

**INCORPORACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO DE POLVOS ANÓDICOS  
DE ZINC RECUPERADOS DE PILAS ALCALINAS GASTADAS**

**JHON JAIRO CABALLERO JAIMES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2018**

**INCORPORACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO DE POLVOS ANÓDICOS  
DE ZINC RECUPERADOS DE PILAS ALCALINAS GASTADAS**

**JHON JAIRO CABALLERO JAIMES**

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

**Director:**

**PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA**

**Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2018**

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	12
1. OBJETIVOS .....	14
1.1. Objetivo general .....	14
1.2. Objetivos específicos .....	14
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	15
2.1. Materias primas.....	15
2.2. Fusión de materias primas.....	16
2.3. Caracterización de las escorias y de los lingotes.....	18
2.3.1. Escorias .....	18
2.3.2. Lingotes .....	19
2.4. Simulación termodinámica .....	20
3. RESULTADOS .....	21
3.1. Escorias .....	23
3.2. Lingotes .....	28
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	33
4.1. Escorias .....	33
4.2. Lingotes .....	36
5. CONCLUSIONES.....	39
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	42

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fundentes usados y respectivos puntos de fusión. ....	16
Tabla 2. Composición de cada muestra en la primera fusión. ....	16
Tabla 3. Composición de cada muestra en la tercera fusión. ....	17
Tabla 4. Escorias resultantes durante la etapa de fusión. ....	18
Tabla 5. Lingotes resultantes durante la etapa de fusión.....	19
Tabla 6. Composición química de zinc medida por AAS en las escorias.....	23
Tabla 7. Resultados del SEM - EDS en las escorias, indicando los puntos de análisis.....	27
Tabla 8. Composición química promedio medida por OES en los lingotes.....	28
Tabla 9. Resultados del análisis SEM–EDS en los lingotes. ....	32

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escorias resultantes de la primera fusión. A) Escoria No 2 vitrificada en el crisol, con señalización de las partes resultantes. B) Escoria No 4. C) Escoria No 6. D) Escoria No 8. ....	21
Figura 2. Lingotes y escorias resultantes de la tercera fusión. A) Lingote No 1 y escoria No 5. B) Lingote No 2 y escoria No 1. C) Lingote No 3 y escoria No 3. D) Lingote No 4 y escoria No 7. E) Lingote No 5 y escoria No 9. ....	22
Figura 3. Detalle de esferas atrapadas por la escoria de bórax. A la izquierda en la Lingote No 2, a la derecha en la escoria No 1. ....	23
Figura 4. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 1. La derecha corresponde a la escoria No 2. ....	24
Figura 5. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 3. La derecha corresponde a la escoria No 4. ....	25
Figura 6. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 5. La derecha corresponde a la escoria No 6. ....	25
Figura 7. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 7. La derecha corresponde a la escoria No 8. ....	26
Figura 8. Micrografía a 200x analizada por SEM de la escoria No 9. ....	26
Figura 9. Micrografías ópticas a 50x, sin ataque. La imagen izquierda corresponde al lingote No 6. La imagen derecha corresponde al lingote No 2. ....	29
Figura 10. Micrografías ópticas a 200x, sin ataque del lingote No 2. La imagen izquierda tomada en el centro del lingote. La imagen derecha tomada en el borde superior del lingote. ....	29
Figura 11. Micrografía a 3000x por SEM del lingote No 6. ....	30
Figura 12. Ilustración del mecanismo de interacción entre el polvo anódico, fundente y aluminio fundido. ....	34
Figura 13. Diagrama de Ellingham para óxidos. ....	34
Figura 14. Diagrama de Ellingham para cloruros. ....	35
Figura 15. Diagrama de fases binario Al-Zn [11]. ....	37
Figura 16. Espectros EDS de la escoria 1 en los puntos A, B y C. ....	44
Figura 17. Espectros EDS de la escoria 2 en los puntos A, B y C. ....	44
Figura 18. Espectros EDS de la escoria 3 en los puntos A y B. ....	44
Figura 19. Espectros EDS de la escoria 4 en los puntos A y B. ....	44
Figura 20. Espectros EDS de la escoria 5 en los puntos A, B y C. ....	45

Figura 21. Espectros EDS de la escoria 6 en los puntos A y B.....	45
Figura 22. Espectros EDS de la escoria 7 en los puntos A y B.....	45
Figura 23. Espectros EDS de la escoria 8 en los puntos A y B.....	45
Figura 24. Espectros EDS de la escoria 9 en los puntos A y B.....	45
Figura 25. Espectros EDS del lingote 2 en los puntos A, B, C, D y E. ....	46
Figura 26. Espectros EDS del lingote 5 en los puntos A, B, C y D. ....	46
Figura 27. Espectros EDS del lingote 6 en los puntos A, B y C. ....	46
Figura 28. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 1. .....	47
Figura 29. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 2. .....	47
Figura 30. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 3. .....	48
Figura 31. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 4. .....	48

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A.....	44
ANEXO B.....	46
ANEXO C.....	47

## RESUMEN

**TÍTULO:** INCORPORACIÓN EN ALEACIONES DE ALUMINIO DE POLVOS ANÓDICOS DE ZINC RECUPERADOS DE PILAS ALCALINAS GASTADAS\*

**AUTOR:** JHON JAIRO CABALLERO JAIMES\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Reducción aluminotérmica, aleaciones Al-Zn, baterías alcalinas.

**DESCRIPCIÓN:** En este trabajo se evaluó los cambios microestructurales producidos por la adición de polvo anódico de zinc recuperado de pilas alcalinas gastadas y el uso de los fundentes  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KCl-NaCl}$  y  $\text{KCl-ZnCl}_2$ , en aleaciones de aluminio fundido. Se realizaron una serie de fusiones en un horno de resistencia a  $800^\circ\text{C}$ , donde se variaba la puesta en contacto del polvo anódico, el fundente y el aluminio, manteniendo constantes las cantidades usadas de cada componente. Los resultados de estas fusiones se caracterizaron por análisis químico de espectroscopia de absorción atómica y espectroscopia de emisión óptica, un análisis metalográfico de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersa. Además de una simulación en el software HSC 5.11. Con lo cual se muestra que no existe un cambio microestructural significativo en las aleaciones obtenidas, sin embargo, la composición química sí varía en función de los fundentes usados, por lo cual se concluye que el fundente  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  proporciona las mejores condiciones para la reducción del óxido de zinc, obteniendo una incorporación del 1.638% en peso de zinc.

---

\* Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales.

## ABSTRACT

**TITLE:** INCORPORATION IN ALUMINUM ALLOYS OF ZINC ANODIC POWDERS RECOVERED FROM ALKALINE BATTERIES SPENT \*

**AUTHOR:** JHON JAIRO CABALLERO JAIMES \*\*

**KEYWORDS:** Aluminothermic reduction, Al-Zn alloys, alkaline batteries.

**DESCRIPTION:** In this work was evaluated the microstructural changes produced by the addition of zinc anodic powder recovered from spent alkaline batteries and the use of the fluxes as  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KCl-NaCl}$  y  $\text{KCl-ZnCl}_2$ , in cast aluminum alloys. A series of fusions was carried out in a resistance furnace at  $800^\circ\text{C}$ , where the contact with anodic powder, flux and aluminum was varied, keeping constants the quantities of each component. The samples of this step were characterized by chemical analysis of absorption spectroscopy and optical energy spectroscopy, a metallographic analysis of optical microscopy and scanning electron microscopy with energy dispersion spectrometry. A thermodynamic simulation was made by software HSC 5.11. The characterization of the samples showed the insignificant microstructural change in the alloys. However, the chemical composition that varies in the function of the fluxes used, so it is concluded that the flux  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  provides the best conditions for the reduction of the zinc oxide, obtaining an incorporation of 1,638% by weight of zinc.

---

\* Bachelor Thesis

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD in Materials Science and technology.

## INTRODUCCIÓN

El avance de la tecnología genera un alto consumo de materia y energía, la gran cantidad de equipos eléctricos y electrónicos portátiles que son de uso común en nuestro diario vivir consumen periódicamente baterías de diferentes tipos, generando gran cantidad de residuos a nivel mundial. Estudios técnicos realizados en el año 2008, sobre la generación y gestión de residuos de baterías en Colombia concluyó que en promedio al año se generan 11.000 toneladas de residuos de baterías en el país, de las cuales 2000 toneladas corresponden a baterías alcalinas [1]. El problema se presenta cuando debido a un mal sistema de gestión de posconsumo, se desencadena una contaminación crítica para el ecosistema. Una batería alcalina usada y arrojada a la basura puede contaminar hasta 100 mil litros de agua y originar cáncer, problemas en riñón, pulmón y el sistema nervioso central e inclusive el fallecimiento, según la cantidad de ingesta de sus materiales, en particular de mercurio y cadmio [2].

Desde un punto de vista metalúrgico, es posible aplicar dos tipos de procesos para tratar el problema de contaminación debido a baterías alcalinas gastadas. El primero es un proceso hidrometalúrgico donde un mineral o concentrado es puesto en contacto con una solución acuosa, la cual disuelve el metal de interés para posteriormente recuperarlo por diferentes métodos [3]. El segundo es un proceso pirometalúrgico, definido como el proceso de la metalurgia extractiva que involucra la aplicación de altas temperaturas, donde el calor requerido para esta operación es usualmente producido por la combustión, en un horno, de coque, gas o por el uso de hornos eléctricos o de inducción [4].

Entrando en contexto en los aspectos pirometalúrgicos, una posible vía de aprovechamiento posconsumo de estos residuos se relaciona con el uso de la reducción metalotérmica, en vista que, de acuerdo con el diagrama de Ellingham [5], la oxidación del aluminio se encuentra más favorecida energéticamente que la

oxidación de los metales contenidos dentro de las baterías gastadas. Esto permite que el aluminio metálico sirva como agente reductor de los óxidos de manganeso y zinc contenidos en las baterías alcalinas desechadas.

En el año 2015 se realizó una investigación sobre la viabilidad en la producción de aleaciones de Al-Zn-Mg bajo un proceso de reducción aluminotérmica, realizada por investigadores mexicanos [6], en donde se estudió la producción de una aleación 7075 con latas de aluminio recicladas y polvo anódico de baterías alcalinas desechadas, prestando atención al papel que juega el uso del magnesio en las propiedades superficiales del sistema durante la fusión conjunta. Durante el mismo año, este grupo estudió la elaboración de aleaciones Al-Mn, basados en la reducción aluminotérmica de productos catódicos en baterías alcalinas gastadas usando latas de aluminio reciclado. Obteniendo como resultado aleaciones de aluminio con porcentajes de Mn de 1-1.5% en peso [7].

En el año 2017 se realizaron en paralelo dos investigaciones en la Universidad Industrial de Santander, en las cuales se estudió la incorporación en aleaciones de aluminio de productos catódicos provenientes de baterías alcalinas desechadas y de productos anódicos en baterías de tipo Ni-MH. Usando la reducción aluminotérmica de estos desechos de baterías, encontraron una reducción parcial de los óxidos presentes en los dos tipos de baterías, concluyendo en ambos casos que es posible la reducción. Sin embargo, mejoraría el proceso con la adición de elementos que promuevan la interacción sólido-líquido durante la fusión [8] [9].

De acuerdo con lo propuesto anteriormente, en el presente proyecto de investigación se estudiará el efecto producido durante la reducción aluminotérmica de polvos anódicos de baterías alcalinas gastadas en aleaciones de aluminio con variación de fundentes. De esta forma se podrá identificar las mejores condiciones para reducir el óxido de zinc presente en el mencionado polvo anódico. Creando una opción al tratamiento posconsumo de este tipo de baterías en Colombia.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. Objetivo general

- Establecer el efecto que tiene la incorporación de polvos anódicos ricos en zinc provenientes de pilas alcalinas gastadas sobre la microestructura de una aleación de aluminio obtenida por fundición.

### 1.2. Objetivos específicos

- Evaluar dos procesos diferentes de incorporación del polvo anódico de pilas alcalinas gastadas en el aluminio fundido, a saber: utilizando fundente y sin utilizar fundente.
- Determinar cambios microestructurales en el aluminio vaciado, obtenido al incorporar los polvos anódicos ricos en zinc de pilas alcalinas gastadas.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Materias primas

El polvo anódico empleado fue obtenido durante el desensamblaje manual de baterías alcalinas gastadas y caracterizado mediante las técnicas de espectroscopía de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido, donde se identificó la presencia, en promedio, de 69.57% en peso de zinc, el cual está presente formando el compuesto zincita ( $ZnO$ ). Este trabajo fue realizado por parte de *Cristian Niño* e *Iván Moreno* [10]. El polvo anódico disponible se introdujo en una estufa a  $100^{\circ}C$  durante cinco horas con el fin de eliminar la humedad presente. Posteriormente, se tomó una muestra significativa de 160 g.

Los lingotes de aluminio, previamente obtenidos por la fusión de alambres de aluminio durante la investigación de *John Entralgo* [8], son divididos en pequeñas partes mediante una cortadora de disco de carburo de silicio con el fin de preparar seis muestras, cada una de 100 g aproximadamente.

Los fundentes usados se muestran en la Tabla 1. Las mezclas de sales de  $KCl$ - $NaCl$  (11:9 en masa) y  $KCl$ - $ZnCl_2$  (3:7 en masa), corresponden a mezclas eutécticas con el fin de obtener el punto de fusión más bajo. Los fundentes fueron llevados a la secadora a  $100^{\circ}C$  durante cinco horas con el fin de eliminar la humedad presente y evitar la disolución de las sales, especialmente del cloruro de  $ZnCl_2$ .

**Tabla 1. Fundentes usados y respectivos puntos de fusión.**

<b>No</b>	<b>Fundente</b>	<b>Punto fusión [°C]</b>
<b>1</b>	KCl-NaCl	657
<b>2</b>	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	230
<b>3</b>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	743

## **2.2. Fusión de materias primas**

La etapa de fusión se divide en tres partes llamadas, primera, segunda y tercera fusión, las cuales se llevaron a cabo por separado de manera independiente. La primera fusión se compone de cuatro muestras con contenidos de polvo anódico y variación de fundente en crisoles de arcillas refractarias silico-aluminosas vírgenes, como se muestra en la Tabla 2. Las muestras se introdujeron en un horno de resistencia (mufla) durante 50 min hasta alcanzar los 800°C, para sostener a esta temperatura por dos horas. Finalizado este tiempo, se retiraron los crisoles del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez manipulables, los productos de la fusión son almacenados en recipientes plásticos.

**Tabla 2. Composición de cada muestra en la primera fusión.**

<b>Crisol</b>	<b>Cantidad polvo anódico [g]</b>	<b>Tipo de fundente</b>	<b>Cantidad de fundente [g]</b>
<b>1</b>	20	KCl-NaCl	40
<b>2</b>	20	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	40
<b>3</b>	20	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	40
<b>4</b>	20	-	-

Durante la segunda fusión, las partes de lingotes cortados se colocaron en cada crisol de arcilla y se fundieron a 800°C por dos horas, con el fin de obtener seis botones de aluminio de aproximadamente 100 g. Dichos botones serán, posteriormente refundidos, pero con adiciones de polvo anódico y fundentes, en el proceso denominado tercera fusión.

La tercera y última fusión se realizó con cinco de los seis botones de aluminio fundidos obtenidos previamente, incorporando sobre su parte superior polvo anódico y fundente, variando el tipo de este último tal como se aprecia en la Tabla 3. Tanto el fundente como el polvo anódico se mezclaron previamente en un vidrio de reloj. Las muestras dentro de cinco crisoles se llevaron a la mufla, en donde permanecieron 62 min hasta alcanzar los 800°C y luego por dos horas a esta última temperatura. Posteriormente, los crisoles se extrajeron de la mufla y la solidificación de las muestras metálicas transcurrió a temperatura ambiente. Una vez frías y manipulables, fueron separadas las escorias resultantes, siendo almacenadas en recipientes plásticos. En algunas muestras fue necesaria la destrucción del crisol para poder retirar tanto la escoria como el lingote.

**Tabla 3. Composición de cada muestra en la tercera fusión.**

<b>Crisol</b>	<b>Cantidad polvo anódico [g]</b>	<b>Tipo de fundente</b>	<b>Cantidad de fundente [g]</b>	<b>Cantidad de aluminio [g]</b>
<b>1</b>	20	KCl-NaCl	40	100
<b>2</b>	20	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	40	100
<b>3</b>	20	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	40	100
<b>4</b>	20	-	-	100
<b>5</b>	-	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	40	100

## 2.3. Caracterización de las escorias y de los lingotes

### 2.3.1. Escorias

Las escorias resultantes de las llamadas, primera y tercera fusión, se enumeraron como se observa en la Tabla 4 y se analizaron por dos técnicas de caracterización.

**Tabla 4. Escorias resultantes durante la etapa de fusión.**

No	Cantidad polvo anódico [g]	Fundente	Cantidad fundente [g]	Contacto con aluminio
1	20	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	40	Si
2	20	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	40	No
3	20	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	40	Si
4	20	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	40	No
5	20	KCl-NaCl	40	Si
6	20	KCl-NaCl	40	No
7	20	-	-	Si
8	20	-	-	No
9	-	KCl-ZnCl <sub>2</sub>	40	Si

La primera técnica es un análisis químico elemental mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), donde fue necesaria una preparación previa de las escorias. Esta preparación consta de la disminución de tamaño de partícula, la disolución de cada muestra en una mezcla de agua regia y agua destilada durante

6 horas aproximadamente, pasando por una filtración de las soluciones y finalmente siendo aforadas con agua destilada hasta un volumen determinado.

La segunda técnica corresponde a una caracterización microscópica de la morfología de partícula de cada muestra, acompañada de un análisis elemental semicuantitativo realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía (EDS) con el equipo Quanta FEG650. Debido a que las escorias se consideran no conductoras, fue necesario cubrirlas superficialmente con grafito en el equipo Quorum Q150R ES.

### 2.3.2. Lingotes

Los lingotes de la tercera fusión y el botón de aluminio sobrante de la segunda fusión se enumeraron, como se observa en la Tabla 5, y se analizaron por tres técnicas de caracterización.

**Tabla 5. Lingotes resultantes durante la etapa de fusión.**

<b>No</b>	<b>Componentes</b>
<b>1</b>	Aluminio, KCl-NaCl, polvo anódico.
<b>2</b>	Aluminio, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , polvo anódico.
<b>3</b>	Aluminio, KCl-ZnCl <sub>2</sub> , polvo anódico.
<b>4</b>	Aluminio y polvo anódico.
<b>5</b>	Aluminio, KCl-ZnCl <sub>2</sub> .
<b>6</b>	Aluminio puro

La primera, de las tres técnicas, corresponde a un análisis químico elemental mediante espectrometría de emisión óptica (OES), durante el cual se analizó la composición química en tres puntos diferentes de cada muestra, para sacar un promedio final de la composición.

La segunda técnica fue realizada por microscopía óptica a diferentes aumentos, permitiendo identificar la microestructura de las diferentes muestras.

Finalmente se complementó con un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía (EDS) con el equipo Quanta FEG650, donde fue posible identificar las microestructuras presentes a mayores aumentos, además del análisis semicuantitativo con sus correspondientes espectros.

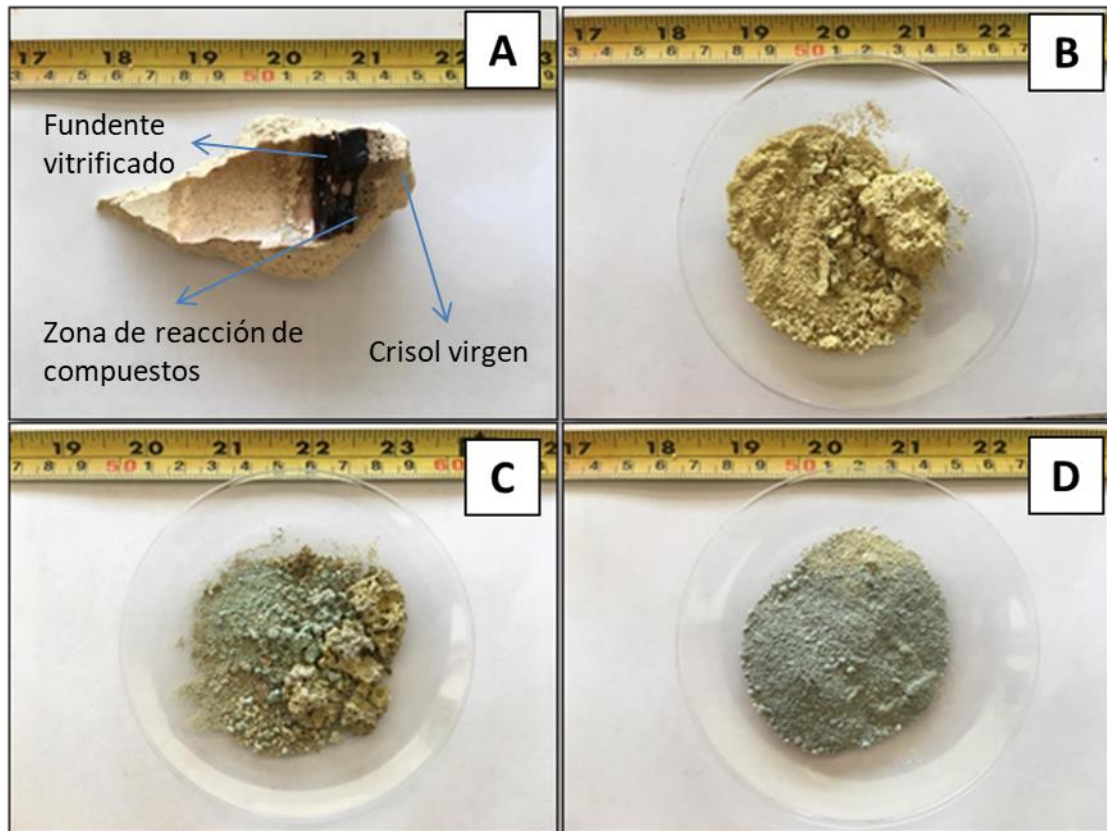
#### **2.4. Simulación termodinámica**

Con ayuda del software HSC 5.11, en el módulo de composiciones de equilibrio, se realizó la simulación, con los parámetros de la mencionada tercera fusión, donde fue posible determinar, termodinámicamente, la formación de diferentes compuestos. También, con el uso del módulo de diagramas H, S, C y G, se elaboraron dos diagramas Ellingham, los cuales sirvieron como referencias en la discusión de resultados de este proyecto.

### 3. RESULTADOS

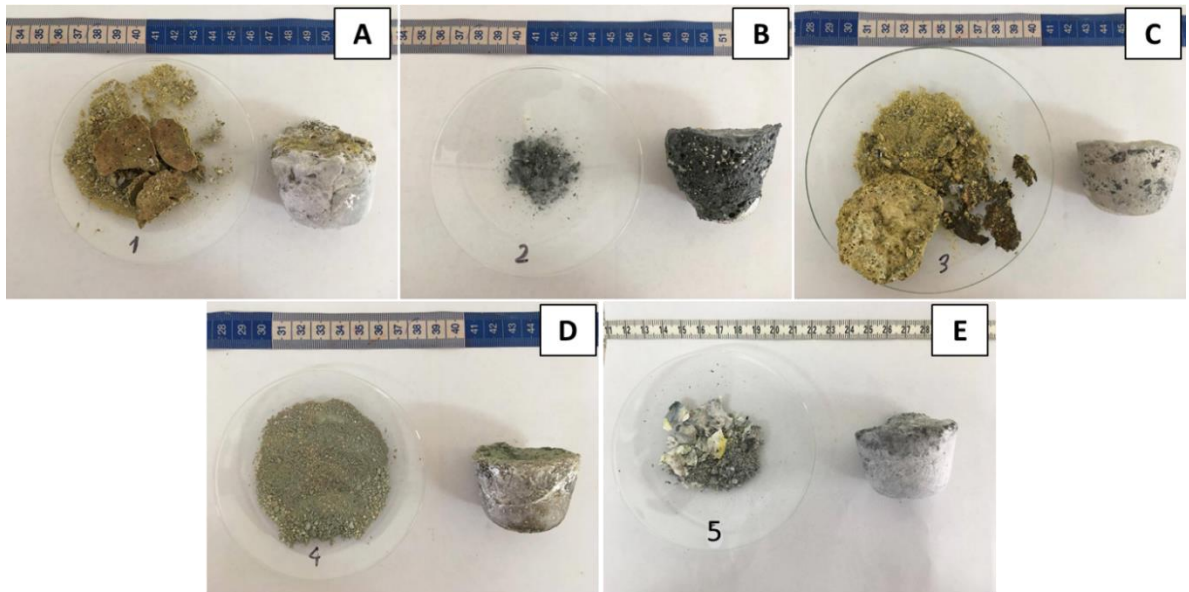
Finalizada la primera fusión, se obtuvieron cuatro escorias tal como se ilustra en la Figura 1. Cada escoria posee un color y morfología característico, ejemplo de esto se observa en la Figura 1A. Donde tres tonos diferentes permiten identificar la zona del crisol virgen, la zona de reacción de los componentes y por último la zona donde se vitrifico el fundente de tetraborato de sodio. En las Figura 1B, 1C y 1D, se observa como producto final de la fusión, la formación de una ceniza no vítrea.

**Figura 1. Escorias resultantes de la primera fusión. A) Escoria No 2 vitrificada en el crisol, con señalización de las partes resultantes. B) Escoria No 4. C) Escoria No 6. D) Escoria No 8.**

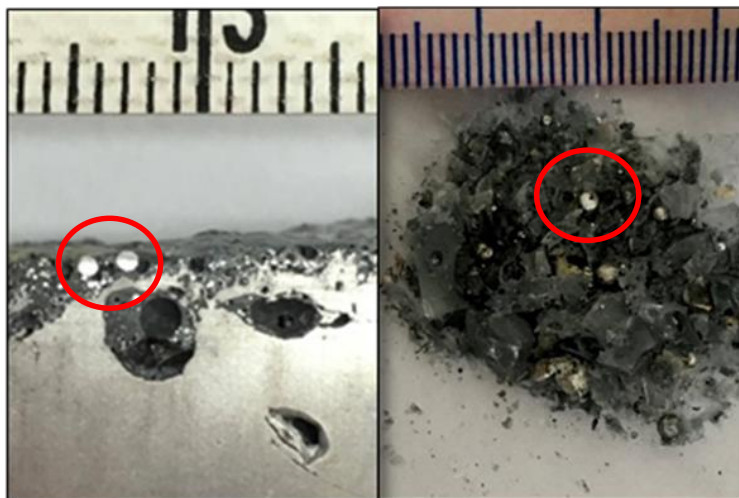


Como resultado de la tercera fusión se obtuvo cinco lingotes con sus respectivas escorias como se ilustra en la Figura 2. Al igual que la primera fusión, la muestra con tetraborato de sodio es la única donde la escoria se vitrifica, rodeando tanto al lingote como a pequeñas esferas metálicas a su alrededor, tal evidencia se muestra con detalle en la Figura 3.

**Figura 2. Lingotes y escorias resultantes de la tercera fusión. A) Lingote No 1 y escoria No 5. B) Lingote No 2 y escoria No 1. C) Lingote No 3 y escoria No 3. D) Lingote No 4 y escoria No 7. E) Lingote No 5 y escoria No 9.**



**Figura 3. Detalle de esferas atrapadas por la escoria de bórax. A la izquierda en la Lingote No 2, a la derecha en la escoria No 1.**



### 3.1. Escorias

Los resultados del análisis químico elemental por AAS de las escorias indica el porcentaje exacto de zinc presente, el cual se muestra en la Tabla 6. Las escorias 1, 3 y 5, productos de la fusión con aluminio, presentan valores más bajos que las escorias 2, 4 y 6, cuya fusión fue realizada sin la presencia de aluminio. La escoria No 9, presenta el valor más bajo de todas las muestras.

**Tabla 6. Composición química de zinc medida por AAS en las escorias.**

<b>Escoria</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>Porcentaje en peso de Zn</b>	16.55	26.50	55.83	63.30	51.48	55.36	60.06	57.26	0.96

El análisis por SEM-EDS se expone en las micrografías de las Figuras 4, 5, 6, 7 y 8, donde se aprecian las diferencias morfológicas en cada una de las nueve escorias analizadas. En rojo se indican los puntos y áreas, en cada muestra, donde se fue realizado el análisis puntual, cuyos valores se exponen en la Tabla 7 y sus respectivos espectros en el Anexo A. A demás de los elementos mencionados en la Tabla 7, algunas escorias, analizadas por SEM-EDS, presentan pequeños porcentajes de otros elementos tales como Ca, Fe, Ti, P y S.

**Figura 4. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 1. La derecha corresponde a la escoria No 2.**

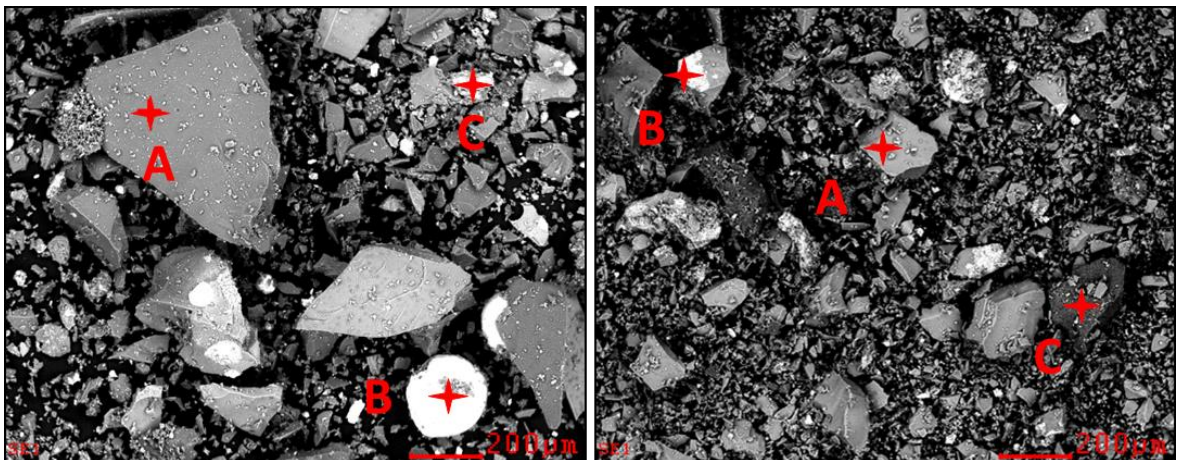


Figura 5. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 3. La derecha corresponde a la escoria No 4.

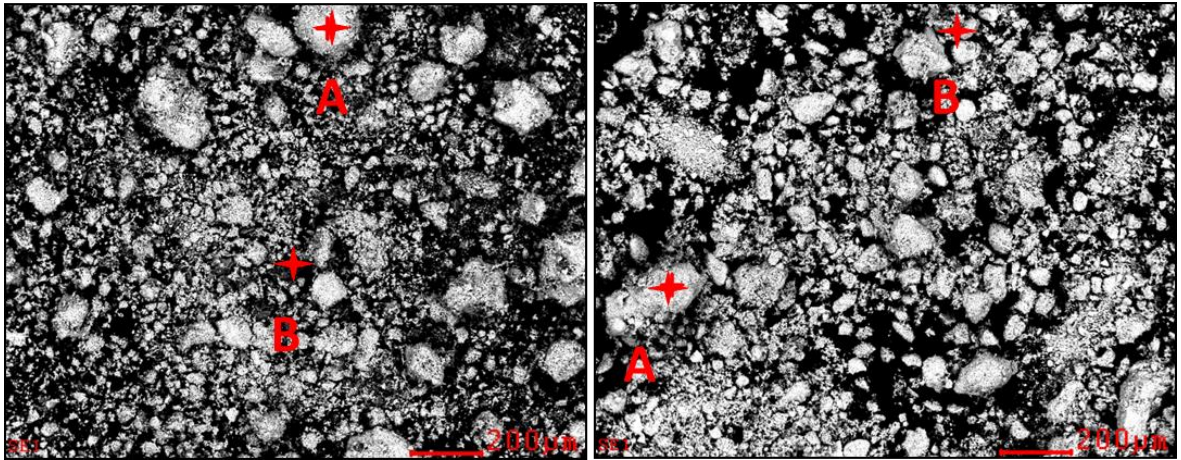
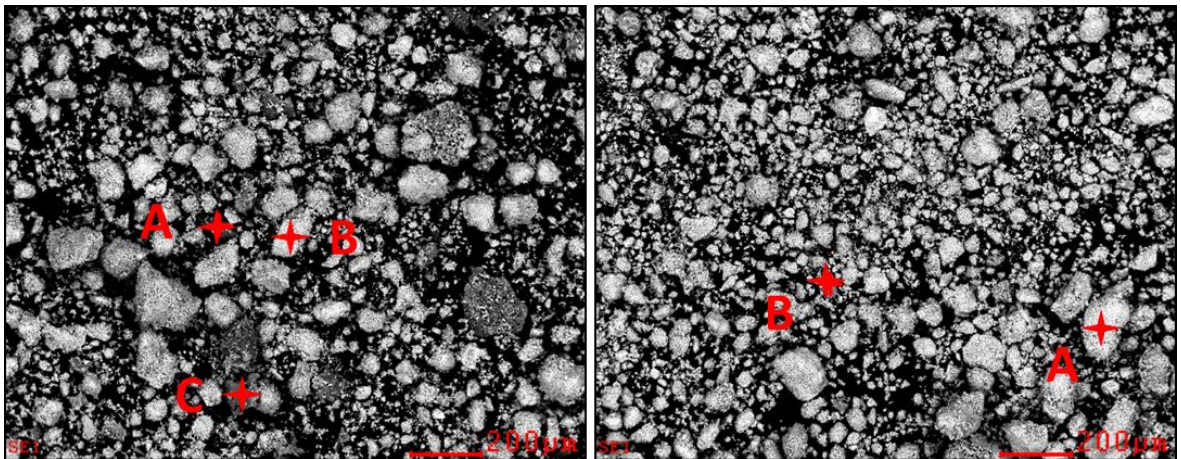
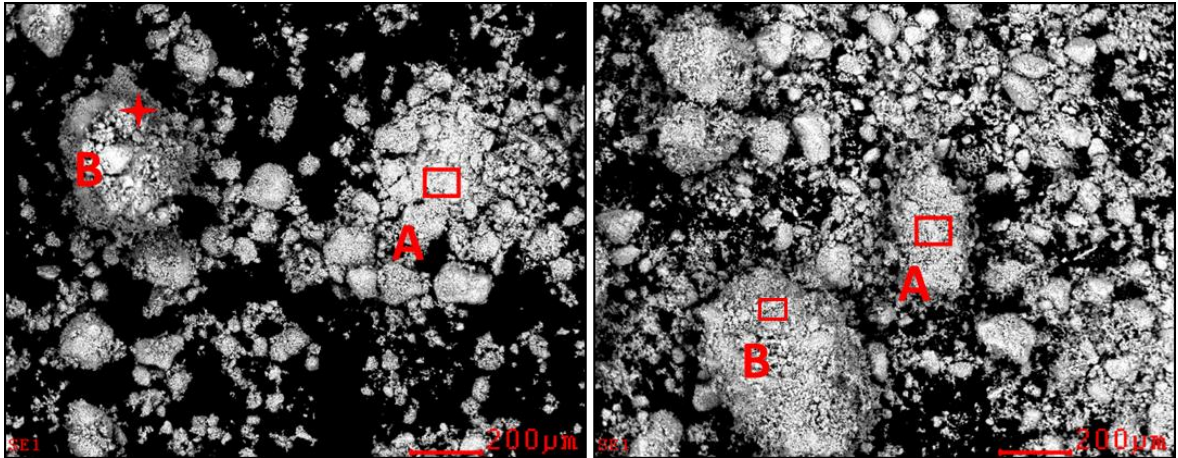


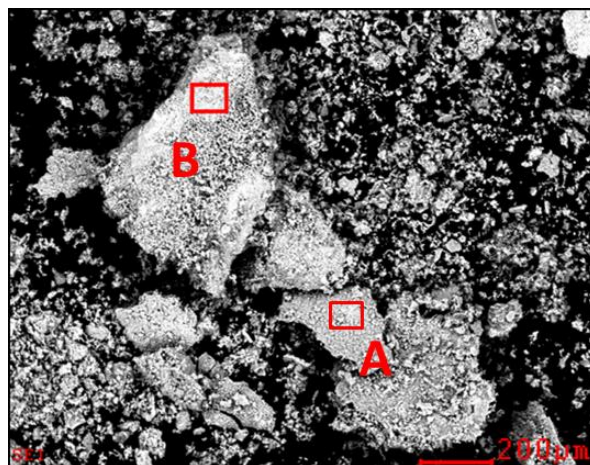
Figura 6. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 5. La derecha corresponde a la escoria No 6.



**Figura 7. Micrografías a 200x analizadas por SEM. La imagen izquierda corresponde a la escoria No 7. La derecha corresponde a la escoria No 8.**



**Figura 8. Micrografía a 200x analizada por SEM de la escoria No 9.**



**Tabla 7. Resultados del SEM - EDS en las escorias, indicando los puntos de análisis.**

		Porcentaje en peso								
No	Punto	Al	Zn	Si	C	O	K	Mg	Mn	Cl
1	A	15.10	12.25	1.14	15.15	48.82	7.24	-	-	0.3
	B	10.51	51.77	0.48	11.87	24.33	1.03	-	-	-
	C	5.24	64.97	0.54	12.15	15.61	1.06	-	0.42	-
2	A	1.01	49.65	1.03	10.36	32.73	4.64	-	0.32	0.27
	B	0.69	75.91	0.72	9.95	11.99	0.73	-	-	-
	C	20.94	5.70	22.01	18.07	29.87	0.78	-	-	-
3	A	1.01	68.76	-	8.24	12.66	2.19	-	-	7.14
	B	31.98	28.79	-	13.09	14.66	3.43	0.33	-	7.02
4	A	0.33	69.57	-	7.78	17.16	1.59	-	-	3.56
	B	0.19	85.64	-	5.10	6.31	0.7	-	-	1.59
5	A	40.90	13.24	-	11.12	30.39	1.14	0.66	-	2.54
	B	0.81	72.46	-	8.79	9.79	2.34	0.29	-	5.52
	C	3.15	62.23	-	14.93	11.50	1.84	1.51	0.54	4.30
6	A	-	72.23	-	10.26	7.04	1.17	-	-	9.31
	B	-	11.49	-	9.48	15.49	2.88	-	-	3.93
7	A	0.62	69.59	-	10.87	14.92	3.55	-	0.19	0.26
	B	0.52	64.58	-	11.56	17.85	4.79	-	0.19	0.50
8	A	0.40	81.87	-	6.15	9.85	1.25	-	0.22	0.26
	B	0.52	82.92	-	5.93	7.82	2.22	-	0.27	0.33
9	A	39.70	0.36	-	9.23	30.08	6.96	-	-	13.67
	B	34.21	2.99	0.50	11.22	26.37	7.52	0.44	-	15.72

### 3.2. Lingotes

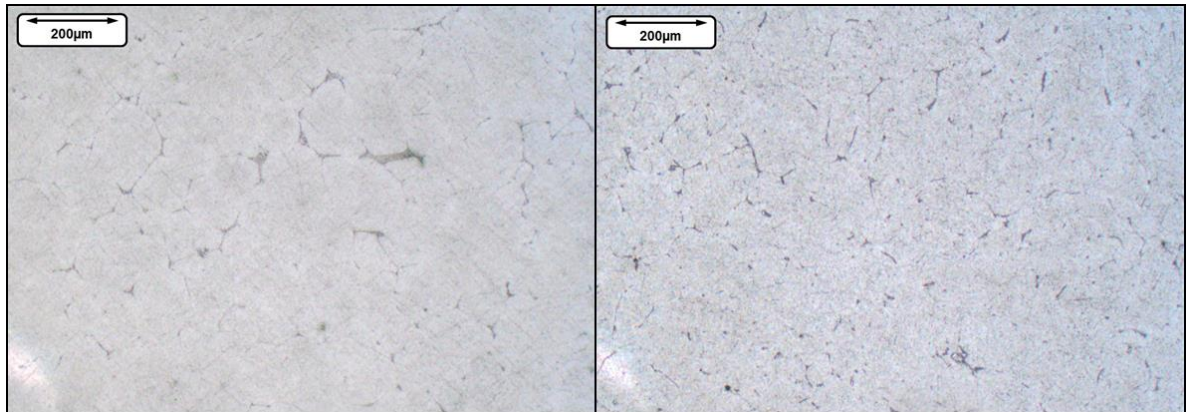
Los resultados de composición química elemental promedio obtenida luego del análisis mediante OES, se ilustra en la Tabla 8. A demás de los elementos mencionados en la tabla, se identifican en pequeños porcentajes los siguientes elementos Cr, Ni, Ti, Be, Ca, Co, Mo, P, Pb, Sn, V, Zr y Sb.

**Tabla 8. Composición química promedio medida por OES en los lingotes.**

Muestra	Porcentaje en peso							
	Al	Zn	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	B
1	99.71	0.041	0.085	0.151	0.0019	<0.0001	0.0018	0.0032
2	97.92	1.638	0.274	0.146	0.0052	0.0003	0.0032	0.0080
3	97.93	1.515	0.190	0.149	0.0075	0.0005	0.0057	0.0047
4	99.61	0.011	0.151	0.152	0.0016	0.019	0.0054	0.0046
5	97.39	2.351	0.108	0.134	0.0014	0.0004	0.0020	0.0027
6	99.62	0.011	0.188	0.159	0.0016	0.0041	0.0015	0.0030

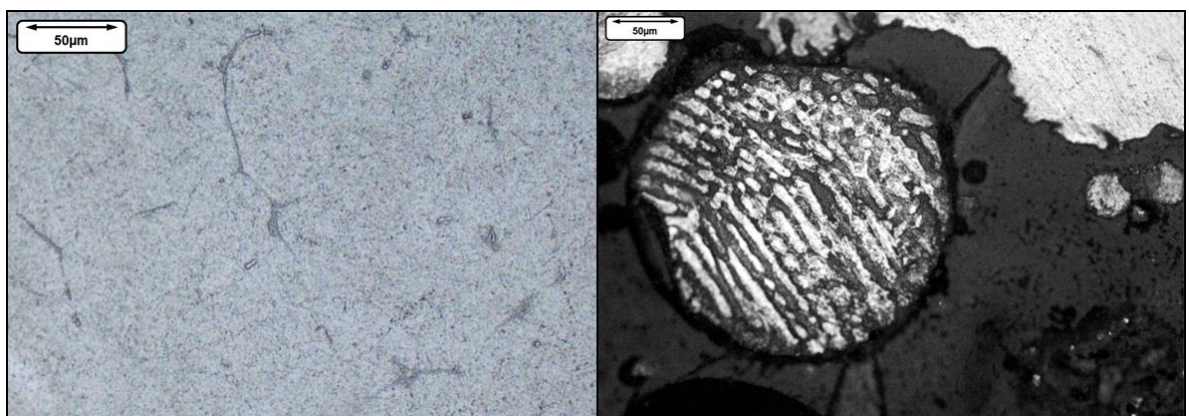
El análisis metalográfico por microscopía óptica no presenta mayor variación en cada muestra. La Figura 9, permiten observar la presencia de precipitados en los límites de grano.

**Figura 9. Micrografías ópticas a 50x, sin ataque. La imagen izquierda corresponde al lingote No 6. La imagen derecha corresponde al lingote No 2.**



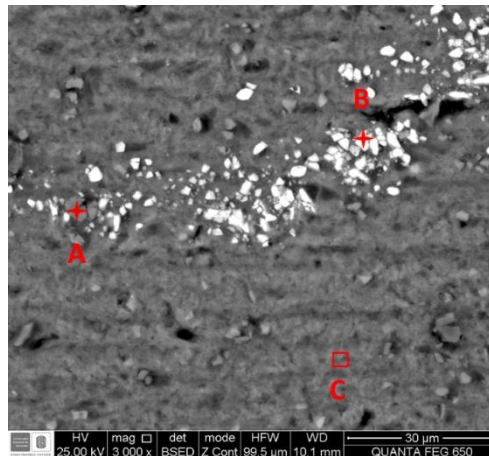
La Figura 10 ilustra la diferencia micrográfica obtenida entre el centro del lingote No 2 y la obtenida en el borde superior, donde se aprecia la formación de un compuesto eutéctico atrapado por el fundente de tetraborato de sodio vitrificado.

**Figura 10. Micrografías ópticas a 200x, sin ataque del lingote No 2. La imagen izquierda tomada en el centro del lingote. La imagen derecha tomada en el borde superior del lingote.**

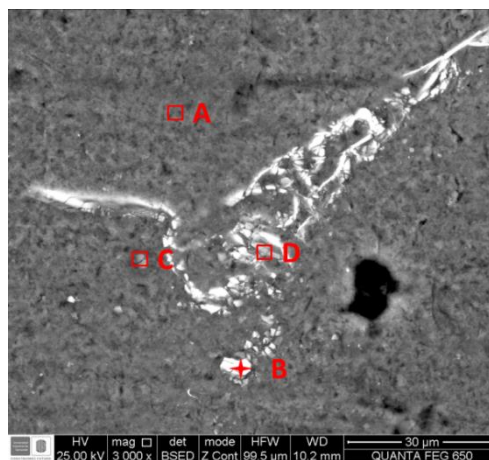


La micrografía del lingote No 6, de aluminio puro en la Figura 11, evidencia una matriz oscura en el punto A, con precipitados claros y oscuros, los cuales son analizados en los puntos B y C por SEM - EDS y cuyos resultados se dan en la Tabla 9. El lingote No 5, cuya micrografía se indica en la Figura 12, es analizado en 4 puntos diferentes por SEM - EDS. Los resultados de este análisis son mostrados en la Tabla 9 y sus espectros en el Anexo B.

**Figura 11. Micrografía a 3000x por SEM del lingote No 6.**

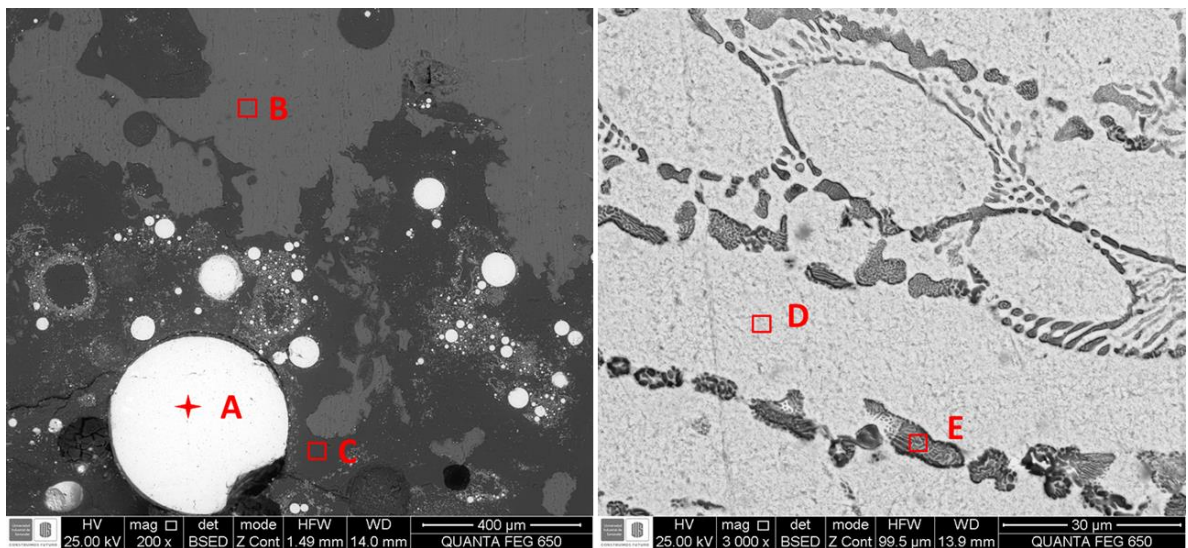


**Figura 12. Micrografía a 3000x SEM a la muestra metálica No 5.**



La Figura 13, compuesta por micrografías del lingote No 2, detalla la presencia de esferas metálicas atrapadas durante la solidificación y vitrificación del tetraborato de sodio. Un aumento de estas esferas permite identificar la formación de un compuesto eutéctico, cuyo análisis en los puntos D y E, se presentan en la Tabla 9 y sus espectros en el Anexo B, junto a los resultados de los demás puntos analizados de esta muestra.

**Figura 13. Micrografías tomadas por SEM al lingote No 2. La imagen izquierda tomada a 200x en el borde del lingote. La imagen derecha tomada a 3000x, detalla la formación del compuesto eutéctico de Zn-Al.**



**Tabla 9. Resultados del análisis SEM-EDS en los lingotes.**

		Porcentaje en peso								
Muestra	Punto	Al	Zn	Si	C	O	K	Na	Fe	Cl
2	A	10.43	83.46	-	-	6.11	-	-	-	-
	B	87.19	1.63	1.30	1.19	8.23	0.21	-	-	-
	C	28.62	6.06	0.42	1.46	41.71	6.14	13.44	-	2.15
	D	14.48	78.07	-	0.94	6.13	0.38	-	-	-
	E	24.43	59.75	-	1.75	13.72	0.35	-	-	-
5	A	91.57	3.37	-	-	5.06	-	-	-	-
	B	85.13	2.25	0.85	-	2.24	-	-	9.53	-
	C	85.81	2.56	0.08	-	11.01	-	-	0.26	-
	D	88.55	3.0	0.52	-	3.08	-	-	4.86	-
6	A	50.93	-	39.56	5.35	2.76	-	-	1.40	-
	B	82.27	-	5.25	-	3.14	-	-	9.34	-
	C	93.78	-	-	-	6.22	-	-	-	-

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. Escorias

Según los resultados de la caracterización de las escorias, la discusión se divide en dos partes. La primera corresponde a la determinación de una composición semicuantitativa analizada por el SEM-EDS, donde se evidencia un mayor porcentaje de aluminio en las escorias 1, 3, 5 y 9 resultantes de la fusión conjunta con presencia de aluminio metálico, a diferencia de las escorias 2, 4 y 6 las cuales no fueron fundidas con aluminio metálico. Este resultado es esperado, ya que como se ilustra en la Figura 12 y según el diagrama de Ellingham de la Figura 13, el aluminio es favorecido energéticamente para formar el óxido de  $Al_2O_3$  según la reacción (1), sobre otros óxidos presentes, en este caso el ZnO.

Por una diferencia de densidad, el óxido de aluminio formado se sitúa en la parte superior del sistema, es decir, en la escoria resultante de la fusión. Sin embargo, este análisis por sí solo no confirma del todo el éxito de la investigación, ya que, la presencia de aluminio en las escorias 2, 4 y 6 es incongruente, dado que estas escorias no se fundieron en presencia de aluminio. Por lo tanto, existió una contaminación de aluminio, posiblemente, por la presencia del material de los crisoles usados (arcilla refractaria silico-aluminosa), recordando que en algunos casos fue necesaria la destrucción de dichos crisoles para retirar los productos de la fusión.

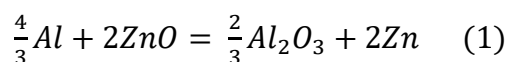


Figura 12. Ilustración del mecanismo de interacción entre el polvo anódico, fundente y aluminio fundido.

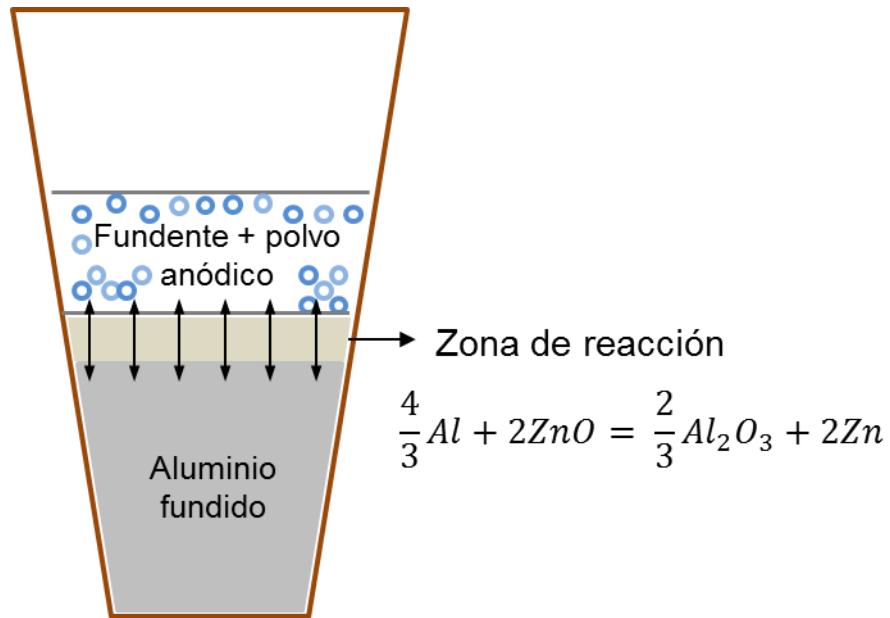
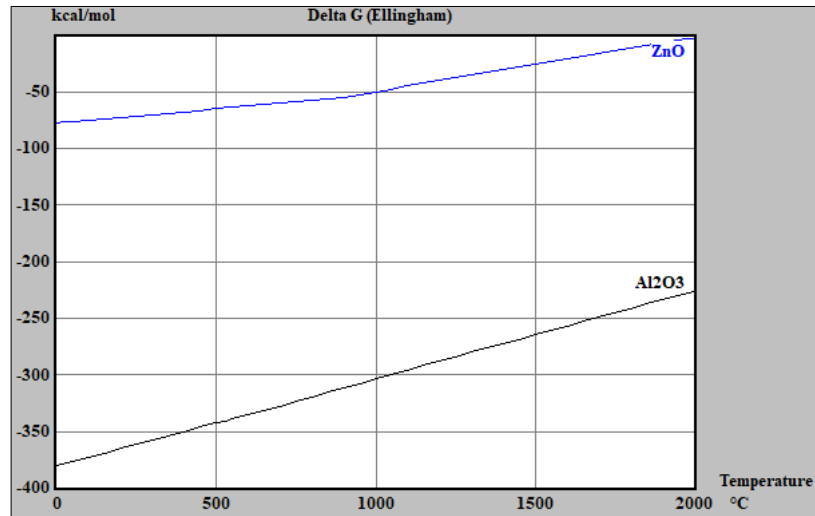


Figura 13. Diagrama de Ellingham para óxidos.

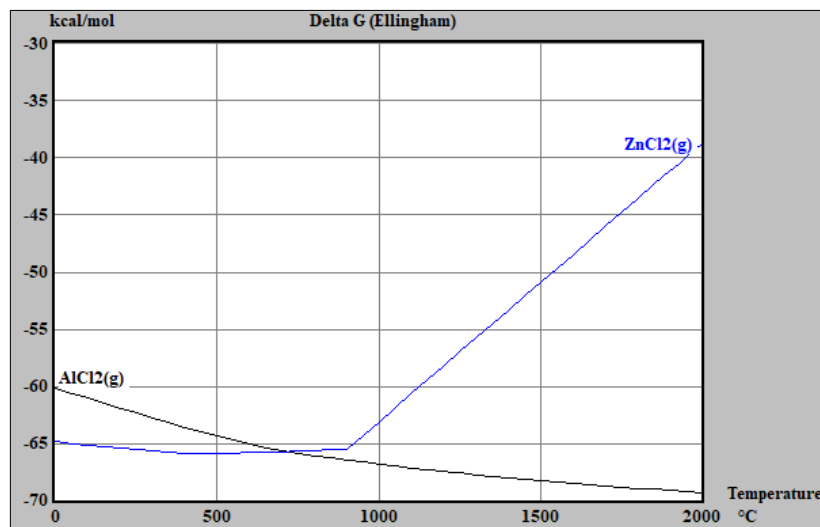


La segunda parte de la caracterización de escorias corresponde a la determinación por análisis químico de la composición exacta de zinc, la cual como era de esperarse, está presente en menor porcentaje en aquellas muestras que fueron producto de la fusión conjunta con aluminio, lo cual concuerda a la reacción (1) dada por la reducción aluminotérmica de los óxidos de zinc presentes en el polvo anódico, según el diagrama de Ellingham de la Figura 13.

Ahora bien, un caso especial como el de la escoria No 9 (Fundente KCl-ZnCl<sub>2</sub> sin polvo anódico), donde solo un pequeño porcentaje del 0.96% de zinc contrasta con los porcentajes de las demás escorias. Este resultado se puede interpretar de dos formas; la primera basada solo en el punto de ebullición del ZnCl<sub>2</sub>, que es de aproximadamente 756°C, lo cual puede suponer la pérdida de zinc en estado gaseoso. La segunda, involucra esta primera afirmación de la ebullición del ZnCl<sub>2</sub>, donde al estar en estado gaseoso, a su vez, puede ser reducido por el aluminio presente en el sistema, tal como se parecía en la ecuación de la reacción (2) según el diagrama de Ellingham del Figura 14.



**Figura 14. Diagrama de Ellingham para cloruros.**

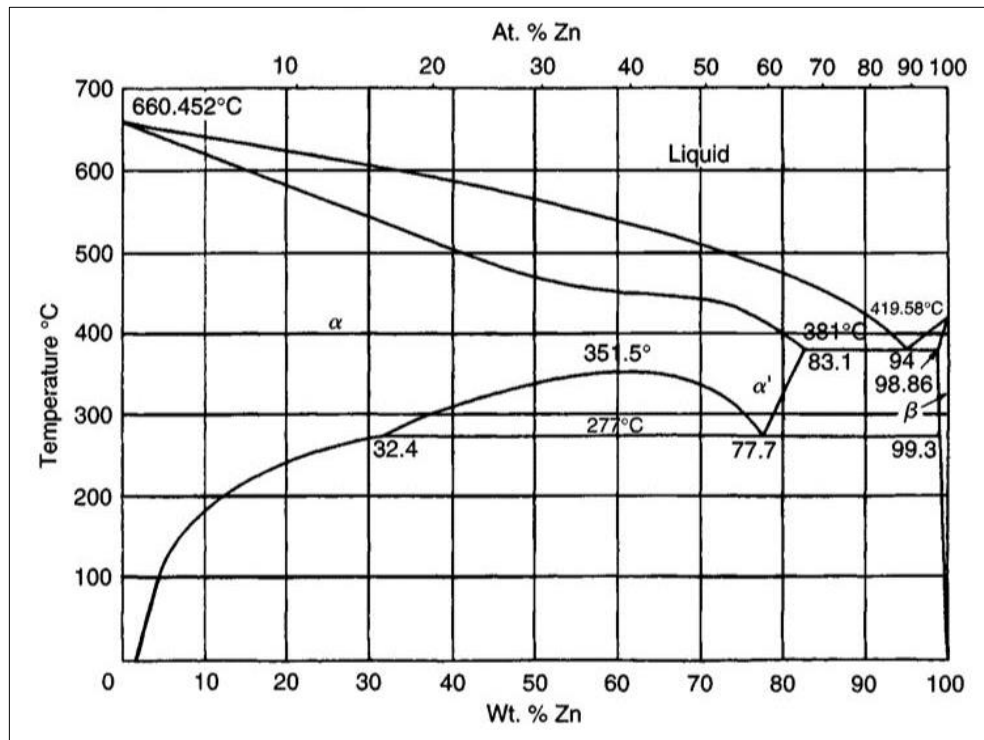


## 4.2. Lingotes

En los resultados del análisis metalográfico obtenido por microscopía óptica, no se observa un cambio microestructural significativo. Solo permite identificar los precipitados presentes en los límites de grano de cada lingote. El posterior análisis por SEM-EDS indica la presencia de aluminio, hierro y silicio, tanto en la matriz como en los precipitados del lingote No 6 de aluminio puro. De igual manera, el análisis realizado al lingote No 5, indica la presencia de estos elementos tanto en la matriz como en los precipitados, con la diferencia de poseer porcentajes entre el 2.25-3.37% en peso de zinc.

Las micrografías ópticas y el análisis SEM-EDS del lingote No 2, permiten identificar ciertas esferas metálicas, atrapadas en la escoria vitrificada de tetraborato de sodio al borde superior del lingote, cuya microestructura es el resultado de la reacción eutéctica de zinc-aluminio, concordante al diagrama de fases binario de la Figura 15 y comprobada por el análisis puntal del EDS, donde porcentajes de zinc y aluminio están alrededor del 59.75-83.46% y del 14.48-24.34% respectivamente. Comparando las micrografías de la Figura 10, se identifican la zona del diagrama en la cual se encuentran cada microestructura, la del centro lingote No 2 (zona izquierda) y las esferas metálicas (zona derecha) y cuyo análisis puntal especifica la composición en ambos casos.

Figura 15. Diagrama de fases binario Al-Zn [11].



En los resultados del análisis químico se evidencia la variación de los porcentajes de zinc y aluminio, debido al uso de diferentes fundentes. La discusión sobre la variación en composición de las muestras metálicas es realizada en comparación con la muestra No 6 (aluminio puro), tal como se esperaba se compone de 99.62% de aluminio y de una baja participación de otros elementos aleantes tales como silicio y hierro.

La muestra No 4 (sin fundente) no presentó variación alguna en su composición, debido a la baja o nula mojabilidad del sistema, lo que impide que la fase metal reaccione con los óxidos del polvo anódico, previniendo que ocurra la reacción de reducción (1), concordando así, con la teoría explicada en el trabajo de R. Ochoa y colaboradores [6].

A comparación del lingote No 6, con un 0.011% en peso de zinc, el lingote No 1 (fundente KCl-NaCl) solo aumento su porcentaje de zinc a 0.041%, lo cual podría obedecer a una baja mojabilidad del sistema, por lo que no permite la reducción óptima del óxido presente como lo indica la reacción (1).

El lingote No 3 (fundente KCl-ZnCl<sub>2</sub>), con contenidos de 1.515% en peso de zinc y de 97.93% en peso de aluminio, presenta un mejor desempeño que el lingote No 1 y 4. Sin embargo los resultados del lingote No 5 (fundente KCl-ZnCl<sub>2</sub> sin polvo anódico), el cual presenta contenidos del 2.351% en peso de zinc y de 97.39% en peso de aluminio, conlleva a la duda de si el aumento del zinc fue debido a la reducción del polvo anódico o a la reducción del zinc presente en el fundente, tal como se explicó anteriormente para la escoria No 9 con la reacción (2) y el diagrama de la Figura 14.

Con porcentajes del 1.638% en peso de zinc y del 97.92% en peso de aluminio, el lingote No 2 (fundente N<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), presenta la mejor reducción aluminotérmica. Esto se comprueba con la habilidad del fundente de N<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> para disolver óxidos metálicos al estar fundido con estos [12]. Además, los resultados de la simulación realizada por el software HSC presentada en el Anexo C, confirma la formación, termodinámicamente, del compuesto ZnO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los lingotes 1, 2, 3 y 4, un compuesto diferente a lo esperado y donde solo el lingote No 2, con contenidos de N<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, es capaz de disolver dichos óxidos, lo cual posiblemente, permite una mejor interacción entre el aluminio metálico y los óxidos de zinc presentes en el polvo anódico.

## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo, la incorporación de polvo anódico no generó cambios microestructurales significativos en las aleaciones de aluminio estudiadas; no obstante, desde un punto de vista químico, si se observaron variaciones significativas, particularmente del contenido en zinc global de las aleaciones producidas, en los precipitados y en la fase primaria de la aleación. Es posible variar la composición de zinc en las aleaciones según el uso, o no, de diferentes fundentes, los cuales, debido a su interacción en el sistema sólido-líquido, pueden proporcionar las condiciones necesarias para llevar a cabo la reducción e incorporación del polvo anódico en dichas aleaciones de aluminio. La adición del fundente  $N_2B_4O_7$ , con la habilidad de disolver óxidos en la fusión, proporciona la mejor condición superficial para llevar a cabo la reducción aluminotérmica de óxidos de zinc, permitiendo la obtención de aleaciones de aluminio con contenidos de 1.638% en peso de zinc. Se descarta el uso del fundente KCl-NaCl, donde la baja mojabilidad del sistema no permite una reducción óptima y del fundente KCl-ZnCl<sub>2</sub>, donde existe una posible pérdida de zinc por la evaporación del compuesto o una reducción de zinc desde ZnCl<sub>2</sub>, este último no válido para la investigación, ya que el objetivo es la reducción de los óxidos presentes en el polvo anódico de las baterías alcalinas desechadas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, *Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones*, Bogotá D.C., 2010.
- [2] EL UNIVERSAL, compañía periodística nacional., "El Universal," 30 Enero 2013. [Online]. Available: <http://www.eluniversal.com.mx>. [Accessed 28 Noviembre 2017].
- [3] NEWTON, J. "An Introduction to Metallurgy," in *An introduction to Metallurgy*, New York, John Wiley, 1947, p. 553.
- [4] DENNIS, H. W. "Extractive Metallurgy Principles and Application," in *Extractive Metallurgy Principles and Application*, Londres, Pitman Publishing Corporation, 1965, p. 167.
- [5] JOFFRÉ, J. E. "Termodinámica Metalúrgica," in *Termodinámica Metalúrgica*, Ciudad de México, Editorial Universitaria Potosína, 1993, p. 70.
- [6] OCHOA, R., FLORES, A., TORRES y ESCOBEDO, J. "Manufacture of Al-Zn-Mg alloys using spent alkaline batteries and cans," *Materials Today* , pp. 4971-4977, 2015.
- [7] TORRES, J., FLORES, A. y ALMANZA, J. "Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of  $Mn_2O_3$ ," *Materials Today*, pp. 4963-4970, 2015.
- [8] NEIRA, J. Estudio de la incorporación en aluminio líquido de polvo catódico de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.
- [9] HERNÁNDEZ, C. y JIMÉNEZ, Y. Estudio de incorporación directa de desechos de pilas Ni-MH en el proceso de fusión de las aleaciones de aluminio, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

- [10] NIÑO, C. y MORENO, I. Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [11] GALE, W. y TOTEMEIER, T. "Smithells Metals Reference Book (8th Edition) - Ag-Al - Au-Zr," in *Smithells Metals Reference Book (8th Edition) - Ag-Al - Au-Zr*, Oxford, Elsevier, 2004, pp. 11-58.
- [12] DAINITH, J. "Dictionary of Chemistry (6th Edition)," in *Dictionary of Chemistry (6th Edition)*, Oxford, Oxford University Press, 2008, pp. 78-79.

## BIBLIOGRAFÍA

DAINTITH, J. "Dictionary of Chemistry (6th Edition)," in *Dictionary of Chemistry (6th Edition)*, Oxford, Oxford University Press, 2008, pp. 78-79.

DENNIS, H. W. "Extractive Metallurgy Principles and Application," in *Extractive Metallurgy Principles and Application*, Londres, Pitman Publishing Corporation, 1965, p. 167.

EL UNIVERSAL, compañía periodística nacional., "El Universal," 30 Enero 2013. [Online]. Available: <http://www.eluniversal.com.mx>. [Accessed 28 Noviembre 2017].

GALE, W. y TOTEMEIER, T. "Smithells Metals Reference Book (8th Edition) - Ag-Al - Au-Zr," in *Smithells Metals Reference Book (8th Edition) - Ag-Al - Au-Zr*, Oxford, Elsevier, 2004, pp. 11-58.

HERNÁNDEZ, C. y JIMÉNEZ, Y. Estudio de incorporación directa de desechos de pilas Ni-MH en el proceso de fusión de las aleaciones de aluminio, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

JOFFRÉ, J. E. "Termodinámica Metalúrgica," in *Termodinámica Metalúrgica*, Ciudad de México, Editorial Universitaria Potosína, 1993, p. 70.

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, *Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones*, Bogotá D.C., 2010.

NEIRA, J. Estudio de la incorporación en aluminio líquido de polvo catódico de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

NEWTON, J. "An Introduction to Metallurgy," in *An introduction to Metallurgy*, New York, John Wiley, 1947, p. 553.

NIÑO, C. y MORENO, I. Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas desechadas, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016.

OCHOA, R., FLORES, A., TORRES y ESCOBEDO, J. "Manufacture of Al-Zn-Mg alloys using spent alkaline batteries and cans," *Materials Today* , pp. 4971-4977, 2015.

TORRES, J., FLORES, A. y ALMANZA, J. "Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of  $Mn_2O_3$ ," *Materials Today*, pp. 4963-4970, 2015.

## ANEXOS

### ANEXO A

Figura 16. Espectros EDS de la escoria 1 en los puntos A, B y C.

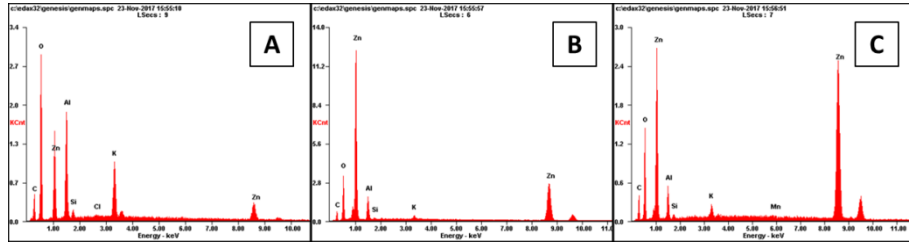


Figura 17. Espectros EDS de la escoria 2 en los puntos A, B y C.

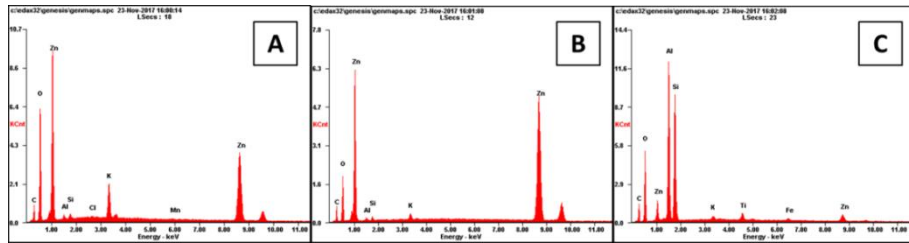


Figura 18. Espectros EDS de la escoria 3 en los puntos A y B.

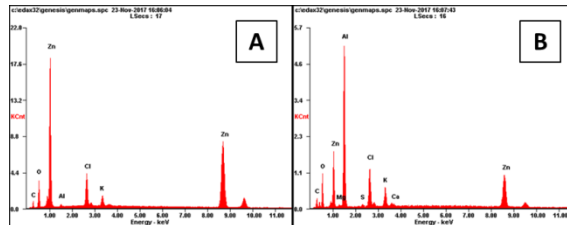


Figura 19. Espectros EDS de la escoria 4 en los puntos A y B.

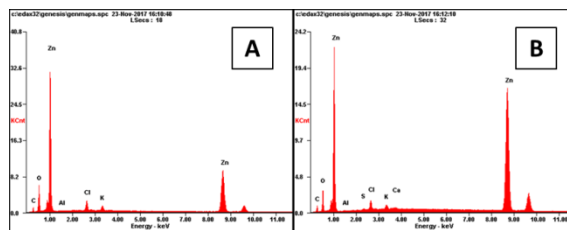


Figura 20. Espectros EDS de la escoria 5 en los puntos A, B y C.

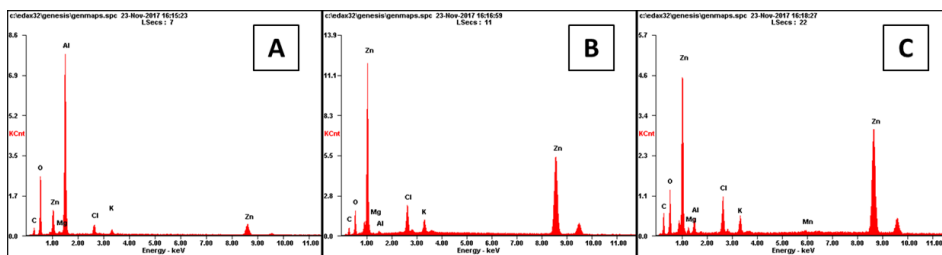


Figura 21. Espectros EDS de la escoria 6 en los puntos A y B.

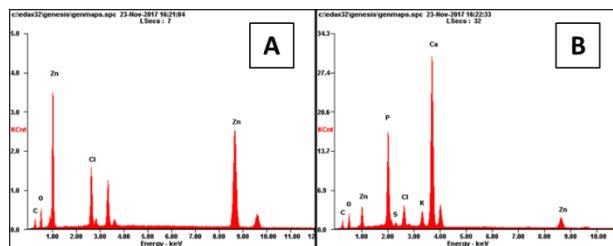


Figura 22. Espectros EDS de la escoria 7 en los puntos A y B.

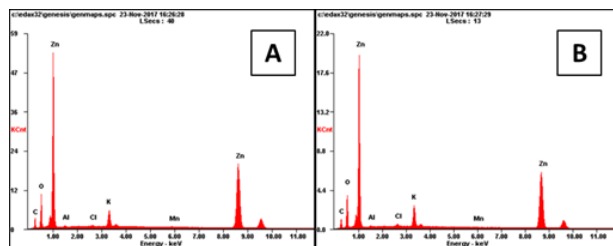


Figura 23. Espectros EDS de la escoria 8 en los puntos A y B.

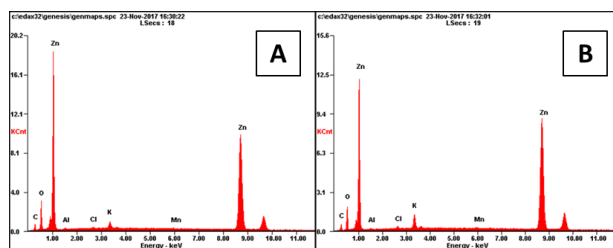
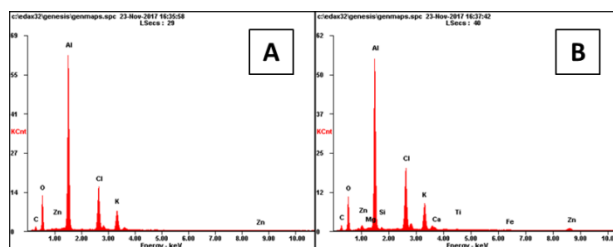


Figura 24. Espectros EDS de la escoria 9 en los puntos A y B.



## ANEXO B

Figura 25. Espectros EDS del lingote 2 en los puntos A, B, C, D y E.

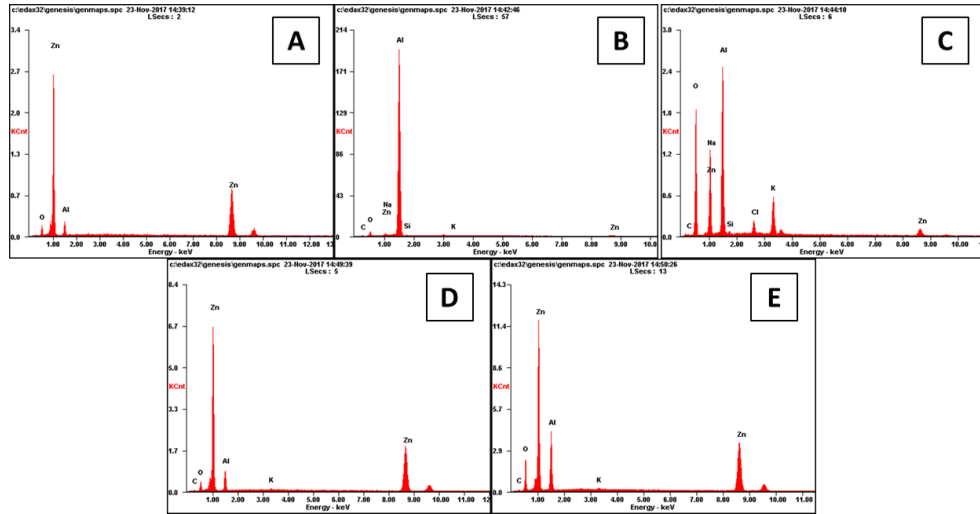


Figura 26. Espectros EDS del lingote 5 en los puntos A, B, C y D.

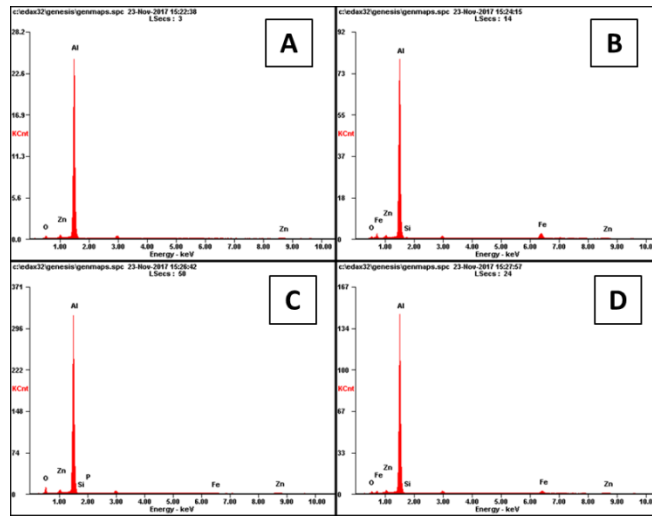
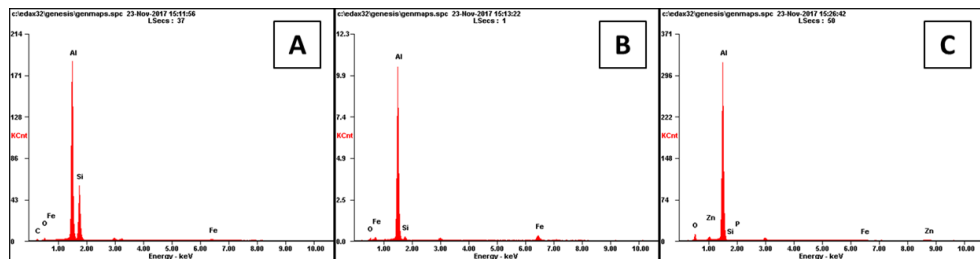


Figura 27. Espectros EDS del lingote 6 en los puntos A, B y C.



## ANEXO C

Figura 28. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 1.

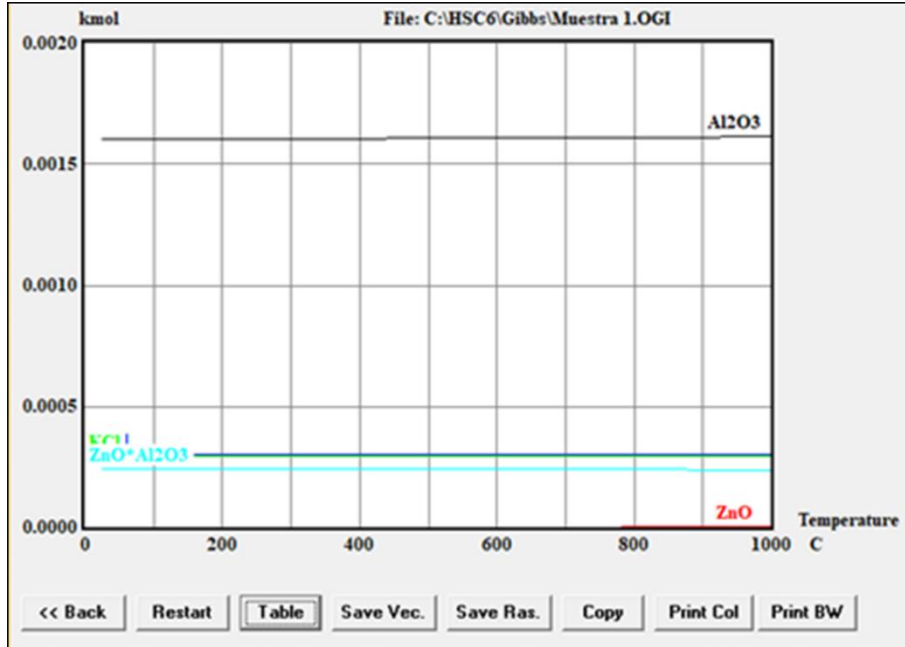


Figura 29. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 2.

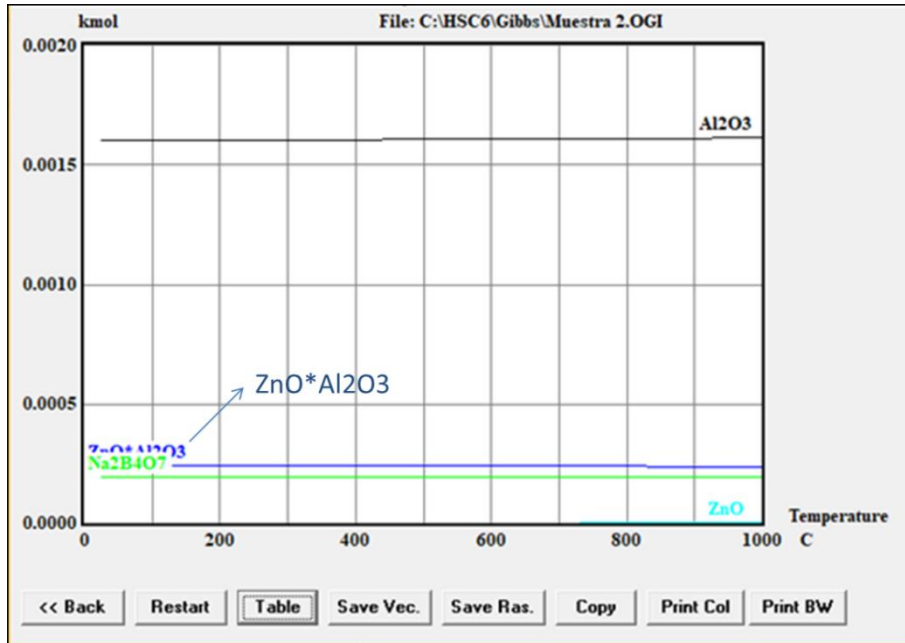


Figura 30. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 3.

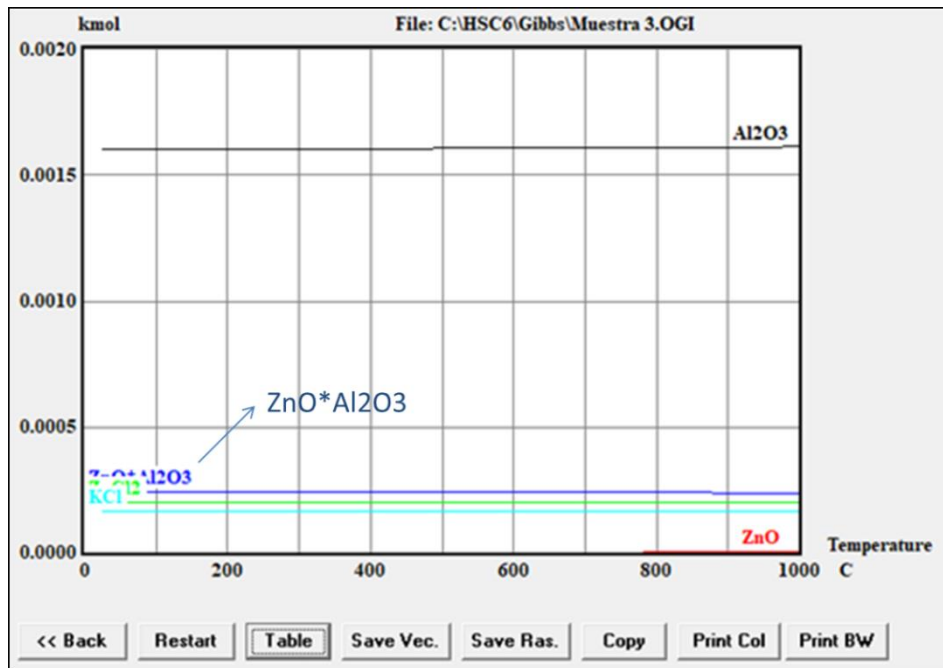


Figura 31. Simulación con el software HSC 5.11 de la fusión para el lingote No 4.

