



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
B08B 3/00 (2006.01) **H01J 9/00** (2006.01)
B08B 3/12 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/CL2011/000030

(22) Fecha de presentación internacional:
13 de mayo de 2011 (13.05.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
487-2010 13 de mayo de 2011 (13.05.2011) CL

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE [CL/CL];
Avda. Alameda Libertador Bernardo O'Higgins 3363,
9170022 -Estacion Central- Santiago (CL).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **AGUIRRE
QUINTANA, María Jesús** [CL/CL]; Avda. Alameda

Libertador Bernardo O'Higgins 3363, 9170022- Estación Central- Santiago (CL). **ARÉVALO MORALES, María del Carmen** [ES/CL]; Avda. Alameda Libertador Bernardo O'Higgins 3363, 9170022- Estación Central- Santiago (CL). **CASANOVA, Mauricio Isaacs** [CL/CL]; Avda. Alameda Libertador Bernardo O'Higgins 3363, 9170022- Estación Central- Santiago (CL). **MATSUHIRO YAMAMOTO, Betty** [AR/CL]; Avda. Alameda Libertador Bernardo O'Higgins 3363, 9170022- Estación Central- Santiago (CL). **MENDOZA ESPÍNDOLA, Leonora** [CL/CL]; Avda. Alameda Libertador Bernardo O'Higgins 3363, 9170022- Estación Central- Santiago (CL). **ROMERO FIGUEROA, Julio** [CL/CL]; Avda. Alameda Libertador Bernardo O'Higgins 3363, 9170022- Estación Central- Santiago (CL).

(74) Mandatarios: **CAREY CARVALLO, Francisco** et al.; Estudio HarneckerCarey Ltda., Av. Isidora Goyenechea 2800, Piso 42, 755647 - Las Condes - Santiago (CL).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CARBON ELECTRODE PRODUCED FROM WASTE HAVING HIGH ELECTROCATALYTIC ACTIVITY, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE OF SAME

(54) Título : ELECTRODO DE CARBÓN PROVENIENTE DE DESECHOS DE ALTA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA. MÉTODO DE OBTENCIÓN Y APLICACIÓN

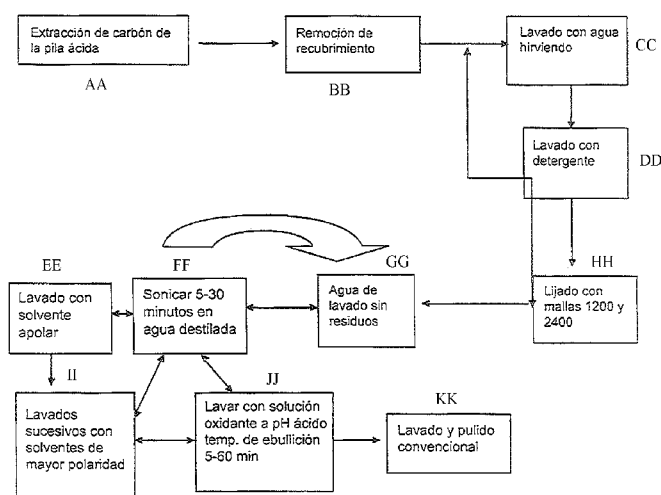


FIGURA 1

AA Extraction of carbon from the acid battery
BB Removal of coating
CC Washing with boiling water
DD Washing with detergent
EE Washing with apolar solvent
FF Sonication in distilled water for 5 - 30 minutes
GG Residue-free washing water
HH Abrading with meshes 1200 and 2400
II Successive washing operations with solvents of high polarity
JJ Washing with oxidant solution at acid pH, boiling temperature, 5-60 min
KK Usual polishing and washing

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining a carbon electrode from acid battery waste having very high electrocatalytic activity, which can be used as a cathode or anode for various different uses in electrochemistry, electroplating, electrolytic refining, etc., one of the most interesting uses being in the field of sensor electrodes. The method comprises the following steps consisting in: a) extracting the carbon from the battery and subsequently removing the coating; b) boiling in distilled water for between 5 and 30 minutes; c) washing the electrode with a preferably neutral detergent; d) abrading and washing with boiling water and subsequently with detergent until no residue remains; e) sonicating for between 5 and 30 minutes in distilled water; f) washing the electrode with petroleum ether or another highly apolar solvent; g) sonicating and washing with organic solvents having low to high polarity, changing the water until clean water is obtained; h) boiling the electrode in a solution containing a strong oxidant and acid pH for between 5 minutes and 1 hour; i) repeating the washing and sonication method if necessary; j) polishing in the usual manner for the use thereof; and k) if desired, inserting same into Teflon or PVC in order to insulate part of the surface thereof. The electrical connection can be provided by means of a wire inside the carbon.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

— sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv))

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

La presente invención, se refiere a un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono proveniente de desechos de pilas ácidas con altísima actividad electrocatalítica y que puede usarse como cátodo o ánodo para diversas aplicaciones como en electroquímica, galvanoplastia, refinación electrolítica, etc. Una de sus aplicaciones más interesantes es en el campo de los electrodos sensores. El proceso comprende las etapas de: a) extracción del carbono de la pila y luego sacar su recubrimiento; b) hervir en agua destilada entre 5 y 30 minutos; c) lavar el electrodo con detergente preferentemente neutro; d) lijar y lavar con agua hirviendo y luego con detergente hasta no obtener residuo; e) sonicar entre 5 a 30 minutos en agua destilada; f) someter el electrodo a lavado con éter de petróleo u otro solvente altamente apolar; g) sonicar y lavar con solventes orgánicos de menor a mayor polaridad, cambiando el agua, hasta llegar a agua limpia; h) hervir el electrodo en una solución que contenga un oxidante fuerte y pH ácido durante 5 minutos a una hora; i) repetir el procedimiento de lavado y sonicado si es necesario; j) pulir de manera convencional para su uso; y k) si se desea se puede insertar en teflón o PVC para aislar parte de la superficie. La unión eléctrica se puede realizar haciendo un hilo interno al carbón.

ELECTRODO DE CARBÓN PROVENIENTE DE DESECHOS DE ALTA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA MÉTODO DE OBTENCIÓN Y APLICACIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

CAMPO TECNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono proveniente de desechos de pilas ácidas (CB) con altísima actividad electrocatalítica, que puede ser usado como cátodo o ánodo para diversas aplicaciones como en electroquímica, galvanoplastia, refinación electrolítica, etc. Una de sus aplicaciones más interesantes es en el campo de los electrodos sensores.

El electrodo obtenido por este procedimiento, es un electrodo cuya actividad es similar a la de los electrodos de platino usados en electroquímica. Es un electrodo que cataliza muy diversas reacciones de oxidación y reducción a potenciales menores que los electrodos de carbón vítreo (GC) o grafito pirolítico y que se asemeja en sus resultados a lo que se obtiene usando platino. Como cualquier electrodo de carbono, es pulible y su superficie es renovable, y además, puede ser cortado para dimensionarlo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las pilas o baterías ácidas tienen un gran porcentaje de carbono dentro de sus componentes. Dichos componentes pueden tener varias utilidades y ha habido intentos por dar un uso concreto a las pilas desechables que ya han cumplido su vida útil. Existe en el arte previo, numerosos procesos de reciclaje de pilas y baterías. Por ejemplo en el documento EP 0274059 del 27 de Julio de 1988, titulado "proceso para reciclar baterías eléctricas, tableros de circuitos impresos montados y componentes electrónicos" se divulga un proceso para el reciclado de baterías eléctricas, mezcla de baterías de alta potencia para equipamiento de distinta composición

química, y también de tableros de circuitos impresos y componentes electrónicos, una pirolisis de la mezcla. Esta es llevada a cabo a una temperatura entre 450 y 650. Luego se realiza una electrólisis del residuo de la pirólisis y subsiguientemente se realiza una separación de los productos de la electrólisis y la remoción de los productos acumulados en los electrodos. En este
5 proceso que es económicamente beneficioso, se generan residuos no contaminantes del medio ambiente y no es necesaria una selección inicial de material.

El documento WO 2005/101564 de fecha 27 de Octubre de 2005, titulado "procedimiento de reciclaje de una mezcla de pilas y baterías de ánodo a base de litio", se refiere a un procedimiento de tratamiento hidrometalúrgico de las pilas y de las baterías que comprende al
10 menos un ánodo a base de litio, una sal disuelta en un electrolito y un cátodo que comprende al menos un metal y una combinación de metales escogidos entre el cobalto, el níquel, el manganeso y el hierro, con el objetivo de recuperar las fracciones aprovechables, procedimiento caracterizado porque comprende una trituración en seco a temperatura ambiente en atmósfera
15 inerte, un tratamiento mediante al menos una separación magnética y una tabla densiométrica seguida de una hidrólisis acuosa, con el objetivo de recuperar al menos el litio en forma de carbonato o de litiofosfato, un anión de dicha sal del electrolito y un concentrado a base de al menos un metal de dicho cátodo.

Ninguno de los documentos del arte previo, divulga algún tipo de procedimiento para el reciclaje específico del carbono contenido en pilas y baterías.

20 Por lo arriba expuesto, la presente invención tiene por objeto la obtención de un electrodo de carbono proveniente de desechos de pilas ácidas (CB) con altísima actividad electrocatalítica y que puede usarse como cátodo o ánodo para diversas aplicaciones como en electroquímica, galvanoplastia, refinación electrolítica, entre otras, siendo una de sus aplicaciones preferidas, en el campo de los electrodos sensores.

25 La fabricación de electrodos de carbón depende de los fines específicos de su aplicación y de donde provenga la materia prima materia prima utilizada. Por lo anterior, en el arte previo,

también se proveen procedimientos de fabricación de electrodos de carbono. Por ejemplo, en el documento ES 8605050 de fecha 16 de marzo de 1986, titulado "fabricación de cuerpos carbonosos, en especial electrodos de carbono", se divulga un procedimiento para la producción de cuerpos carbonosos, en particular de electrodos, con forma paralelepípedica, cúbica o cilíndrica para electrolisis del aluminio, mediante calcinación de cuerpos conformados crudos, que contienen sustancias pirolizables, en un horno de túnel, con atmósfera oxidante donde los productos de destilación que salen del ligante son completamente quemados. Los cuerpos carbonosos son producidos a partir de una masa de coque de petróleo, antracita, negro de humo, grafito o similares adicionados como ligante, como por ejemplo, alquitrán o pez. En la cocción de cuerpos conformados de este tipo el ligante es coquificado por lo que se obtienen características mecánicas y eléctricas deseadas.

El documento WO 2004/020365 de fecha 11 de Marzo de 2004, titulado "proceso de preparación de electrodos de carbono", describe un procedimiento para la preparación de electrodos de carbono. Este procedimiento comprende las etapas de: (a) la combinación de un material de relleno, un aglutinante de brea y fibras de carbono derivadas de brea de mesofase o PAN. Dichas fibras poseen una longitud media comprendida entre 4,23 mm y 82,55 mm (1/6 pulgada y 3,25 pulgadas, respectivamente) para formar una mezcla base para electrodos (en inglés, electrode stock), en el que las fibras de carbono están presentes preferentemente a un nivel de 0,5 a 10 partes por peso de las fibras de carbono por 100 partes por peso del material de relleno; (b) la extrusión de la mezcla base para electrodos para formar electrodos verdes (en inglés, green electrode stock); (c) la cocción de los electrodos verdes para formar una mezcla base para electrodos carbonizada; y (d) la grafitación de la mezcla base para electrodos carbonizada al mantener la mezcla base para electrodos carbonizada a una temperatura de al menos 2.500°C con el fin de formar un electrodo; y (e) la selección de la cantidad de fibra de carbono en relación con el material de relleno con el fin de obtener un control del coeficiente de expansión térmica (CET) longitudinal del electrodo.

El documento ES 0165308 de fecha 16 de Abril de 1944, titulado "Procedimiento para la obtención de electrodos de carbón", divulga un procedimiento para la obtención de electrodos de carbón y de la masa de electrodos correspondiente partiendo de materias de relleno que contienen carbono y de aglutinantes usuales, que comprende adicionar a los aglutinantes, especialmente a la brea blanda, ácido clorhídrico y/o cloruros que desdoblan ácido clorhídrico al ponerse en reacción con el aglutinante, para conseguir mejorías en la calidad de briquetas brutas y en la calidad del electrodo recocido. Se disminuyen de este modo el número de grietas y se incrementa el intervalo de temperaturas de trabajo. En este proceso se puede mezclar los aglutinantes con las adiciones que contienen cloro, agregándolos después a las materias de relleno con contenido de carbono o bien, se puede mezclar primero, del modo usual, las materias de relleno y los aglutinantes, agregando luego preferentemente después de entremezclar intensamente, las adiciones con contenido de cloro. Ninguno de los documentos del arte previo, divulga un procedimiento para la obtención de electrodos de carbono, utilizando como materia prima carbono proveniente de desechos de pilas ácidas (CB) con altísima actividad electrocatalítica.

RESEÑA DE LA INVENCION

La presente invención, tiene como objetivo dar un uso apropiado al carbono contenido en pilas y baterías, para la fabricación de electrodos de carbono, que puede usarse como cátodo o ánodo para diversas aplicaciones como en electroquímica, galvanoplastia, refinación electrolítica, siendo una de sus aplicaciones más interesantes en el campo de los electrodos sensores.

Para ello, la presente invención propone un procedimiento que consiste en la extracción del carbono de la pila y luego sacar su recubrimiento, en donde posteriormente, se debe hervir en agua destilada y lavarlo con agua hirviendo, y luego, con detergente hasta no obtener residuos. El proceso además comprende sonicar en agua destilada y someter el electrodo a lavado con éter de petróleo u otro solvente altamente apolar. Sonicar y lavar con solventes orgánicos de menor a

mayor polaridad hasta llegar a agua limpia, y posteriormente, hervir el electrodo en una solución que contenga un oxidante fuerte y pH ácido. Estos pasos de lavado y sonicado si es necesario, se pueden repetir. Finalmente, el proceso comprende pulir de manera convencional para su uso. Si se desea se puede insertar en teflón o PVC para aislar parte de la superficie. La unión eléctrica se puede realizar haciendo un hilo interno al carbón.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Los dibujos que se acompañan, los cuales se incluyen para proporcionar una mayor comprensión del invento, quedan incorporados y constituyen parte de esta descripción, una de las ejecuciones del invento, y junto con la descripción sirven para explicar los principios de esta invención.

Figura 1 muestra un esquema de tratamiento de carbones de pilas ácidas nuevas o usadas.

Figura 2 muestra un electrodo preparado y aislado con cinta de teflón.

Figura 3 muestra la respuesta electrocatalítica del electrodo propuesto (CB) comparado con un electrodo comercial (GC) frente a la oxidación de bisulfito. Esta medida se realizó a pH 4, con una concentración de sulfito de 140 ppm (medida como SO₂) en una mezcla de etanol: agua al 12% v/v a 5 mVs⁻¹.

Figura 4 muestra la capacidad del electrodo de discriminar en la señal. Como la actividad electrocatalítica del CB es extremadamente alta, en un mismo intervalo de potencial logra oxidar en forma independiente a la especie sulfito y a la especie bisulfito que coexisten en solución.

Figura 5 muestra la estabilidad de la respuesta del electrodo.

Figura 6 muestra la capacidad del electrodo CB de actuar como sensor amperométrico.

Figura 7 el análisis náalisis morfológico SEM-EDX.

Figura 8 muestra un difractograma de Polvo de Rayos X

Figura 9 muestra una espectroscopía IR de la muestra.

Figura 10 muestra una espectroscopía Raman de la muestra.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para extraer el carbón usado en las pilas ácidas y someterlo a procesos químicos y físicos para convertirlo en un material electródico de muy alta actividad electrocatalítica.

- 5 El objetivo es la obtención de un electrodo de carbono, con carbonos mayoritariamente sp^2 , muy pocos grupos funcionales del tipo carbonilo, carboxilo, alcohol, u otros detectables por IR (espectroscopía de absorción infra-roja); metales como Fe, Cu y otros en concentración de trazas, estado amorfo, de acuerdo a los datos obtenidos por espectroscopía IR, por análisis elemental y por espectroscopía de difracción de rayos X.
- 10 La superficie limpia mediante felpa, o lija permite su uso como electrocatalizador con actividad similar a la de nanotubos de carbón. Si se pule con alúmina y felpa, su comportamiento es semejante al carbono vítreo. Este electrodo puede cortarse con un esmeril para vidrio y se obtiene una superficie lijable exactamente igual a la inicial. Es decir, la composición es homogénea en todo el sistema. El electrodo es frágil a los golpes y puede quebrarse. Sin
- 15 embargo, también es factible de agujerear para hacerle un hilo para unirlo a un conector eléctrico. Por otra parte, también se puede hacer contacto con una pinza metálica o un alambre cuidadosamente enrollado en su entorno.
- Tal como se muestra e la figura 1, el primer paso consta de la extracción del carbono de la pila y luego sacar su recubrimiento. Luego debe hervirse en agua destilada entre 5 y 30 minutos. Lavar
- 20 el electrodo con detergente preferentemente neutro. Lijar y lavar con agua hirviendo y luego con detergente hasta no obtener residuo. Luego sonicar entre 5 a 30 minutos en agua destilada. Someter el electrodo a lavado con éter de petróleo u otro solvente altamente apolar. Sonicar y lavar con solventes orgánicos de menor a mayor polaridad hasta llegar a agua limpia. Hervir el electrodo en una solución que contenga un oxidante fuerte y pH ácido durante 5 minutos a una
- 25 hora. Repetir el procedimiento de lavado y sonicado si es necesario. Pulir de manera

convencional para su uso. Si se desea se puede insertar en teflón o PVC para aislar parte de la superficie. La unión eléctrica se puede realizar haciendo un hilo interno al carbón.

En la figura 2B se pueda apreciar a un electrodo listo, luego de su preparación, y aislado en su extremo mediante cinta de teflón. En la figura 2A, se muestran dos electrodos comerciales, uno que está forrado en teflón, y el otro en plástico. Ambos de carbón vítreo.

La respuesta electrocatalítica del electrodo propuesto (CB) comparado con un electrodo comercial (GC) frente a la oxidación de bisulfito, es mostrada en la figura 3. Esta medida se realizó a pH 4, con una concentración de sulfito de 140 ppm (medida como SO₂) en una mezcla de etanol: agua al 12% v/v a 5 mVs⁻¹.

La diferencia en electroactividad se observa en el pie de onda (potencial) de la oxidación en ambos casos. Esta diferencia da cuenta de la disminución en el "gasto" en energía que significa usar el electrodo CB en vez del GC frente a idénticas condiciones de trabajo. En este caso el pie de onda para CB es de 320 mV aproximadamente y de 820 mV para GC. Es decir, el electrodo CB genera un ahorro neto de aproximadamente 0.5 V para catalizar la misma reacción.

La discriminación en la señal, es mostrada en la figura 4. Como la actividad electrocatalítica del CB es extremadamente alta, en un mismo intervalo de potencial logra oxidar en forma independiente a la especie sulfito y a la especie bisulfito que coexisten en solución.

En las Figuras 5A y 5B se muestran cuatro medidas consecutivas de la oxidación de sulfito a pH 9 cuando el electrodo es CB (Figura A) y cuando es GC (Figura 5B). Se puede ver en la Figura

5A que las cuatro medidas que corresponden al CB dan una única respuesta. En cambio, el GC muestra una pequeña disminución entre cada señal (desde la primera a la cuarta) hasta por fin estabilizarse. Estos mismos resultados se obtienen si el electrodo es retirado de la solución, ésta es burbujeada con nitrógeno para evitar la entrada de oxígeno y luego se mide nuevamente. Otra vez, en el caso de CB la reproducibilidad es inmediata y el electrodo GC debe ser sometido a varias medidas hasta alcanzar un perfil estable.

En las Figuras 6A y 6B se muestran las relaciones entre la corriente medida a un potencial fijo y la concentración de sulfito. La linealidad existente (y la pendiente) son indicadores de la capacidad de un electrodo de ser usado como sensor de una sustancia dada. En la Figura 6A aparece el electrodo CB, que muestra una buena linealidad entre corriente y concentración para soluciones que tienen un contenido de 20 a 150 ppm de sulfito medido como SO₂, a pH 9. Se observa también un comportamiento lineal pero con un menor coeficiente de regresión, para GC (ver Figura 6B). Por otra parte, debido a la electroactividad del CB comparado con el GC, la pendiente de la Figura 6A es mayor (un orden de magnitud) que la que se obtiene en el caso del GC (B). Obviamente, mientras mayor es la pendiente, es más fácil y más sensible el electrodo a variaciones pequeñas de concentración, es decir, su comportamiento como sensor es mejor.

Una distribución amorfa pero homogénea con algunos puntos brillantes que corresponden a inscrustaciones de sílica (Al-Si) usada en el proceso de pulido, es mostrada en la figura 7A. La figura 7B muestra un análisis de la microscopía SEM-EDX. Se observa presencia minoritaria de S, K, Ca, Ti y Fe. Se realizó análisis SEM-EDX tanto general como puntual a dos muestras de distinta proveniencia. El análisis cuantitativo de las superficies indica la presencia de los siguientes iones o metales: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al, Fe, S, Si. Dependiendo de las muestras analizadas estos se encuentran en cantidades variables, pero sin embargo en una proporción en promedio menor al 5%, siendo los más abundantes el Si y el Al. En las muestras analizadas no se detecta la presencia de Oxígeno.

El difractograma de Polvo de Rayos X fue comparado con la base de datos JCPDS-ICDD, acorde a lo mostrado en la figura 8. Este muestra las señales características del grafito. Además el difractograma de polvo de rayos X fue comparado con un diagrama de polvo calculado. Se identifican claramente los planos hkl 002 con un valor de $2\theta = 26,477^\circ$, y también las señales correspondientes a los planos hkl 004 y 200 con valores de $2\theta = 54,525^\circ$ y $2\theta = 77,541^\circ$ respectivamente, mostrando las características laminares de la muestra.

Del análisis del difractograma de polvo se desprende que la muestra presenta una alta cristalinidad, ya que se observa una señal muy angosta característica para el valor 002.

Por otra parte, la distancia interplanar es de 3,364 Å indicando que no existen especies intercaladas en los planos del grafito.

- 5 Además, en el difractograma se observan señales que no es posible asignarlas con las base de datos utilizadas y que corresponden a la presencia de compuesto químicos a nivel de impureza tal como lo indica el análisis EDX.

En definitiva, el difractograma de polvo permite concluir que la muestra está formada mayoritariamente por especies carbonaceas del tipo grafito.

- 10 Por otra parte, no se observa de manera significativa (<5%) otras especies cristalinas asignables con la base de datos utilizadas.

El espectro IR del polvo indica una pequeña cantidad de grupos carbonilos se muestra en la figura 9.

- 15 Tal como se aprecia en la figura 10, el espectro Raman muestra la señal característica de carbonos gráficos sp² semejante a los espectros de nanotubos de carbón.

- Para obtener los resultados arriba descritos, la presente invención propone un procedimiento que comprende las etapas de: a) extracción del carbono de la pila y luego sacar su recubrimiento; b) hervir en agua destilada entre 5 y 30 minutos; c) lavar el electrodo con detergente preferentemente neutro; d) lijar y lavar con agua hirviendo y luego con detergente hasta no
20 obtener residuo; e) sonicar entre 5 a 30 minutos en agua destilada; f) someter el electrodo a lavado con éter de petróleo u otro solvente altamente apolar por un período de de entre 5 a 30 minutos; g) sonicar y lavar con solventes orgánicos de menor a mayor polaridad, cambiando el agua, hasta llegar a agua limpia; h) hervir el electrodo en una solución que contenga un oxidante fuerte y pH ácido durante 5 minutos a una hora; i) repetir el procedimiento de lavado y sonicado
25 si es necesario; j) pulir de manera convencional para su uso; y k) si se desea se puede insertar en

teflón o PVC para aislar parte de la superficie. La unión eléctrica se puede realizar haciendo un hilo interno al carbón.

Ejemplo de aplicación

Se usa una pila nueva marca Durapower, ácida. Se saca manualmente el carbón del interior de la pila, que se abre con un cuchillo o tijera afilado. Se retira el carbón y se lija con lija gruesa, lija para metal o para madera, en los extremos, para facilitar la rotura del recubrimiento que estos traen. En el caso del ejemplo, se usó papel lija de 200 mallas. Se retira el recubrimiento completamente hasta dejar al carbón completamente desnudo. Se sumergió al electrodo en un vaso que contenía agua destilada hirviendo durante 15 minutos. Luego se lavó con agua potable fría, y detergente neutro. Una vez limpio, se lija toda la superficie con malla más gruesa (1200 mallas) y luego más fina (2400 mallas). Luego, el electrodo se pone a hervir nuevamente, cambiando el agua destilada hasta que no se observe en ella ningún residuo. En el caso del ejemplo, se realizaron 2 lavados de 5 minutos cada uno, con agua destilada hirviendo. Luego se coloca al electrodo dentro de un vaso de precipitados lleno con agua destilada en un sonicador y se sonica durante 2 minutos y se le cambia el agua hasta que no haya ningún residuo en el agua. Se debe tener cuidado en que el electrodo no choque contra las paredes del vaso. En este caso, se sonicó durante 4 veces observándose que ya en el tercer sonicado el agua salía clara.

El electrodo limpio y seco se sumergió en éter de petróleo durante 20 minutos a temperatura ambiente. Luego se realizó el proceso de sonicado nuevamente, esta vez sonicando durante 15 minutos por 2 veces, en agua destilada. Luego el electrodo se lavó con alcohol (etanol) cuidadosamente, luego con acetona y luego con agua destilada. Luego el electrodo se sumergió en un baño que contenía 1 mL de ácido sulfúrico concentrado por cada 300 mL de agua destilada a temperatura de ebullición durante 30 minutos. Luego se lava con agua abundantemente y ya se puede pulir o lijar para usarlo.

Con los electrodos obtenidos con pilas nuevas o usadas de diferente tamaño y procedencia, todas ácidas, se puede realizar este tratamiento y se obtienen superficies electroquímicamente iguales.

Los cilindros obtenidos pueden agujerarse incluso con un taladro común, para hacerles la conexión eléctrica, o sujetarlos por un extremo con una pinza metálica y se mide la resistencia entre la pinza y el otro extremo del electrodo, con un "tester" comercial común, en posición de medir resistencia y debe obtenerse 0,00 ohm de resistencia. También puede hacerseles un
5 recubrimiento de teflón o plástico para ofrecer una superficie de área geométrica definida.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono proveniente de desechos
5 de pilas ácidas, utilizable como cátodo o ánodo para aplicaciones como en electroquímica, galvanoplastia, refinación electrolítica, y en el campo de los electrodos sensores, entre otros, CARCATERIZADO porque comprende las siguientes etapas:
- a) extraer desde la pila el carbón, para luego sacar su recubrimiento;
 - b) hervir el carbón en agua destilada;
 - 10 c) lavar el electrodo con detergente preferentemente neutro;
 - d) lijar y lavar con agua hirviendo y luego con detergente hasta no obtener residuo;
 - e) sonicar en agua destilada;
 - f) someter el electrodo a lavado con éter de petróleo u otro solvente altamente apolar;
 - g) sonicar y lavar con solventes orgánicos de menor a mayor polaridad, cambiado el
15 agua, hasta obtener agua limpia;
 - h) hervir el electrodo en una solución que contenga un oxidante fuerte y pH ácido;
 - i) repetir el procedimiento de lavado y sonicado si es necesario; y
 - j) pulir de manera convencional para su uso.
- 20 2.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque en la etapa (a) comprende además lijar el carbón retirado.
- 3.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según la reivindicación 2, CARACTERIZADO porque dicha etapa de lijar se realiza con lija gruesa, lija para metal o para
25 madera, en los extremos del trozo de carbón, para facilitar la rotura de su recubrimiento.

- 4.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según la reivindicación 2 ó 3, CARACTERIZADO porque además comprende retirar el recubrimiento hasta dejar al carbón completamente desnudo.
- 5 5.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, CARACTERIZADO porque en la etapa (b) el electrodo se sumerge en agua destilada hirviendo entre 5 y 30 minutos.
- 10 6.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según la reivindicación 5, CARACTERIZADO porque el rango de tiempo en la etapa de (b) se realiza, hasta que en el agua destilada no se observen residuos.
- 15 7.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, CARACTERIZADO porque en la etapa (c) el electrodo se lava con agua potable fría y detergente neutro.
- 8.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, CARACTERIZADO porque en la etapa (e) el sonicado del electrodo se realiza entre 5 a 30 minutos.
- 20 9.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, CARACTERIZADO porque en la etapa (f) el electrodo limpio, se sumerge en éter de petróleo durante 50 a 30 minutos a temperatura ambiente.

10.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, CARACTERIZADO porque en la etapa (h) el electrodo es hervido durante 5 a 60 minutos.

5 11.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, CARACTERIZADO porque el electrodo es lavado con alcohol (etanol), luego con acetona y luego con agua destilada.

10 12.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, CARACTERIZADO porque el electrodo se sumerge en un baño con ácido sulfúrico concentrado por cada 300 mL de agua destilada a temperatura de ebullición durante 30 minutos.

15 13.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, CARACTERIZADO porque comprende además la etapa k) en donde se puede insertar en teflón o PVC para aislar parte de la superficie.

20 14.- Un procedimiento para la obtención de un electrodo de carbono, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, CARACTERIZADO porque la unión eléctrica se puede realizar haciendo un hilo interno al carbón.

15.- Uso del electrodo obtenido a través del procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, CARACTERIZADO porque sirve en aplicaciones electroquímicas, en electroquímica, galvanoplastia y refinación electrolítica.

16.- Uso del electrodo obtenido a través del procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, CARACTERIZADO porque sirve para ser aplicado como electrodo sensor.

1/16

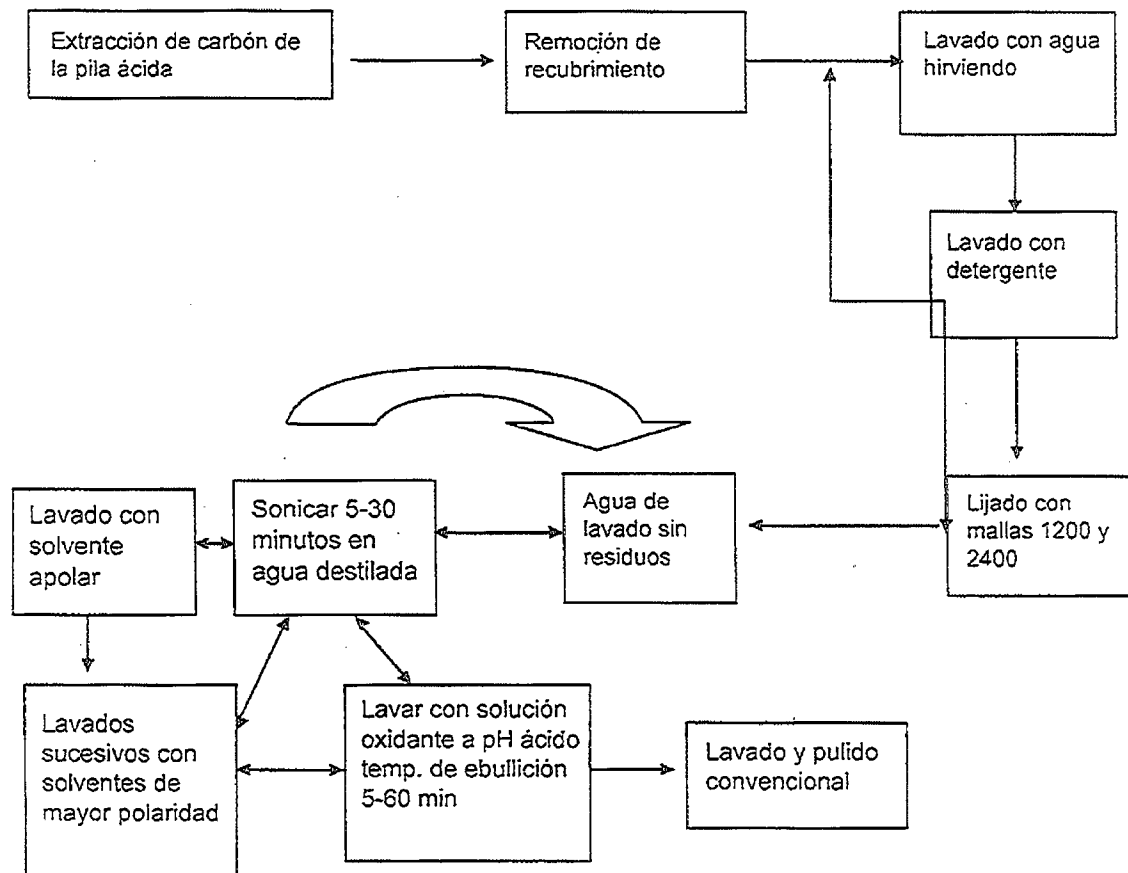


FIGURA 1

2/16

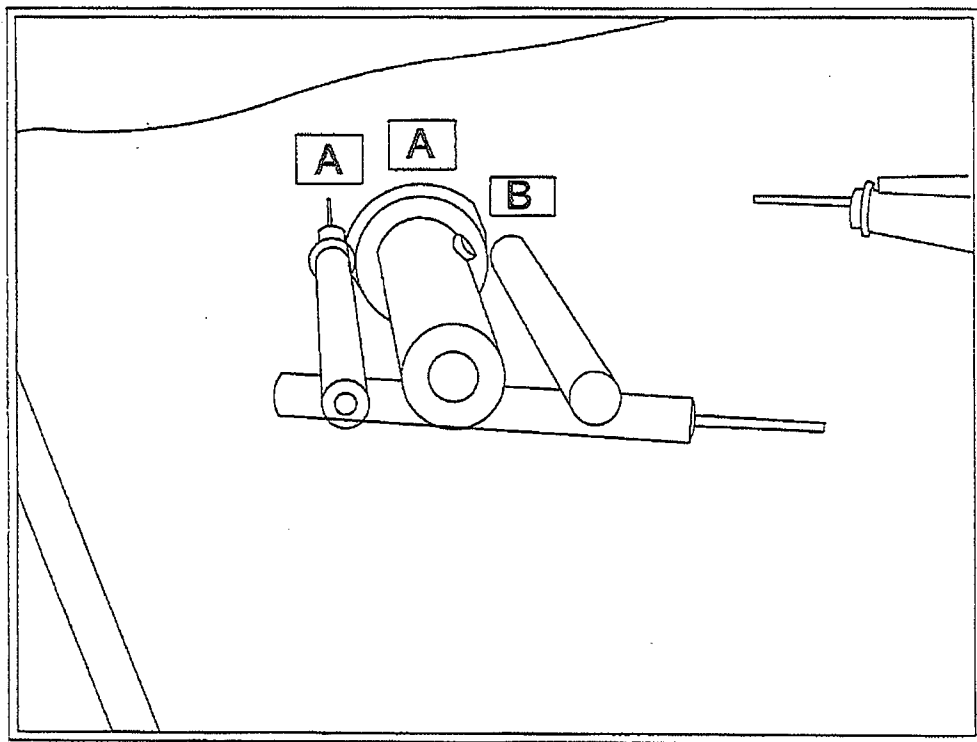


FIGURA 2

3/16

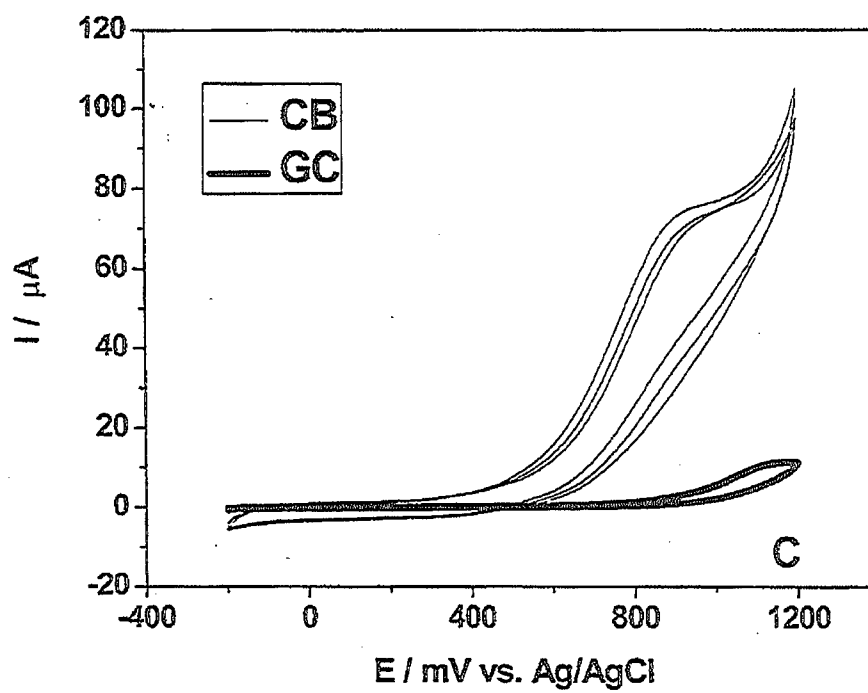


FIGURA 3

4/16

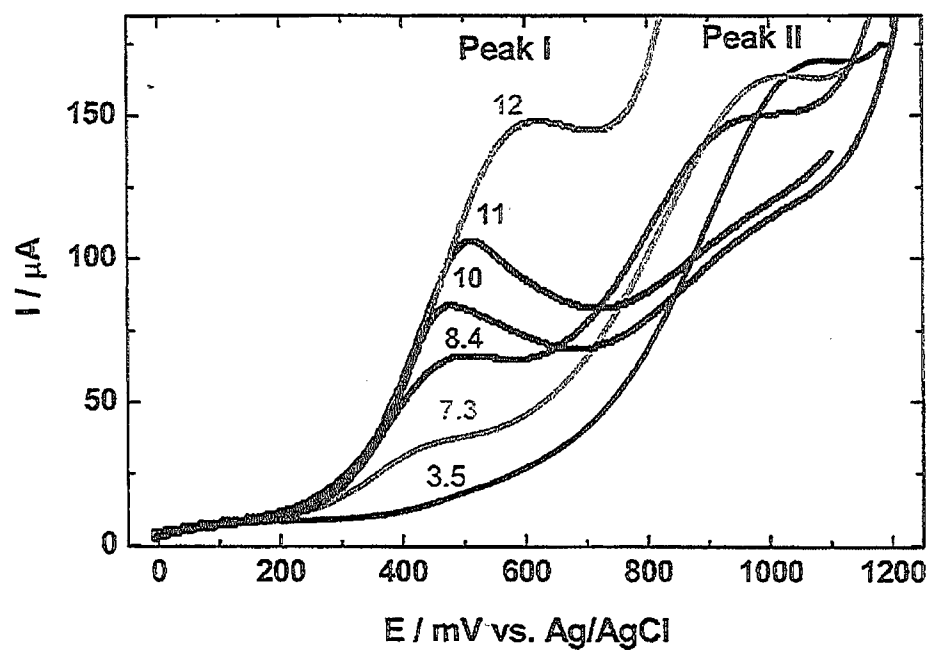


FIGURA 4

5/16

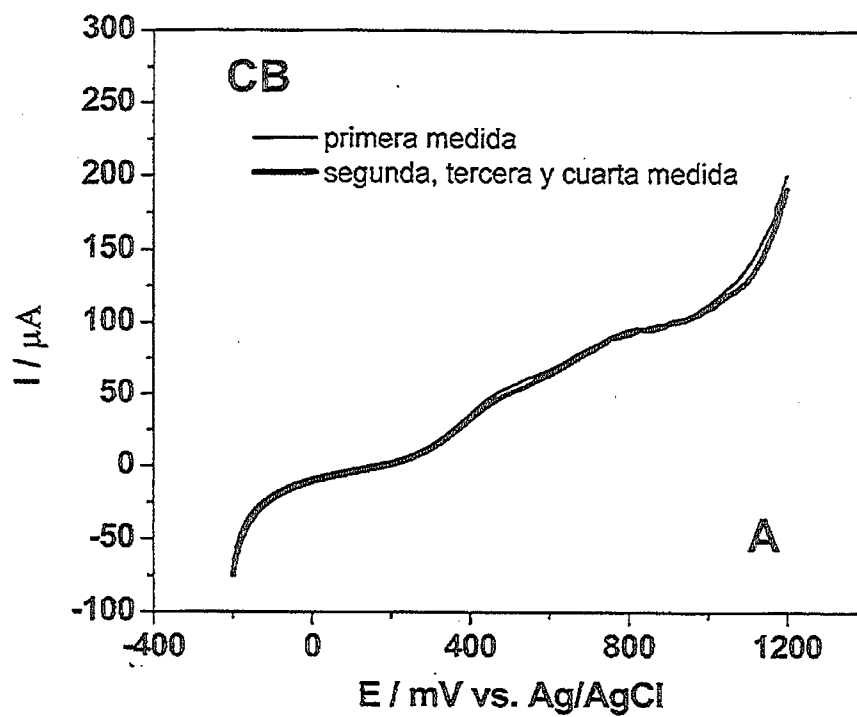


FIGURA 5A

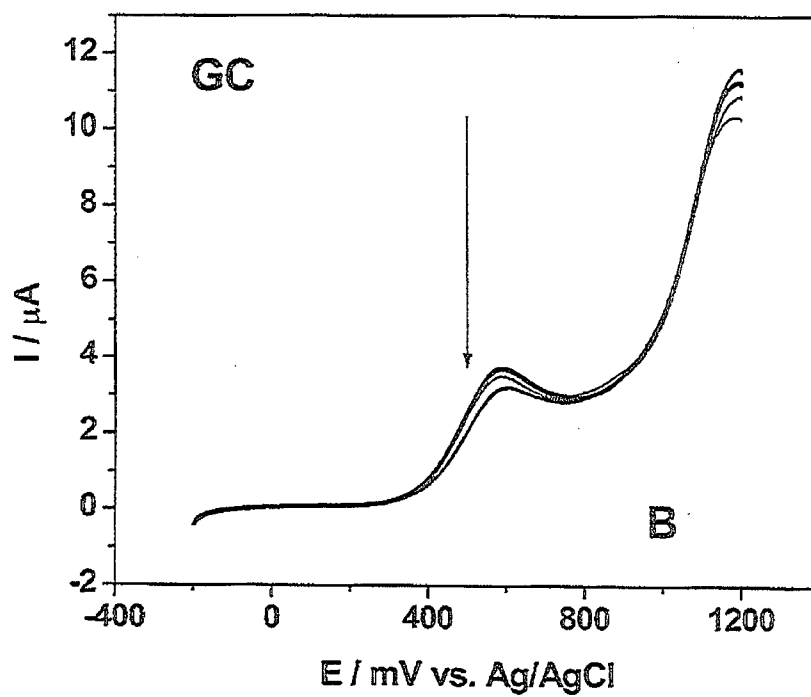


FIGURA 5B

6/16

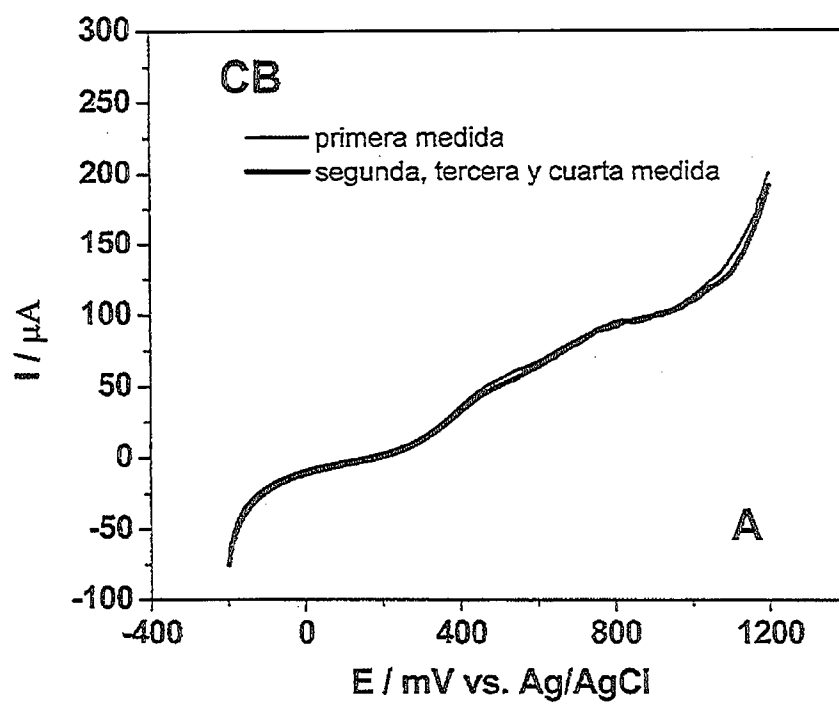


FIGURA 5A

7/16

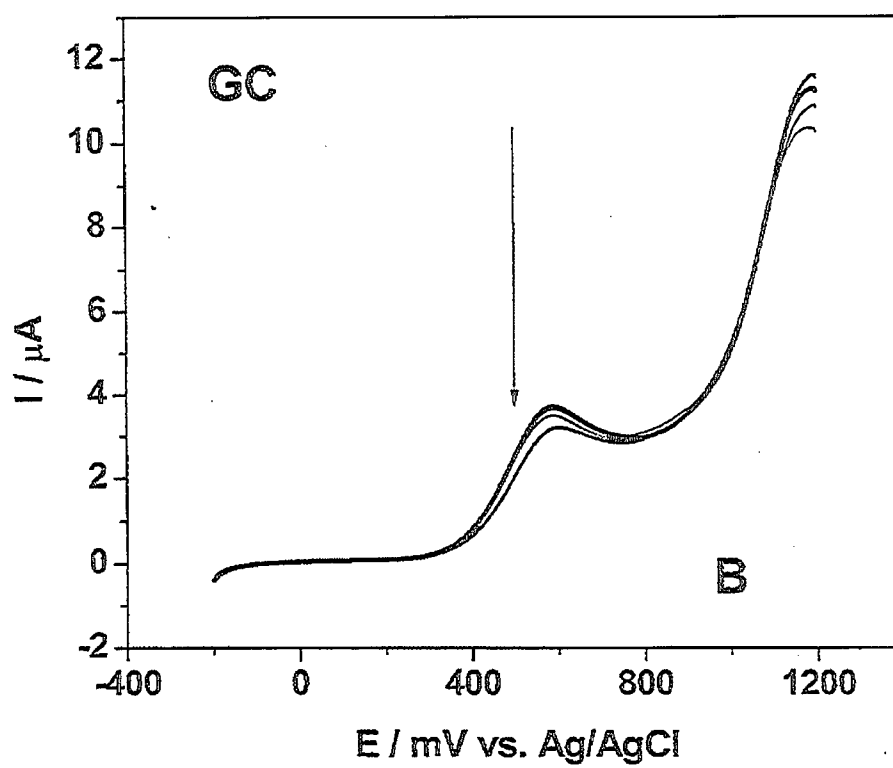


FIGURA 5B

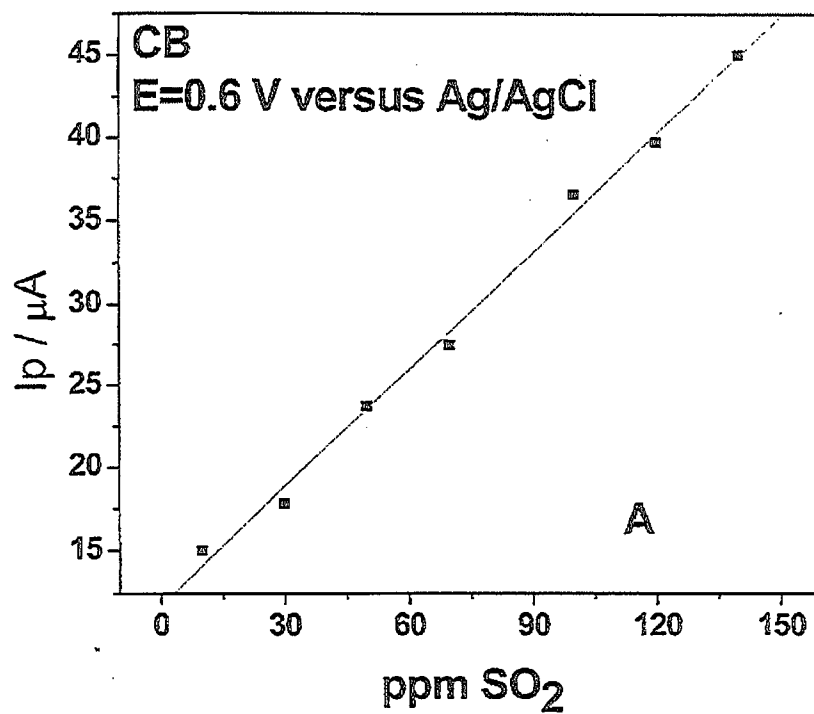


FIGURA 6A

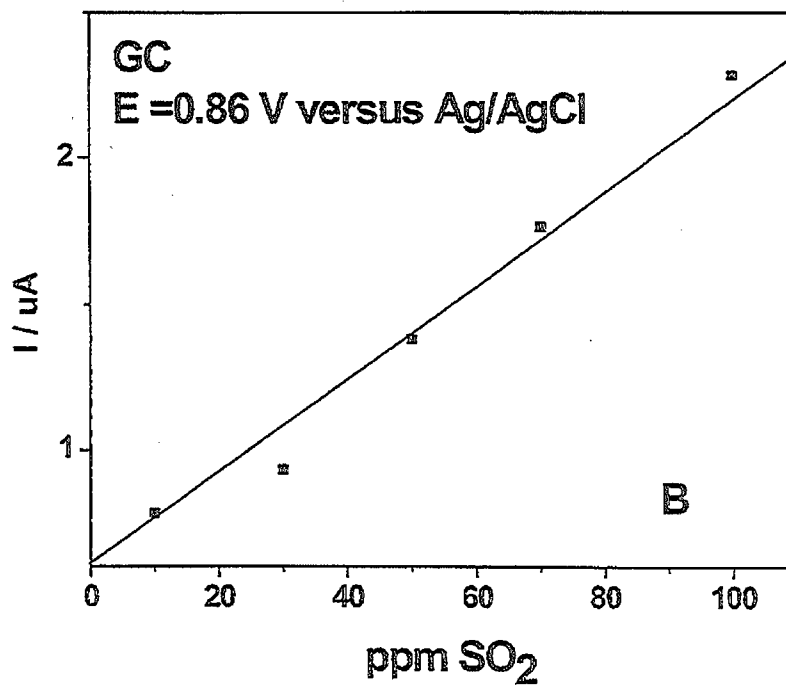


FIGURA 6B

9/16

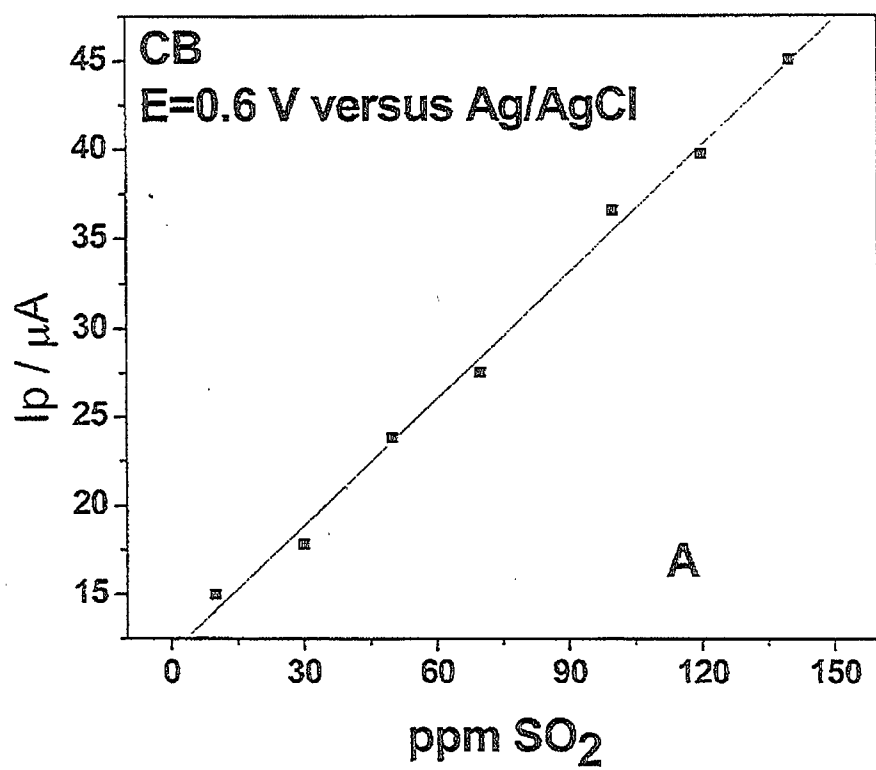


FIGURA 6A

10/16

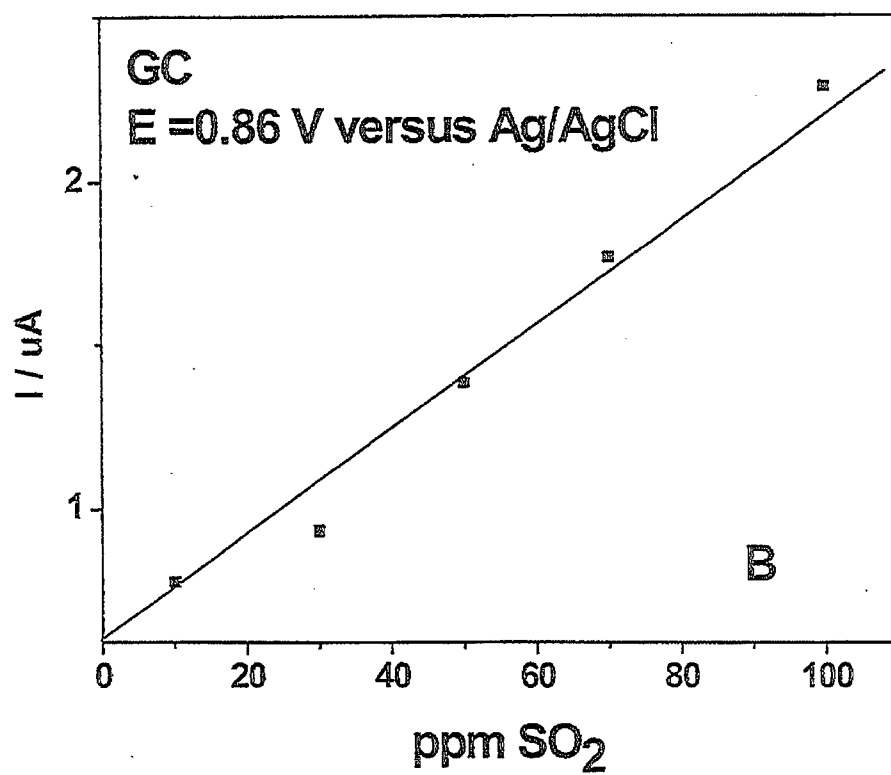
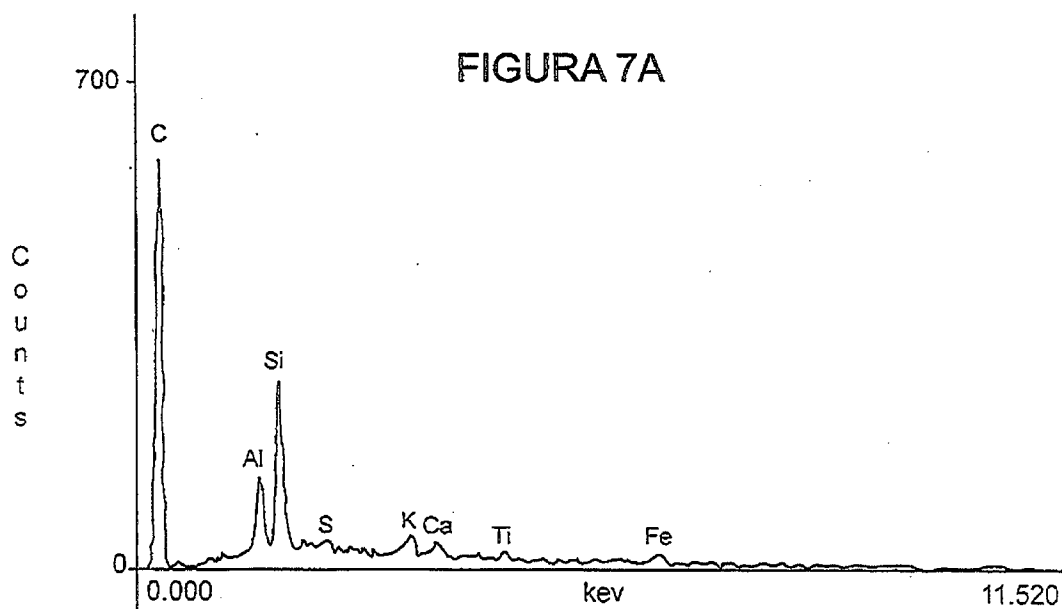
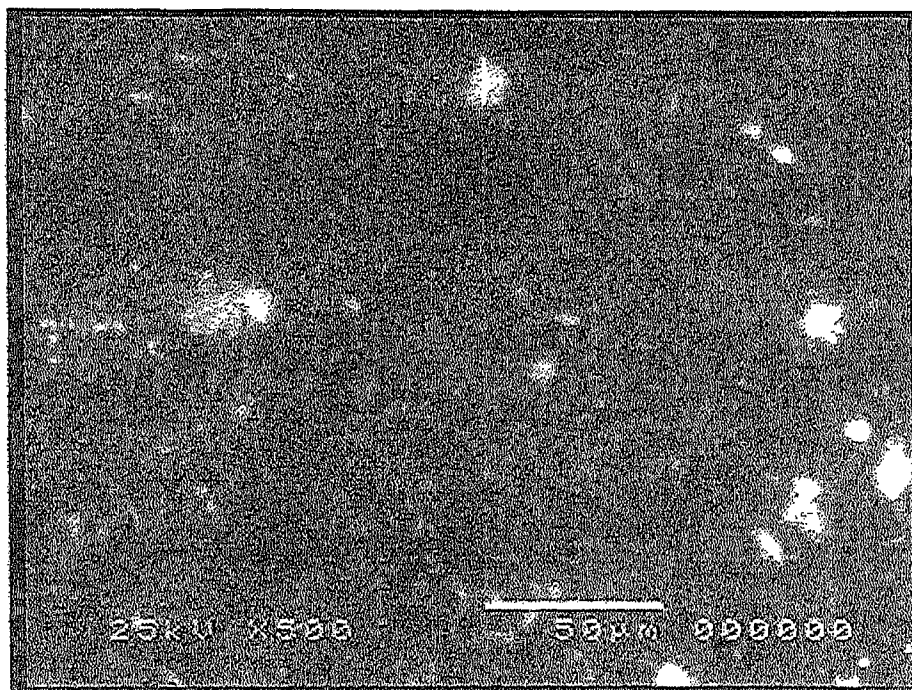


FIGURA 6B



Pila Carbón - 2

Accelerating Voltage: 25 KeV

Take Off Angle: 27.541°

Live Time 60 seconds

Magnification: 500

chi-sqd = 0.82 Livetime = 60.0 sec.

Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.volt = 25 kv Take-off Angle=27.54 deg

Number of iterations = 7

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (1-Sigma)
Al-K	0.1226	1.509	21.20	18.50	+/-	1.07
Si-K	0.2763	1.845	56.11	50.98	+/-	1.75
S-K	0.0254	2.420	5.93	6.15	+/-	1.03
K-K	0.0473	1.335	5.74	7.24	+/-	0.76
Ca-K	0.0382	1.431	4.21	5.46	+/-	0.75
Ti-K	0.0279	1.377	2.48	3.84	+/-	0.77
Fe-K	0.0651	1.201	4.33	7.82	+/-	1.25
Total			100.00	100.00		

FIGURA 7B

12/16

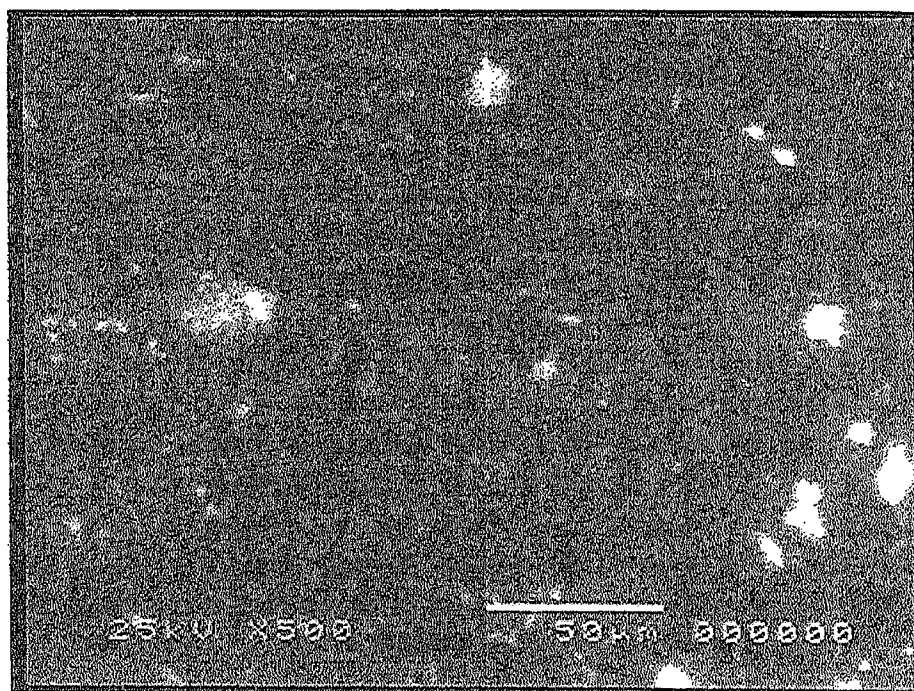
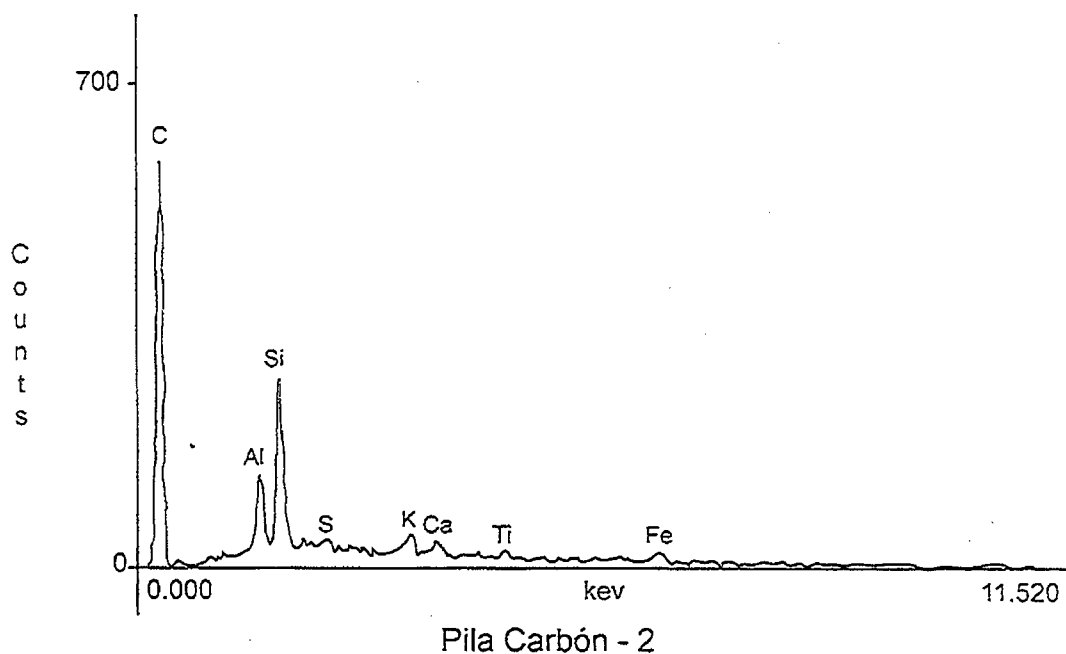


FIGURA 7A

13/16



Accelerating Voltage: 25 KeV

Take Off Angle: 27.541°

Live Time 60 seconds

Magnification: 500

chi-sqd = 0.82 Livetime = 60.0 sec.

Standardless Analysis

PROZA Correction Acc.volt. = 25 kv Take-off Angle=27.54 deg

Number of iterations = 7

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Al-K	0.1226	1.509	21.20	18.50	+/- 1.07
Si-K	0.2763	1.845	56.11	50.98	+/- 1.75
S-K	0.0254	2.420	5.93	6.15	+/- 1.03
K-K	0.0473	1.535	5.74	7.24	+/- 0.76
Ca-K	0.0382	1.431	4.21	5.46	+/- 0.75
Ti-K	0.0279	1.377	2.48	3.84	+/- 0.77
Fe-K	0.0651	1.201	4.33	7.82	+/- 1.25
Total			100.00	100.00	

FIGURA 7B

14/16

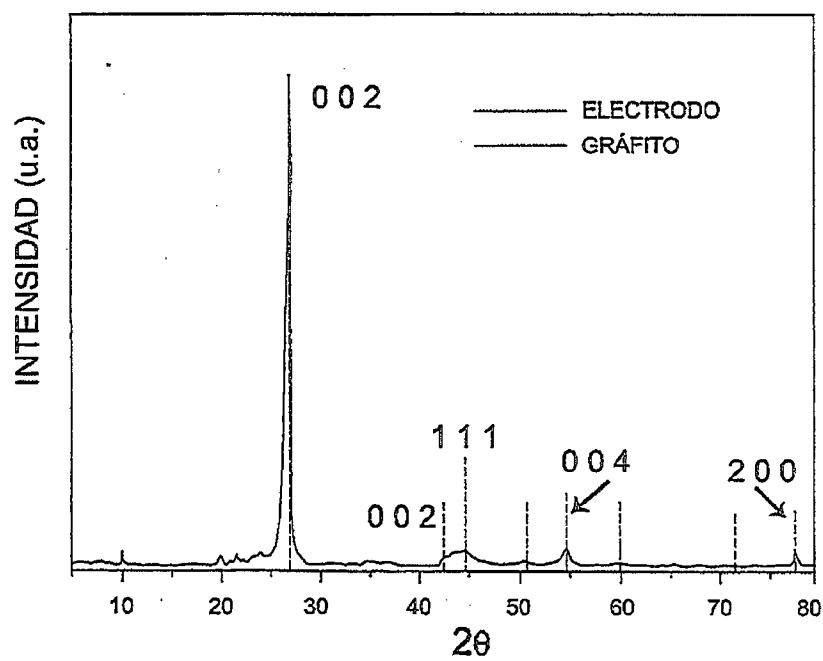


FIGURA 8

15/16

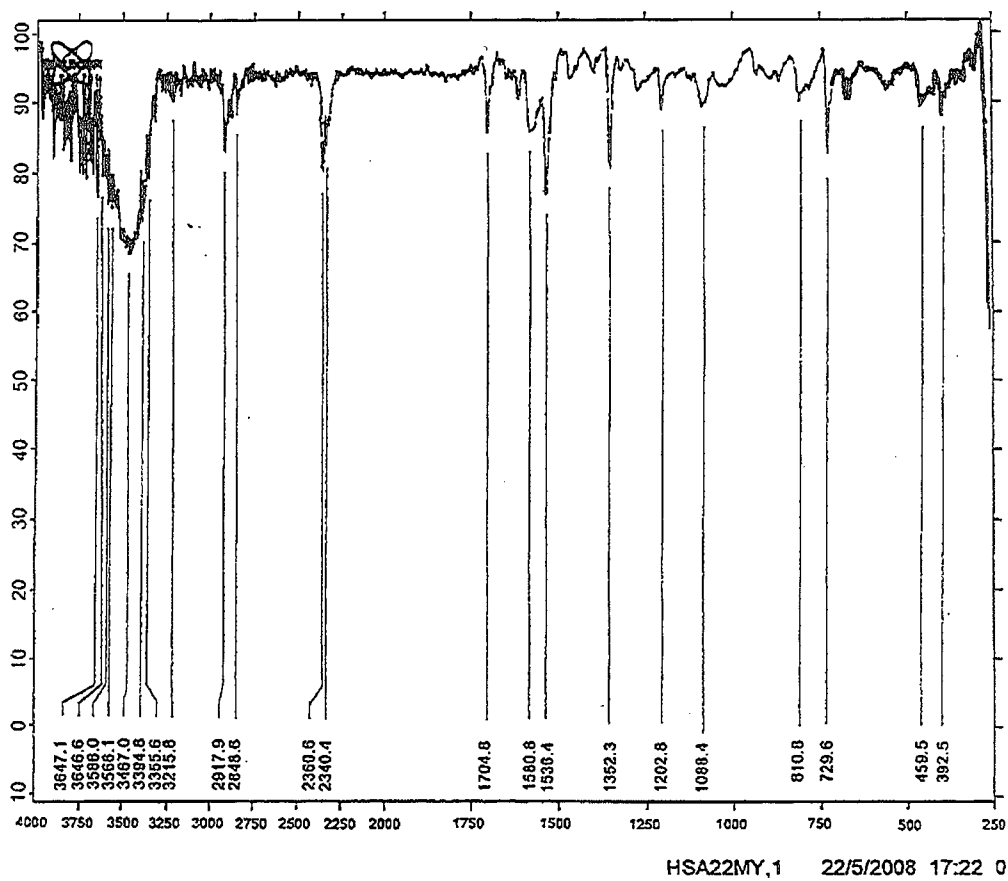


FIGURA 9

16/16

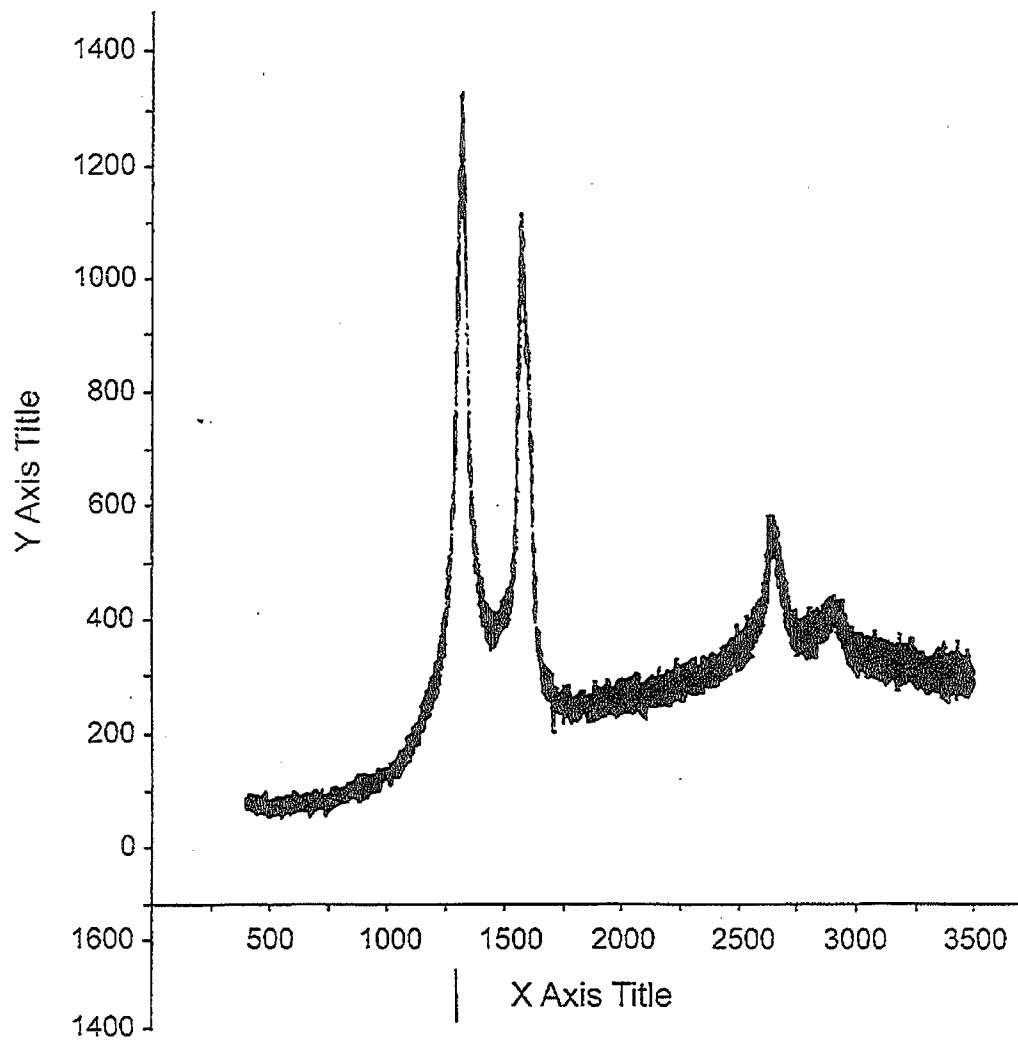


FIGURA 10

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/CL 11/00030

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

IPC(8) - B08B 3/00; B08B 3/12; H01J 9/00 (2011.01)

USPC - 15/4; 15/93.1; 445/46; 445/61

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

IPC(8): B08B 3/00; B08B 3/12; H01J 9/00 (2011.01)

USPC: 15/4; 15/93.1; 445/46; 445/61

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda IPC(8): B08B 3/00; B08B 3/12; H01J 9/00 (2011.01)
USPC: 15/4; 15/93.1; 445/46; 445/61

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	US 2007/0134546 A1 (Hashimoto) 14 de Junio 2007 (14-06-2007) Párrafo [0003 - 0033] Fig. 1-11	1-4
Y	US 2003/0158059 A1 (Sakai et al.) 21 de Agosto 2003 (21-08-2003) Párrafo [0009 - 0095]	1-4
Y	US 2010/0077611 A1 (Fujita et al. 01 de Abril 2010 (01-04-2010) Párrafo [0008 - 0114]	1-4
A	US 2009/0258298 A1 (Umeno et al.) 15 de Octubre 2009 (15-10-2009) Todo el documento	1-4
A	US 2005/0241943 A1 (Kakuta et al.) 03 de Noviembre 2005 (03-11-2005) Todo el documento	1-4

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos	☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo
* Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 28 October 2011 (28.10.2011)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 10 NOV 2011
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450	Funcionario autorizado Lee W. Young
N° de fax 571-273-3201	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL 11/00030

Recuadro II Observaciones cuando se estime que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda (continuación del punto 2 de la primera hoja)

Este informe de búsqueda internacional no se ha realizado en relación a ciertas reivindicaciones según el Artículo 17.2)a) por los siguientes motivos:

1. ☐ Las reivindicaciones N°s:
se refieren a un objeto con respecto al cual esta Administración no está obligada a proceder a la búsqueda, a saber:
2. ☐ Las reivindicaciones N°s:
se refieren a elementos de la solicitud internacional que no cumplen con los requisitos establecidos, de tal modo que no pueda efectuarse una búsqueda provechosa, concretamente:
3. ☒ Las reivindicaciones N°s: **5-16**
son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con los párrafos segundo y tercero de la Regla 6.4.a).

Recuadro III Observaciones cuando falta unidad de invención (continuación del punto 3 de la primera hoja)

La Administración encargada de la búsqueda internacional ha detectado varias invenciones en la presente solicitud internacional, a saber:

1. ☐ Dado que todas las tasas adicionales requeridas han sido satisfechas por el solicitante dentro del plazo, el presente informe de búsqueda de tipo internacional comprende todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda.
2. ☐ Dado que todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda podrían serlo sin realizar un esfuerzo que justifique tasas adicionales, esta Administración no requirió el pago de tasas adicionales.
3. ☐ Dado que tan sólo una parte de las tasas adicionales requeridas ha sido satisfecha dentro del plazo por el solicitante, el presente informe de búsqueda de tipo internacional comprende solamente aquellas reivindicaciones respecto de las cuales han sido satisfechas las tasas, concretamente las reivindicaciones N°s:
4. ☐ Ninguna de las tasas adicionales requeridas ha sido satisfecha por el solicitante dentro de plazo. En consecuencia, el presente informe de búsqueda de tipo internacional se limita a la invención mencionada en primer término en las reivindicaciones, cubierta por las reivindicaciones N°s:

Indicación en cuanto a la protesta

- ☐ Se acompañó a las tasas adicionales la protesta del solicitante y, en su caso, el pago de una tasa de protesta.
- ☐ Se acompañó a las tasas adicionales la protesta del solicitante, pero la tasa de protesta aplicable no se pagó en el plazo establecido en el requerimiento.
- ☐ El pago de las tasas adicionales no ha sido acompañado de ninguna protesta.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

2011/000030 10.11.2011

International application No.

PCT/CL 11/00030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - B08B 3/00; B08B 3/12; H01J 9/00 (2011.01)

USPC - 15/4; 15/93.1; 445/46; 445/61

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(8): B08B 3/00; B08B 3/12; H01J 9/00 (2011.01)

USPC: 15/4; 15/93.1; 445/46; 445/61

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

IPC(8): B08B 3/00; B08B 3/12; H01J 9/00 (2011.01)

USPC: 15/4; 15/93.1; 445/46; 445/61

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PubWEST; PGPB, USPT, EPAB, JPAB; Google Scholar; Google Patent; Search Terms: carbon graphite electrode anode cathode battery cell recycle recalim disassemble salvage sonic ultra-sonic hyper-sonic grind sand rubbing abrasive temperature heat boil hot water wash detergent rinse clean debris deposit organic solvent ether pH acid neutral basic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/0134546 A1 (Hashimoto) 14 June 2007 (14.06.2007), para. [0003] through [0033], Fig. 1-11	1-4 Y
Y	US 2003/0158059 A1 (Sakai et al.) 21 August 2003 (21.08.2003), para. [0009] through [0095]	1-4 Y
Y	US 2010/0077611 A1 (Fujita et al.) 01 April 2010 (01.04.2010), para. [0008] through [0114]	1-4 Y
A	US 2009/0258298 A1 (Umeno et al.) 15 October 2009 (15.10.2009), entire document	1-4 A
A	US 2005/0241943 A1 (Kakuta et al.) 03 November 2005 (03.11.2005), entire document	1-4 A

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2011 (28.10.2011)

Date of mailing of the international search report

10 NOV 2011

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 5-16
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.