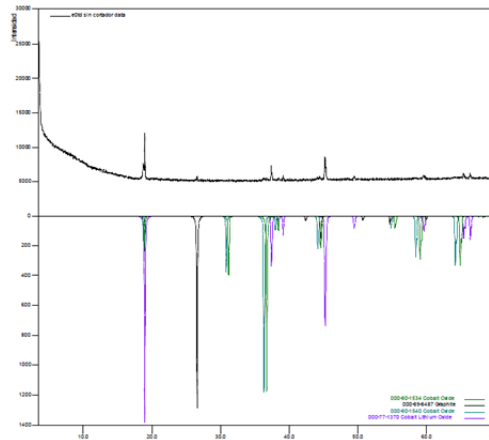
Tabla 3. Resultados del Test de toxicidad TCLP realizados al polvo de Cobalto (material pasante malla 140).

Muestra	Pb [ppm]	Ni [ppm]	Cr [ppm]	Zn [ppm]	Ba [ppm]	Mn [ppm]	Co [ppm]
Polvo de cobalto	0,00	12,07	0,00	0,07	0,11	14,00	312,64
Valor de Referencia TCLP EPA [18]	0,69	3,98	2,77	5,3	1,2	No especificado	No especificado

El difractograma del polvo de cobalto mostrado en la figura 8 da a conocer las diferentes fases cristalinas presentes en el cátodo de la batería. Este material pasante está compuesto por: grafito (C), óxido de cobalto y litio ($CoLiO_2$) y óxido de cobalto ($CoCo_2O_4$), la presencia de grafito se debe a una pequeña

contaminación al momento de separar la lámina catódica de la lámina anódica, además de esto las fases como oxido de cobalto y litio y oxido de cobalto son normales ya que estas hacen parte de la composición del cátodo de una batería Li-ion.

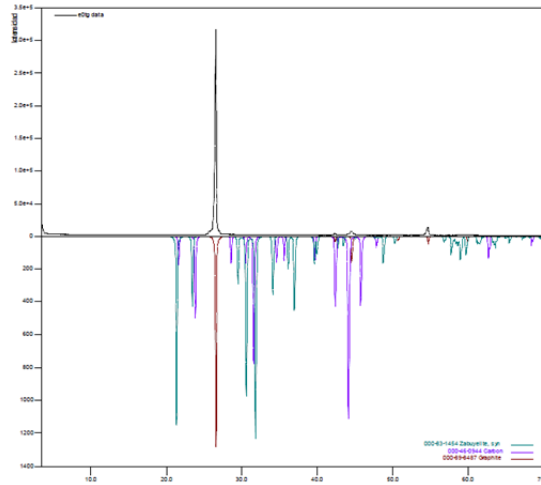
Figura 8. Difractograma polvo (material catódico)



Por otro lado, la composición elemental del material anódico se ilustra en el anexo 1 tabla 2, en la cual se denota la presencia de cobre y cobalto, la primera es por la separación manual realizada, la cual no fue suficiente para separar las pequeñas partículas de cobre que quedaron en el material anódico, un proceso de tamizado adicional sería necesario para una separación más eficiente, por otra parte, la existencia del segundo se debe a la contaminación antes mencionada (separación lámina anódica – lámina catódica).

La cantidad de carbono y litio presente en la muestra no se puede cuantificar por FRX, de modo que estos dos importantes elementos presentes en la muestra no fueron analizados, y los valores reportados en el anexo 1 tabla 2 se encuentran normalizados. Por dicha razón, se utilizó DRX para identificar las fases presentes en este producto, dicho difractograma (figura 9) muestra la presencia de grafito (C), carbón (C) y carbonato de litio (Li_2CO_3), los cuales son componentes normales de la parte anódica de una batería.

Figura 9. Difractograma polvo de grafito (material anódico)



5.3. ENSAYOS DE VITRIFICACIÓN

El vidrio utilizado para para crear la matriz vítrea que inmovilizara el polvo de cobalto (*cullet* de vidrio transparente) fue estudiado por FRX, estos resultados son expuestos en el anexo 1 tabla 3. La presencia de zinc, plomo, cromo, níquel, entre otros compuestos tóxicos hacen que sea necesario realizar el Test TCLP (Tabla 4), en el cual al comparar con los valores máximos permisibles [18], dá como resultado un vidrio no tóxico al estar en contacto con un agente lixiviante.

Tabla 4. Resultados del Test de toxicidad TCLP realizados al *cullet* de vidrio transparente.

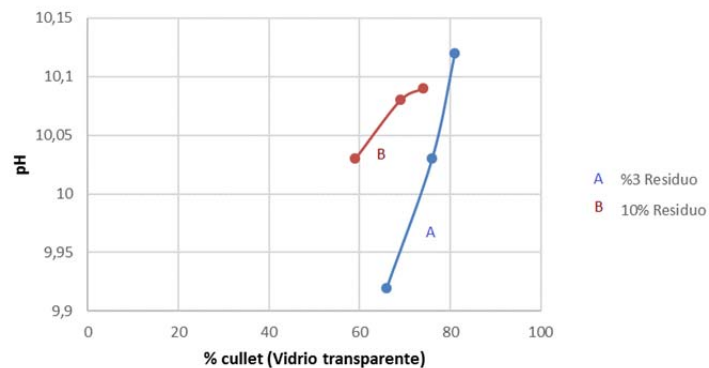
Muestra	Pb [pmm]	Ni [ppm]	Cr [ppm]	Zn [ppm]	Ba [ppm]	Mn [ppm]
Vidrio transparente	0,00	0,00	0,00	0,19	0,26	0

Los vidrios 1, 4 y 6 fueron caracterizados por FRX para estudiar cómo influye la cantidad de fundente y la cantidad de residuo en la mezcla, dichos resultados son mostrados en el anexo 1 tablas 4, 5 y 6 respectivamente. A mayor cantidad de fundente y residuo mayor será la cantidad de cobalto en el vidrio producido,

asimismo mayor será la tonalidad azul del anterior. El cobalto ha sido utilizado desde hace mucho tiempo como colorante de tonalidad azul, por ende, dicho componente es el que proporciona el color azul a los diferentes pigmentos, dando matrices más oscuras al contener mayor cantidad de cobalto [19].

El pH de cada muestra fue medido para realizar el test TCLP, dicho análisis mostro un comportamiento proporcional entre el porcentaje de vidrio transparente (Cullet) y el pH (figura 10), claramente se revela que a mayor cantidad de vidrio transparente mayor será la basicidad del vidrio producido, al ponerlo en contacto con el agua. Esto en cierta forma, da cuenta de la reactividad del producto.

Figura 10. Valores del pH de contacto entre el agua y los vidrios obtenidos, en función del % Cullet (Vidrio transparente) reciclado añadido. A) vidrios producidos con 3% de residuo (material pasante), B) vidrios producidos con 10% de residuos (material pasante).



El test TCLP de los seis vidrios producidos (tabla 5) muestra que elementos como el plomo, cromo y zinc no son de preocupación ya que dichos elementos no sobrepasan los valores máximos permisibles establecidos por la EPA, por otro lado, el contenido de níquel en los vidrios 3, 5 y 6 es de preocupación, asimismo, como el contenido de bario en el vidrio 6 que sobrepasa el valor permisible. La cantidad de cobalto en los vidrios 4, 5 y 6 es extremadamente alta, en

comparación con el valor obtenido al hacer el test TCLP del polvo puro (material catódico) sabiendo que dichos vidrios solo cuentan con 10% de material pasante en su mezcla.

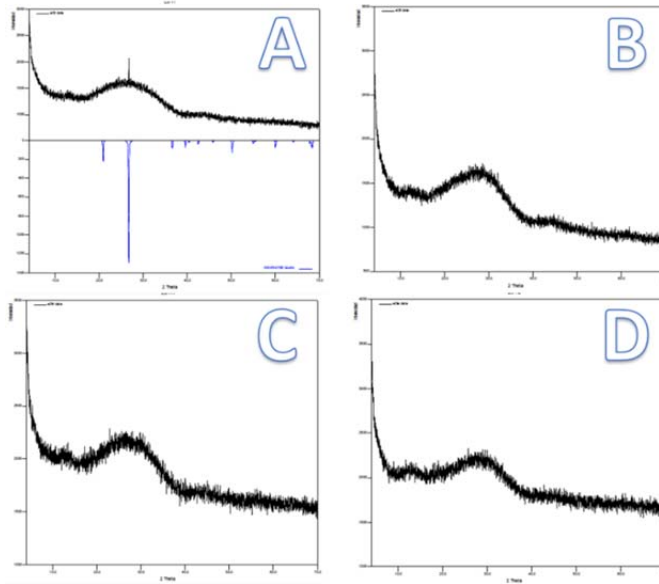
Los fundentes tienen la finalidad de favorecer la formación de vidrio, disminuyendo la temperatura de fusión y ayudando a su fabricación, no obstante, la adición de fundente viene delimitada por la estabilidad del vidrio. La incorporación de óxidos modificadores a la red vítrea determina la apertura de enlaces Si-O-Si y, por lo tanto, la creación de iones oxígeno no puente, haciendo que la fusibilidad del vidrio sea mayor [20], por ende, al momento de escoger la mezcla ideal para producir un vidrio óptimo aquellos con la menor cantidad de fundente (1 y 4) resultarían mejores para inertizar los contenidos internos de las pilas Li-ion, sin embargo la coloración del vidrio producido juega un papel importante, como se logró apreciar en la figura 7.b. Aquellos con 3% de material catódico en su mezcla tienen una coloración azul clara, mientras que con 10% de residuo se obtiene un azul fuerte el cual sirve más como posible producto de reutilización, por dicha razón se hace idóneo construir un vidrio con una cantidad mínima de fundente (aproximadamente 10), que a su vez necesitara una mayor temperatura de vitrificación, con un contenido del 8% de material pasante para obtener un color de tonalidad fuerte.

Tabla 5. Resultados del test de toxicidad TCLP realizados a los diferentes vidrios producidos.

Muestra	Pb [ppm]	Ni [ppm]	Cr [ppm]	Zn [ppm]	Ba [ppm]	Mn [ppm]	Co [ppm]
Vidrio 1	0,00	0,12	0,01	0,21	0,58	0,11	7,10
Vidrio 2	0,13	0,41	0,03	0,81	0,70	0,36	16,90
Vidrio 3	0,01	6,40	0,00	0,11	3,54	2,81	35,76
Vidrio 4	0,00	1,18	0,00	0,12	0,43	0,85	107,14
Vidrio 5	0,02	11,62	0,05	0,41	7,00	5,32	307,28
Vidrio 6	0,00	14,14	0,00	0,01	8,73	6,07	301,92

El DRX del vidrio 1 (figura 11 A) muestra la presencia de cuarzo (SiO_2) debido a que la temperatura de vitrificación no fue suficiente para vitrificar toda la muestra, por otro lado, la forma de los difractogramas de rayos X de los vidrios 3 (figura 11 B), 4 (figura 11 C), 6 (figura 11 D), carentes de máximos de difracción en forma de picos agudos y definidos, expresan una vitrificación completa de la muestra [21], cumpliendo así el objetivo general del presente trabajo.

Figura 11. Difractogramas de los diferentes tipos de vidrios producidos. a) vidrio #1, b) vidrio #3, c) vidrio #4, d) vidrio #6

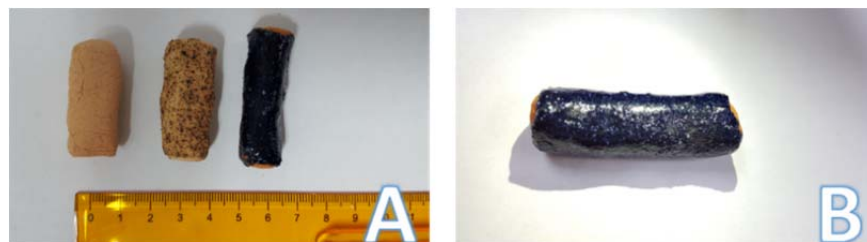


En los cuatro difractogramas (figura 11) podemos observar un domo de amorficidad cuando dos theta esta entre 20 y 30, esto se debe a la presencia de sílice amorfa en el vidrio, por otro lado los vidrios producidos con mayor cantidad de fundente, vidrio #3 (figura 11 B) y vidrio #6 (figura 11 D) presentan otros dos domos menores a causa del boro presente en los fundentes que generaron oxido de boro y borosilicato [22].

5.4. PRODUCTOS GENERADOS POR LA VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE LAS PILAS LI-IÓN.

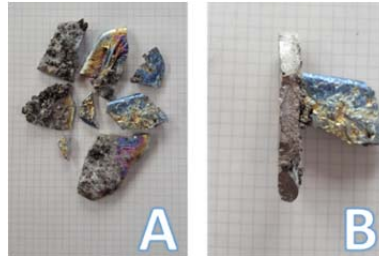
5.4.1. Posible utilidad del vidrio obtenido como pigmento cerámico. Los cilindros obtenidos son mostrados en la figura 14.a, en la cual se logra percibir que la mezcla número 3 (figura 12.b) proporcionó un color azul fuerte en toda la superficie pintada, además de esto tuvo una excelente adherencia sobre la superficie del cilindro de arcilla.

Figura 12. Prueba de pigmentación. a) De izquierda a derecha mezclas 1, 2 y 3. b) Detalle del aspecto de la pieza pigmentada con la mezcla 3.

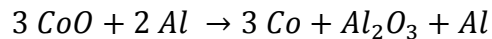


5.4.2. Fundición de la fracción metálica de los residuos de las pilas Li-ión. Al fundir las carcasas de aluminio de las pilas junto con las láminas de aluminio del cátodo (material retenido malla 140), se produce una aleación con un comportamiento frágil, el cual presenta colores tales como gris metálico, azul, amarillo y rosado. El metal resultante es mostrado en la figura 13.

Figura 13. Fundición carcadas de aluminio - aluminio cátodo. A) Trozos de la aleación fundida. B) Aspecto frágil de la fractura de la fundición. Cada cuadrícula en la imagen representa 5 mm.

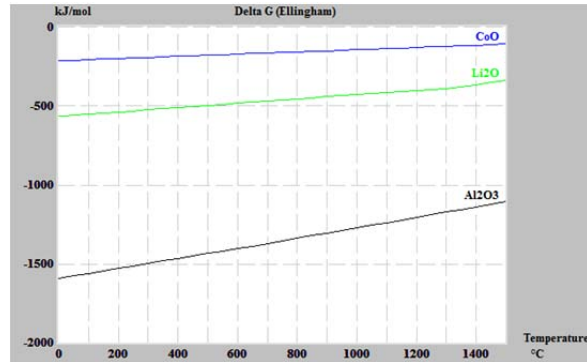


El comportamiento frágil y la coloración de la aleación pueden ser explicados por medio del diagrama de Ellingham obtenido con el software HSC versión 5.1 (figura 14) y del diagrama de fases Al-Co (figura 15) y respectivamente. El diagrama de Ellingham muestra que el aluminio actuará como agente reductor para el cobalto, el cual está en menor proporción en comparación con el primero, por dicha razón se presume que la reacción que se produce, sería de la siguiente forma:



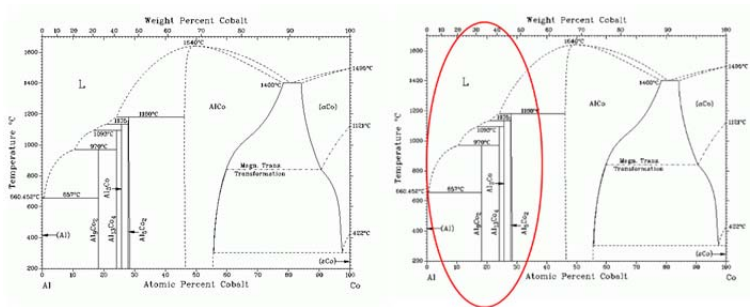
En donde la alúmina se irá a la escoria que se retira de la fundición antes del vaciado, creándose así una aleación cobalto-aluminio, con el cobalto reducido y el aluminio que no reaccionó (por estar en exceso). Esto explicaría el color azul-rosa típicos de los óxidos de cobalto, presente en la superficie de la aleación formada [23].

Figura 14. Diagrama de Ellingham.



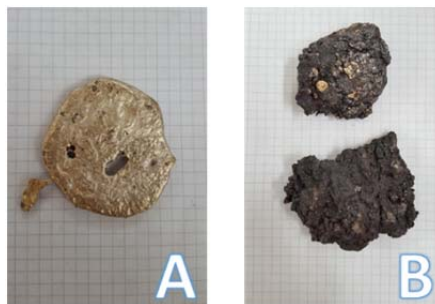
Por otro lado, al existir una mayor cantidad de aluminio que de cobalto se espera que la aleación resultante se situé en el lado izquierdo del diagrama de fases Al-Co (figura 15.b), lugar que presenta fases intermetálicas, las cuales en la mayoría de los casos tienen un comportamiento frágil, que fue el mostrado por la aleación resultante.

Figura 15. Diagrama de fases Al-Co. a) Diagrama de fases Al-Co, b) Ubicación aproximada que se estima para la aleación obtenida [24].



Por su parte, las láminas de cobre con trazas de grafito que fueron fundidas constituyeron una aleación de coloración amarillo claro (figura 16), dicha coloración es producto del uso de un crisol contaminado con aluminio el cual forma un bronce al aluminio. El grafito presente no se incorporaría, en este caso, en la aleación y ayudaría a prevenir la oxidación del cobre fundido.

Figura 16. Fundición de material anódico. A) Aleación obtenida. B) Escoria producida mostrando atrapamiento de gotas de metal. Cada cuadrícula en la imagen representa 5 mm.



5. CONCLUSIONES

- A partir del análisis de resultados del actual trabajo se estableció que es posible disolver el cobalto presente en el cátodo de las baterías Li-ion en una matriz vítrea que ayuda a minimizar el impacto ambiental provocado por las pilas.
- La prueba de pigmentación demuestra que es factible utilizar el vidrio producido como pigmento de coloración azul para la industria de las arcillas, dicha evidencia abre una nueva opción en el mundo del reciclaje.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda que en investigaciones futuras se estudie a mayor profundidad los posibles productos obtenidos en la presente tesis, cabe resaltar el uso de crisoles nuevos al momento de fundir el aluminio y el cobre recolectados en el desarme.
- Se debe investigar un uso para el grafito recuperado en la parte anódica, ya que la idea de la actual tesis es generar un bajo nivel de contaminación por parte de las baterías Li-ion y una reutilización de sus contenidos.

REFERENCIAS

- [1]. COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución No 1297. (08 de julio de 2010). Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 10 p.
- [2]. Cámara de Electrodomésticos de la Asociación Nacional de Empresarios de Colombia ANDI. Pilas con el ambiente. Recuperado de: http://www.pilascolombia.com/el_programa
- [3]. Comisión Europea. (13 mayo del 2010).Reciclaje de baterías de Ion-litio para la recuperación de metales pesados peligrosos. European Commission. recuperado de http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504_es.htm
- [4]. Hanisch, C., Loellhoeffel, T., Diekmann, J., Markley, K., Haselrieder, W., y Kwade, A. (2015). Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. *Journal of cleaner production*, 108(1), 301-311.
- [5]. Comisión Europea. (13 mayo del 2010).Reciclaje de baterías de Ion-litio para la recuperación de metales pesados peligrosos. European Commission. recuperado de http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504_es.htm
- [6]. Garcia, M., Avila, G., Martinez, S., Terradas, R., y Nogues, J. (2007). Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process. *Chemosphere*, 68(2), 1946-1953.
- [7]. Yang, Y., Xiao, Y., Voncken, J., y Wilson, N. (2008). Thermal treatment and vitrification of boiler ash from a municipal solid waste incinerator. *Journal of hazardous materials* 154(1), 871-879.

- [8]. Karamanov, A., Pisciella, P., Crisucci, S., y Zoneti, D. (2002). Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste management*, 22(1), 945-949.
- [9]. Linden, D. Component of cell and batteries. En: Linden, D., y Reddy, T. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1.1.
- [10]. Linden, D. Classification of cells and batteries. En: Linden, D., y Reddy, T. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1.2.
- [11]. Linden, D. General characteristics. En: Linden, D., y Reddy, T. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 35.1.
- [12]. Linden, D. Intercalation Processes. En: Linden, D., y Reddy, T. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 35.2.1
- [13]. Sánchez, J. P., Ocampo, L. M. (2016). Conminución y análisis para un proceso de recuperación de cobalto de baterías recicladas de celulares. Congreso Internacional de Materiales CIM.
- [14]. Blackburn, W. B., Show, I. (1986). Collaborative Study of the Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). Draft Final Report, Contract No. 68-03-1958, S-cubed.
- [15]. Hoppe, T., (2005), *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Barcelona, España., Reverté.
- [16]. The United State Environmental Protection Agency (EPA). (1992). *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*. USA.
- [17]. Linden, D. Component of cell and batteries. En: Linden, D., y Reddy, T. *Handbook of batteries*. New York: McGraw-Hill, 2002. p.35.33.
- [18]. Environmental Protection Agency (EPA). (2016). *Land Disposal Restrictions: Correction of Tables; Treatment Standards for Hazardous Wastes and Universal Treatment Standards*.
- [19]. Universidad de Sevilla. (1978). *Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio*. Sevilla, España: Servicio de publicaciones de la Universidad de Sevilla.
- [20]. Fernández, J. M. (2003). *El Vidrio Tercera Edición*, Madrid, España. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

- [21]. García, I. V., Paz, F. A., Alvarado, J., Acosta, C., Zayas, Ma., Gámez, R., Manzanares, B., Álvarez, V. E., Lozada, R. (2014). Estudio espectroscópico y morfológico de vidrios de vanadato y wollastonita-2m. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.* 27(4), 2-5.
- [22]. Jiang, J., Senkowicz, D. (2006). Influence of Boron Powder Purification on the Connectivity of Bulk MgB_2
- [23]. Amelunxen, P., Corby, A., Dunne, R. (2014). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: 100 Years of Innovation*. Society for Mining Metallurgy, and Exploration.
- [24]. T. Godecke, M. Ellner, Phase equilibria in the aluminium-rich portion of the binary system Co-Al and in the cobalt/aluminium-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al, *Z. Met.* 87 (1996) 854-864.

BIBLIOGRAFÍA

AMELUNXEN, P., CORBY, A., DUNNE, R. Mineral Processing and Extractive Metallurgy: 100 Years of Innovation. Society for Mining Metallurgy, and Exploration.2014.

BLACKBURN, W. B., SHOW, I. Collaborative Study of the Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). Draft Final Report, Contract No. 68-03-1958, S-cubed.1986.

CÁMARA DE ELECTRODOMÉSTICOS DE LA ASOCIACIÓN NACIONAL DE EMPRESARIOS DE COLOMBIA ANDI. Pilas con el ambiente. [en línea] [citado 18 de septiembre de 2016] Disponible en: http://www.pilascolombia.com/el_programa

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución No 1297. (08 de julio de 2010). Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 10 p.

COMISIÓN EUROPEA. (13 mayo del 2010).Reciclaje de baterías de Ion-litio para la recuperación de metales pesados peligrosos. European Commission. [en línea] [citado 20 de septiembre de 2016] Disponible en: http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504_es.htm

COMISIÓN EUROPEA. (13 mayo del 2010).Reciclaje de baterías de Ion-litio para la recuperación de metales pesados peligrosos. European Commission. [en línea]

[citado 17 de septiembre de 2016] Disponible en:http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/good-practices/france/504_es.htm

Environmental Protection Agency (EPA). Land Disposal Restrictions: Correction of Tables; Treatment Standards for Hazardous Wastes and Universal Treatment Standards.2016.

Fernández, J. M. (2003). El Vidrio Tercera Edición, Madrid, España. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

García, I. V., et all. Estudio espectroscópico y morfológico de vidrios de vanadato y wollastonita-2m. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. 27(4), 2-5. 2014

GARCIA, M., AVILA, G., MARTINEZ, S., TERRADAS, R., Y NOGUES, J. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process. Chemosphere, 68(2), 1946-1953. 2007.

HANISCH, C., Let al. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. Journal of cleaner production, 108(1), 301-311.2015

HOPPE, T., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, Barcelona, España., Reverté.2005.

JIANG, J., SENKOWICZ, D. Influence of Boron Powder Purification on the Connectivity of Bulk MgB₂ 2006.

KARAMANOV, A., PISCIELLA, P., CRISUCCI, S., Y ZONETI, D. Vitrification of electric arc furnace dusts. Waste management, 22(1), 945-949 2002..

LINDEN, D. Classification of cells and batteries. En: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1.2.

LINDEN, D. Component of cell and batteries. En: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 1.1.

LINDEN, D. Component of cell and batteries. En: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p.35.33.

LINDEN, D. General characteristics. En: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 35.1.

LINDEN, D. Intercalation Processes. En: Linden, D., y Reddy, T. Handbook of batteries. New York: McGraw-Hill, 2002. p. 35.2.1

SÁNCHEZ, J. P., OCAMPO, L. M. Conminución y análisis para un proceso de recuperación de cobalto de baterías recicladas de celulares. Congreso Internacional de Materiales CIM.2016.

T. GODECKE, M. ELLNER, Phase equilibria in the aluminium-rich portion of the binary system Co-Al and in the cobalt/aluminium-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al, Z. Met. 87 (1996) 854-864.

THE UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). (1992). Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). USA.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA. Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio. Sevilla, España: Servicio de publicaciones de la Universidad de Sevilla. 1978.

YANG,Y., XIAO, Y., VONCKEN, J., Y WILSON, N. Thermal treatment and vitrification of boiler ash from a municipal solid waste incinerator. Journal of hazardous materials 154(1), 871-879. 2008.

ANEXOS

ANEXO A Composiciones químicas (% en peso) obtenidas mediante FRX de las diferentes muestras estudiadas.

Tabla 1. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del polvo de cobalto (material pasante malla 140).

Elemento	Numero atómico (Z)	Concentración
Co	27	52,52%
Mn	25	10,47%
Al	13	6,63%
Ni	28	2,63%
P	15	0,59%
Na	11	0,52%
Cu	29	0,26%
S	16	0,18%
Cl	17	0,15%
Si	14	0,15%
Mg	12	0,09%
Fe	26	0,09%
Ti	22	0,07%
Ca	20	0,05%
Nb	41	0,03%
Pb	82	0,02%
Cr	24	0,01%
Elementos minoritarios		
Elemento	Numero atómico (Z)	Concentración
Zn	30	95 mg/Kg
Zr	40	91 mg/Kg

Tabla 2. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del polvo de grafito.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Cu	29	53,17%
Co	27	6,70%
P	15	4,06%
Al	13	3,42%
Mn	25	2,59%
S	16	1,34%
Fe	26	0,49%
Cl	17	0,32%
Zn	30	0,29%
Si	14	0,21%
Ca	20	0,19%
Pb	82	0,11%
Nb	41	0,04%
Ti	22	0,04%
Zr	40	0,03%
Cr	24	0,03%
Sr	38	0,02%

Tabla 3. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del cullet de vidrio transparente.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Si	14	32,72%
Na	11	11,08%
Ca	20	8,62%
Al	13	0,84%
K	19	0,44%
Mg	12	0,26%
Fe	26	0,09%
S	16	0,07%

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Ti	22	0,04%
Cl	17	0,02%
Zr	40	0,01%
Pb	82	0,01%
Elementos minoritarios		
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Sr	38	85 mg/Kg
P	15	64 mg/Kg
Zn	30	45 mg/Kg
Cu	29	41 mg/Kg
Cr	24	40 mg/Kg
Ni	28	20 mg/Kg
Rb	37	9 mg/Kg

Los elementos Ba, Mn y W fueron detectados, sin embargo, no pudieron ser cuantificados.

Tabla 4. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del vidrio #1.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Si	14	30,84%
Na	11	12,07%
Ca	20	8,50%
Co	27	1,53%
Al	13	0,88%
K	19	0,46%
Mn	25	0,36%
Mg	12	0,24%
Fe	26	0,17%
Ni	28	0,08%
S	16	0,07%

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
P	15	0,05%
Ti	22	0,04%
Cl	17	0,02%
Cr	24	0,01%
Pb	82	0,01%
Zr	40	0,01%
Elementos minoritarios		
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Cu	29	99 mg/Kg
Sr	38	84 mg/Kg
Zn	30	46 mg/Kg
Rb	37	10 mg/Kg
Nb	41	10 mg/Kg

Tabla 5. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del vidrio #4.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Si	14	28,56%
Na	11	11,75%
Ca	20	7,83%
Co	27	5,24%
Mn	25	1,21%
Al	13	1,03%
K	19	0,43%
Ni	28	0,28%
Mg	12	0,25%
Fe	26	0,12%
S	16	0,08%
Ti	22	0,04%
Cl	17	0,04%

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
P	15	0,04%
Cu	29	0,03%
Zr	40	0,01%
Pb	82	0,01%
Cr	24	0,01%
Elementos minoritarios		
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Sr	38	91 mg/Kg
Zn	30	40 mg/Kg
Nb	41	32 mg/Kg
Rb	37	15 mg/Kg

Tabla 6. Composición química (% en peso) obtenida mediante FRX del vidrio #6.

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Si	14	26,87%
Na	11	13,50%
Ca	20	7,41%
Co	27	6,11%
Mn	25	1,41%
Al	13	1,22%
K	19	0,44%
Ni	28	0,32%
Mg	12	0,23%
Fe	26	0,13%
S	16	0,08%
Ti	22	0,05%
P	15	0,05%
Cl	17	0,04%
Cu	29	0,03%
Ba	56	0,02%
Zr	40	0,02%

Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Pb	82	0,01%
Elementos minoritarios		
Elemento	Número atómico (Z)	Concentración
Cr	24	86 mg/Kg
Sr	38	83 mg/Kg
Zn	30	50 mg/Kg
Nb	41	35 mg/Kg

ANEXO B. Valores máximos permisibles por *Environmental Protection Agency*.

Elementos	Pb [ppm]	Ni [ppm]	Cr [ppm]	Zn [ppm]	Ba [ppm]	Ag [ppm]	Ca [ppm]
Valores máximos permisibles [ppm]	0,69	3,98	2,77	5,3	1,2	0,43	0,69