

**Universidad Autónoma de Ciudad Juárez  
Instituto de Ingeniería y Tecnología  
Departamento de Física y Matemáticas**



**Obtención de carbonato de litio a partir de baterías de  
desecho**

**Disertación que presenta**

**Jesús Antonio Reyes López 228182**

**Como requisito parcial para obtener el grado de**

**Doctorado en Ciencias de los Materiales**

**Dr. Juan Francisco Hernández Paz**

**Dra. Claudia Alejandra Rodríguez**

**Ciudad Juárez, Chihuahua, 10/25**



DR. JOSÉ LUIS ENRÍQUEZ CARREJO  
COORDINADOR DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
PRESENTE.-

Los que suscribimos, integrantes del Comité Sinodal nombrado para dar seguimiento y examinar el manuscrito de la tesis titulada:

“Obtención de carbonato de litio a partir de baterías de desecho”


que presenta el candidato al grado de Maestro en Ciencias de los Materiales,

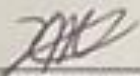
**El C. Jesús Antonio Reyes López**


reunidos para tal efecto, después de intercambiar opiniones manifestamos nuestra aceptación de dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos necesarios para su presentación, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes. El comité expresa su acuerdo para programar el examen de grado el día **24 de octubre del 2025** a las **12:00 horas** en las instalaciones del Instituto de Ingeniería y Tecnología.

*Atentamente*

**“EL COMITÉ SINODAL DE TESIS”**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Rurik Forias Mancilla**  
*Presidente*

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Héctor Camacho Montes**  
*Secretario*

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Hortensia Reyes Blas**  
*Vocal*



## Dedicatorias

Dedicó profundamente este logro a todas aquellas luces que iluminaron mi camino en los momentos más oscuros. Su presencia constante y aliento inquebrantable me motivaron a perseverar. Gracias por irradiar su luz con tanta nobleza y por disipar las sombras que en algún momento oscurecieron mi andar.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco profundamente a la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (UACJ) por brindarme la oportunidad de formarme académicamente y por el apoyo institucional durante el desarrollo de este trabajo.

Extiendo mi sincero reconocimiento a mi asesor, el Dr. Juan Francisco Hernández Paz, y a mi coasesora, la Dra. Claudia Rodríguez, por su orientación, paciencia y valiosas aportaciones a lo largo de este proyecto. Asimismo, agradezco a mis sinodales, el Dr. Rurik Farías, el Dr. Héctor Camacho y la Dra. Hortensia Reyes, por sus observaciones, comentarios y tiempo dedicados a la revisión de este trabajo.

De igual manera, expreso mi gratitud a todas las personas que me brindaron su apoyo, facilitándome el acceso a la infraestructura y recursos necesarios para la realización de esta investigación.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a mi familia, por su amor incondicional y respaldo constante; a todos mis maestros, por su dedicación y esfuerzo al compartir su conocimiento y experiencia; y a todas las personas que, de una u otra forma, me acompañaron en este largo y significativo camino.

## RESUMEN

El presente proyecto se enfoca en la recuperación y purificación del material catódico proveniente de baterías de ion-litio tipo INR18650-3500, utilizadas ampliamente en dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. Estas baterías, al finalizar su vida útil, representan un reto ambiental por la presencia de metales pesados y compuestos reactivos. El objetivo principal del trabajo es recuperar el litio contenido en el cátodo, transformándolo en carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), mediante procesos físico-químicos eficientes y sostenibles. Para ello, se aplicaron procedimientos de descarga controlada utilizando soluciones alcalinas de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{MnSO}_4$  a diferentes concentraciones, seguidos por el desensamblado y separación de los componentes internos. El material catódico recuperado fue sometido a tratamientos térmicos por microondas y procesos de purificación por disolución y posterior precipitación. El carbonato de litio resultante fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), identificándose fases cristalinas correspondientes al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y por microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose una morfología acicular y la formación de aglomerados característicos del crecimiento anisotrópico del compuesto. Estos resultados confirman la eficacia del método aplicado para la obtención de carbonato de litio. El estudio contribuye al aprovechamiento de residuos tecnológicos, disminuyendo la dependencia de recursos naturales no renovables y promoviendo el desarrollo de procesos de reciclaje sustentable. Además, apoya la transición hacia energías limpias mediante la recuperación de materiales estratégicos para la fabricación de baterías de nueva generación, alineándose con los objetivos globales de sostenibilidad y reducción de impacto ambiental derivados del uso intensivo de combustibles fósiles y del creciente mercado de vehículos eléctricos.

**Palabras clave : Litio, Carbonato, Microondas, batería, carbón**

## **ABSTRACT**

This project focuses on the recovery and purification of cathode material from INR18650-3500 lithium-ion batteries, widely used in electronic devices and electric vehicles. At the end of their service life, these batteries pose an environmental challenge due to the presence of heavy metals and reactive compounds. The main objective of this work is to recover the lithium contained in the cathode and convert it into lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) through efficient and sustainable physico-chemical processes. Controlled discharge procedures were applied using alkaline solutions of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , and  $\text{MnSO}_4$  at different concentrations, followed by disassembly and separation of the internal components. The recovered cathode material was subjected to microwave thermal treatment and purification processes involving dissolution and subsequent precipitation. The resulting lithium carbonate was characterized by X-ray diffraction (XRD), revealing crystalline phases corresponding to  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , and by scanning electron microscopy (SEM), showing an acicular morphology and the formation of agglomerates typical of the anisotropic growth of the compound. These results confirm the effectiveness of the applied method for obtaining high-purity lithium carbonate. This study contributes to the valorization of technological waste, reducing dependence on non-renewable natural resources and promoting the development of sustainable recycling processes. Furthermore, it supports the transition toward clean energy by recovering strategic materials for the production of next-generation batteries, aligning with global sustainability objectives and the reduction of environmental impacts derived from the intensive use of fossil fuels and the growing electric vehicle market.

**Keywords: Lithium, Carbonate, Microwave, Battery, Carbon**

## INDICE GENERAL

1. introducción.....	15
2. Antecedentes .....	16
2.1 Planteamiento del problema.....	19
2.2 Justificación.....	19
2.3 Hipótesis.....	20
2.4 Objetivo General .....	20
2.5 Objetivos específicos .....	20
3 Marco teórico .....	21
3.1 Baterías de Litio .....	21
3.2 Métodos de recuperación de litio en baterías.....	21
3.4 Presencia de litio en el cátodo de las baterías .....	23
3.5 Carbonato de litio .....	24
3.6 Carbón activado .....	26
3.7 Microondas.....	26
3.8 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	29
3.10 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) .....	30
3.11 Difracción de rayos X (DRX) .....	31
4. Metodología .....	33
4.1 Diagrama de flujo .....	33
4.2 Selección y desensamblado de Baterías .....	34
4.3 Selección de fuente de carbono para la reacción en microondas. ....	38
4.4 Caracterización del cátodo de Litio .....	39

4.5 Preparación de muestras .....	39
5. Resultados y discusión. ....	43
6. Conclusiones .....	63
7. Bibliografía .....	65

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.-</b> Diseño de experimento para la descarga de las baterías.....	36
<b>Tabla 2.-</b> Primer diseño experimental. ....	40
<b>Tabla 3.-</b> Segundo diseño de experimentos. ....	40
<b>Tabla 4.-</b> Resultados del primer diseño experimental.....	51
<b>Tabla 5.-</b> Resultados del análisis visual del segundo diseño de experimentos.....	52

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> -Diagrama de flujo.....	33
<b>Figura 2.</b> -Representación esquemática del proceso desarrollado para la obtención de carbonato de litio. ....	33
<b>Figura 3.</b> -Ejemplo de las 3 marcas de baterías a) SAMSUNG b) Guan-Jin-Shop. c) SIMENS de drones DJI.....	34
<b>Figura 4.</b> -Imágenes del proceso de descarga de las baterías. ....	37
<b>Figura 5.</b> -Desarmado de batería sin necesidad de una atmosfera controlada después de ser sumergida en una solución NaCl durante 24 h.....	38
<b>Figura 6.</b> -Material recuperado del cátodo de la batería después del lavado y proceso de pulverización. ....	38
<b>Figura 7.</b> -Preparación de la muestra en un crisol cerámico previamente a ser expuesto a 8 minutos al microondas.....	41
<b>Figura 8.</b> -Imágenes del proceso de purificación del carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).42	
<b>Figura 9.</b> -Muestra disuelta en 150 ml de agua destilada calentada para generar la precipitación de Carbonato de litio ( $\text{LiCO}_3$ ) observándose la obtención de un polvo Blanco.....	42
<b>Figura 10.</b> -Efecto de la concentración de $\text{FeSO}_4$ y el tiempo en la descarga de las baterías Guan-Jin-Shop.....	43
<b>Figura 11.</b> -Efecto de la concentración de NaCl y el tiempo en la descarga de las baterías Guan-Jin-Shop.....	44
<b>Figura 12.</b> -Efecto de la concentración del $\text{MnSO}_4$ y el tiempo en la descarga de las baterías Guan-Jin-Shop. ....	44
<b>Figura 13.</b> -Comparación de las soluciones a una concentración de 5 mol en el tiempo de descarga de las baterías.....	45
<b>Figura 14.</b> -Material recuperado del cátodo de la batería.....	46

<b>Figura 15.-</b> Imágenes de microscopia electrónica de barrido del polvo de cátodo extraído de la batería Guan-Jin-Shop. ....	47
<b>Figura 16.-</b> Análisis de FTIR de las muestras de polvo del cátodo. ....	47
<b>Figura 17.-</b> Análisis de difracción de rayos X del polvo del cátodo. ....	48
<b>Figura 18.-</b> Ejemplo de los resultados de los análisis de EDS del polvo del cátodo. ....	49
<b>Figura 19.-</b> imágenes de SEI y BSE del polvo del cátodo antes de ser expuesto a las microondas.....	53
<b>Figura 20.-</b> Imágenes de SEI y BSE de la muestra expuesta durante 7 minutos. ....	53
<b>Figura 21.-</b> Imágenes de SEI(a) y BSE(b) de la muestra expuesta durante 8 minutos. ....	54
<b>Figura 22.-</b> Imágenes de SEI(a) y BSE(b) de la muestra expuesta durante 9 minutos. ....	55
<b>Figura 23.-</b> Espectros de infrarrojo (FTIR) correspondientes a mezclas de polvo de cátodo y carbono tratadas en horno de microondas durante distintos tiempos (7, 8 y 9 minutos), sin tratar (negro) y referencia (azul) .....	56
<b>Figura 24.-</b> Análisis de DRX las muestras procesadas durante 7, 8, 9 minutos. Se observa la presencia de la fase del carbonato de litio identificada con la tarjeta $\text{Li}_2\text{CO}_3$ PDF01-80-1307 y fases relacionadas al resto de los elementos metálicos en el cátodo tales como óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ , PDF 01-072-1983), níquel (Ni, PDF 01-087-0712) y cobalto (Co, PDF 00-001-1255).....	57
<b>Figura 25.-</b> Análisis elemental cualitativo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las muestras de 7, 8, 9 minutos .....	58
<b>Figura 26.-</b> Muestra los espectros de infrarrojo (FTIR) correspondientes a mezclas de polvo de cátodo y carbono después del proceso de purificación (7, 8 y 9 minutos), comparados con el polvo inicial del cátodo (Negro).....	60

**Figura 27.-** Análisis de DRX las muestras purificadas durante 7, 8, 9 minutos. Se observa la presencia de la fase del carbonato de litio identificada con la tarjeta  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  PDF 00-001-0996 y zabuyelita PDF 01-072-1216(arriba). Fichas cristalográficas de referencia (abajo).....61

**Figura 28.-** Imágenes de SEM de las muestras purificadas donde se observa la morfología de cristales alargados característicos del carbonato de litio, a) correspondiendo al modo de retrodispersados b) corresponde al modo SE , c) EDS de las muestras purificadas donde se confirma presencia de elementos como O, C, con mayor intensidad y Na, Al, Cl, Si, Mn con una menor intensidad .....62

## **1. introducción**

Desde el surgimiento de la primera revolución industrial, el uso intensivo de combustibles fósiles ha sido una fuente constante de contaminación, desencadenando el efecto invernadero y el cambio climático, desafíos globales que han confrontado a la humanidad. Los vehículos eléctricos emergen como una solución clave gracias a su naturaleza de cero emisiones y baja contaminación.

El crecimiento exponencial en las ventas globales de vehículos eléctricos durante la última década, con aproximadamente 5,1 millones en circulación en 2018, evidencia un cambio significativo en la preferencia mundial. Sin embargo, este cambio hacia una movilidad más verde ha generado un aumento vertiginoso en el consumo de baterías, especialmente las de iones de litio (LIB), ampliamente utilizadas en estos dispositivos, así como en una variedad de dispositivos electrónicos desechables.

La rápida evolución de las baterías de iones de litio ha llevado a un incremento en la demanda de litio, un componente crítico en su fabricación. A pesar de su abundancia geológica, la demanda creciente ha elevado drásticamente los precios, planteando desafíos en términos de disponibilidad y costos de este recurso. Además, los métodos tradicionales de reciclaje de baterías de iones de litio presentan limitaciones en eficiencia y rentabilidad, lo que ha impulsado la búsqueda de técnicas alternativas para la recuperación y reutilización del litio.

En este contexto, se plantea la necesidad urgente de investigar y desarrollar técnicas para obtener litio de manera eficiente y sostenible, explorando la posibilidad de utilizar recursos alternativos y tecnologías emergentes. Este estudio se enfoca en determinar la viabilidad de obtener litio a partir de desechos de baterías de litio y carbón activado, aprovechando las microondas como una fuente de energía alternativa para este proceso.

## 2. Antecedentes

Desde la primera revolución industrial, el uso de combustibles fósiles ha emitido una gran cantidad de contaminantes, provocando el efecto invernadero y el cambio climático, lo que se ha convertido en un gran desafío para la humanidad. La naturaleza de cero emisiones y no contaminación de los vehículos eléctricos los ha convertido en la primera opción para todos los países. Las ventas globales de vehículos eléctricos han crecido exponencialmente durante la última década, con alrededor de 5,1 millones de vehículos eléctricos en circulación en todo el mundo en 2018. [1]

El rápido desarrollo de los vehículos eléctricos ha provocado un notable aumento en el consumo de baterías. Entre los principales tipos de baterías recargables, las baterías de iones de litio (LIB) se utilizan ampliamente tanto en el almacenamiento de energía como en los vehículos eléctricos, debido a sus múltiples ventajas: larga vida útil, alta densidad de energía, bajo efecto de autodescarga, tamaño compacto, alto voltaje de funcionamiento, ausencia de efecto memoria, amplio rango de temperatura operativa y su consideración como una fuente de energía verde. Algunas LIB comunes (según el material del cátodo) son  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiMnO}_2$  (LMO),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM) y  $\text{LiFePO}_4$  (LFP). [2].

El litio (Li), ha sido visto como el componente crítico para acelerar y habilitar la próxima generación de baterías eléctricas, un insumo clave en la industria mundial de automóviles eléctricos. Más específicamente, “una nueva generación de baterías de iones de litio, junto con el aumento de los precios del petróleo y la necesidad de abordar el cambio climático, ha provocado una carrera mundial para electrificar el transporte”. A pesar de la abundancia geológica y la diversidad geográfica de los recursos mundiales de litio, el precio del litio para baterías eléctricas aumentó drásticamente en la última década. El precio (\$16,655 USD) por tonelada de carbonato de litio con una pureza del 99 % (el tipo de litio más buscado para baterías de automóviles eléctricos) importado en China, aumentó más del doble. Las razones principales de este aumento drástico y rápido de los precios incluyen: una "escasez en la oferta" de litio que se exporta a China, la demanda a largo plazo de los fabricantes de vehículos eléctricos nuevos y

establecidos, y el creciente mercado mundial de dispositivos electrónicos portátiles, herramientas y aplicaciones de almacenamiento en red. [3], [4], [5], [6].

Existen tres opciones posibles para las baterías que llegan al fin de su vida útil, según su diseño, calidad y estado de final del producto: Re-fabricación, reutilización y reciclaje. La re-fabricación y la reutilización amplían el uso de las baterías de Litio (BLi), mientras que el reciclaje cierra el ciclo. Para obtener el máximo uso de las BLi, el escenario ideal involucraría primero la remanufactura o reutilización, seguida por el reciclaje. La remanufactura es el escenario ideal en términos de maximizar el valor y minimizar el consumo de recursos y emisiones; sin embargo, esta opción es la más con menor posibilidad en términos de requisitos de calidad de la batería. Pasar directamente del primer uso (en el diseño original) al reciclaje es menos deseable desde el punto de vista del ciclo de vida, debido al poco beneficio, la incertidumbre sobre el rendimiento y las pérdidas inevitables de material y energía que ocurren en el proceso. Sin embargo, el reciclaje es beneficioso porque las LIB se vuelven parte de la economía circular en lugar de convertirse en desechos. Dicho esto, el reciclaje devuelve materiales valiosos a la cadena de valor rápidamente, mitigando parcialmente la necesidad de extracción de nuevos recursos. La reutilización de baterías para un uso nuevo (segunda vida) se encuentra entre estos dos escenarios, en términos de conveniencia. Sin embargo, teniendo en cuenta la escasa posibilidad obtener baterías que puedan reutilizar y procesar, el reciclaje es probablemente la solución más simple y sin duda la más aplicable para las baterías que llegaron al fin de su vida útil. Cabe señalar que, incluso si las baterías se remanufacturan o reutilizan primero, finalmente se reciclarán. Las dos primeras opciones solo retrasan el horizonte de reciclaje. [7].

El reciclaje de pilas y baterías de litio es un campo en constante evolución, impulsado por la creciente demanda de metales estratégicos y la necesidad de reducir el impacto ambiental. Actualmente, el nivel de reciclaje de baterías de ion de litio es limitado, con una tasa de recuperación inferior al 1%. Esto se debe a varios factores, incluyendo la complejidad de los procesos de reciclaje y la falta de infraestructura adecuada. Sin embargo, se están desarrollando nuevas tecnologías y

métodos para mejorar la eficiencia del reciclaje, como la clasificación, trituración y fusión térmica de las baterías. Por ejemplo, García et al. (2020) y López y Martínez (2019) destacan la importancia de la recuperación de metales estratégicos como el litio, cobalto y níquel.

Uno de los principales desafíos en el reciclaje de baterías de litio es la recuperación de estos metales estratégicos. Estos metales son esenciales para la fabricación de nuevas baterías y su recuperación eficiente es crucial para reducir la dependencia de la minería y minimizar el impacto ambiental. Además, se están explorando métodos para reducir o eliminar materiales tóxicos y de alto impacto ambiental en las baterías, como el cobalto y el fluoruro. Según los estudios de Rodríguez et al. (2018), así como del trabajo de Zhang et al. (2021) en *Journal of Materials Chemistry A*, estos desafíos y la necesidad de mejorar los métodos de reciclaje para recuperar metales valiosos son un área de investigación crucial.

Los métodos de reciclaje de las LIBs se dividen principalmente en hidrometalurgia y pirometalurgia, cada uno con sus ventajas y desventajas. Los métodos hidrometalúrgicos ofrecen altas tasas de recuperación, pero son complejos y costosos [8], mientras que la pirometalurgia es más simple pero menos eficiente en la recuperación de litio [9]. Dado que el litio es vital para industrias de alta tecnología y se espera que sea escaso en el futuro, se necesitan métodos eficientes de recuperación.

Recientemente se ha explorado el uso de la tecnología de microondas. Las microondas permiten un calentamiento interno rápido y mejora la eficiencia de la pirólisis. Diversos estudios han investigado cómo la pirólisis de biomasa puede acoplarse con la reducción del polvo del cátodo, mejorando la recuperación de litio de las baterías usadas y ayudando a identificar factores que influyen en la pérdida de litio durante el proceso. En el 2020 Zhao y colaboradores [8] estudiaron la posibilidad de obtención de carbonato de litio utilizando microondas como fuente alterna de energía. El polvo de cátodo gastado utilizado en esa

investigación fue principalmente  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ . El contenido de carbono en el polvo de cátodo gastado fue bajo (1.87%) y no fue suficiente como agente reductor para la reacción de reducción por lo que propusieron el uso de biomasa. La biomasa utilizada en ese experimento fueron las cáscaras de nuez de macadamia. El proceso de recuperación se dividió en tres etapas: la etapa de tostado, la etapa de lixiviación con agua carbonatada y la etapa de precipitación. En el horno de microondas se evacuó el aire de la cavidad del horno, se pasó argón para proporcionar un ambiente libre de oxígeno para la reacción, y luego se ajustó la potencia del microondas a 1500 W.

## **2.1 Planteamiento del problema**

En la actualidad, la demanda de litio ha alcanzado niveles significativos, resultando en un aumento considerable de su costo en los últimos años. Sin embargo, la explotación de los yacimientos de litio conocidos no es suficiente para satisfacer las necesidades a mediano plazo. Además, los métodos tradicionales de reciclaje de litio implican procesos complejos que consumen una gran cantidad de energía, volviéndolos ineficientes y poco rentables.

## **2.2 Justificación**

La creciente demanda de materias primas para la fabricación de baterías de iones de litio, impulsada por la expansión de dispositivos electrónicos portátiles y el auge de vehículos eléctricos, ha generado presión sobre la disponibilidad y el costo del litio.

La necesidad urgente de optimizar y reducir el consumo de litio por batería ha llevado a que los métodos convencionales de reciclaje sean ineficientes y poco rentables. Esto se debe a la complejidad de los procesos tradicionales, que requieren una cantidad significativa de energía, lo que limita su viabilidad económica y ambiental.

Por tanto, la búsqueda de técnicas alternativas de recuperación de litio se presenta como una solución indispensable para reducir costos, mejorar la

eficiencia energética y promover prácticas más sostenibles en la industria de las baterías de iones de litio.

### **2.3 Hipótesis**

Por medio de una reacción entre carbón activado y deshecho del cátodo de baterías de litio, utilizando microondas como fuente de energía se obtendrá carbonato de Litio, material considerado materia prima para la producción de baterías de litio.

### **2.4 Objetivo General**

Determinar la factibilidad de obtención carbonato litio a partir de cátodos de litio de baterías usadas y carbón activado utilizando microondas como fuente alterna de energía.

### **2.5 Objetivos específicos**

- Seleccionar, desensamblar y caracterizar baterías de litio de desecho.
- Establecer el procedimiento para la obtención de carbonato de litio utilizando un horno convencional de microondas como fuente alterna de energía.
- Caracterizar los productos obtenidos por medio de microscopia electrónica de barrido, espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

### **3 Marco teórico**

#### **3.1 Baterías de Litio**

La investigación sobre las baterías de iones de litio (LIB) comenzó a principios de la década de 1980 y la primera LIB se comercializó en 1991. La mayoría de los primeros desarrollos tecnológicos se referían a la electrónica portátil, pero el rendimiento de las LIB pronto se adaptó a las aplicaciones de mediana y gran escala, como vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento. De hecho, gracias al uso de nuevos materiales de electrodos, como el titanato de litio, fueron posibles las velocidades de carga/descargas rápidas (hasta 6C) necesarias para las aplicaciones mencionadas anteriormente.

El uso de compuestos nanoestructurados, por ejemplo, el titanato y el fosfato de hierro y litio, ha permitido el uso de materiales de electrodos económicos y de baja conductividad y ha ayudado a la comercialización. La nano estructuración también se está extendiendo de manera beneficiosa a materiales como el carbono y los nanocompuestos a base de carbono. [9]

#### **3.2 Métodos de recuperación de litio en baterías**

La recuperación de litio de las baterías es crucial para la sostenibilidad y la gestión de recursos. Hay varios métodos para hacerlo, cada uno con sus propias ventajas y desventajas. Aquí tienes algunos métodos comunes:

**Reciclaje Mecánico:** Las baterías se desmontan primero para acceder a las celdas individuales. Luego, las celdas se trituran mecánicamente en fragmentos más pequeños. Estos fragmentos se someten a procesos de tamizado para separar los materiales. Los componentes metálicos, como el litio, pueden separarse utilizando separadores magnéticos u otras técnicas de separación física. El reciclaje mecánico es relativamente simple y requiere menos inversión en tecnología inicial. Algunas de las ventajas de este método es adecuado para baterías de menor valor y menos complejas, como las baterías de plomo-ácido. Desafortunadamente La separación completa de los materiales puede ser difícil,

lo que puede resultar en una menor pureza del litio recuperado. Además, existe el riesgo de generación de polvo tóxico durante el proceso de trituración, lo que requiere precauciones de seguridad adicionales. [10]

**Reciclaje Hidrometalúrgico:** Las baterías se descomponen en una solución ácida, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, para disolver los materiales. Luego, se lleva a cabo la separación de los componentes mediante técnicas de extracción selectiva, como la precipitación o la extracción por solventes. El litio puede recuperarse de la solución resultante mediante métodos de purificación, como la cristalización o la electrodiálisis. Una de las ventajas de este método es que permite una mejor separación de los materiales y una mayor pureza en el litio recuperado en comparación con el reciclaje mecánico. Es adecuado para una amplia gama de tipos de baterías, incluyendo baterías de iones de litio. Desafortunadamente puede requerir el uso de productos químicos corrosivos y generación de residuos líquidos que necesitan ser tratados adecuadamente. Además, puede ser más costoso y energéticamente intensivo que el reciclaje mecánico debido al uso de reactivos químicos y la necesidad de controlar el pH y la temperatura de la solución. [11]

**Recuperación Electrolítica:** En este método, se sumerge un electrodo de cátodo y un electrodo de ánodo en una solución que contiene iones de litio. Cuando se aplica una corriente eléctrica, los iones de litio migran hacia el electrodo de cátodo, donde se depositan en forma metálica pura. El litio recuperado se puede recoger del electrodo y purificar aún más según sea necesario. Esto permite una alta pureza en el litio recuperado y es más eficiente en términos energéticos en comparación con otros métodos. Es especialmente útil para la recuperación de litio de baterías de iones de litio y otros sistemas electroquímicos. Una de las desventajas de este método es el tener que requerir equipos y tecnologías más avanzadas, como celdas electrolíticas y fuentes de energía adecuadas. Además, se deben considerar cuidadosamente los electrolitos y las condiciones de operación para evitar la formación de subproductos no deseados. [12]

Recuperación Térmica: Las baterías se someten a altas temperaturas en un horno o incinerador controlado para descomponer los materiales orgánicos y fundir los componentes metálicos. Los metales, incluido el litio, pueden recuperarse de las cenizas resultantes mediante técnicas de separación, como la lixiviación ácida o la filtración. Una de las ventajas de este método es que puede ser efectivo para recuperar metales valiosos de las baterías y reducir el volumen de desechos. Es especialmente útil para baterías que contienen metales preciosos o materiales de valor. Las desventajas de este método es que es muy costoso de implementar y mantener debido a la necesidad de equipos de alta temperatura y sistemas de control de emisiones. Además, es posible que no sea adecuado para todas las composiciones de baterías, especialmente aquellas que contienen materiales volátiles o tóxicos. [13].

### **3.4 Presencia de litio en el cátodo de las baterías**

En las baterías de ion litio, el litio se encuentra típicamente en el ánodo, que es la parte de la batería donde tiene lugar la oxidación durante la descarga. En una batería de ion litio, durante la descarga, los iones de litio se mueven desde el ánodo hacia el cátodo a través del electrolito. Esta transferencia de iones de litio crea corriente eléctrica. En la recarga, los iones de litio se mueven desde el cátodo hacia el ánodo. Esta capacidad del litio para migrar entre el ánodo y el cátodo lo hace ideal para su uso en baterías recargables. [14]. Algunos efectos son el crecimiento de dendritas de litio deben considerarse reacciones secundarias parásitas durante la carga. El efecto principal del cátodo sobre las propiedades del ánodo (incluido el envejecimiento) es la disolución del metal de transición. [15] Especialmente se considera que la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  libera iones de metales de transición. Los materiales del cátodo afectan significativamente tanto a los datos de rendimiento como al ciclo y la vida útil de las celdas de iones de litio. óxido de cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) como material catódico. La inserción/extracción de iones de litio conduce a cambios en el volumen molar de los materiales, lo que puede inducir tensión mecánica y tensión en las partículas de óxido y, por tanto, en el electrodo.

Se atribuyó un aumento considerable de la impedancia interfacial al cátodo de óxido de litio, níquel y cobalto de las baterías de alta potencia. [16]

### 3.5 Carbonato de litio

El carbonato de litio es un compuesto inorgánico, la sal de litio del ácido carbónico con la fórmula  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . El carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) es una sal blanca ampliamente empleada en el procesamiento de óxidos metálicos debido a sus propiedades químicas y su alta pureza. Su aplicación principal se encuentra en la síntesis de materiales precursores utilizados en la fabricación de baterías de iones de litio, donde actúa como fuente de litio. Además, los compuestos derivados del carbonato de litio se utilizan en la producción de utensilios resistentes al calor, como recipientes para horno.

En el ámbito cerámico, el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es un componente habitual en los esmaltes de baja y alta temperatura, ya que forma fundentes de bajo punto de fusión al combinarse con sílice y otros materiales. Su carácter alcalino facilita la modificación del estado de oxidación de los colorantes metálicos presentes en el esmalte, especialmente del óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), generando variaciones en el color final.

Asimismo, el carbonato de litio acelera el fraguado del cemento, lo que lo hace útil en la formulación de adhesivos para baldosas. En el sector metalúrgico, cuando se mezcla con trifluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ), forma fluoruro de litio ( $\text{LiF}$ ), un compuesto que actúa como electrolito de alta eficiencia en el procesamiento electrolítico del aluminio.

Los compuestos derivados del carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) desempeñan un papel fundamental en la fabricación de baterías de iones de litio, debido a que actúan como fuente primaria de litio en la síntesis de materiales activos. El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puede transformarse en hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ), que funciona como intermedio químico en diversos procesos de producción. En la estructura de las baterías de iones de litio, tanto el cátodo como el electrolito están compuestos, en gran medida, por

materiales que contienen litio, los cuales determinan el rendimiento electroquímico del sistema. El electrolito es una solución de hexafluorofosfato de litio, mientras que el cátodo utiliza una de varias estructuras litiadas, las más populares son el óxido de litio y cobalto y el fosfato de litio y hierro. [17]

Su solubilidad en agua es baja en comparación con otras sales de litio. El aislamiento del litio de extractos acuosos de minerales de litio aprovecha esta escasa solubilidad. El carbonato de litio también se puede purificar explotando su solubilidad disminuida en agua caliente. Por lo tanto, calentar una solución acuosa saturada causa la cristalización de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . [18]

La naturaleza iónica del carbonato de litio: El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es una sal iónica compuesta por dos iones litio ( $\text{Li}^+$ ) y un ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Los compuestos iónicos tienden a disolverse en solventes polares como el agua, ya que las interacciones entre los iones y las moléculas de agua pueden vencer las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los iones en el sólido cristalino. El agua es una molécula polar, lo que significa que tiene una distribución desigual de carga, con una región parcialmente positiva (los átomos de hidrógeno) y una región parcialmente negativa (el átomo de oxígeno). Esta polaridad permite que las moléculas de agua interactúen con los iones en el carbonato de litio. Debido a las interacciones ion-dipolo cuando el carbonato de litio entra en contacto con el agua, las moléculas de agua rodean los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Los iones positivos de litio ( $\text{Li}^+$ ) son atraídos por la parte negativa de las moléculas de agua (oxígeno), y el ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que es negativo, es atraído por la parte positiva de las moléculas de agua (hidrógeno). Estas interacciones ion-dipolo favorecen la disolución de los iones en el agua. [19]

### **3.6 Carbón activado**

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna.

El carbón activado es un material adsorbente altamente versátil, cuya estructura porosa puede ser modificada y controlada en cuanto al tamaño y distribución de sus poros, permitiendo su adaptación a diversas aplicaciones tecnológicas presentes y futuras. Los carbones activados comerciales se obtienen a partir de materiales precursores ricos en carbono, principalmente de origen orgánico, tales como madera, huesos, cáscaras de semillas y otros residuos vegetales, así como de fuentes minerales como el carbón mineral, breas, turba y coque. La elección del precursor es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser igualmente tomados en cuenta. [20]

### **3.7 Microondas**

La aplicación de las microondas a los sistemas químicos representa un nuevo método para acelerar las reacciones químicas, con el consiguiente ahorro de tiempo. Concretamente, las microondas interaccionan con las moléculas de agua, desde la frecuencia de 2450 MHz (12,2 m), incrementando la velocidad de calentamiento. En presencia de las microondas, las reacciones químicas experimentan una fuerte aceleración, bien por la interacción directa de los reactivos o bien indirectamente por medio del disolvente. [21]

El uso de microondas en reacciones químicas es una técnica conocida como síntesis por microondas o química de microondas. En lugar de calentar los reactivos mediante métodos convencionales, como el calentamiento por convección o conducción, la síntesis por microondas utiliza microondas para calentar selectivamente la muestra y acelerar las reacciones químicas [22]. A

continuación, se explican brevemente estas características y se mencionan algunas ventajas:

1. Calentamiento selectivo: Las microondas son una forma de radiación electromagnética que puede penetrar en materiales dieléctricos, como los solventes orgánicos o las muestras sólidas. Cuando las microondas interactúan con las moléculas de la muestra, provocan una rotación rápida de las mismas y generan calor por fricción interna. Esto permite un calentamiento rápido y uniforme de la muestra desde el interior hacia el exterior. [23]

2. Aceleración de reacciones: El calentamiento por microondas puede acelerar significativamente las reacciones químicas en comparación con los métodos de calentamiento convencionales. Esto se debe a que el calentamiento por microondas puede aumentar la energía cinética de las moléculas de reactivos y aumentar la frecuencia de colisiones entre ellas, lo que promueve una mayor velocidad de reacción. [24]

3. Mayor rendimiento y selectividad: La síntesis por microondas puede mejorar el rendimiento de las reacciones químicas y aumentar la selectividad de los productos. Al calentar rápidamente la muestra a la temperatura óptima de reacción y mantenerla durante un tiempo específico, se pueden minimizar las reacciones secundarias y mejorar la eficiencia de la síntesis. [25]

4. Ahorro de tiempo y energía: El uso de microondas puede reducir significativamente el tiempo necesario para completar una reacción química en comparación con los métodos de calentamiento convencionales. Además, debido a la eficiencia del calentamiento selectivo, se requiere menos energía para alcanzar la temperatura deseada, lo que puede resultar en un ahorro de energía. [8]

5. Aplicaciones versátiles: La síntesis por microondas se utiliza en una amplia variedad de campos, incluyendo la química orgánica, la síntesis de materiales, la catálisis y la síntesis de compuestos bioactivos. Puede utilizarse para una variedad de reacciones, como acoplamientos cruzados, reacciones de ciclación, síntesis de polímeros, y muchas más. [26]

### **3.8 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja es un tipo de espectroscopia vibracional y también fue una de las primeras técnicas en dársele un uso más extenso. Se le da el nombre de espectroscopia de absorción infrarroja debido a que se trabaja en la región del espectro electromagnético infrarrojo [27]. Dicha región infrarroja se puede dividir en 3 zonas que abarca el Infrarrojo cercano con longitudes de onda de 780 a 1400 nm, después está el infrarrojo medio que abarca longitudes de onda de 1400 a 3000 nm y por último el infrarrojo lejano o que abarca longitudes de onda de 3000 a 10000 nm, en de las aplicaciones analíticas en su mayoría se dan en el infrarrojo medio [28].

A pesar de que comercialmente los espectrofotómetros de IR medio están activos desde 1940 [29], se obtuvieron mayores avances y se produjo el auge cuando se introdujo el método de la transformada de Fourier (FTIR). Agregar este método al instrumento fue de gran apoyo debido a que minimizo en gran medida el tiempo de análisis y lo más importante que mejoro la calidad de los espectros. Hasta el día de hoy la mayoría de los espectrofotómetros IR que se utilizaron son los FTIR [30].

El principio operativo del IR es el de hacer incidir en una muestra radiación, con el fin de determinar que parte del haz incidido fue absorbido. Cada grupo funcional tendrá una energía en específico en la que sus moléculas comienzas a vibrar, esta relación provoca que se generen picos en el espectro que corresponderá al grupo funcional que componen a la muestra analizada [31]. Esta respuesta vibracional es el efecto de la interacción de la absorción de la radiación electromagnética en la muestra. Es el espectro vibracional una propiedad física única y por lo tanto es una característica propia de cada molécula, por lo tanto, podemos decir que el espectro IR es una especie de huella dactilar al momento de querer identificar una muestra desconocida, al hacer la comparación de lo obtenido con alguna base de datos [32].

La espectroscopia infrarroja es muy versátil ya que con ella podemos analizar casi cualquier sustancia que va desde aquellas que se encuentren en estado sólido, así como líquidos y gases, ya sea que se traten de polvos, disoluciones, fibras, películas etc. Dicha versatilidad lo convierte en una gran ventaja [33].

### **3.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Esto le permite tomar imágenes de alta resolución, su alta profundidad de campo le dan la característica de poder enfocar gran área de la muestra [34]. No solo puede enfocar gran área de la muestra, si no que su alta resolución antes mencionada le brinda la facilidad de acercarse en gran magnificación a la muestra y poder analizarla sin perder calidad. Es una técnica que no exigen en mayor medida una preparación de la muestra ya que el único requisito es que la muestra sea conductora. En caso de que la muestra requiera tratamiento, lo único que hay que hacer es recubrirla con una capa delgada de algún metal o lo que es más común, una capa de carbón que le confieran las propiedades conductoras [35].

El principio operativo consta de hacer un barrido en la muestra con un haz de electrones acelerados emitidos a gran velocidad por un cañón [36].

Una vez incidida la muestra con el haz de luz, se procede a la detección de la intensidad de electrones secundarios o retro dispersados procedentes del impacto del haz con la muestra, esta medición se ve reflejada en forma de figuras en 3 dimensiones que aparecen en la pantalla conectada al equipo. Depende del equipo, pero su resolución va de los 4 a 20 nm. [34].

Este equipo fue inventado en 1931 por Ernst Ruska. Permite analizar tanto materiales inorgánicos como orgánicos [37].

Los electrones secundarios son de muy baja energía que está por debajo de los 5eV. Son de gran importancia ya que son los que brindan información topográfica,

estos electrones son producto de cuando un electrón del haz de electrones pasa muy aproximado al núcleo de un átomo de la muestra, este acercamiento provoca que el electrón emitido le brinde la energía necesaria a los electrones de la muestra para que salten fuera de ella [36].

Mientras que los electrones retro dispersados son utilizados para brindar información de la composición superficial de la muestra y son producto de la colisión de un electrón del haz de electrones con el núcleo de la muestra, dicho electrón sale repelido al sentido opuesto fuera de la muestra [37].

### **3.10 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)**

El EDS se utiliza generalmente en acompañamiento del microscopio electrónico de barrido ya que el SEM funge como fuente que brinda el haz de electrones de alta velocidad mientras que el EDS tiene la función de servir como detector de los rayos X generados. Brindando así la determinación de la composición de las zonas o puntos de la superficie de la muestra analizada [38].

El detector del EDS es un cristal semiconductor en el cual los rayos X generados se inciden en dicho cristal al cual le producen una ionización de un cierto número de átomos de su estructura cristalina. Este número será directamente proporcional a la energía del fotón [39]. Debido a que las intensidades de emisión son relativamente bajas, estas señales se recogen y se interpretan como señales eléctricas. De esta manera el sistema del EDS permiten saber con las energías recolectadas a qué tipo de transición de que átomo corresponden y de esta manera para visualizarlo mejor se interpreta en una gráfica semicuantitativa en donde ya aparece que átomos son los que se están detectando [40].

Tenemos entonces que los rayos X emitidos en el proceso serán específicos y característicos para cada elemento que esté presente en la muestra, lo que lo hace idóneo para brindar información composicional de la muestra [41]

### 3.11 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que ocurre cuando los rayos X inciden sobre una muestra cristalina y se dispersan en diferentes direcciones debido a la interacción con los átomos dentro de la muestra. Este fenómeno proporciona información detallada sobre la estructura cristalina de la muestra, incluyendo la disposición atómica y las distancias entre los átomos. [42]

1. Interferencia Constructiva y Destructiva: Cuando los rayos X inciden sobre una red cristalina, los átomos dentro de la muestra dispersan los rayos X en diferentes direcciones. Estas ondas dispersadas pueden interferir entre sí de manera constructiva o destructiva, dependiendo de la relación entre las longitudes de onda de los rayos X y las distancias entre los átomos en la muestra. [43]

2. Red Cristalina: En un cristal, los átomos están dispuestos en una estructura ordenada y repetitiva llamada red cristalina. Esta estructura periódica actúa como un conjunto de puntos dispersores que pueden causar la difracción de los rayos X incidentes.

3. Ley de Bragg: La difracción de rayos X sigue la Ley de Bragg, que establece que la diferencia en los caminos ópticos entre los rayos X dispersados por dos planos de átomos adyacentes en la red cristalina es igual a un número entero múltiplo de la longitud de onda de los rayos X [44]. Matemáticamente, esta ley se expresa como:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

donde:

(d) es la distancia entre los planos de átomos en la red cristalina.

( $\theta$ ) es el ángulo de incidencia de los rayos X.

(n) es un número entero que representa el orden del máximo de difracción.

( $\lambda$ ) es la longitud de onda de los rayos X.

4. Patrón de Difracción: Cuando se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg, se observa un patrón de difracción característico en la muestra. Este patrón

consiste en una serie de puntos brillantes y oscuros en un detector, que corresponden a los ángulos en los cuales se produce la interferencia constructiva o destructiva de los rayos X dispersados. El análisis de este patrón de difracción permite determinar la estructura cristalina de la muestra, incluyendo la distancia entre los planos de átomos y la orientación de la red cristalina. [45]

## 4. Metodología

La figura 1 muestra un diagrama de la metodología que se utilizó para sintetizar y caracterizar el carbonato de litio. En la figura 2 se ilustra todo el proceso desarrollado.

### 4.1 Diagrama de flujo



Figura 1.-Diagrama de flujo.

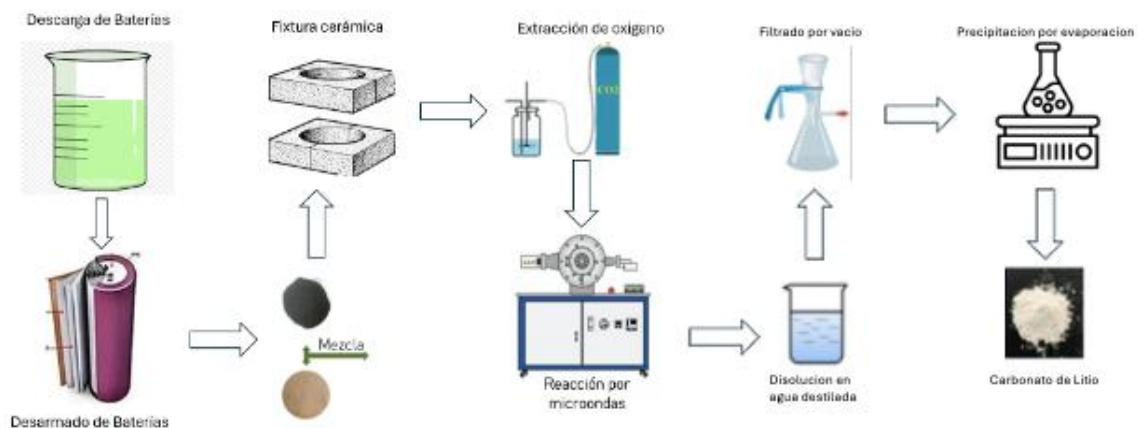
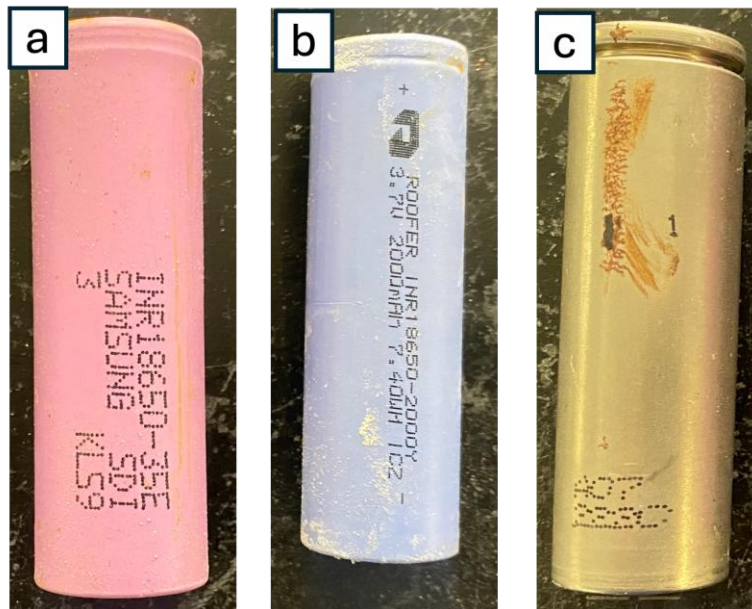


Figura 2.-Representación esquemática del proceso desarrollado para la obtención de carbonato de litio.

## 4.2 Selección y desensamblado de Baterías

Se optó por el modelo de batería INR18650-3500 debido a su versatilidad y amplia presencia en una variedad de dispositivos electrónicos, que van desde laptops hasta electrodomésticos, herramientas eléctricas y juguetes. Este modelo ofrece unas especificaciones de operación estándar de 3.7 V y una capacidad de carga promedio de 3500 mAh. [46]

Se adquirieron tres marcas distintas de baterías Figura 3 con el objetivo de determinar el método óptimo para su descarga y posterior desmontaje. Las marcas de las baterías son las siguientes: INR18650-3500 SAMSUNG, obtenidas de una batería de laptop del modelo Toshiba Satellite 2007, considerada como producto de desecho al haber cumplido su vida útil. La segunda marca es INR18650-3500 SIEMENS, recuperada de una batería de repuesto de un dron DJI Phantom V3. Por último, para evaluar la eficacia del proceso de descarga en baterías nuevas, se solicitó un lote de 20 baterías genéricas de la empresa china INR18650-3500 Guan-Jin-Shop.



*Figura 3.-Ejemplo de las 3 marcas de baterías a) SAMSUNG b) Guan-Jin-Shop. c) SIEMENS de drones DJI.*

Se determinaron los voltajes nominales de cada una de las baterías, los cuales, a pesar de ser baterías que ya habían cumplido su vida útil, mantenían un voltaje nominal de 3.4 a 3.7 V. Para proceder con la descarga de las baterías y hacerlas seguras para su desarme, se emplearon varios métodos con el fin de encontrar el más eficiente.

El primer método consistió en la descarga de las baterías utilizando elementos electrónicos de bajo consumo. Se optó por una descarga escalonada, comenzando con un motor de corriente directa de 2 a 9 V, el cual descargaba la batería hasta alcanzar un voltaje nominal de 3.7 a 1.8 V, momento en el cual ya no era capaz de alimentar el motor. Posteriormente, se procedió a la descarga de la batería a través de un diodo LED con valores nominales de 2V a 0.9V, llevando la descarga hasta 0.8V. Finalmente, se intentó descargar la batería conectándola a una resistencia de 1k $\Omega$  con el objetivo de descargarla completamente, logrando reducir el valor nominal de la batería a 0.55V. Sin embargo, al intentar desensamblar la batería, se observó que comenzaba a desprender humo al romper la carcasa metálica, lo que llevó a descartar este método. Para asegurar el desensamble de la batería utilizando este método, fue necesario un proceso de descarga que duró 90 días hasta alcanzar un voltaje de 0.034V, momento en el cual finalmente se pudo desensamblar la batería de manera segura.

El siguiente método sugerido consistió en poner en cortocircuito la batería sumergiéndola en una mezcla altamente alcalina. Para esto, se determinó que los tres mejores candidatos por su precio y eficiencia eran NaCl, FeSO<sub>4</sub> y MnSO<sub>4</sub>.

Se decidió llevar a cabo la descarga de las baterías en tres concentraciones diferentes: 0.5 Mol/L, 1.0 Mol/L y 5.0 Mol/L. Con el fin de monitorear el proceso de descarga, se midió el voltaje cada 6 horas durante un período de 24 horas.

Se diseñó un experimento que abarcó las siguientes variables: mezcla utilizada, concentraciones y marcas de las baterías, tal como se detalla en la tabla 1.

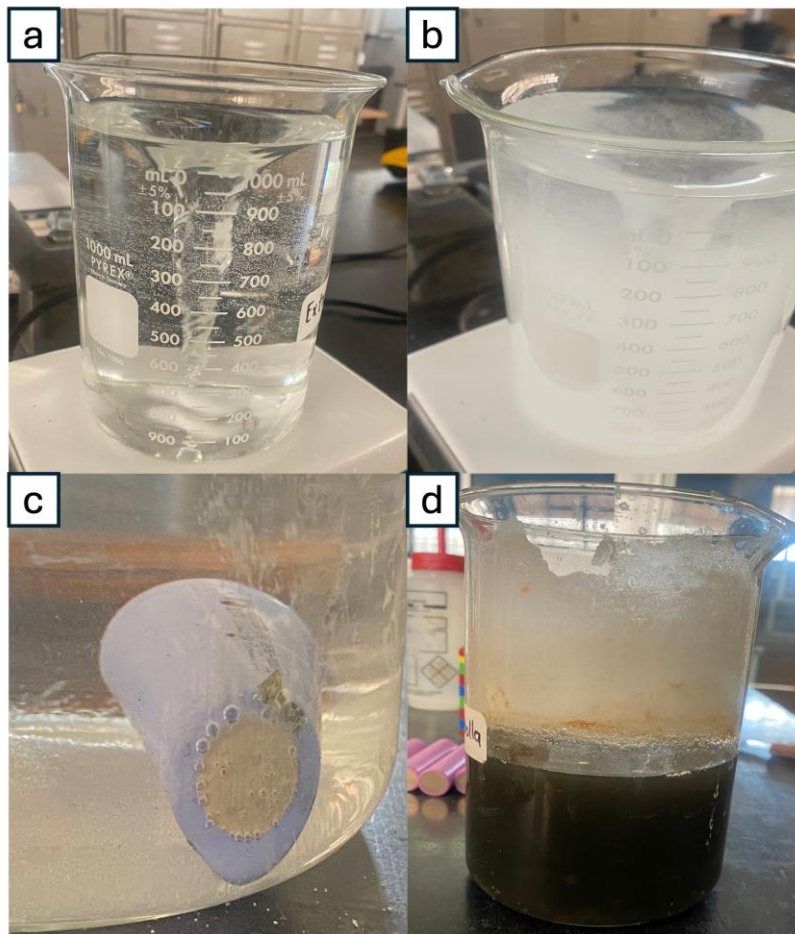
En total se realizaron 27 pruebas de descarga por triplicado para corroborar la repetibilidad y reproducibilidad.

En un vaso de precipitado de un litro se prepararon las mezclas en las tres concentraciones diferentes. Se tomaron medidas de los voltajes de cada una de las baterías antes de sumergirlas y comenzar la descarga. Durante un intervalo de cada 2 horas, se procedió a medir el voltaje de cada batería. Después de 24 horas, las baterías fueron retiradas de las mezclas para su posterior limpieza y para verificar el voltaje final.

*Tabla 1.-Diseño de experimento para la descarga de las baterías*

Diseño de experimentos para la descarga de las baterías.			
Reactivo/Concentración	0.5 mol/L	1.0 mol/L	5.0 mol/L
NaCl	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA
FeSO <sub>4</sub>	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA
MnSO <sub>4</sub>	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA	SAMSUNG, SIMENS, GENERICA

En la Figura 4 se muestra un ejemplo donde puede apreciarse la diferencia entre la (a) mezcla a 0.5 mol/L y la (b) mezcla a 5.0 mol/L de NaCl. Asimismo, en el momento de (c) sumergir la batería, se evidencia el inicio del proceso de descarga de la batería a través de la formación de burbujas. Finalmente, después de transcurridas 24 horas (d), se observa un cambio drástico en la coloración de la solución.



*Figura 4.-Imágenes del proceso de descarga de las baterías.*

Una vez descargadas las baterías se procedió a seleccionar las baterías Guan-Jin-Shop como se muestra en la Figura 5. Se desmontó sin necesidad de una atmósfera controlada evitando la que la batería reaccione y tenga una reacción exotérmica y obtener el material del cátodo ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ).



*Figura 5.-Desarmado de batería sin necesidad de una atmosfera controlada después de ser sumergida en una solución NaCl durante 24 h.*

Se procedió a despegar el material del cátodo de la película delgada que se obtuvo del desensamble de la batería. Este material (cátodo) Figura 6, fue lavado hasta obtener un pH neutro y pulverizado.



*Figura 6.-Material recuperado del cátodo de la batería después del lavado y proceso de pulverización.*

#### **4.3 Selección de fuente de carbono para la reacción en microondas.**

Se seleccionó el carbón activado comercial de la marca Sigma-Aldrich, número de catálogo 242276, con un tamaño de malla -100 malla (equivalente a partículas inferiores a aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ ). [47]

#### **4.4 Caracterización del cátodo de Litio**

Para determinar los grupos funcionales, fases presentes, morfología y composición química cualitativa, se llevaron a cabo las siguientes técnicas analíticas. El cátodo y la fuente de carbono fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS).

#### **4.5 Preparación de muestras**

El cátodo fue procesado para obtener carbonato de litio utilizando microondas como fuente alterna de energía. Se realizaron mezclas de carbono/reactivo que se sometieron a diferentes tiempos de reacción (Tabla 2) en un horno de microondas convencional adaptado para síntesis de altas temperaturas y atmósferas controladas con fibra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las mezclas constituidas por el polvo del cátodo y el carbón activado fueron homogeneizadas y posteriormente depositadas en un crisol de mulita. Dicho crisol fue tapado y recubierto con material de fibra aislante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el propósito de minimizar la pérdida de calor y proteger el equipo, evitando que las reacciones exotérmicas generadas durante el proceso pudieran ocasionar daños en el horno de microondas, además de permitir una atmósfera controlada interna rica en  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (debido a la combustión del carbono activado) durante la reacción. Finalmente, el conjunto fue introducido en el microondas, programando los tiempos de irradiación establecidos en la tabla previamente presentada Figura 7.

*Tabla 2.- Primer diseño experimental.*

<b>Proporción cátodo/carbono</b>	<b>Tiempo</b>
90/10	5 min
	10 min
50/50	5 min
	10 min
10/90	5 min
	10 min

Después de analizar los resultados del primer diseño experimental se decidió ajustar los tiempos y proporciones de las muestras para obtener un diseño final como se muestra en la tabla 3.

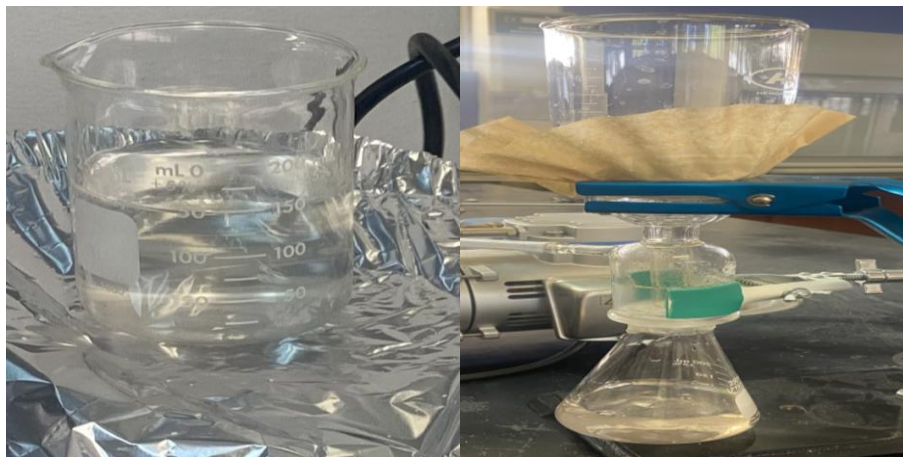
*Tabla 3.- Segundo diseño de experimentos.*

<b>Proporción cátodo/carbón</b>	<b>Tiempo</b>
90/10	6 min
	7 min
	8 min
	9 min



*Figura 7.-Preparación de la muestra en un crisol cerámico previamente a ser expuesto a 8 minutos al microondas*

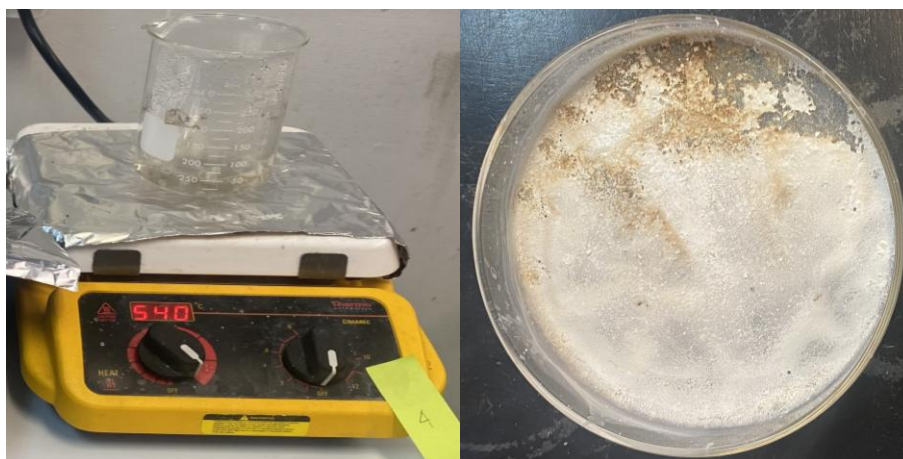
El producto resultante fue molido y disuelto en 150 ml de agua destilada puesta en agitación durante 24 horas para posterior ser filtrado por vacío separando el material disuelto y el residuo como se muestra en la figura 8. Finalmente, para el proceso de purificación, se aprovechó la solubilidad del carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) en agua a bajas temperaturas, y considerando que la mayoría de los demás compuestos presentes en la mezcla corresponden a óxidos insolubles, el material fue sometido a un proceso de dilución en agua bajo condiciones de agitación continua durante 24 h a temperatura ambiente. Este procedimiento permitió la disolución selectiva del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , tras el cual se efectuó una filtración para eliminarlos residuos sólidos. el polvo obtenido fue caracterizado mediante las técnicas previamente mencionadas (FTIR, DRX, SEM y EDS).



*Figura 8.-Imágenes del proceso de purificación del carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).*

Una vez obtenida la solución de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) se procedió a calentarla durante 3 h a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Este paso permitió la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  contenido en la solución.

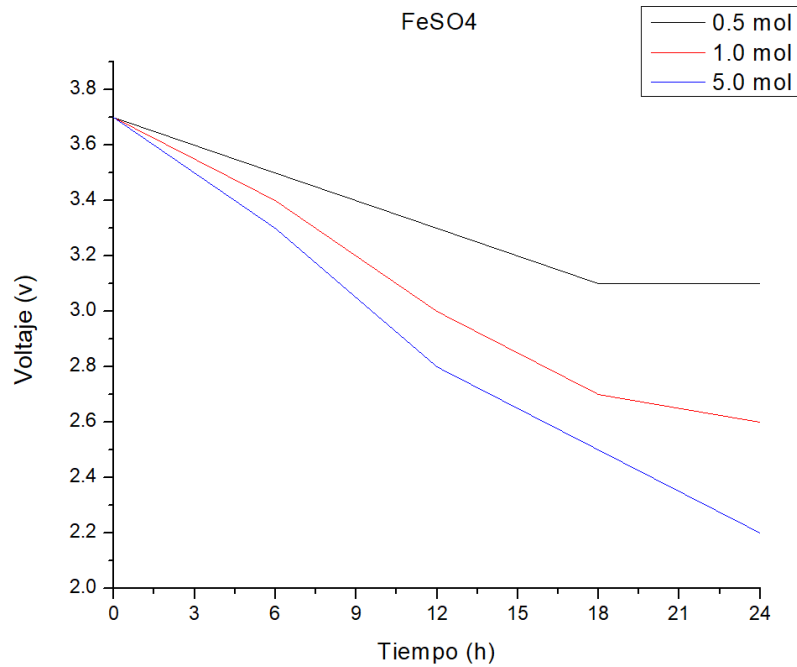
Finalmente, el precipitado recuperado fue sometido a un proceso de secado a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 1 h (Figura 9) y caracterizado por las mismas técnicas utilizadas en los pasos anteriores (DRX, SEM, EDS y FTIR).



*Figura 9.-Muestra disuelta en 150 ml de agua destilada calentada para generar la precipitación de Carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) observándose la obtención de un polvo Blanco*

## 5. Resultados y discusión.

Después de obtener los voltajes de las baterías y correlacionarlos con las mezclas y concentraciones correspondientes, se calculó el rendimiento de dichas mezclas y concentraciones. Estos resultados se presentan en los siguientes gráficos para su análisis detallado.



*Figura 10.-Efecto de la concentración de  $\text{FeSO}_4$  y el tiempo en la descarga de las baterías Guan-Jin-Shop.*

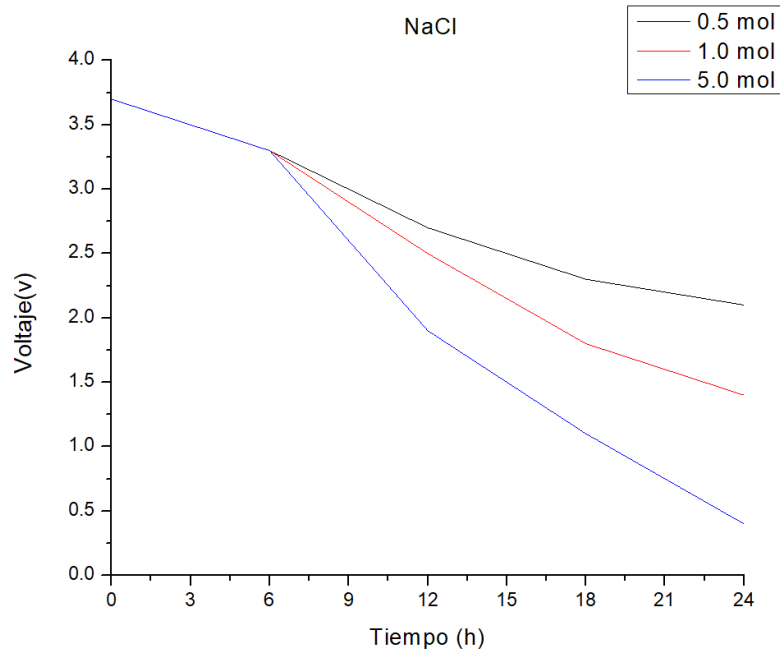


Figura 11.-Efecto de la concentración de NaCl y el tiempo en la descarga de las baterías Guan-Jin-Shop.

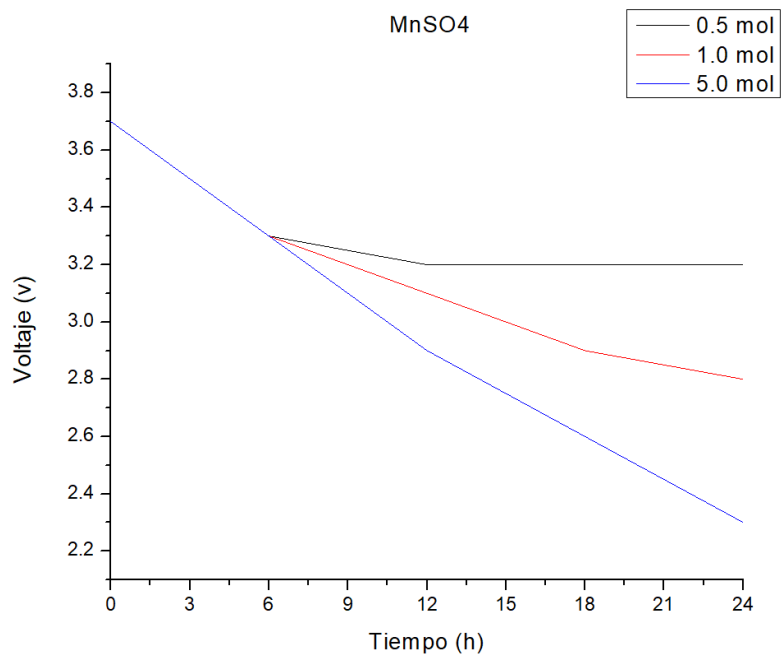
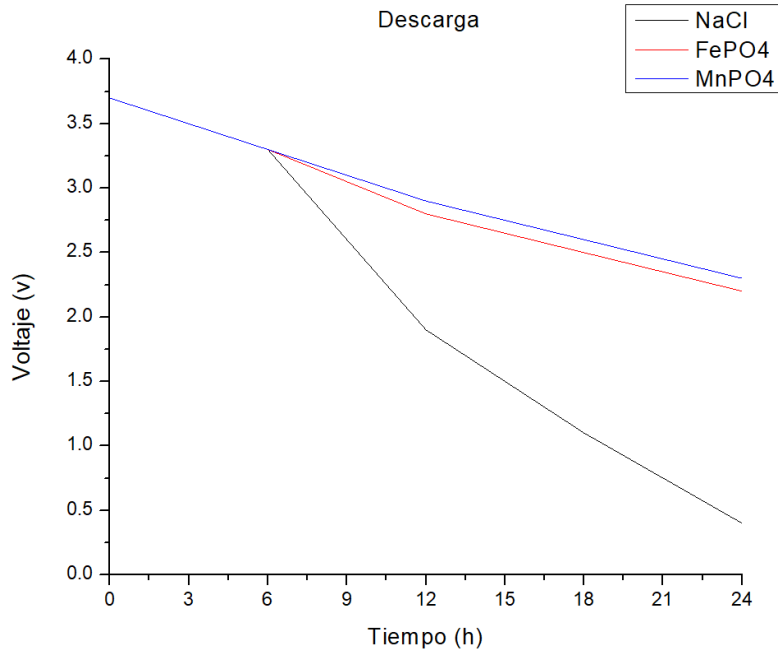


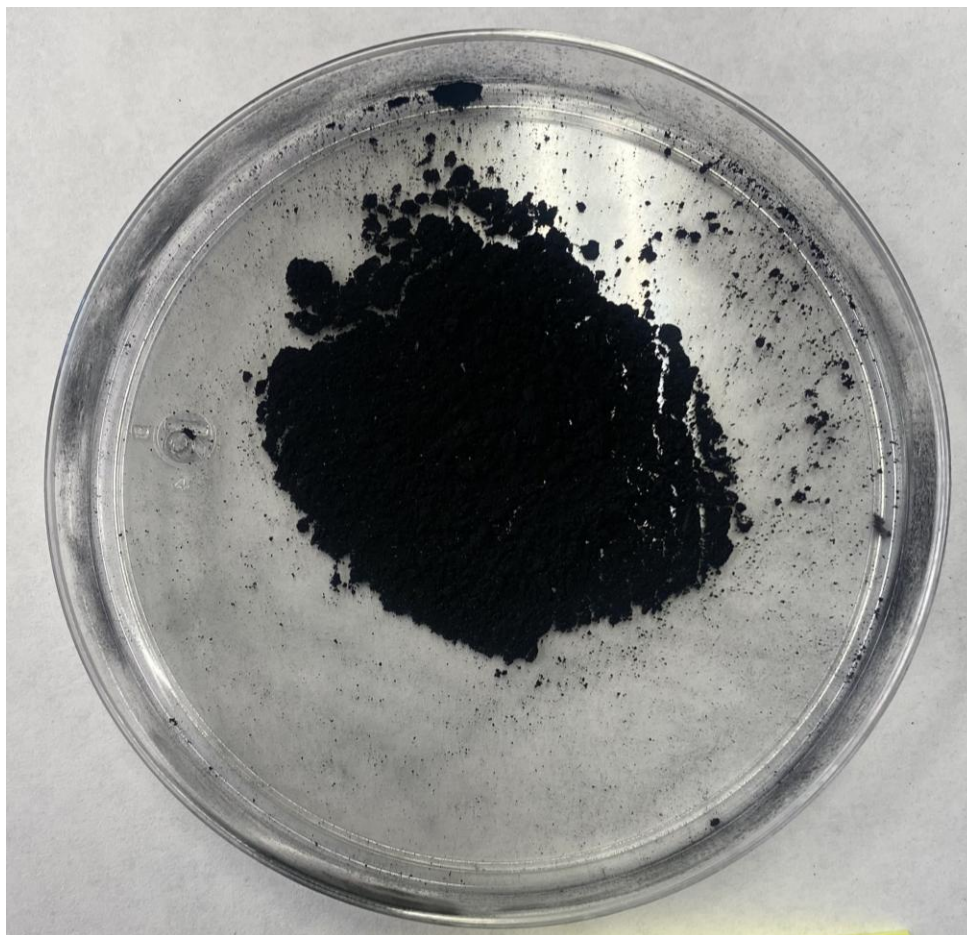
Figura 12.-Efecto de la concentración del MnSO<sub>4</sub> y el tiempo en la descarga de las baterías Guan-Jin-Shop.



**Figura 13.-**Comparación de las soluciones a una concentración de 5 mol en el tiempo de descarga de las baterías.

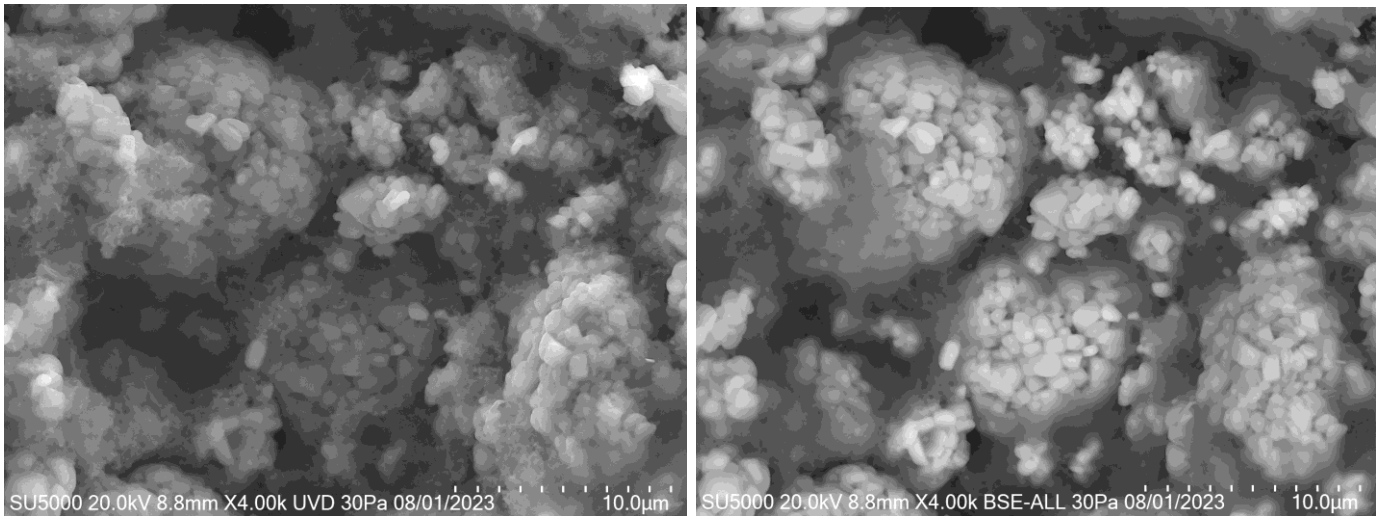
La Figura 13 ilustra la comparación entre el efecto de las soluciones utilizadas y el tiempo en el proceso de descarga de las baterías. Como se puede apreciar, la solución de NaCl con una concentración de 5mol/L demostró ser la más efectiva, logrando descargarla hasta 0.4 V después de 24 horas, mientras que las otras soluciones de MnSO<sub>4</sub> y FeSO<sub>4</sub> en todas las concentraciones solo permitieron una descarga no menor a 2V. Estos resultados son similares a los reportados por Nie et al., 2015; Zhang et al., 2013. [48]

Como resultado se logró extraer el material del cátodo sin la necesidad de desmontar la batería en una cámara con atmosfera controlada o libre de oxígeno Figura 14.



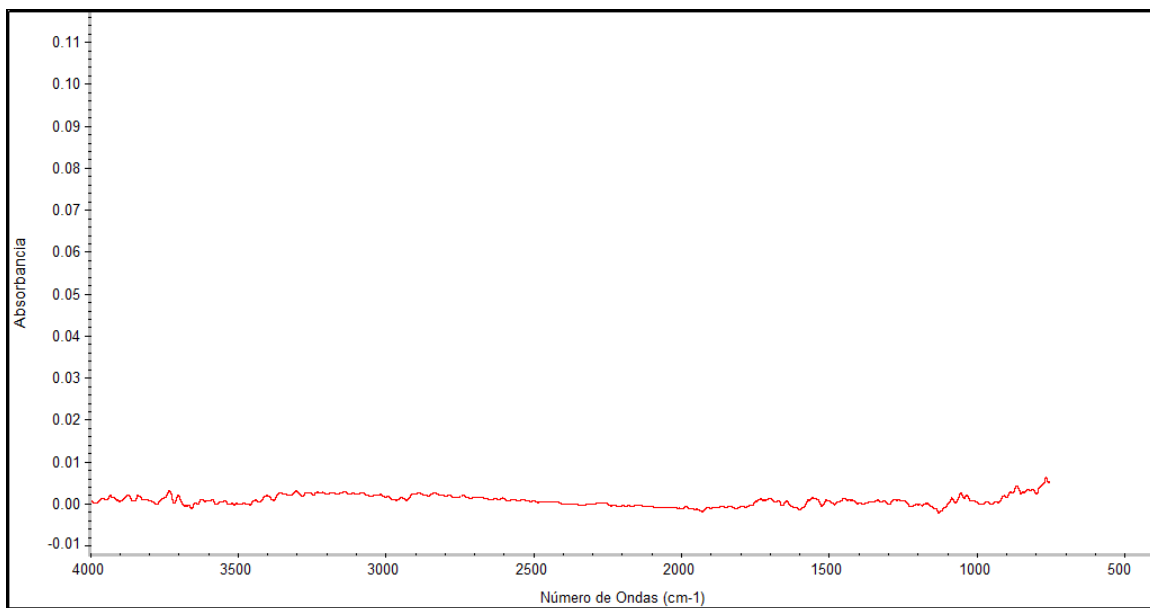
*Figura 14.-Material recuperado del cátodo de la batería*

Las imágenes de MEB muestran un ejemplo de las partículas del cátodo las cuales tienen morfologías principalmente esféricas y rectangulares en el rango de 3 a 10  $\mu\text{m}$ . En la imagen de electrones retro dispersados se puede observar la presencia de al menos dos fases distintas, una correspondiente a las partículas mencionadas anteriormente y otra fase oscura sin forma específica la cual puede corresponder a la presencia de un residuo orgánico o a la presencia de carbono Figura 15.



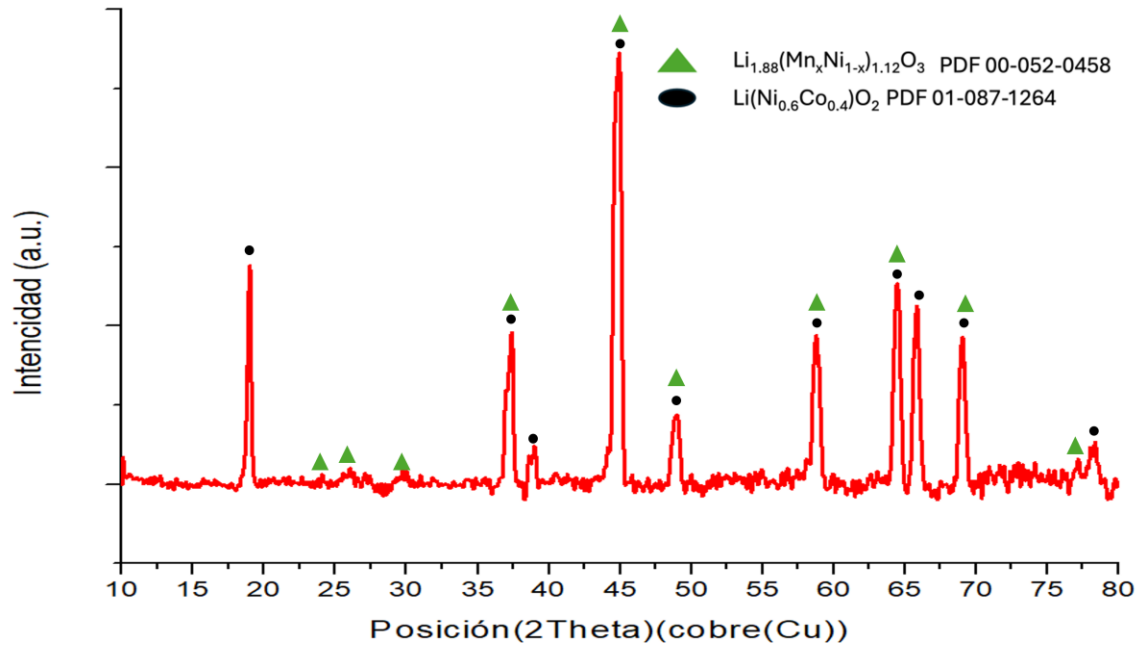
*Figura 15.-Imágenes de microscopia electrónica de barrido del polvo de cátodo extraído de la batería Guan-Jin-Shop.*

La figura 16 muestra el espectro de FTIR del polvo del cátodo después de ser pulverizado y con el pH estabilizado. No se observa ninguna banda que pueda relacionarse a los grupos funcionales reportados para las fases del cátodo y obtenidas por difracción de rayos X [49].



*Figura 16.-Análisis de FTIR de las muestras de polvo del cátodo.*

El resultado de los análisis de DRX se muestra en la figura 17. Las principales fases del cátodo fueron  $\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ . Estos fueron identificados con las tarjetas PDF 00-052-0458, PDF 01-087-1264. [50]



*Figura 17.-Análisis de difracción de rayos X del polvo del cátodo.*

El análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X del polvo del cátodo se muestra en la Figura 18. Como puede observarse los elementos detectados son: carbono (C), oxígeno (O), aluminio (Al), manganeso (Mn), cobalto (Co) y níquel (Ni) los cuales corresponden a los elementos reportados [51]

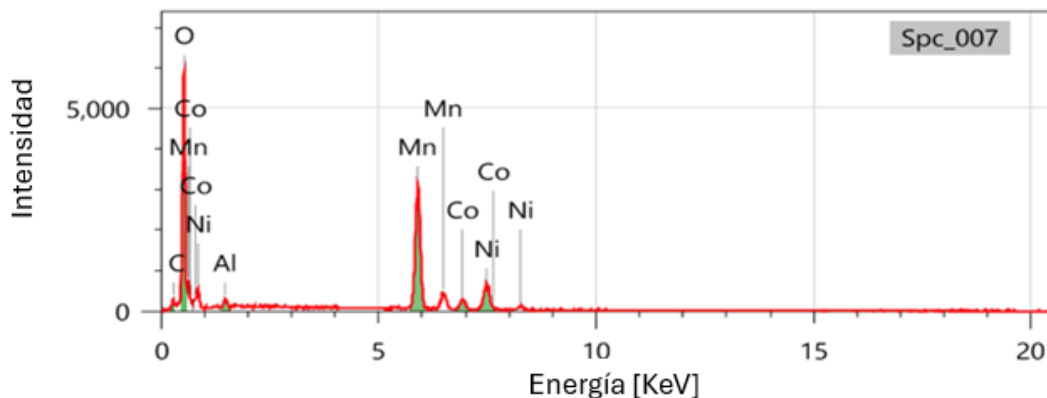
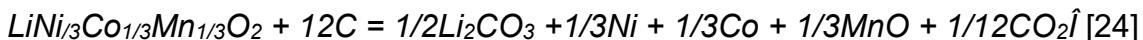
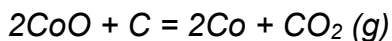
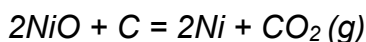
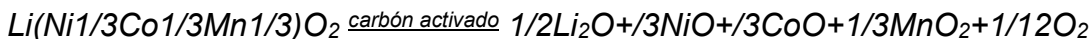


Figura 18.-Ejemplo de los resultados de los análisis de EDS del polvo del cátodo.

Una vez caracterizado el polvo del cátodo se procedió a seguir el diseño de experimentos para lograr la transformación del compuesto de acuerdo con las siguientes reacciones de reducción con carbono:



En el diseño experimental inicial, descrito en la Tabla 4, se evaluaron distintas proporciones de polvo de cátodo y carbono con el objetivo de analizar el comportamiento térmico y químico del sistema bajo diferentes tiempos de exposición en un horno convencional de microondas. Como se detalló en la sección de metodología, se trabajó con tres proporciones específicas de cátodo/carbono: 90/10, 50/50 y 10/90, evaluadas a tiempos de exposición de 5 y

10 minutos. Los resultados obtenidos muestran diferencias claras en la reactividad del sistema, influenciadas tanto por la composición de la mezcla como por el tiempo de irradiación.

En la proporción 90/10, luego de 5 minutos de exposición no se observó ninguna reacción visible, lo cual sugiere que en ese periodo la energía suministrada no fue suficiente para inducir transformaciones térmicas o químicas apreciables. Sin embargo, al extender el tratamiento a 10 minutos, se registró la fusión del material, lo que indica que el sistema alcanzó una temperatura elevada capaz de generar un cambio de fase. Este resultado sugiere que esta proporción podría ser adecuada para procesos que requieran un calentamiento progresivo y controlado, sin reacciones violentas. De acuerdo con lo observado, los tiempos de exposición efectivos para inducir cambios significativos podrían estar entre los 6 y 9 minutos.

Por su parte, la proporción 50/50 mostró una reactividad considerablemente mayor. Tanto a los 5 como a los 10 minutos se produjo una reacción exotérmica violenta, evidenciada por una rápida liberación de energía. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor cantidad de carbono en la mezcla, ya que este material absorbe microondas de forma eficiente desde temperatura ambiente, provocando un calentamiento localizado e intenso. Este efecto ha sido ampliamente reportado en la literatura, donde se describe que el carbono actúa como un fuerte absorbente de microondas, incluso en mezclas con otros sólidos, promoviendo reacciones térmicas aceleradas (Thostenson & Chou, 1999). Esta alta susceptibilidad convierte a esta proporción en una opción poco viable para aplicaciones que demandan seguridad y estabilidad en el proceso.

Finalmente, la proporción 10/90 presentó reacciones aún más exotérmicas e intensas, lo que generó volatilización del material en ambos tiempos evaluados. Esta respuesta indica una absorción aún más agresiva del campo de microondas debido al elevado contenido de carbono, provocando temperaturas extremas en cortos periodos. Dado el comportamiento inestable y potencialmente riesgoso de esta mezcla, se decidió no continuar con pruebas adicionales en esta condición.

En conjunto, los resultados permiten concluir que la composición de la mezcla tiene un impacto decisivo en la respuesta térmica del sistema ante el calentamiento por microondas. La proporción 90/10 destaca como la más estable y controlable, mientras que las proporciones con mayor contenido de carbono tienden a comportamientos violentamente exotérmicos. Estos hallazgos subrayan la importancia de optimizar tanto la relación entre componentes como los tiempos de exposición, especialmente cuando se emplea calefacción por microondas, un método altamente sensible a la presencia de materiales absorbentes como el carbono (Thostenson & Chou, 1999).

*Tabla 4.-Resultados del primer diseño experimental.*

<b>Primer diseño experimental</b>		
<b>Proporción cátodo/carbono</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Resultado</b>
90/10	5 min	Sin reacción
	10 min	Fusión del material
50/50	5 min	Reacción exotérmica violenta
	10 min	Reacción exotérmica violenta
10/90	5 min	Volatilizó
	10 min	Volatilizó

El segundo diseño experimental (Tabla 5) se enfocó en delimitar con mayor precisión el rango de tiempo en el que comienzan a generarse transformaciones físicas o químicas en la mezcla de cátodo y carbono con una proporción de 90/10, cuando esta es sometida a calentamiento en un horno convencional de microondas. Esta etapa surge como continuación del primer diseño, en el cual se observó que a los 5 minutos no ocurría ninguna reacción visible, mientras que a los 10 minutos el material ya presentaba fusión. Por esta razón, se propuso explorar con mayor detalle los tiempos intermedios entre 6 y 9 minutos, con el fin de identificar el momento exacto en el que inician los cambios relevantes en el sistema.

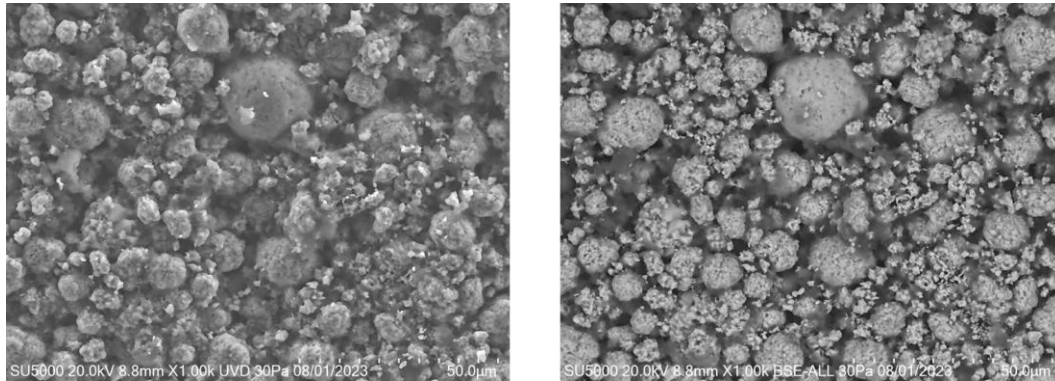
A los 6 minutos de exposición, se registró nuevamente la ausencia de reacción visible, lo que sugiere que este tiempo aún se encuentra por debajo del umbral necesario para inducir transformaciones térmicas significativas. Sin embargo, a partir de los 7 minutos y hasta los 9 minutos se observaron a nivel macroscópico algunos cambios físicos (coloración y morfología del polvo) por lo cual se aplicaron técnicas como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar estos cambios.

*Tabla 5.-Resultados del análisis visual del segundo diseño de experimentos.*

<b>Segundo diseño experimental</b>		
<b>Proporción cátodo/carbón</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Resultado</b>
90/10	6 min	Sin reacción
	7 min	Cambio en coloración (de negro a grisácea) y polvos aglomerados
	8 min	Cambio en coloración (de negro a grisácea) y polvos aglomerados
	9 min	Cambio en coloración (de negro a grisácea), polvos aglomerados y parte del material adherido al crisol.

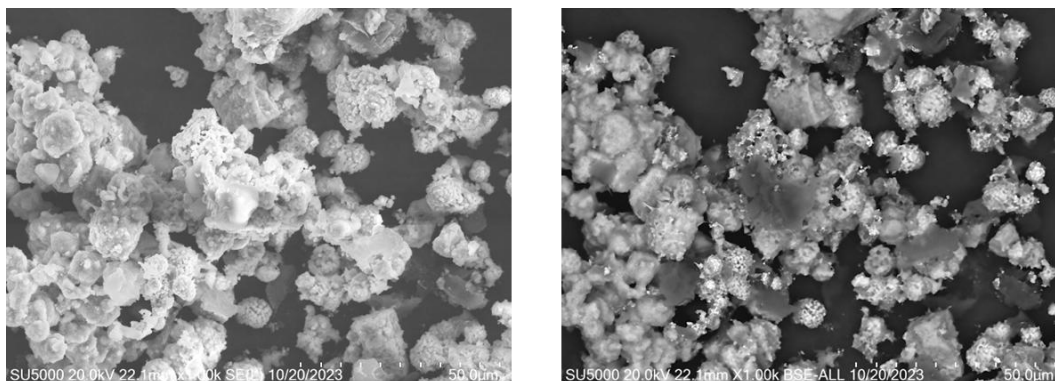
En las imágenes obtenidas en modo de electrones secundarios del polvo inicial (Figura 19) del cátodo presenta una morfología irregular, con partículas de bordes agudos y superficies rugosas. Se observan agregados de tamaño variado, con distribución aparentemente aleatoria. En el modo de electrones retrodispersados

(Figura 19), se identifican claramente múltiples fases debido a las diferencias de contraste en escala de grises.



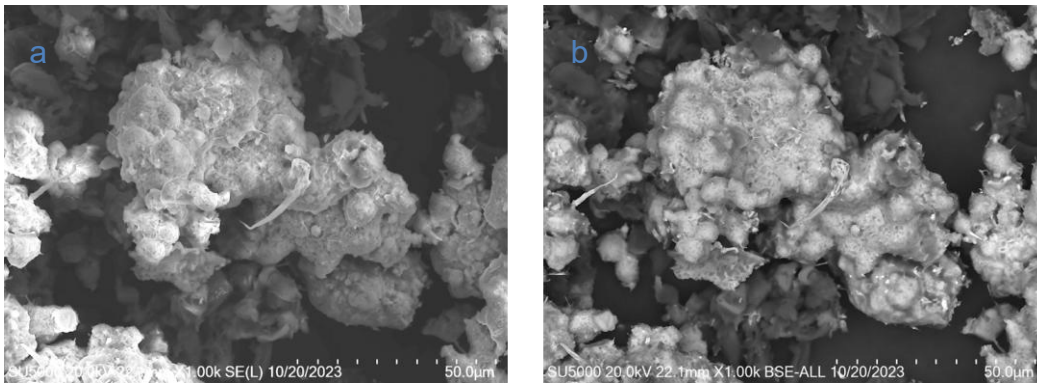
*Figura 19.-imágenes de SEI y BSE del polvo del cátodo antes de ser expuesto a las microondas.*

La Figura 20 muestra las imágenes de electrones secundarios de la mezcla expuesta a las microondas después de 7 minutos. En este caso la morfología comienza a mostrar cambios, aunque todavía se conservan partículas individuales, algunas presentan superficies más rugosas o con texturas modificadas, posiblemente como resultado de reacciones superficiales o reordenamientos inducidos por el calentamiento en microondas. En el modo de electrones retrodispersados se aprecian también algunas modificaciones en la distribución de fases.



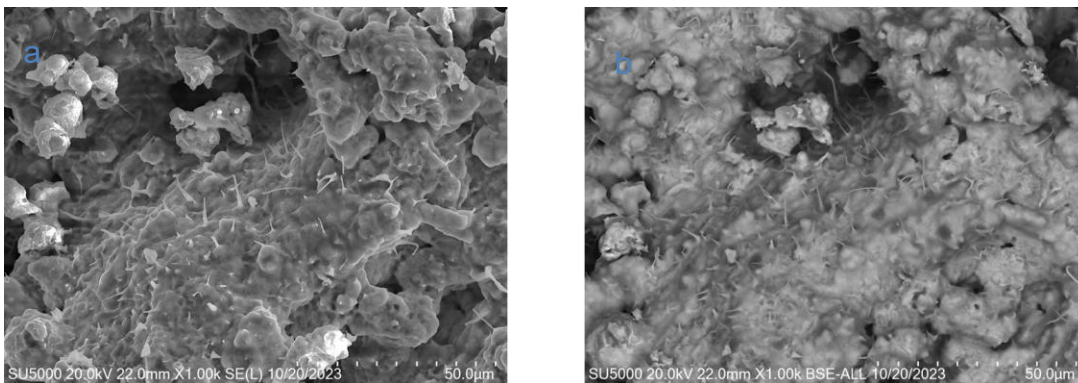
*Figura 20.-Imágenes de SEI y BSE de la muestra expuesta durante 7 minutos.*

Las imágenes de las muestras expuestas durante 8 minutos se muestran en las figuras 21. En las imágenes de electrones secundarios se aprecia que la morfología cambia de forma más notoria. Se observan partículas parcialmente deformadas, algunas con apariencia fundida o sin bordes definidos. También aparecen áreas más lisas y compactas, lo cual puede indicar el inicio de la sinterización o fusión. La superficie parece más homogénea, con menor presencia de partículas individuales sueltas. Adicionalmente se logra apreciar la presencia de micro agujas las cuales se han reportado en la obtención de carbonato de litio por métodos de alta temperatura [52]. Las imágenes de electrones retrodispersados muestran al menos la presencia de 3 fases distintas.



*Figura 21.-Imágenes de SEI(a) y BSE(b) de la muestra expuesta durante 8 minutos.*

La Figura 22 corresponda a las muestras expuestas durante 9 minutos. En este caso se observan partículas fundidas o sinterizadas. Se descarto el material adherido al crisol. La estructura general parece haber perdido su granularidad original y muestra una superficie con menor textura, más compacta, posiblemente como consecuencia de la fusión. Las microagujas son en este caso más notorias. En modo de electrones retrodispersado se sigue observando diferencias en tonalidades de gris que sugieren la presencia de al menos 3 fases.

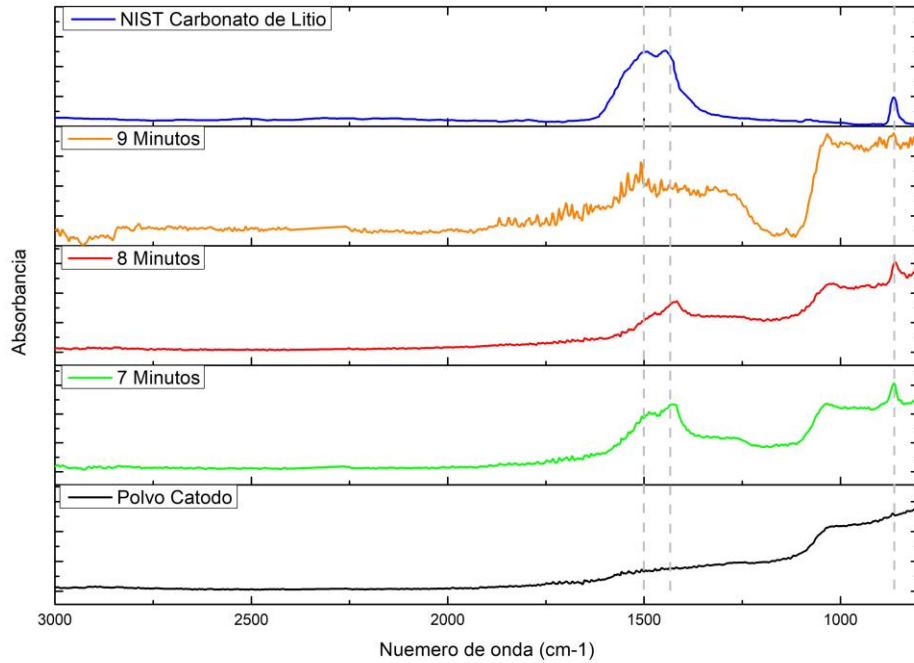


*Figura 22.-Imágenes de SEI(a) y BSE(b) de la muestra expuesta durante 9 minutos.*

La Figura 23 muestra los espectros de infrarrojo (FTIR) correspondientes a mezclas de polvo de cátodo y carbono tratadas en horno de microondas durante distintos tiempos (7, 8 y 9 minutos), comparados con el polvo inicial del cátodo (Negro). El espectro del polvo inicial (Negro) no muestra bandas bien definidas en la región analizada ( $500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica la ausencia de compuestos formados o transformados durante el tratamiento. Sin embargo, a partir de los 7 minutos de exposición, comienzan a aparecer bandas características, lo que sugiere el inicio de reacciones químicas relevantes inducidas por el calentamiento. Entre los 7 y 9 minutos, se observa con claridad la aparición de nuevas bandas en la región de  $860\text{ cm}^{-1}$ ,  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $1430\text{ cm}^{-1}$  y  $1482\text{ cm}^{-1}$ . La banda débil alrededor de  $860\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace Li–O, lo cual sugiere la formación de compuestos de litio. La banda registrada a  $1090\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento simétrico y a  $1430\text{ cm}^{-1}$  y  $1482\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones asimétricas del enlace C–O en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (carbonato de litio), de acuerdo con lo reportado por el NIST (National Institute of Standards and Technology) [51–53] .

Estos resultados están en concordancia con los análisis de microscopía electrónica de barrido donde se evidencian cambios morfológicos entre los 7 y 9 minutos. La detección de carbonato de litio mediante FTIR refuerza la hipótesis de que, en ese intervalo de tiempo, ocurren transformaciones químicas

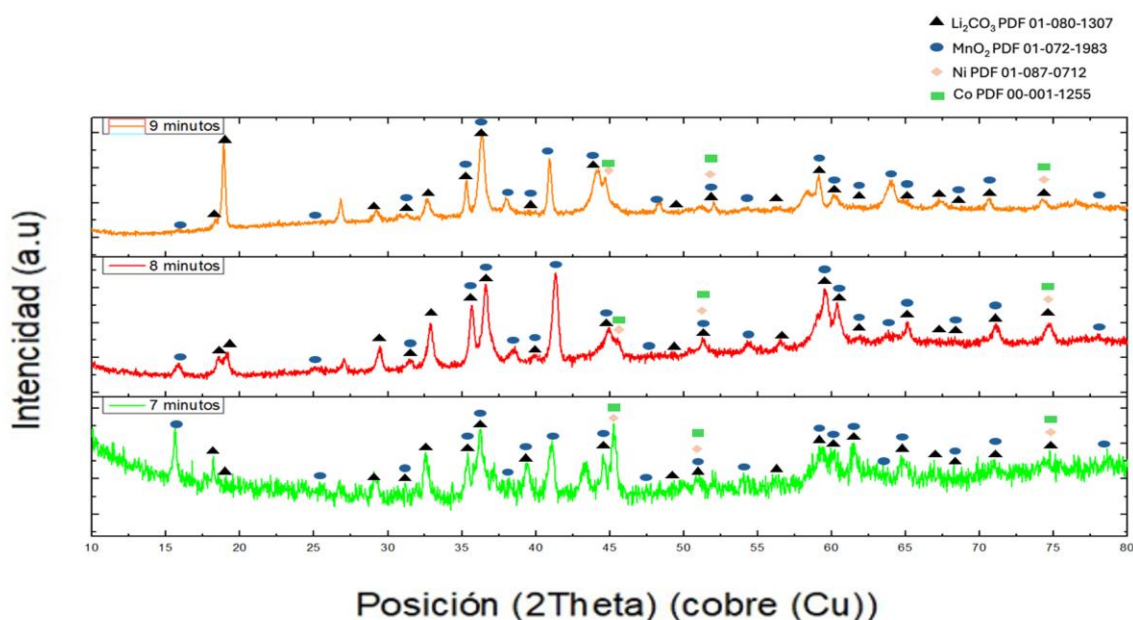
significativas en el sistema, incluso antes de alcanzar la fusión observada a los 10 minutos en el primer diseño experimental.



**Figura 23.-** Espectros de infrarrojo (FTIR) correspondientes a mezclas de polvo de cátodo y carbono tratadas en horno de microondas durante distintos tiempos (7, 8 y 9 minutos), sin tratar (negro) y referencia (azul)

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de las muestras tratadas por microondas durante 7, 8 y 9 minutos se presenta en la Figura 24. En estos patrones se identifica la formación de nuevas fases cristalinas como resultado del tratamiento térmico. Particularmente, en la muestra correspondiente a 8 minutos se observa claramente la presencia de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), cuyos picos característicos coinciden con la tarjeta de referencia PDF 01-80-1307. Esta fase aparece también en los patrones de 7 y 9 minutos. A los 9 minutos es importante mencionar que hubo que triturar el material como consecuencia de su fusión parcial. Además de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , se detectaron fases asociadas a los compuestos presentes en el cátodo original, tales como óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ , PDF 01-

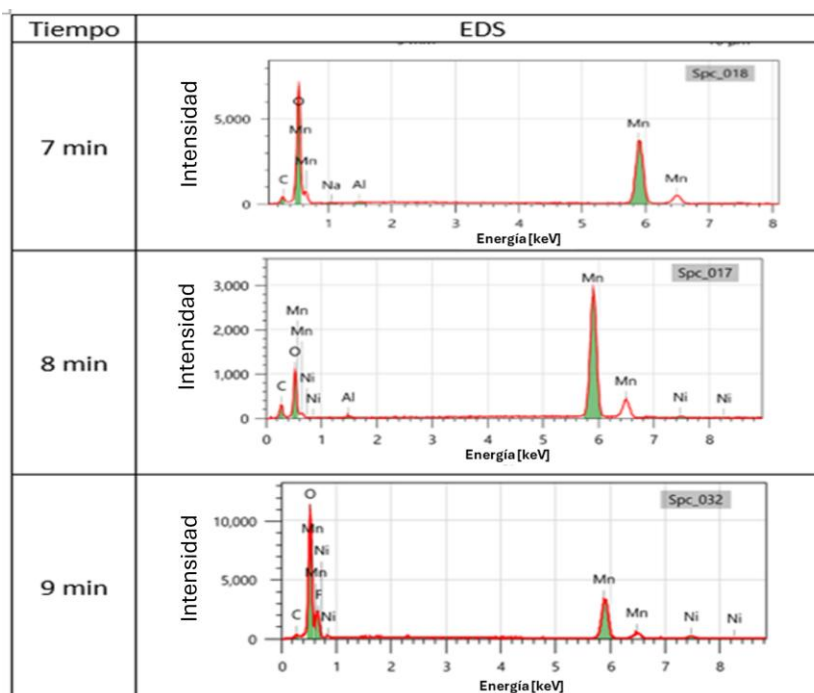
072-1983), níquel metálico (Ni, PDF 01-087-0712) y cobalto metálico (Co, PDF 00-001-1255). Estas fases se conservan a lo largo del. A los 7 minutos, los picos de difracción son más anchos y menos intensos, lo que indica una menor cristalinidad. En conjunto, los resultados de DRX confirman que el tratamiento por microondas promueve transformaciones estructurales en el sistema cátodo/carbono, siendo el tiempo de 8 minutos el más adecuado para obtener productos bien definidos antes de que ocurran efectos térmicos indeseados.



**Figura 24.**-Análisis de DRX las muestras procesadas durante 7, 8, 9 minutos. Se observa la presencia de la fase del carbonato de litio identificada con la tarjeta  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  PDF01-80-1307 y fases relacionadas al resto de los elementos metálicos en el cátodo tales como óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ , PDF 01-072-1983), níquel (Ni, PDF 01-087-0712) y cobalto (Co, PDF 00-001-1255).

El análisis elemental cualitativo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) se realizó sobre las muestras tratadas en microondas durante 7, 8 y 9 minutos, con el objetivo de identificar los elementos presentes en el material procesado (Figura 25). En todos los casos, se detectaron señales correspondientes a los elementos mayoritarios del sistema, incluyendo manganeso (Mn), níquel (Ni), cobalto (Co), oxígeno (O), carbono (C) y aluminio (Al). Es importante señalar que esta técnica no permite la detección de litio debido

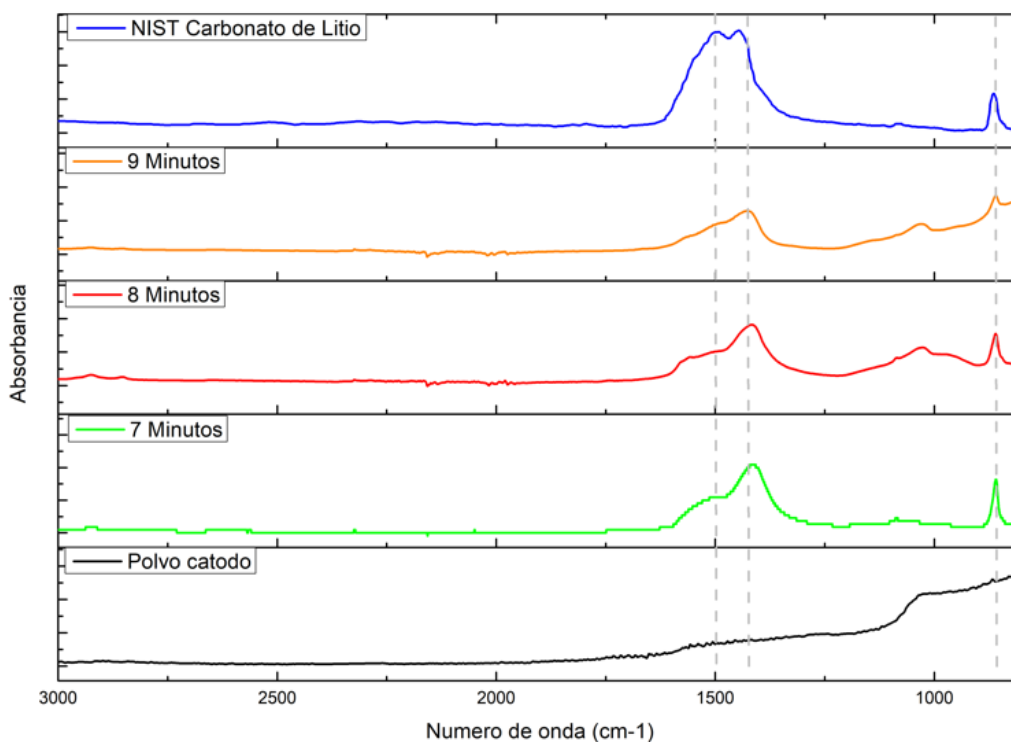
a su bajo número atómico, por lo que no es posible identificar directamente la formación de compuestos como el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). No obstante, el análisis EDS resulta útil para confirmar la presencia de elementos clave del sistema y para detectar posibles impurezas. En este caso, además de los metales característicos del cátodo, se observó la presencia de aluminio (Al), el cual podría estar asociado al sustrato sobre el que se encontraba depositado el polvo del cátodo o al crisol de mulita utilizado durante el tratamiento térmico. La ausencia de otros elementos ajenos al sistema sugiere que el proceso de microondas no introdujo contaminación externa detectable en las condiciones empleadas.



*Figura 25.- Análisis elemental cualitativo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las muestras de 7, 8, 9 minutos*

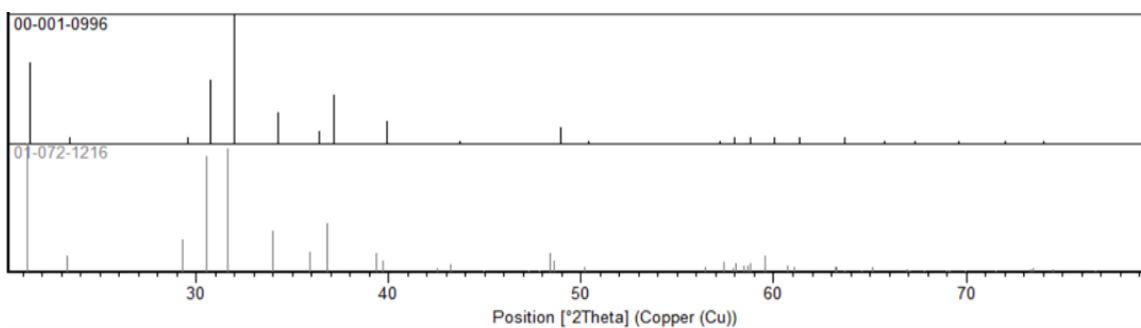
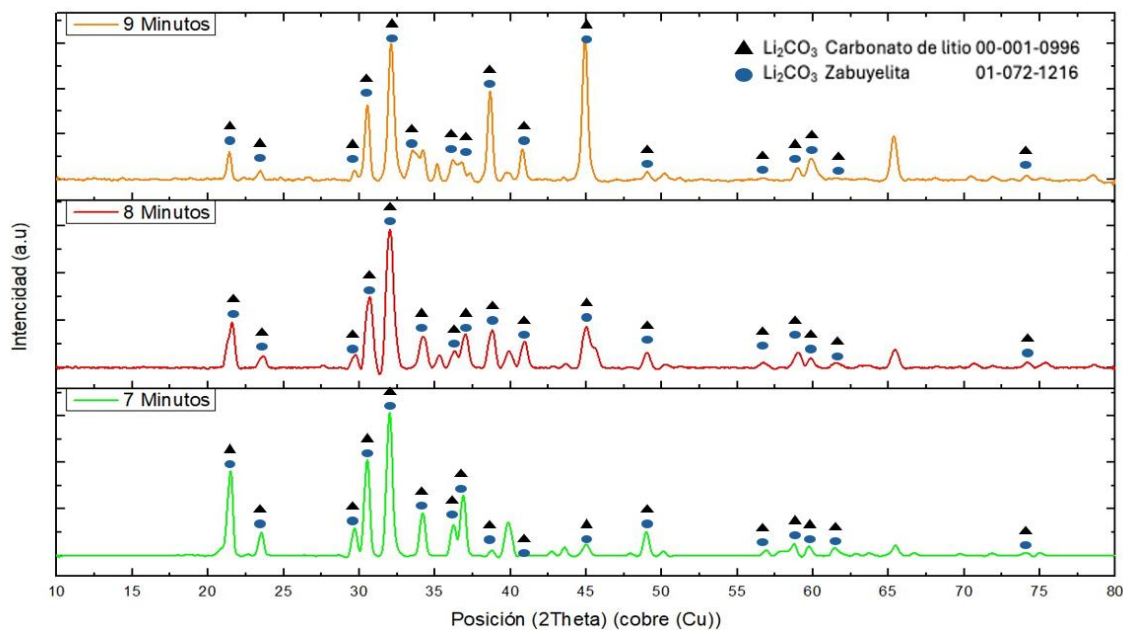
La Figura 26 muestra los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) correspondientes a muestras tratadas térmicamente en microondas durante 7, 8 y 9 minutos, sometidas posteriormente a un proceso de purificación para recuperar selectivamente el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Este proceso consistió en disolver el producto sólido en agua, aprovechando la solubilidad del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , seguido de filtración y precipitación controlada, con el objetivo de aislar la

fase de carbonato con el menor contenido posible de impurezas. En los espectros obtenidos se observa la presencia de bandas características del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , coincidentes con el espectro de referencia del NIST mostrado en la parte superior de la figura. En particular, se identifican bandas intensas en torno a  $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Estas señales aparecen bien definidas en las muestras tratadas durante 8 y 9 minutos, lo cual indica una mayor concentración y pureza del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  recuperado, mientras que en la muestra de 7 minutos se detectan estas bandas con menor intensidad. Por otro lado, el espectro correspondiente al polvo original del cátodo no presenta estas bandas, lo que confirma que el carbonato de litio se forma como resultado del tratamiento térmico y se puede separar eficazmente mediante purificación acuosa. En conjunto, estos resultados demuestran que la combinación de calentamiento por microondas y posterior disolución permite obtener una fase de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con un perfil espectral muy similar al estándar de referencia, lo que respalda la efectividad del método para la recuperación selectiva de este compuesto.



*Figura 26.-Muestra los espectros de infrarrojo (FTIR) correspondientes a mezclas de polvo de cátodo y carbono después del proceso de purificación (7, 8 y 9 minutos), comparados con el polvo inicial del cátodo (Negro).*

El análisis de difracción de rayos X (DRX) de las muestras tratadas térmicamente durante 7, 8 y 9 minutos y posteriormente sometidas a un proceso de purificación mediante disolución en agua y posterior precipitación, se presenta en la figura 27. En todos los difractogramas se identifican señales correspondientes a fases cristalinas de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), coincidiendo con las tarjetas de referencia PDF 00-001-0996 (carbonato de litio) y PDF 01-072-1216 (zabuyelita), lo cual confirma la recuperación efectiva de este compuesto tras el proceso de separación. A diferencia de los patrones previos al tratamiento de purificación, en esta etapa se observa una reducción notable de señales asociadas a impurezas metálicas del sistema catódico, lo que sugiere que la estrategia de disolución y precipitación permitió aislar predominantemente la fase deseada.

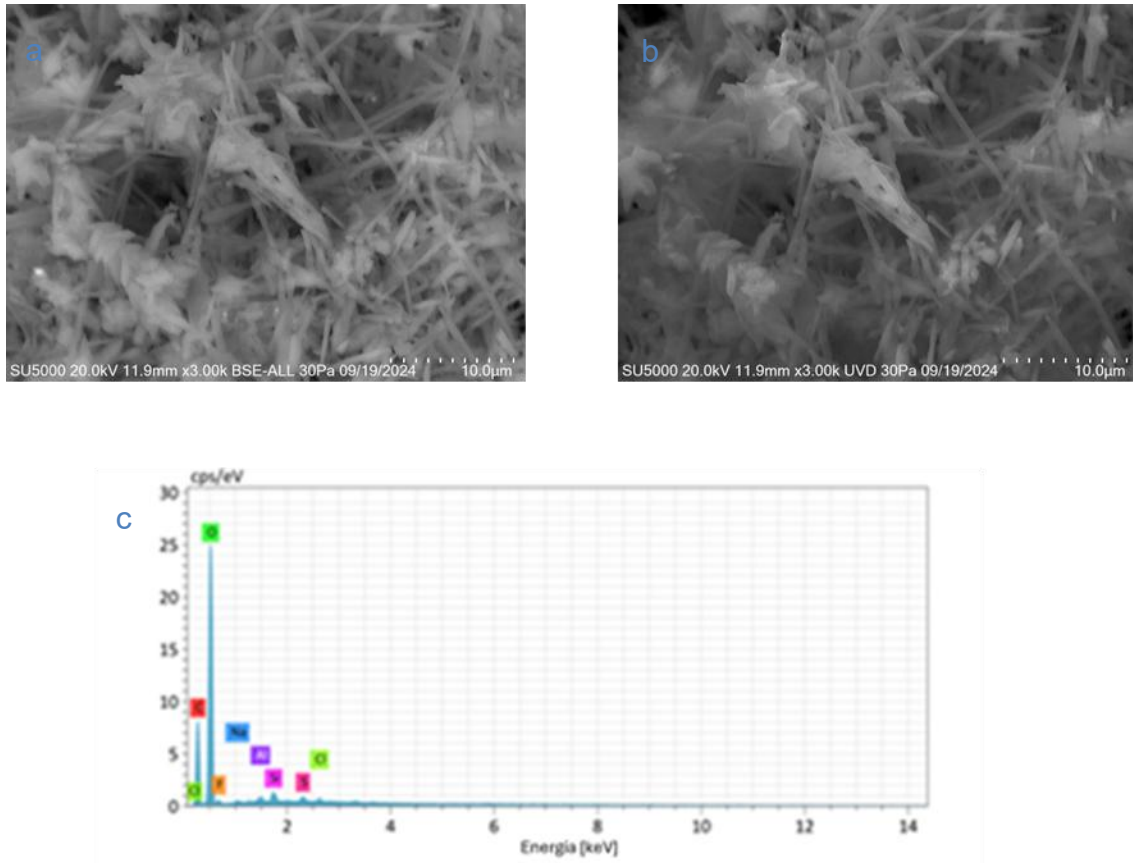


**Figura 27.-** Análisis de DRX las muestras purificadas durante 7, 8, 9 minutos. Se observa la presencia de la fase del carbonato de litio identificada con la tarjeta  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  PDF 00-001-0996 y zabuyelita PDF 01-072-1216(arriba). Fichas cristalográficas de referencia (abajo)

Las micrográficas SEM muestran que los precipitados de carbonato de litio presentan una morfología acicular bien definida, con cristales alargados que se entrelazan y forman aglomerados. Esta morfología es consistente con el crecimiento anisotrópico característico del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , en el cual ciertas direcciones cristalográficas favorecen un crecimiento más rápido que otras. [53]

Los espectros EDS obtenidos en diferentes tiempos de análisis (7, 8 y 9 minutos) confirman la presencia de oxígeno (O) y carbono (C), correspondientes al carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), así como litio (Li), aunque este último no se detecta

directamente debido a las limitaciones del equipo en elementos ligeros. Además, se observan señales menores de otros elementos (Na, Al, Cl, Si, Mn) que pueden asociarse a impurezas residuales en la solución o al sustrato utilizado durante el análisis.



**Figura 28.-** Imágenes de SEM de las muestras purificadas donde se observa la morfología de cristales alargados característicos del carbonato de litio, a) correspondiendo al modo de retrodispersados b) corresponde al modo SE , c) EDS de las muestras purificadas donde se confirma presencia de elementos como O, C, con mayor intensidad y Na, Al, Cl, Si, Mn con una menor intensidad

## 6. Conclusiones

Entre las soluciones evaluadas para la descarga segura de las baterías (MODELO), el NaCl a 5 mol/L resultó ser la más efectiva, logrando una descarga sostenida hasta 0.4 V después de 24 h, mientras que las soluciones de  $\text{MnSO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$ , en todas las concentraciones, mantuvieron voltajes por encima de 2 V. Este comportamiento concuerda con lo reportado previamente en la literatura y confirma que la naturaleza del electrolito regula la eficiencia de la extracción del material activo del cátodo.

El material recuperado de los cátodos mostró partículas con morfologías esféricas y rectangulares en el rango de 3–10  $\mu\text{m}$ . Los análisis de FTIR iniciales no evidenciaron bandas atribuibles a las fases catódicas, pero los difractogramas de rayos X identificaron la presencia de compuestos como  $\text{Li}_{1.88}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.12}\text{O}_3$  y  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ , confirmando la composición original del material.

Los experimentos de reducción con carbono bajo calentamiento por microondas mostraron que la proporción cátodo/carbono es determinante en la reactividad del sistema. Las mezclas con alto contenido de carbono (50/50 y 10/90) presentaron reacciones exotérmicas violentas y volatilización del material, mientras que la proporción 90/10 permitió un control más estable del proceso. Al delimitar los tiempos efectivos de exposición entre 6 y 9 minutos, se identificó que a partir de los 7 minutos comienzan transformaciones físicas y químicas, las cuales se intensifican hacia los 9 minutos, momento en que se observan cambios morfológicos significativos debido a la fusión.

La caracterización mediante SEM, FTIR y DRX de las muestras tratadas en este intervalo confirmó la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Las micrográficas MEB revelaron una morfología acicular bien definida, con cristales alargados y aglomerados. El FTIR mostró bandas representativas de las vibraciones del grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), mientras que el DRX identificó los picos cristalinos característicos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (PDF 01-80-1307), junto con fases residuales de  $\text{MnO}_2$ , Ni y Co metálicos. Tras la etapa

de purificación mediante disolución y precipitación, los espectros de FTIR, EDS y DRX confirmaron la obtención de carbonato de litio con un menor contenido de impurezas.

En conjunto, los resultados demuestran que la combinación del tratamiento por microondas con un posterior proceso de purificación acuosa constituye una estrategia eficiente para recuperar selectivamente carbonato de litio a partir de polvos de cátodo. Además, se destaca que el tiempo óptimo de exposición en horno de microondas se encuentra alrededor de 8 minutos para favorecer la formación de fases cristalinas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  antes de la fusión completa del material.

## 7. Bibliografia

- [1] T. P. Narisns.
- [2] 2. Duan.
- [3] 2. Vikström et al., 2. Grosjean et al. and K. y. S. 2012.
- [4] 2. Tollefson.
- [5] "The Economist, 2016a, 2016b".
- [6] 2. Jaskula and 2. Yu.
- [7] 2. Mengyuan Chen.
- [8] H. e. al, 2017.
- [9] R. e. al., 2017.
- [10] "Microwave Pyrolysis of Biomass: Control of Process Parameters for High Pyrolysis Oil Yields and Enhanced Oil Quality".
- [11] Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications.
- [12] T. Z. Fangfang Wang.
- [13] T. Y. Pingwei Zhang.
- [14] M. S. P. Alberto Battistel.
- [15] G. H. Yue Yang a.
- [16] J. B. i. J. B. (. M. Winter, "Handbook of Battery Materials".

- [17] i. J.-P. G. (. E. Peled, "Lithium Batteries".
- [18] \*. P. N. ´. a. M. W. b. J. Vetter a, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries".
- [19] P. T. H Zall.
- [20] P. J. E. W. D. S. E. R. Calby, "Purification of Lithium Carbonate," in *Inorganic Syntheses*, Harold Simmons Booth, 2007, p. chapter 2.
- [21] C. Zhao, "Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation".
- [22] 2. Donaciano Luna.
- [23] D. L. T. M. S. e. a. Jones, "Microwave heating applications in environmental engineering".
- [24] G. C. a. b. c. J. C. a. J. P. a. b. R. R. b. d. C. S. e. Kangqiang Li a, "Microwave pyrolysis of walnut shell for reduction process of low-grade pyrolusite".
- [25] H. A. C. Su Shiung Lam, "A Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis".
- [26] P.-T. C. S.-L. L. Yu-Fong Huang, "A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass".
- [27] B. Krieger-Brockett, "Microwave pyrolysis of biomass".
- [28] "A review on the microwave-assisted pyrolysis technique".
- [29] D. Freifelder, "Técnicas de bioquímica y biología molecular," Barcelona, Reverte, 1981, pp. 451-452.

- [30] A. C. Arranz, "Tecnología Láser: Aplicaciones Industriales," Barcelona, Marcombo, 2010, p. 104.
- [31] J. B. R. David Michael Adams, "química inorgánica práctica avanzada," Barcelona, Reverte, 1966, p. 59.
- [32] F. J. O. Charles P. Poole, "Introducción a la Nanotecnología," España, Reverte, 2007, pp. 215-217.
- [33] L. J. Peter William Atkins, "Principios de química : los caminos del descubrimiento," Buenos Aires, Ed. Médica Panamericana, 2006, pp. 84-85.
- [34] E. Moore, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis and Research Insights," Nova Science Publishers, 2016, p. 129.
- [35] O. W. P.-L. Morgana Rosset, "FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 105, 2019.
- [36] P. Viswanathan, "Electron Microscopy," Chennai, MJP Publisher, 2019, pp. 53-91.
- [37] J. Goldstein, " Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis," Nueva York y London, Springer Science & Business Media, 2012, pp. 21-92.
- [38] L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis," Alemania, Springer, 2013, pp. 1-42.
- [39] A. Khursheed, " Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers," London, World Scientific, 2011, pp. 1-64.

- [40] R. R. Cristina Giannini, "Diccionario de restauración y diagnóstico," Florencia, Editorial NEREA, 2008, p. 86.
- [41] G. V. Nin, "Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas," Mexico, UNAM y fondo de la cultura economica , 2000, pp. 105 - 106.
- [42] G. V. D. Seetha, "FT-IR, XRD, SEM-EDS, EDXRF and chemometric analyses of archaeological artifacts recently excavated from Chandravalli in Karnataka State, South India," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 162, pp. 114-120, 2019.
- [43] R. P. Rodríguez, "Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A.," Santiago de Compostela, Univ Santiago de Compostela, 2009, p. 72.
- [44] S. R., Elements of x-ray diffraction.
- [45] Elsevier, Diffraction physics.
- [46] T. & Francis, Introductory Solid State Physics.
- [47] M. H. a. H. Fietzek, Investigation of the microstructure of energetic crystals by means of X-ray powder diffraction.
- [48] K. S. Oh, "PRODUCT SPECIFICATION Rechargeable Lithium Ion Battery Model : INR18650 MJ1 3500mAh".
- [49] K. Malini, "Preparation and characterization of activated carbons from biomass: A review," *ScienceDirect*, 2023.
- [50] 2. Nie et al. and 2. Zhang et al..

- [51] L.-I. B. A. a. Applications.
- [52] Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  cathode materials.
- [53] "Synthesis and characterization of li-rich cathode material for lithium ion batteries".
- [54] K. Gu, "The Factors Influencing Lithium Carbonate Crystallization in Spent Lithium-Ion Battery Leachate," *MDPI*, 2024.
- [55] H. M. H. & H. I. Watamura, "Influence of Inorganic Solution Components on Lithium Carbonate Crystal Growth.," *Journal of Crystal Growth*, pp. 373, 1-117, 2013.
- [56] Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  cathode materials.
- [57] Z. Yemiş y Mazza.
- [58] Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review t.
- [59] "Environmentally-Friendly Lithium Recycling From a Spent Organic Li-Ion Battery".
- [60] "Removal of  $\text{SO}_4^{2-}$  from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  by Recrystallization".
- [61] "Removal of  $\text{SO}_4^{2-}$  from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  by Recrystallization".
- [62] H. L. D. L. X. e. a. Hou, "Recovery of Expired Lithium Carbonate Tablets for  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Cathode. Waste Biomass Valor 11, 3097–3105 (2020).".
- [63] "Effect of additives on size and shape of lithium carbonate crystals".

[64] "NIST Chemistry WebBook, SRD 69," [Online]. Available:  
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000502&Units=SI&Mask=80>.