

**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN EN ALUMINIO LÍQUIDO DEL POLVO
CATÓDICO DE PILAS ALCALINAS DESECHADAS**

JOHN MAURICIO ENTRALGO NEIRA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN EN ALUMINIO LÍQUIDO DEL POLVO
CATÓDICO DE PILAS ALCALINAS DESECHADAS.**

JOHN MAURICIO ENTRALGO NEIRA

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

2017

DEDICATORIA

Dedicado en primer lugar a Dios por iluminar siempre mi camino y permitirme avanzar ante las dificultades, gracias padre celestial porque sin ti la culminación de esta etapa no sería posible.

A mi madre Alba Lucia Neira por darme la vida, ser mi inspiración para salir adelante y enseñarme que para conseguir las cosas se debe trabajar con honradez y esfuerzo.

A mi tía Socorro Neira por ser un ejemplo de superación y brindarme su apoyo a lo largo de toda la carrera.

A Herminda blanco y Cecilia Blanco por ayudar a formarme con valores, brindarme su amor y acogerme en mi infancia como un hijo.

A Wendy, mi amor bonito, por cada momento vivido, por siempre estar para mí y brindarme todo su amor

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y cada uno de los profesores de ingeniería metalúrgica por brindarme una excelente formación profesional con alta calidad humana y académica.

Al profesor Pedro Luis Delvasto, por su orientación en la dirección del presente trabajo de grado, compartiendo su amistad, conocimientos y experiencias.

A los técnicos de laboratorio Mario, Oscar y domingo por toda su colaboración a lo largo de este proyecto.

Al laboratorio de rayos x de la universidad industrial de Santander- parque tecnológico de guatiguara-por facilitar los equipos para el desarrollo de las pruebas de difracción de rayos x en este trabajo de investigación.

Al laboratorio de espectroscopia de la universidad industrial de Santander- parque tecnológico de guatiguara-por facilitar los equipos para el desarrollo de las pruebas de análisis elemental por espectroscopia de emisión óptica en este trabajo de investigación.

Al laboratorio de microscopia de la universidad industrial de Santander- parque tecnológico de guatiguara-por facilitar los equipos para el desarrollo de las pruebas de microscopia electrónica de barrido en este trabajo de investigación.

A los miembros de mi familia Oscar Méndez, Alba Neira, Iván Fernando y Oscar Julián, por brindarme su apoyo a lo largo de esta etapa y ser la motivación para alcanzar grandes objetivos.

A mi padre Nelson Entralgo por darme la vida y ayudarme a salir adelante en mi carrera profesional.

A mi Hermano mayor Nelson Omar, al cual quiero mucho y me siento orgulloso de ser su hermano por su calidad humana, además de brindarme la satisfacción de ser tío.

A mis compañeros y grandes amigos Freddy Boada y Carlos Acevedo por permitirme disfrutar momentos alegres en esta etapa con todas sus ocurrencias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GENERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.1 MATERIAS PRIMAS	21
3.2 PUESTA EN CONTACTO DEL POLVO CATÓDICO EN ALUMINIO LÍQUIDO	23
3.3 ANÁLISIS METALOGRÁFICO Y ENSAYOS DE DUREZA	26
3.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA PARCIAL	27
3.4.1 Espectrometría de emisión óptica por chispa	27
3.4.2 Difracción de rayos X	27
3.4.3 Microscopia electrónica de barrido	28
4. RESULTADOS	29
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	29
4.1.1 Polvo catódico incorporado en el aluminio fundido	29
4.1.2 Aleación de aluminio base	31
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS	33
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
6. CONCLUSIONES	51
7. RECOMENDACIONES	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
BIBLIOGRAFÍA	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama general del procedimiento experimental.	20
Figura 2. Producto de la transformación de alambrones de aluminio base en lingotes, a.) Alambrones de chatarra de aluminio, b) Lingotes producidos de la fundición de chatarra de aluminio base y c.) Molde en arena con capacidad para 10 lingotes.	22
Figura 3. Esquema de las hélices utilizadas para la agitación de las fundiciones n°1 y n°2. a.) Esquema de los dos agitadores utilizados, b.) Dimensiones en [mm] para la hélice 1 y c.) Dimensiones en [mm] para la hélice 2.	23
Figura 4. Secuencia de imágenes que muestran el proceso de incorporación del polvo catódico en aluminio líquido, mediante agitación.	25
Figura 5. Curva granulométrica de los polvos catódicos adicionados en el aluminio fundido.	30
Figura 6. Difractograma de las fases mineralógicas (cristalinas) encontradas en los polvos catódicos.	31
Figura 7. Micrografía óptica de la aleación de aluminio base, Keller-0.5% HF.50X.	32
Figura 8. Grafica comparativa de la variación en los porcentajes en peso de los principales elementos composicionales del aluminio base y las fundiciones obtenidas luego de la incorporación del polvo catódico	34
Figura 9. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición 1, Keller - 0.5%HF.500X	35
Figura 10. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición 2, keller-0.5%HF.1000X	36

Figura 11. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición n° 3. a) 500x y b) 1000x. Keller-0.5%HF.	37
Figura 12. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos compactados de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición 4, keller-0.5%HF.500X.	38
Figura 13. Imagen MEB de aleación de aluminio obtenida en la fundición 2. a.) Presencia de partículas en matriz aluminica magnificación original de 1000x y b.) Partícula encontrada con morfología circular y tonalidad oscura, magnificación original de 2500x	41
Figura 14. Difractogramas pertenecientes a las escorias producidas en las fundiciones de aluminio con incorporación de polvos catódicos. a.) Escoria de la fundición n°1, b.) Escoria de la fundición n°2 c.) Escoria de la fundición n°3 y d.) Escoria de la fundición n°4.	43
Figura 15. Esquema de reducción aluminotérmica de Mn_2O_3 [8].	46
Figura 16. Diagrama de Ellingham con señalización de elementos Mn, Al, Mg [20].	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición elemental de la aleación de aluminio base determinada empleando el método espectrometría de emisión óptica por chispa.	31
Tabla 2. Resultados de composición elemental mediante espectrometría de emisión óptica por chispa para fundiciones de aluminio base con adición de polvos catódicos.	33
Tabla 3. Resultados del ensayo de dureza aplicado a las fundiciones de aluminio con adición de óxidos de manganeso.	39
Tabla 4. Resultados de microdureza para las fundiciones de aluminio con adición de óxidos de manganeso.	39
Tabla 5. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS, realizado a fases encontradas en la microestructura de la aleación obtenida en la fundición n° 2, señaladas en rojo en la Figura 13a y 13b	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Esquema del sistema de agitación montado para las fundiciones n°1 y n°2	59
ANEXO B. Secuencia de imágenes que muestran el proceso de compactación de los polvos catódicos adicionados en la fundición n°4.	60
ANEXO C.Registro detallado de cada una de las fundiciones con incorporación de los polvos catódicos	61
ANEXO D. Imagen de las Lingoteras metálicas utilizadas para la solidificación de las aleaciones de aluminio con adición de polvos	65
ANEXO E. Análisis granulométrico para los polvos catódicos adicionados en aluminio fundido	66
ANEXO F. Medidas de dureza y microdureza para el aluminio base.	67
ANEXO G. Medidas del ensayo de dureza aplicado a las fundiciones de aluminio con adición de óxidos de manganeso	68
ANEXO H. Figuras correspondientes a huellas causadas por el indentador en las tomas de microdureza para la probetas obtenidas luego de la adición de óxidos de manganeso.	69
ANEXO I. diagrama de fase binario para la aleación Al-Mn [22]	71

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN EN ALUMINIO LÍQUIDO DEL POLVO CATÓDICO DE PILAS ALCALINAS DESECHADAS

AUTORES: Entralgo Neira, John Mauricio**

PALABRAS CLAVES: Aleación Al-Mn, reacción aluminotérmica, baterías gastadas, reciclaje.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación se evaluó la adición de óxidos de manganeso en aluminio líquido. Tales polvos provienen del cátodo de un lote de pilas alcalinas AA desechadas. La investigación se centró en estudiar un método de incorporación de los polvos catódicos en el aluminio fundido, para la eventual obtención de Al-Mn como aleación gracias a un proceso aluminotérmico. Para ello, se dispuso de chatarra de aluminio con bajo porcentaje de aleantes y polvos catódicos obtenidos del desensamblaje manual de pilas alcalinas como materias primas, las cuales fueron caracterizadas mediante análisis metalográfico, ensayos de chispa y difracción de rayos x. Luego de los anteriores ensayos se realizó la puesta en contacto en un horno de crisol, llevando a cabo cuatro fundiciones, las cuales diferían en el modo de adición de los polvos catódicos y la agitación del baño fundido. Posteriormente se llevó a cabo el proceso de solidificación en lingotera y con la finalidad de establecer la distribución del manganeso en el sistema metal/escoria se aplicaron ensayos de espectrometría de emisión óptica, microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis metalográficos con toma de macro y micro dureza a la fase metálica. En cuanto a la escoria producida en el proceso se realizó un análisis cualitativo por medio de la técnica de difracción de rayos (DRX) encontrando las fases cristalinas que la componen.

* 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: STUDY OF THE INCORPORATION IN LIQUID ALUMINUM OF THE CATHODE POWDER OF DISPOSED ALKALINE BATTERIES*

AUTHORS: Entralgo Neira, John Mauricio**

KEYWORDS: Al-Mn alloys, aluminothermal reaction, spent batteries, recycling.

DESCRIPTION:

In this research work the addition of manganese oxides in liquid aluminum was evaluated. Such powders come from the cathode of a batch of discarded AA alkaline batteries. The research focused on a method of incorporating the cathodic powders into the molten aluminum, in order to obtain Al-Mn as an alloy through an aluminothermic process. For this, aluminum scrap with low percentage of alloys and cathodic powders obtained from the manual disassembly of alkaline batteries as raw materials were available, which were characterized by metallographic analysis, spark tests and x-ray diffraction. After the above tests, the contacting was carried out in a crucible furnace, producing out three heats, which differed in the mode of addition of the cathodic powders and the stirring of the molten bath. Afterwards, the solidification process was carried out in the ingot mold and, in order to establish the distribution of manganese in the metal / slag system, optical emission spectrometry, scanning electron microscopy (SEM) and metallographic analysis with macro And micro hardness to the metal phase. As for the slag produced in the process, a qualitative analysis was carried out by means of the X-ray diffraction (XRD) technique, finding the crystalline phases that compose it.

* Degree project

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Material Science. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD in Materials Science and Technology

INTRODUCCIÓN

El gran auge de la industria electrónica en los últimos años, se ha llevado a cabo gracias a la fabricación masiva de aparatos de uso portátil, los cuales en su mayoría funcionan debido a la autonomía energética que les provee las baterías. Por consiguiente, esta revolución electrónica ocasionó una elevada producción y consumo de pilas, trayendo consigo una problemática en la disposición final una vez que estas se agotan, ya que son arrojadas con el resto de los residuos, yendo a parar a los basureros que en nuestro país suelen ser solo vertederos incontrolados, donde continúan produciendo reacciones químicas de las que resultan liberados metales, todos ellos tóxicos para los seres vivos y el medio ambiente [1,2].

Es por ende que en el año 2008 el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial se dio a la tarea de realizar estudios técnicos sobre la generación y gestión de residuos de pilas primarias y secundarias encontrando que en promedio al año se generaban 11.000 toneladas de residuos de pilas en el país, de las cuales 2.000 toneladas pertenecían a baterías alcalinas, bastando con una sola de ellas para contaminar hasta 167.000 litros de agua, además de que entre los años 2002 y 2008 se habían descargado al ambiente cerca de 14.000 toneladas de zinc y 13.000 toneladas de manganeso, siendo los óxidos de estos elementos, los componentes principales del ánodo y el cátodo de las baterías descargadas [3].

Para afrontar esta situación se han desarrollado diferentes tecnologías para el manejo de este tipo de residuos a fin de establecer la disposición más apropiada de las baterías descargadas [4]. Entre estas resalta el uso de materiales reciclados como el aluminio y los polvos catódicos obtenidos de pilas alcalinas como materia prima para la fabricación de aleaciones Al-Mn por reducción

metalotérmica, lo que reduciría el daño ambiental que producen las pilas gastadas, así como el que se ocasiona en los procesos de extracción y obtención de los metales involucrados en producir las aleaciones [5].

Teniendo en cuenta la realidad expuesta anteriormente, esta investigación está dirigida a la incorporación del polvo catódico de pilas alcalinas desechadas en aluminio líquido, buscando la posibilidad de obtener aleaciones Al-Mn. Mediante la obtención e identificación fisicoquímica de las materias primas utilizadas, el establecimiento de un método reproducible para la puesta en contacto y la caracterización final del sistema metal/escoria luego de haber sido mezcladas, con la utilización de ensayos de metalografía, espectrometría de emisión óptica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, permitiendo analizar la distribución del manganeso durante la solidificación.

1. ANTECEDENTES

Las pilas alcalinas desechadas representan un riesgo al liberar metales tóxicos como producto de las reacciones que ocurren entre sus componentes químicos internos afectando el ambiente y la vida humana. Es por ello que se ha trabajado en avances sobre manejos de estos residuos con el fin de minimizar esta problemática y obtener un producto útil a nivel industrial y de uso común [6].

Por otra parte, el reciclaje de los metales contribuye significativamente a no empeorar el entorno medioambiental actual. Al reciclar chatarra, se reduce significativamente la contaminación de agua, aire y los desechos de la minería en un 70%. Obtener aluminio reciclado reduce un 95% la contaminación del aire, ahorra un 90% de la energía consumida al elaborarlo y contribuye a la menor utilización de energía eléctrica, en comparación con el procesado de materiales vírgenes [7].

En el año 2015 J. Torres y colaboradores elaboraron aleaciones de Al-Mn utilizando latas de aluminio recicladas para reducir aluminotérmicamente Mn_2O_3 proveniente de polvos catódicos de pilas alcalinas gastadas. Las variables analizadas para el proceso fueron la concentración de Mn (1,0 – 1,5%) y el tiempo de tratamiento de reducción (0 - 240 min). Los experimentos se realizaron a 1073 K en un horno de inducción de frecuencia media, la velocidad de agitación fue de 200 rpm, y los polvos catódicos empleados tenían un tamaño constante equivalente a la malla 325. Mediante la caracterización química-microestructural y el respectivo análisis de resultados se encontró que la concentración de Mn en la aleación aumentaba a medida que se elevaba el tiempo de tratamiento de reducción, y el magnesio contenido en las latas de aluminio reducía la tensión superficial del baño, ocasionando una mayor humectación entre los polvos catódicos y el aluminio fundido, lo cual favorecía el proceso de reducción

aluminotérmica. Esto conllevó a concluir que era posible obtener aleaciones de Al-Mn con concentraciones de manganeso que van desde 1% hasta 1,5 % en peso, utilizando la reducción aluminotérmica de polvos de Mn_2O_3 producidos a partir de cátodos gastados de pilas alcalinas [5,8].

Por su parte, también en el 2015, R. Ochoa y colaboradores publicaron un artículo en el cual utilizaban el proceso de reducción metalotérmica de óxidos, para fabricar aleaciones Al-Zn-Mg usando el polvo anódico de baterías alcalinas gastadas y latas. Para ello realizaron experimentos analizando el efecto de la temperatura (1023 K, 1048 K, 1073 K) y el tiempo de tratamiento de reducción aluminotérmica (0 - 80 min), encontrando mediante caracterizaciones fisicoquímicas la posibilidad de fabricar este tipo de aleación mediante este proceso. La concentración final de Zn, la cual fue de 2,47% en peso, se obtuvo para el experimento con el más alto valor de temperatura y tiempo (1073 K, 80 minutos) [9].

Según lo expuesto anteriormente, es posible la fabricación de aleaciones de Al-Mn mediante la incorporación de polvos catódicos de pilas alcalinas desechadas en aluminio fundido, solucionando un problema ambiental al darle manejo a residuos peligrosos e inutilizados.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Explorar la posibilidad de incorporar polvos catódicos de pilas alcalinas desechadas en aluminio fundido para la obtención de aleaciones Al-Mn.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener y caracterizar fisicoquímicamente las materias primas del proceso: polvos catódicos y chatarra de aluminio con bajo contenido de elementos aleantes.
- Establecer un método reproducible para la incorporación del polvo catódico de las pilas alcalinas gastadas en aluminio fundido mediante agitación mecánica.
- Caracterizar la fase metálica y la fase escoria mediante el uso de equipos tales como: microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y ensayos de metalografía, a fin de establecer la distribución del manganeso durante la solidificación.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se desarrolló según lo expuesto en la Figura 1, donde se muestran las etapas principales para el desarrollo del proyecto: adquisición de las materias primas, puesta en contacto del aluminio fundido con los polvos catódicos, solidificación en lingotera, análisis metalográfico con toma de macro y microdurezas y caracterización química-microestructural mediante otras técnicas.

Figura 1. Diagrama general del procedimiento experimental.



3.1 MATERIAS PRIMAS

Los polvos catódicos que se emplearon para la realización de los ensayos se obtuvieron del desensamblaje manual de pilas alcalinas en una tesis desarrollada anteriormente [10]. Se obtuvo una muestra representativa de 365 g del lote de polvo con el que se contaba y se procedió a eliminar la humedad que contenía mediante su incorporación en una estufa a 378 K durante una hora, de la cual se obtuvieron finalmente 350 g (4,28% de humedad).

Posteriormente, se redujo el tamaño de las partículas mediante el uso de morteros (manual y automático "RETSCH MODELO RM 200), y se determinó la proporción final del tamaño mediante un análisis granulométrico, utilizando el Equipo RO-TAP durante 15 minutos de funcionamiento y los tamices según identificación ASTM 40, 50, 80, 100, 240,230.

La chatarra de aluminio que se utilizó, se encontraba en forma de alambrones (Figura 2a), por lo que fue necesario realizar una fundición para convertir la materia prima de aluminio en lingotes tal y como se muestra en la Figura 2b, facilitando la adición de los polvos de óxidos de manganeso y los balances de masa comprendidos en los ensayos o fundiciones posteriores.

Figura 2. Producto de la transformación de alambrones de aluminio base en lingotes, a.) Alambrones de chatarra de aluminio, b) Lingotes producidos de la fundición de chatarra de aluminio base y c.) Molde en arena con capacidad para 10 lingotes.

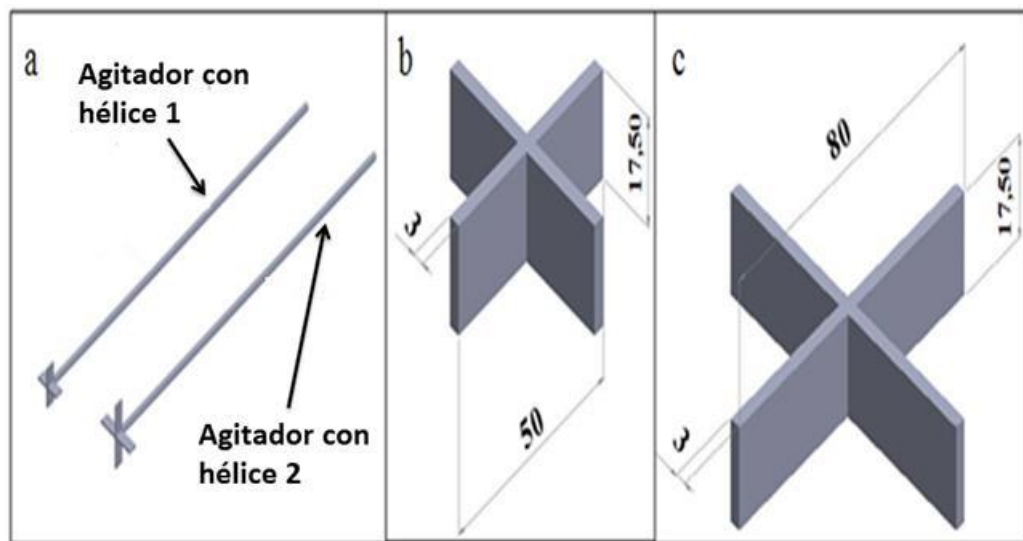


La obtención de los lingotes de aluminio se llevó a cabo en un horno de crisol. Se incorporaron de manera gradual 15 Kg de material en un crisol virgen de carburo de silicio, el cual contaba con capacidad para 50 Kg, utilizando como desgasificante una pastilla de hexacloretano (C_2Cl_6) con una masa de 35,29 g y como fundente una mezcla NaCl y COVERAL el cual es un producto de la marca FOSECO que permite una adecuada cobertura, limpieza y desescoriado en las fundiciones de aluminio [11]. La proporción de mezcla fue 70/30 con un peso total de 947,85 g. La solidificación del aluminio fundido se llevó a cabo en moldes de arena con un diseño de 10 lingotes (Figura 2c); el peso final de todos los lingotes obtenidos fue de 14,759 Kg.

3.2 PUESTA EN CONTACTO DEL POLVO CATÓDICO EN ALUMINIO LÍQUIDO

La incorporación de los óxidos de manganeso en aluminio fundido se llevó a cabo realizando cuatro fundiciones diferentes en un horno de crisol sin la adición de fundentes y desgasificadores. El crisol utilizado ocupó aproximadamente un 70 % de su capacidad de llenado para los cuatro ensayos. Es necesario establecer que para las dos primeras fundiciones se varió la agitación del baño por medio de la fabricación de agitadores con diferente tamaño de hélice, visualizados en la Figura 3a-c. Para las fundiciones n °3 y n °4 se varió el modo de adición de los óxidos de manganeso, al incorporarlos en forma de polvos y de manera compacta. Las cargas para las cuatro fundiciones fueron las mismas siendo estas alrededor de 3 Kg de aluminio y 60 g de óxidos de manganeso.

Figura 3. Esquema de las hélices utilizadas para la agitación de las fundiciones n°1 y n°2. a.) Esquema de los dos agitadores utilizados, b.) Dimensiones en [mm] para la hélice 1 y c.) Dimensiones en [mm] para la hélice 2.



El vástago que se unió a las hélices para el diseño de los agitadores, estaba fabricado de acero AISI-SAE 1045 con diámetro de 10 mm y longitud de 700 mm. Para realizar la agitación en el sistema se utilizó un taladro 10 MM 450W MAKITA con regulación de velocidad, al cual se le conectó un reóstato STACO ENERGY 120/148 V con el fin de disminuir las rpm producidas. En el anexo A se muestra el esquema del montaje realizado.

La puesta en contacto de las materias primas para la fundición n°1 se muestra en la Figura 4. En primera instancia se envolvieron en papel de aluminio los polvos de óxidos de manganeso (Figura 4A), los cuales fueron envueltos una vez más en papel de aluminio pero esta vez sujetos a un lingote de la aleación de aluminio base (Figura 4B), obteniendo la forma que se logra visualizar en la Figura 4C. Por su parte, los lingotes de aluminio se colocaron inicialmente en la tapa del horno de crisol con el fin de realizar un precalentamiento (Figura 4D,E), Una vez se completó esta etapa se procedió a incorporar los lingotes de aluminio base y se cerró la tapa del horno (Figura 4F,G), luego de que los lingotes adicionales de aluminio base se encontraran totalmente fundidos, se introdujo al horno la masa que contenía los polvos catódicos, mostrada en la Figura 4C (Figura 4H). Después de 15 minutos se retiró el crisol del horno y se midió la temperatura del baño mediante el uso de un pirómetro ITALTERM SER.13/07-631, arrojando un valor de 1178 K (Figura 4I,J). Posteriormente, se agitó durante 5 minutos a 120 rpm de manera constante con la ayuda del agitador fabricado con la hélice 1 (Figura 4K,L). Una vez se terminó de agitar el baño, se retiró la escoria y se depositó en un recipiente metálico (Figura 4M, N) para medir nuevamente la temperatura de la aleación fundida, la cual fue 1046 K, (Figura 4Ñ) y verterla en las lingoteras metálicas (Figura 4O,P).

El proceso descrito anterior, fue realizado de la misma forma en el caso de la fundición n.º 2 pero utilizando la hélice 2. Las temperaturas del baño metálico a la salida del horno y de vertición en las lingoteras fueron correspondientemente 1183 K y 1043 K.

Figura 4. Secuencia de imágenes que muestran el proceso de incorporación del polvo catódico en aluminio líquido, mediante agitación.



En el caso de la fundición n.º 3 también se siguió el procedimiento anterior. Sin embargo, una vez que se retiró el crisol del horno, se procedió tiempo después a retirar la escoria y verter la aleación fundida en las lingoteras, suspendiendo así la

etapa de agitación del baño metálico. Las temperaturas del baño metálico a la salida del horno y de vertición en las lingoteras fueron 1179 K y 1045 K, respectivamente.

Finalmente, para la fundición n.º 4 fue necesario compactar los polvos catódicos en pastillas. Esto se llevó a cabo mediante la utilización de una prensa CARVER modelo C SER. NO.32000-702, lo cual se encuentra de manera detallada en el anexo B. Las pastillas fueron envueltas en papel de aluminio junto con un lingote del metal de aleación base, y adicionadas en la aleación de aluminio base totalmente fundida. Posteriormente, se retiró el crisol del horno, se tomó la temperatura del baño metálico (1180 K), se retiró la escoria del proceso y se midió nuevamente la temperatura de la aleación fundida (1045 K), para finalmente realizar la vertición en lingotera.

El registro detallado de cada una de las fundiciones con incorporación de los polvos catódicos, se muestra en el anexo C.

La solidificación de las aleaciones de aluminio producidas se llevó a cabo en tres lingoteras metálicas mostradas en el anexo D, las cuales estaban recubiertas con un baño de grafito para ayudar a prevenir contaminación de óxidos de hierro, producto de su desprendimiento al momento de vertir la colada.

3.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO Y ENSAYOS DE DUREZA

La microestructura de las aleaciones de aluminio base y las obtenidas luego de la incorporación de los óxidos de manganeso fue observada mediante estudios metalográficos utilizando un microscopio metalúrgico OLIMPUS GX 41. Las muestras que se analizaron fueron cortadas, desbastadas y pulidas siguiendo el

procedimiento establecido en la norma ASTM E3-11 [12]. Las fotomicrografías finales fueron reveladas luego de utilizar como reactivos de ataque keller (2mL HF, 3 mL HCl, 5 mL HNO₃ y 190 mL de agua) durante un minuto y, posteriormente, ácido fluorhídrico al 0,5% en un tiempo de 30 segundos, que fueron usados según lo dispuesto en la norma ASTM E-407 [13].

Para la determinación de la dureza, se realizó el ensayo Rockwell según la norma ASTM E18-16 [14] utilizando un equipo marca Wilson. Se utilizó como indentador una bola de acero de 1/16" y se aplicó una carga total de 100 kg, con precarga de 10 kg. Por su parte, la medición de microdureza se determinó en la escala Vickers utilizando un escleroscopio HP-250 con indentador cónico de diamante y una carga total de 25 gf.

3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA PARCIAL

3.4.1 Espectrometría de emisión óptica por chispa. Se cortaron cinco probetas, correspondientes a la aleación de aluminio base y las cuatro fundiciones con incorporación de polvos catódicos. Estas fueron analizadas elementalmente, mediante la utilización del equipo TASMÁN Q4 calibrado con un bloque patrón AL1110. Para ello fue necesario preparar las muestras con un área mayor a una pulgada cuadrada y dos caras planas en acabado espejo.

3.4.2 Difracción de rayos X. Para establecer las fases mineralógicas (cristalinas) presentes en los polvos catódicos y las escorias producidas en las fundiciones donde se incorporaron estos últimos, se empleó un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci usando una longitud de onda incidente correspondiente a la radiación k- α -1 del cobre (1,540600 Å), un voltaje 40 kV, corriente de 40 mA, barrido desde $2\theta=3,5^\circ$ hasta $2\theta=70,0^\circ$ y un

tiempo de muestreo igual a 0,8 segundos. Previo análisis, las muestras fueron triturados y molidas hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a la malla 100 del tamiz en nomenclatura ASTM.

3.4.3 Microscopia electrónica de barrido. Las probetas que se utilizaron para el ensayo fueron las mismas que se analizaron metalográficamente. Estas fueron introducidas en el microscopio electrónico de barrido por emisión de campo QUANTA FEG 650, el cual operó a un voltaje de aceleración de 20 Kv.

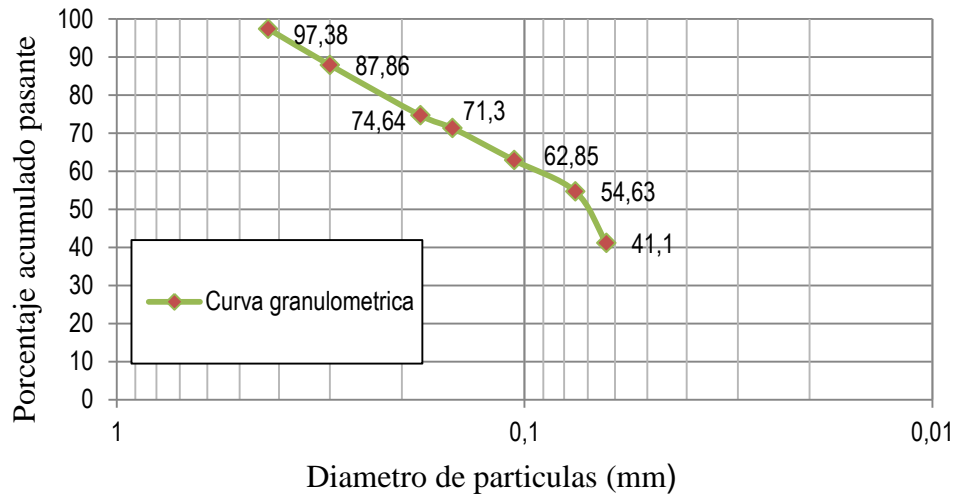
4. RESULTADOS

Los resultados se encuentran a continuación de la siguiente manera: en la primera etapa se muestra la caracterización de las materias primas, en la cual se estudiaron los polvos catódicos recolectados de las pilas alcalinas desechadas y la aleación de aluminio base. En la segunda parte se muestran los resultados obtenidos para el sistema metal/escoria, luego de la puesta en contacto y solidificación de las materias primas.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

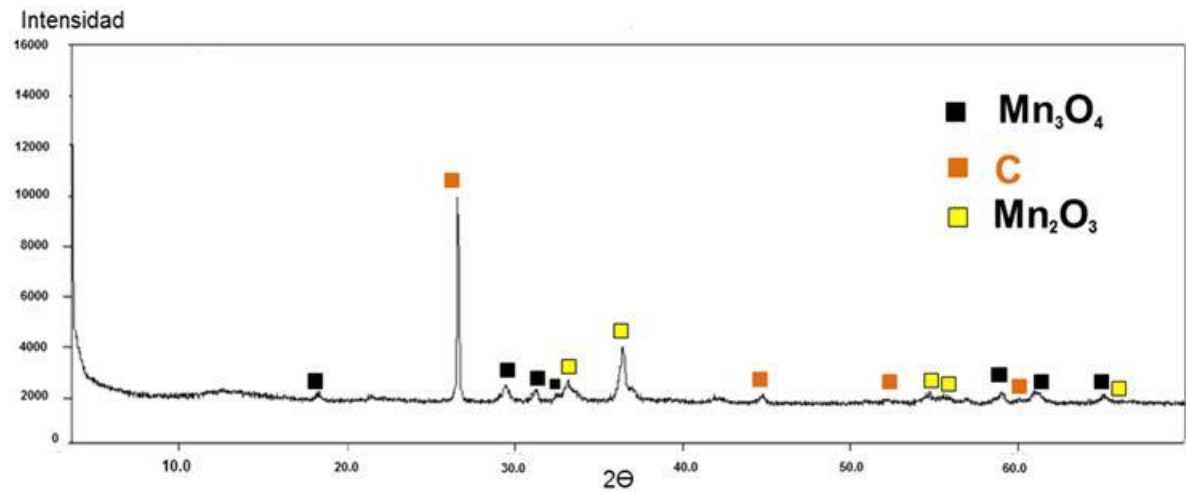
4.1.1 Polvo catódico incorporado en el aluminio fundido. La Figura 5 muestra el porcentaje que pasa a través de cada tamiz, con respecto al diámetro de las partículas en (mm), es posible visualizar que un 60% de las partículas que constituyen los polvos catódicos tienen un tamaño inferior a 0,1(mm). En el anexo E se encuentran la tabla granulométrica de los polvos catódicos.

Figura 5. Curva granulométrica de los polvos catódicos adicionados en el aluminio fundido.



Las fases mineralógicas (cristalinas) que componían los polvos catódicos adicionados en el aluminio líquido, se visualizan en la Figura 6 correspondiente a los resultados obtenidos por medio la técnica de difracción de rayos X, este permite establecer que los polvos obtenidos del compartimiento catódico de las pilas alcalinas desechadas, estaban compuestos principalmente por Grafito (C), Hausmanita (Mn_3O_4) y Bixbyta (Mn_2O_3).

Figura 6. Difractograma de las fases mineralógicas (cristalinas) encontradas en los polvos catódicos.



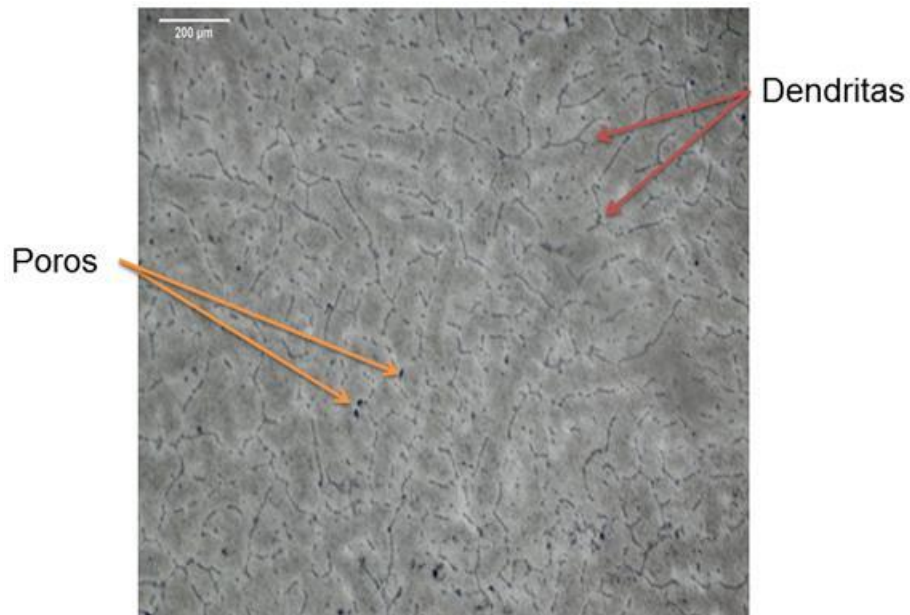
4.1.2 Aleación de aluminio base. Los resultados de composición química elemental obtenidos por el ensayo de espectroscopia de emisión óptica por chispa se muestran en la tabla 1. En ella se logra visualizar el contenido de aluminio presente en la aleación tomada como base, el cual fue de 99,35%, además de otros componentes elementales en menor proporción que componen las impurezas en el proceso de fabricación. Este material es clasificado como A 135.1 teniendo en cuenta los criterios en la sección sistemas de designación de aleaciones de aluminio y fundiciones de aluminio [15].

Tabla 1. Composición elemental de la aleación de aluminio base determinada empleando el método espectrometría de emisión óptica por chispa.

Porcentaje en peso												
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	Ba	Ca	Ga	In	p
99,35	0,227	0,248	0,021	0,0022	0,078	0,014	0,0033	0,00018	0,0020	0,012	0,0049	0,0048

La microestructura revelada de la aleación de aluminio base (Figura 7) permite identificar una matriz de aluminio con presencia de algunos poros, delimitada por la diferencia en la dirección de crecimiento dendrítico por parte de la solución sólida de aluminio, permitiendo ver claramente los límites de grano, lo que es característico de las aleaciones de aluminio de alta pureza [16].

Figura 7. Micrografía óptica de la aleación de aluminio base, Keller-0.5% HF.50X.



Los resultados de microdureza y dureza para la aleación de aluminio base fueron 28,66 HV y 21 HRB respectivamente, valores relativamente altos en comparación con los encontrados en la literatura, para las aleaciones con elevado grado de pureza [15]. El cálculo de estos valores se encuentra en el anexo F.

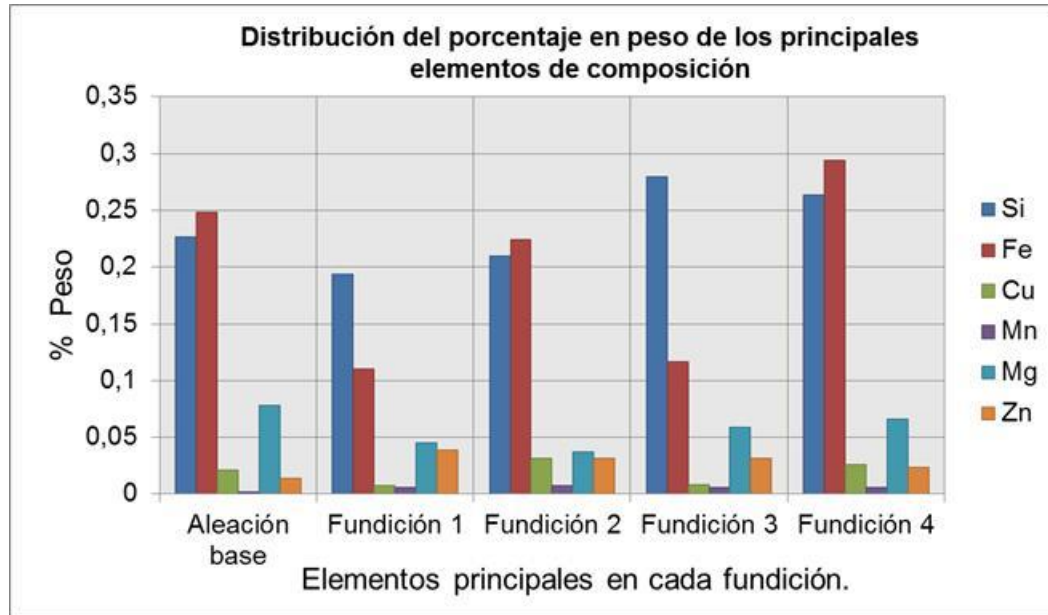
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Las aleaciones de aluminio obtenidas, luego de la incorporación de los polvos catódicos se caracterizaron inicialmente mediante espectroscopia de emisión óptica por chispa. Los resultados que se muestran en la tabla 2 permiten apreciar que el contenido mayor de Mn fue de 0,0074%, logrado mediante el método de puesta en contacto desarrollado en la fundición n° 2. Este efecto se logra apreciar a su vez en la Figura 8, la cual permite ver con mayor claridad la variación de los porcentajes elementales en peso de las fundiciones obtenidas con respecto al aluminio base. Además de esto en las cuatro fundiciones resultantes se presentó un aumento del porcentaje en peso de Zn, debido a la contaminación de los polvos catódicos por parte del compartimento anódico de las pilas alcalinas como consecuencia de la migración de iones zinc durante la descarga de la batería [17].

Tabla 2. Resultados de composición elemental mediante espectrometría de emisión óptica por chispa para fundiciones de aluminio base con adición de polvos catódicos.

Método de puesta en contacto	Porcentaje en peso												
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	B	Ba	Ca	Ga	In	p
Fundición 1	99,55	0,194	0,110	0,0073	0,0057	0,045	0,039	0,0032	0,00018	0,0020	0,011	0,0041	0,0058
Fundición 2	99,40	0,210	0,224	0,032	0,0074	0,037	0,032	0,0032	0,00018	0,0019	0,011	0,0037	0,0062
Fundición 3	99,44	0,280	0,117	0,0083	0,0063	0,059	0,032	0,0032	0,00017	0,0019	0,012	0,0048	0,0062
Fundición 4	99,25	0,264	0,294	0,026	0,0060	0,066	0,024	0,0028	0,00018	0,0019	0,011	0,0042	0,0051
Aleación base	99,35	0,227	0,248	0,021	0,0022	0,078	0,014	0,0033	0,00018	0,0020	0,012	0,0049	0,0048

Figura 8. Grafica comparativa de la variación en los porcentajes en peso de los principales elementos composicionales del aluminio base y las fundiciones obtenidas luego de la incorporación del polvo catódico

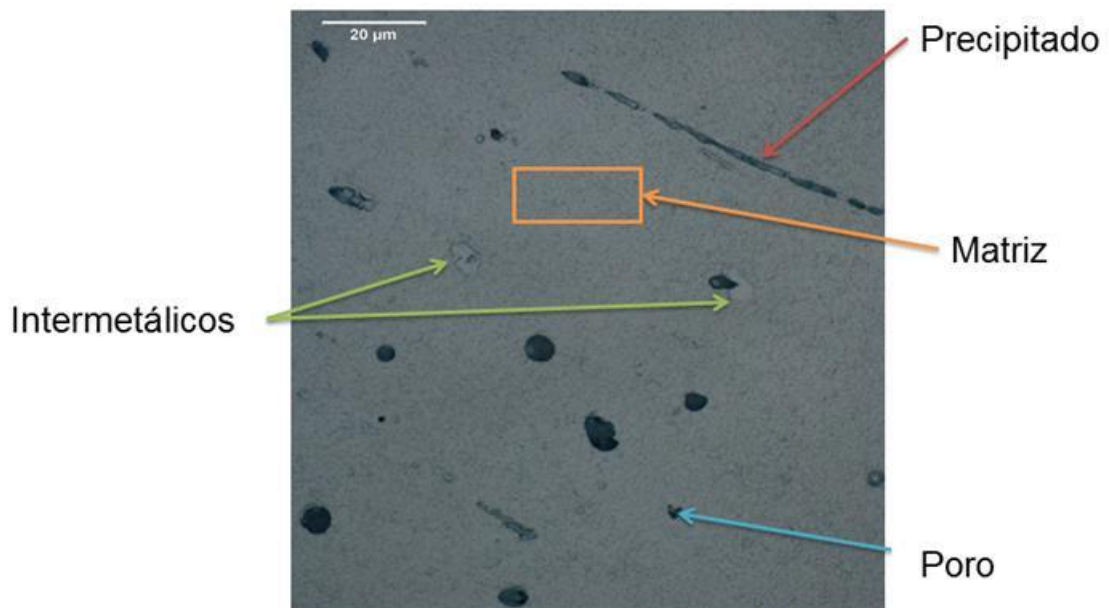


Por otra parte, el método de puesta en contacto llevado a cabo en la fundición n° 4 arrojó el porcentaje de hierro más alto (0,294%). Debido a esto y el silicio presente, la pureza de la aleación de aluminio con este modo de incorporación fue la más baja. Se logra observar elementos con poca variación como B, Ba, Ca y Ga, los cuales no influyeron en la adición de los polvos catódicos y se encontraban contenidos en el aluminio base utilizado para los ensayos.

Las micrografías mostradas a continuación, son el resultado de la caracterización metalográfica de las probetas solidificadas de aluminio base con adición de los polvos catódicos.

En la Figura 9 se logra apreciar una microestructura conformada por una matriz de aluminio con presencia de segundas fases, en la cual se observa un posible precipitado con morfología alargada y coloración grisácea. Además, se encuentran presentes lo que podrían ser intermetálicos con una coloración más clara en algunos casos rodeando puntos negros y algunos poros.

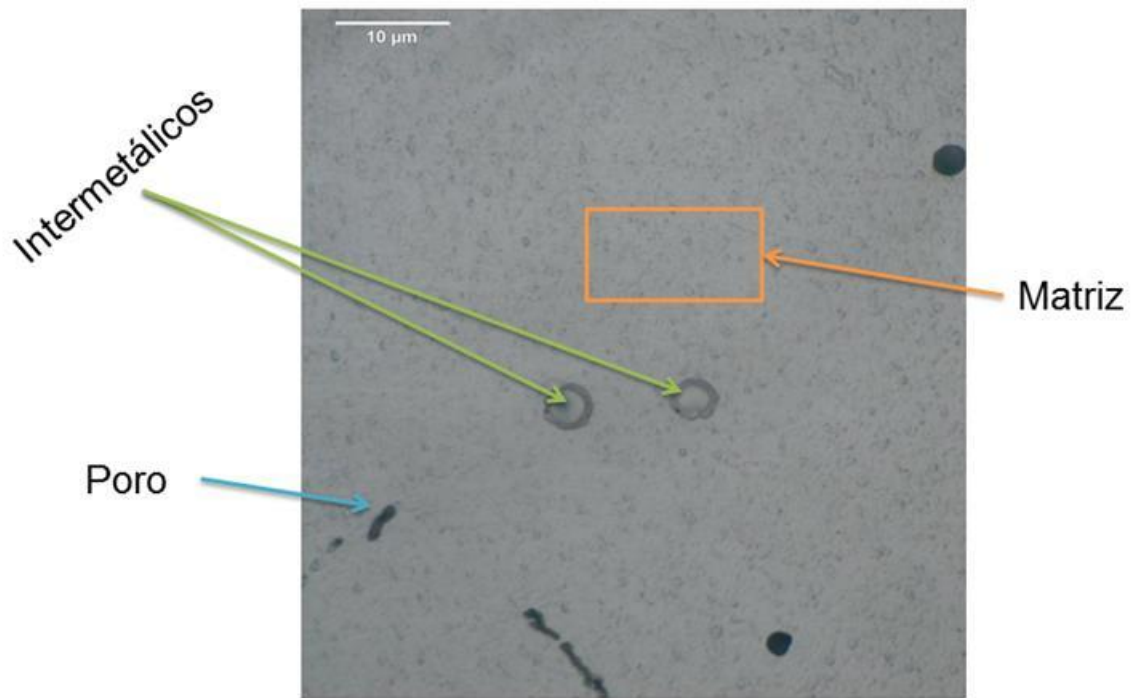
Figura 9. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición 1, Keller - 0.5%HF.500X



La microestructura mostrada en la Figura 10 pertenece a la probeta producida luego de la adición de polvos de óxidos de manganeso en aluminio líquido y posterior agitación con hélice 2 denominada en este trabajo como puesta en contacto “Fundición n° 2”. En esta micrografía se aprecia una matriz rica en aluminio con presencia de lo que podrían ser intermetálicos con morfología circular, los cuales aparecen rodeados de una segunda fase con una tonalidad grisácea más oscura. En la microestructura también se encuentra la presencia de

algunos puntos negros y de forma irregular que corresponderían a poros o rechupes producidos en el proceso de solidificación.

Figura 10. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición 2, keller-0.5%HF.1000X



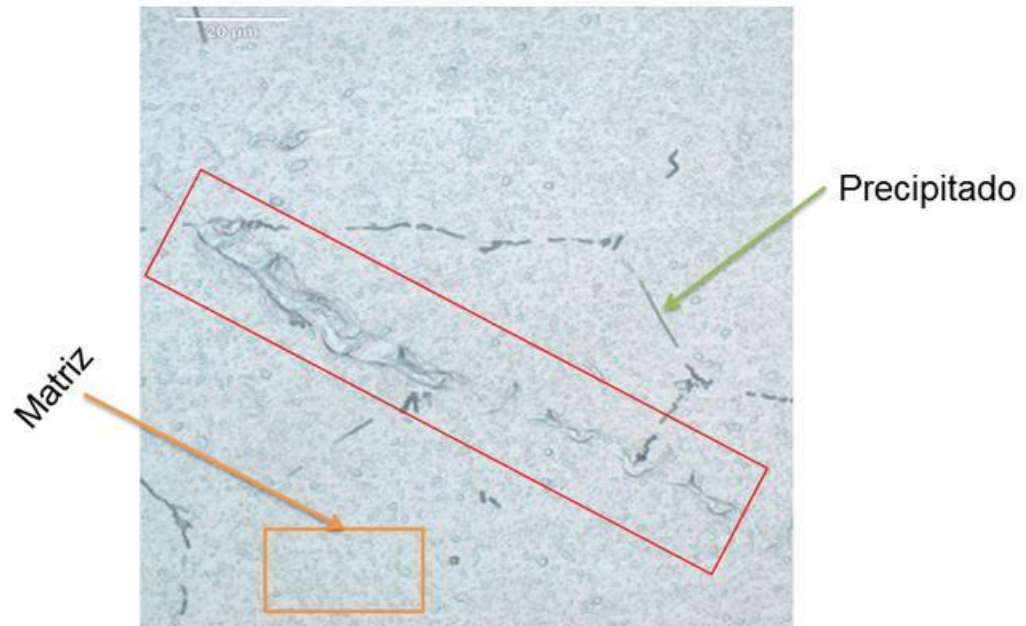
En la Figura 11a se logra visualizar la microestructura constituida por una matriz aluminica (zona blanca), la cual contiene segundas fases con morfologías irregulares y tonalidades más oscuras, en la Figura 11b se muestra con mayores aumentos la presencia de uno de estos precipitados, el cual presenta zonas claras y oscuras (recuadro en rojo Figura 11a).

Figura 11. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición n° 3. a) 500x y b) 1000x. Keller-0.5%HF.



La microestructura que muestra la Figura 12 se compone principalmente de una matriz de aluminio con presencia de precipitados con morfología alargada y la aparición de una fase que atraviesa la micrografía con tonalidad grisácea clara, contorneada por un color más oscuro, (recuadro amarillo).

Figura 12. Micrografía óptica de aluminio con adición de polvos compactados de óxidos de manganeso, puesta en contacto mediante fundición 4, keller- 0.5%HF.500X.



Los valores de dureza que se obtuvieron para las cuatro fundiciones, son presentados en la tabla 3, los cuales fueron similares y no se presentó una variación significativa con respecto a la dureza que tenía la aleación de aluminio base (21 HRB). Las mediciones realizadas se encuentran detalladas en el anexo G.

Tabla 3. Resultados del ensayo de dureza aplicado a las fundiciones de aluminio con adición de óxidos de manganeso.

Método de puesta en contacto	Dureza (HRB)
Fundición 1	22,33
Fundición 2	22,33
Fundición 3	23,33
Fundición 4	22,83
Aluminio base	21

Con base en las segundas fases observadas luego del análisis metalográfico, se realizaron ensayos de microdureza con el fin de calcular la dureza de estas partículas y a su vez tomar mediciones en la matriz para ver la diferencia en el valor de esta propiedad mecánica, los resultados obtenidos de micro dureza son mostrados en la tabla 4 y las huellas causadas por la indentación en cada una de estos puntos son mostradas en el anexo H

Tabla 4. Resultados de microdureza para las fundiciones de aluminio con adición de óxidos de manganeso.

Fundición 1				
Medida	1 .matriz	2.Cercanía a precipitado	3.precipitado	4.Cercanía a precipitado
Micro dureza	27 (HV)	30 (HV)	31 (HV)	28,2 (HV)
Fundición 2				
Medida	1. cercanía a precipitado	2.cercanía a precipitado	3.matriz	4.precipitado
Micro dureza	28,2 (HV)	26,8 (HV)	26,6 (HV)	31,7 (HV)
Fundición 3				
Medida	1.uni3n de tres precipitados	2.Cercanía a precipitado	3.precipitado	4.matriz
Micro dureza	35,8 (HV)	30,5 (HV)	31,1 (HV)	29,3 (HV)

Fundición 4				
Medida	1. Cercanía a precipitado	2. intermetálico	3. matriz	4. precipitado
Micro dureza	30,8 (HV)	36,1(HV)	30,7 (HV)	33,9 (HV)

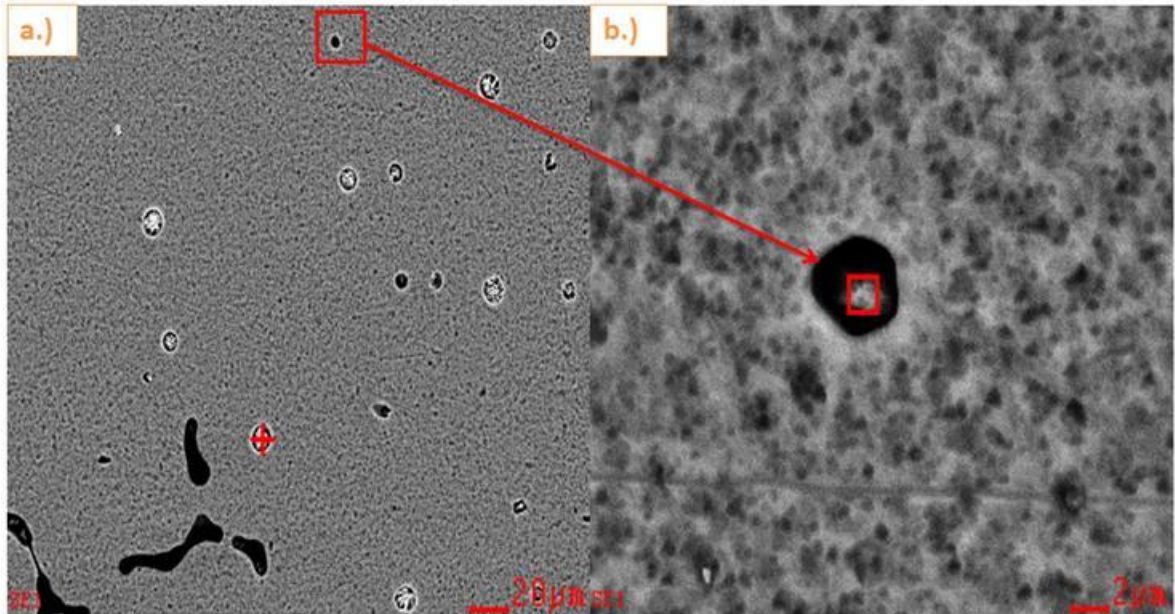
Los resultados mostrados en la tabla 4 permiten observar la diferencia de dureza en las diferentes medidas realizadas para cada una de las fundiciones, esta variación se produce.

Como consecuencia de la indentación en los precipitados o zonas continuas y en la matriz de la aleación.

En base a los ensayos de metalografía y microdureza realizados anteriormente en donde se notaba la presencia de precipitados y segundas fases contenidos en la matriz aluminica, se procedió a realizar un análisis microquímico elemental por medio de microscopia electrónica de barrido, a la probeta obtenida por el método de puesta en contacto desarrollado en la fundición n° 2, ya que era la que contenía mayor porcentaje elemental de manganeso según el análisis por espectroscopia de emisión óptica mostrado en la tabla 2.

En la micrografía MEB tomada a la aleación producida en la fundición n° 2 con una magnificación original de 1000x como se ve en la Figura 13a, se observa la presencia de fases con morfología circular con diámetro aproximado de 20 μm y una tonalidad compuesta por una parte interna de coloración blanca y más oscura en el exterior, como a su vez la presencia de puntos negros enmarcados en rojo. En la Figura 13b se logra visualizar de manera más clara uno de ellos con magnificación de 2500x

Figura 13. Imagen MEB de aleación de aluminio obtenida en la fundición 2. a.) Presencia de partículas en matriz aluminica magnificación original de 1000x y b.) Partícula encontrada con morfología circular y tonalidad oscura, magnificación original de 2500x



Al realizar un enfoque sobre uno de los puntos negros, con una magnificación de 2500x, se notó la presencia de una fase diferente con tonalidad más clara al interior, la cual se encuentra encerrada en el recuadro rojo en la Figura 13b, por lo que se realizó por medio de EDS el análisis microquímico para establecer si se trataba de polvo catódico el cual estaba reaccionando.

Por su parte el análisis micro elemental semicuantitativo para las partículas encontradas se encuentra en la tabla 5, en donde aparece el Al en mayor proporción y C, O, Si, Fe elementos pertenecientes a impurezas del aluminio base utilizado, sin la presencia de Mn u otros elementos contenidos en los polvos catódicos adicionados.

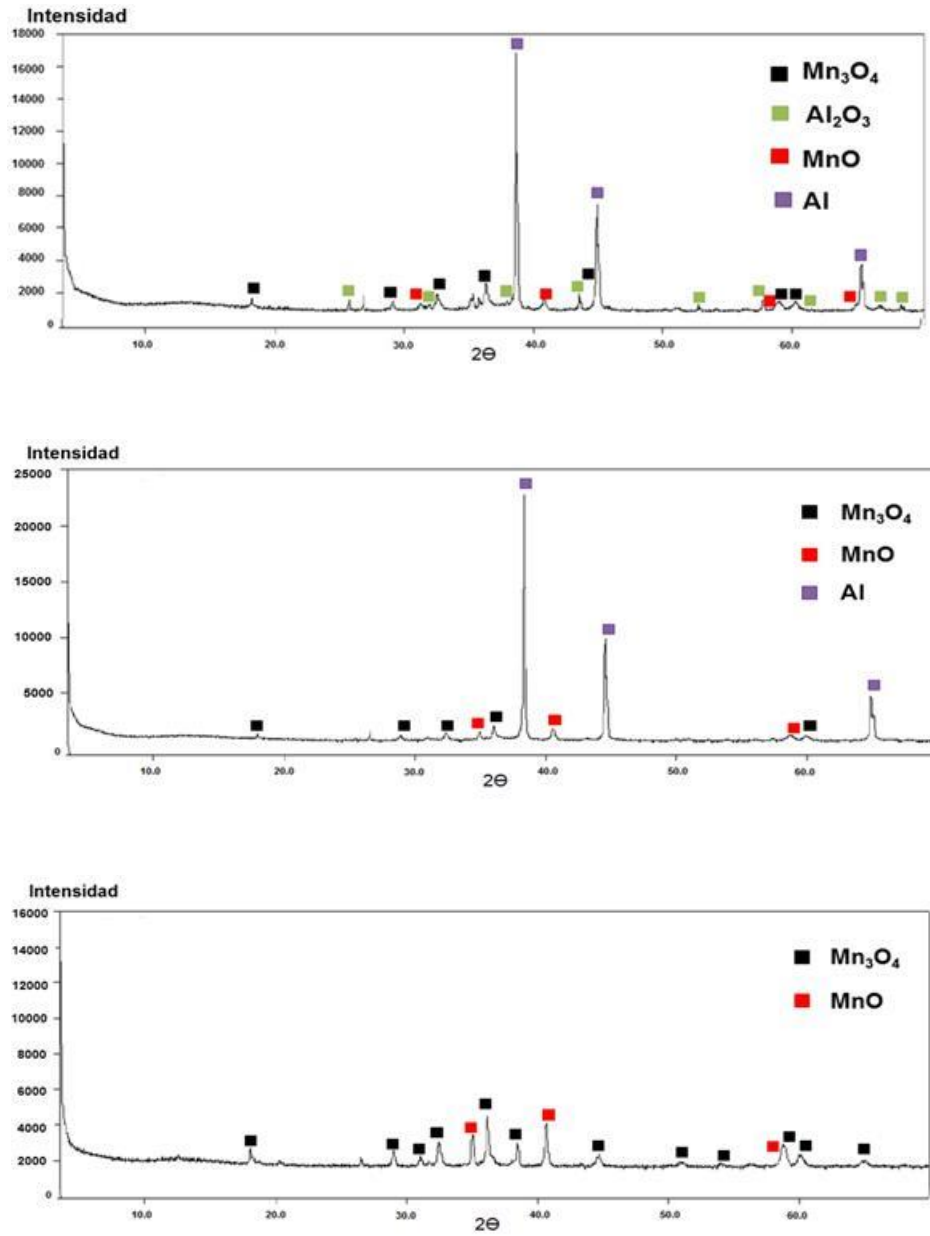
Tabla 5. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS, realizado a fases encontradas en la microestructura de la aleación obtenida en la fundición n° 2, señaladas en rojo en la Figura 13a y 13b

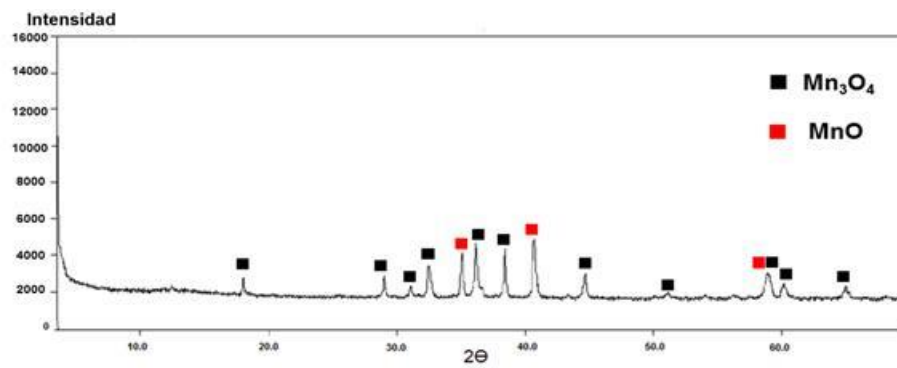
Porcentaje en peso		
Elemento	Figura 13a	Figura 13b
C	01,76	0
O	01,67	00,23
Al	80,84	75,29
Si	01,92	0
Fe	13,81	24,48

La escoria producida en las 4 fundiciones fue caracterizada mediante difracción de rayos, la identificación de las fases mineralógicas (cristalinas) se muestra en los difractogramas mostrados en la Figura 14.

Los resultados de los difractogramas permiten identificar la presencia de Al metálico solo para las fundiciones n°1 y n°2, esto se debe a que en estos dos métodos de puesta en contacto se agito el baño metálico fuera del horno por lo que cierta cantidad de este metal solidifico en la superficie, siendo retirado junto con Hausmanita (Mn_3O_4) y Manganosita (MnO), óxidos de manganeso que estuvieron presentes en las cuatro escorias producidas.

Figura 14. Difractogramas pertenecientes a las escorias producidas en las fundiciones de aluminio con incorporación de polvos catódicos. a.) Escoria de la fundición n°1, b.) Escoria de la fundición n°2 c.) Escoria de la fundición n°3 y d.) Escoria de la fundición n°4.





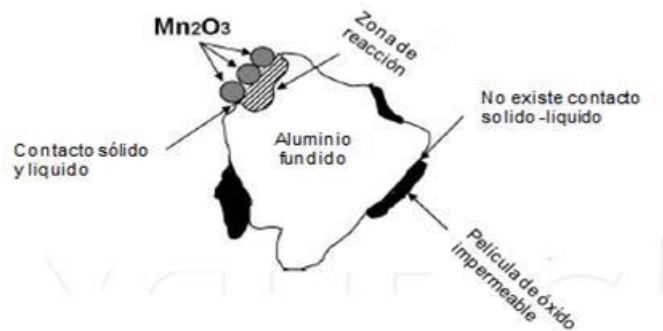
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se analizaron los resultados obtenidos a través de los ensayos de espectroscopia de emisión óptica por chispa, metalografía con toma de macro y microdureza, DRX Y SEM, para comprender la reacción que presentaron los óxidos de manganeso provenientes de pilas alcalinas desechadas, al ser adicionados en aluminio líquido mediante las cuatro fundiciones realizadas en este trabajo.

La adición de los polvos catódicos en la aleación de aluminio base, aumento el porcentaje elemental de Mn tal y como se muestra en la tabla 2. No obstante este incremento no fue significativo ya que los porcentajes que se esperaban en las aleaciones finales producidas rondaban los porcentajes entre 0,25%-1,5% en peso, para que clasificaran como aleación de la serie 3xxx mejorando las propiedades mecánicas del aluminio puro [18], estos resultados podrían deberse a una pobre mojabilidad entre los óxidos de manganeso y el aluminio fundido, ocasionando que las velocidades de reacción química y de transporte de masa se vieran reducidas considerablemente como para causar que la reducción metalotérmica de los óxidos no se hubiese efectuado.

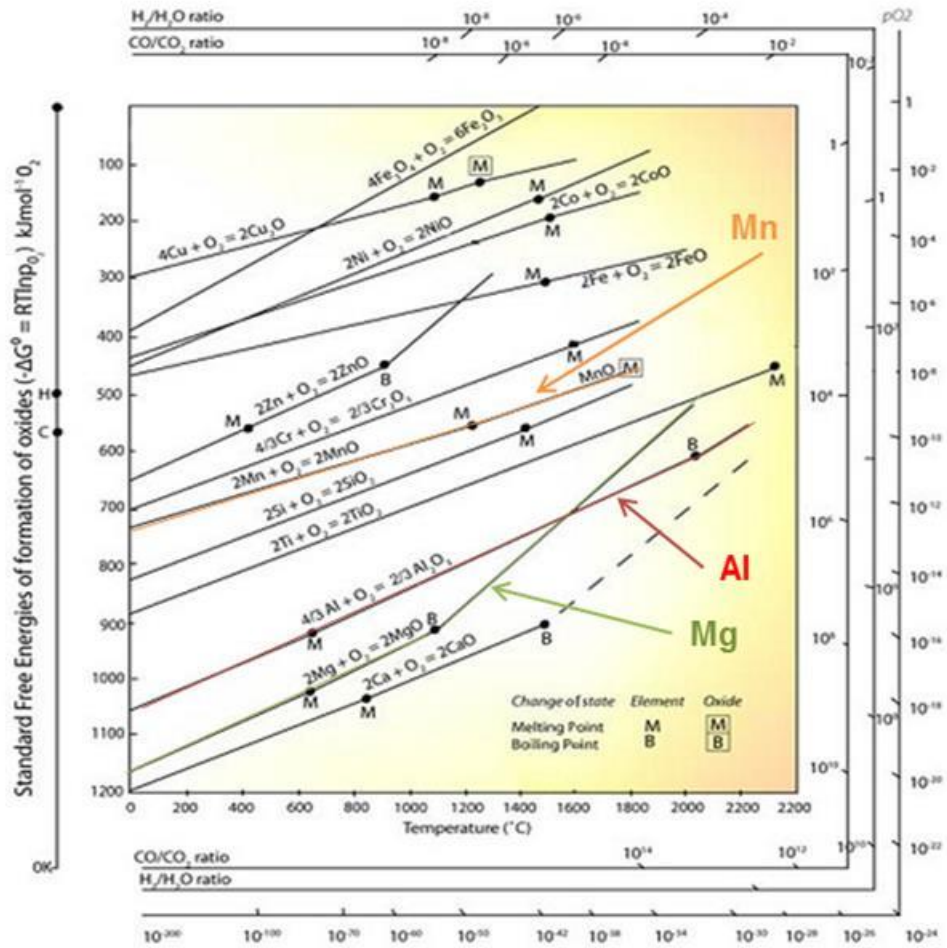
La pobre humectación de los polvos de Mn_2O_3 en aluminio fundido, se podría haber causado debido a la tensión superficial establecida en el proceso ($\gamma_{Al}=914$ dyn/cm) ocasionando que se formara una película impermeable de óxido, en la cual no ocurre procesos de difusión de las especies tal y como se muestra en la Figura 15.

Figura 15. Esquema de reducción aluminotérmica de Mn_2O_3 [8].



Es por ello que Langlais [19], menciona la importancia de adicionar metales con menor tensión superficial que el aluminio como agentes surfactantes para mejorar la mojabilidad en la interfaz sólido-líquido. A su vez Torres, Valdés y Almanza [8] confirmaron que el Mg disuelto en el aluminio líquido mejoraba la reducción de óxidos de manganeso mediante un aporte tanto termodinámico como cinético ya que el magnesio debido a la estabilidad de su óxido (MgO) presentaría mayor facilidad para su formación que la del MnO , al tener menor ΔG° como se muestra en el diagrama de Ellingham (Figura 16) y argumentado en la literatura [20]. Según estos criterios termodinámicos las reacciones que se llevarían a cabo estarían dadas por la reducción de los polvos Mn_2O_3 por el aluminio y el magnesio tal y como se muestran en las reacciones (1), (2) y (3).

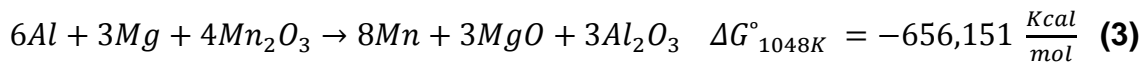
Figura 16. Diagrama de Ellingham con señalización de elementos Mn, Al, Mg [20].



- Reacción objetivo del presente trabajo:



- reacciones secundarias que se generarían con la adición de magnesio al aluminio fundido:



No obstante para que ocurran dichas reacciones se deben cumplir tanto las condiciones termodinámicas como cinéticas tal y como se encuentra argumentado por O.Levinspiel [21] y es por ello que el magnesio intervenía de manera directa en estos dos parámetros ya que además de su aporte termodinámico explicado anteriormente párrafos atrás, mejoraría la cinética del proceso debido a su tensión superficial ($\gamma_{Mg}=559$ dyn/cm) menor que la del aluminio, lo que reduciría la tensión superficial del baño metálico, conduciendo a mejorar la humectabilidad entre el reactivo sólido y el metal líquido, aumentando así la cinética de las reacciones y la concentración de manganeso en el metal fundido.

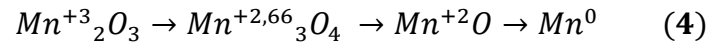
Los resultados de la caracterización metalográfica permitieron observar la presencia de constituyentes microestructurales de segunda fase, los cuales pertenecían principalmente a la fase metaestable intermetálica $FeAl_6$ determinada por el porcentaje en peso obtenido del microanálisis químico elemental por EDS en la tabla 5, la formación de este compuesto se debe a la presencia de hierro como impureza en la aleación, el cual en estado sólido presenta una solubilidad muy baja (0,04%) [22], causando que el contenido en Fe por encima de este porcentaje aparezca como una segunda fase intermetálica en combinación con aluminio y a menudo con otros elementos como el silicio, mostrado en la Figura 13a. Estas partículas de segunda fase encontradas presentaban mayor dureza que la matriz aluminica que las contenía, tal y como se detalla en las tabla 4, no obstante el valor de dureza general no vario con gran significancia con respecto a

la aleación base, debido a la distribución en que se encontraban estas segundas fases y que había presencia de estas antes de la incorporación del polvo catódico, sumado a esto la ausencia del intermetálico Al_6Mn el cual era el responsable de aumentar las propiedades mecánicas de la aleación, como es el caso de dureza.

El compuesto Al_6Mn no se presentó ya que este se forma como producto de una reacción eutéctica con el aluminio a una temperatura de 931 K y 1% de Mn [22], como se muestra en el diagrama binario Al-Mn en el anexo I, Esta concentración no se logró alcanzar mediante la incorporación de los óxidos de manganeso utilizados en este trabajo. No obstante en la fundición n° 2, en la cual se agito con mayor severidad el baño metálico, se presentaron los porcentajes en peso mayores de Mn, por lo que el factor agitación es un parámetro importante en la cinética del proceso aluminotérmico, debido a que este permite que las partículas sólidas agregadas se distribuyan de manera homogénea a través de todo el baño metálico, evitando así que se depositen en el fondo del crisol, debido a diferencias entre sus densidades (ρ_{Al} : 2,7 g/cm³) ($\rho_{Mn_2O_3}$: 4,5 g/cm³) [15], cómo a su vez la granulometría de los óxidos de manganeso adicionados, ya que al tener menor tamaño de partícula aumentaría la superficie de contacto ayudando a acelerar las reacciones de reducción.

Los resultados obtenidos por medio de difracción de rayos, identificaron la presencia de las fases mineralógicas Mn_3O_4 y Mn_2O_3 en los polvos catódicos adicionados al aluminio fundido. No obstante al realizar la caracterización de las escorias por esta misma técnica se encontró la presencia de MnO, la cual se pudo haber producido mediante la reducción de sus óxidos en el proceso aluminotérmico, como se muestra en la secuencia de reducción (4), señalando que en el proceso llevado a cabo se necesitara un aumento del tiempo en la puesta en contacto, para que los óxidos de manganeso se hubieran reducido totalmente produciendo Mn metálico y así aumentado el porcentaje en peso de este elemento en la aleación, tal y como lo establecieron Flores, A. y Torres, J. [5]

los cuales notaron que la presencia de Mn en la aleación aumentaba a medida que los óxidos de este interactuaban con mayor tiempo en el aluminio fundido.



6. CONCLUSIONES

Se estudió la adición de polvos catódicos de pilas alcalinas desechadas, compuestas por las fases mineralógicas (cristalinas) C, Mn_2O_3 y Mn_3O_4 en aluminio líquido con pureza de 99,35% en peso. Los resultados de caracterización de los productos mostraron que los óxidos de manganeso sufrieron reducción, al formarse la fase MnO encontrada en las escorias por medio de difracción de rayos X. No obstante, para que lograran reducirse los óxidos de manganeso hasta manganeso elemental, el cual pudiese incorporarse como aleante en el aluminio, sería necesario haber mantenido en contacto a los polvos catódicos de las pilas alcalinas con el aluminio líquido por un tiempo mayor. Se concluye entonces que, si bien no fue posible encontrar fases de manganeso o altas concentraciones de manganeso en la aleación producida, el sistema si muestra evidencias de que ocurrieron, al menos de manera incompleta, procesos de reducción aluminotérmica de los óxidos de manganeso. Se requiere, por tanto, de más estudios conducentes a establecer los tiempos adecuados de tratamiento de los desechos de pilas para lograr de manera exitosa la producción de aleaciones Al-Mn por esta vía.

7. RECOMENDACIONES

- Con el fin de mejorar la mojabilidad de los óxidos de manganeso en el aluminio fundido, se recomienda adicionar magnesio como agente surfactante para reducir la tensión superficial y permitir que las reacciones de aluminotermia se lleven a cabo.
- Utilizar un horno que permita la agitación del baño aluminio que contiene los polvos catódicos dentro de este, para evitar disminuciones drásticas de temperaturas que desfavorecen los procesos difusivos.
- Agregar los polvos catódicos con una granulometría menor a 150 μm (pasante malla n°100), para asegurar una mayor relación superficie/masa, mejorando el contacto en la interface solido/liquido.
- En base a la eficiencia que presenten las variables anteriormente mencionadas, establecer tiempos que permitan la total reducción de los óxidos de manganeso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Zapata, X., Gonzales, B. Problemática ambiental derivada de la disposición final de las pilas usadas en Colombia. Monografía para optar al título de especialista en ingeniería ambiental, Universidad industrial de Santander, Bogotá, D.C. 2007

[2] Camacho Aguilar, Karla Iveth. Importancia del tratamiento de pilas descartadas, conciencia tecnológica, instituto tecnológico de aguas calientes México Julio-diciembre 2006 [citado el 20 de mayo del 2016]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94403218>.

[3] Colombia. 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 Resolución No 1297. Diario Oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 8 de julio de 2010. 10 p.

[4] Bahadur, A. Intermetallic phases in Al-Mn alloys. Journal Of Materials Science, 23(1), 1988 48-54.

[5] Flores, A., Torres, J. y Ochoa, R. Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃. p 303-304 2013 [Citado el 20 de mayo Del 2016]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5772/50682>.

[6] Ravettini, J. Todo sobre las pilas, diario el clarín. 2012 [Citado el 10 de junio del 2016]. Disponible en: http://www.clarin.com/buena-vida/vida-eco/pilas_0_701330126.html.

[7] Rodríguez, J. La importancia del reciclado del metal, interempresas. 2007. [Citado el 05 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/19655-La-importancia-del-reciclado-del-metal.html>.

[8] Torres, J. T., Valdés, A. F., & Robles, J. A. Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃. *Materials Today: Proceedings*, 2(Part A), 4963-4970. doi: 10.1016/j.matpr.2015.10.073. 2015

[9] Ochoa, R., Flores, A., Torres, J., & Escobedo, J. Manufacture of Al-Zn-Mg Alloys Using Spent Alkaline Batteries and Cans. *Materials Today: Proceedings*, 2(Part A), 4971-4977. doi: 10.1016/j.matpr.2015.10.076. 2015

[10] Moreno, I. y Niño, C. Obtención de Productos de Zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas gastadas. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2016

[11] Foseco. Sistemas de control metalúrgico y de colada [citado el 15 de abril del 2017] Disponible en: <https://www.vesuvius.com/en/our-solutions/es-es/foundry/non-ferrous-foundry/melt-treatment.html>.

[12] ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

[13] ASTM E407 Standard practice for Microetching Metals and Alloys.

[14] ASTM E18-16 Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials.

- [15] ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials (10 Th Edition). Volumen 2. ASM International.1990.
- [16] ASM HANDBOOK. Metallography and Microstructures (9th Edition). Volumen 9. ASM International.1985.
- [17] Vatistas, N., & Bartolozzi, M. Zinc contamination in the cathodic material of exhausted alkaline manganese dioxide batteries. *Journal Of Power Sources*, 79199-204. doi:10.1016/S0378-7753(99)00060-9. 1999
- [18] Maffia, E. Estructura y propiedades de las aleaciones, aluminio y sus aleaciones. 2013
- [19] Langlais, Harris R. Strontium Extraction by Aluminothermic Reduction. *Masters thesis*, McGill University Montreal, Canada. 1991
- [20] Quintana Puchol, Rafael, Rodríguez Sosa, Evelyn, Perdomo González, Lorenzo, Paumier Castañeda, Yunaydi, & Yanes Sierra, Liena. Concepción novedosa de la reutilización de los residuos sólidos de la industria hidrometalúrgica níquelífera cubana. *Centro Azúcar*, 43(4), 1-15. 2016. Recuperado el 26 de abril de 2017, Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612016000400001&lng=es&tlng=es.
- [21] Levenspiel, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas, 2da Edición, Barcelona España. 2002
- [22] ASM HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams. Volumen 3. ASM International.1992.

BIBLIOGRAFÍA

ASM HANDBOOK. Alloy Phase Diagrams. Volumen 3. ASM International.1992.

ASM HANDBOOK. Metallography and Microstructures (9th Edition). Volumen 9. ASM International.1985.

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials (10th Edition). Volumen 2. ASM International.1990.

ASTM E18-16 Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials.

ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

ASTM E407 Standard practice for Microetching Metals and Alloys.

BAHADUR, A. Intermetallic phases in Al-Mn alloys. Journal Of Materials Science, 23(1), 1988. 48-54.

CAMACHO AGUILAR, Karla Iveth. Importancia del tratamiento de pilas descartadas, conciencia tecnológica, instituto tecnológico de aguas calientes México Julio-diciembre 2006 [citado el 20 de mayo del 2016]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94403218>.

COLOMBIA. 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 Resolución No 1297. Diario Oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 8 de julio de 2010.

FLORES, A., TORRES, J. y OCHOA, R. Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃.p 303-304. 2013. [Citado el 20 de mayo Del 2016]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5772/50682>.

FOSECO. Sistemas de control metalúrgico y de colada [citado el 15 de abril del 2017] Disponible en: <https://www.vesuvius.com/en/our-solutions/es-es/foundry/non-ferrous-foundry/melt-treatment.html>.

LANGLAIS, Harris R. Strontium Extraction by Aluminothermic Reduction. *Masters thesis*, McGill University Montreal, Canada. 1991

LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas, 2da Edición, Barcelona España. 2002

MAFFIA, E. Estructura y propiedades de las aleaciones, aluminio y sus aleaciones. 2013

MORENO, I. y NIÑO, C. Obtención de Productos de Zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas gastadas. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2016

OCHOA, R., FLORES, A., TORRES, J., & ESCOBEDO, J. Manufacture of Al-Zn-Mg Alloys Using Spent Alkaline Batteries and Cans. *Materials Today: Proceedings*, 2(Part A), 4971-4977. doi: 10.1016/j.matpr.2015.10.076. 2015

QUINTANA PUCHOL, Rafael, RODRÍGUEZ SOSA, Evelyn, PERDOMO GONZÁLEZ, Lorenzo, PAUMIER CASTAÑEDA, Yunaydi, & YANES SIERRA, Liena. Concepción novedosa de la reutilización de los residuos sólidos de la industria hidrometalúrgica níquelífera cubana. *Centro Azúcar*, 43(4), 1-15. 2016. Recuperado el 26 de abril de 2017, Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612016000400001&lng=es&tlng=es.

RAVETTINI, J. Todo sobre las pilas, diario el clarín. 2012. [Citado el 10 de junio del 2016]. Disponible en: http://www.clarin.com/buena-vida/vida-eco/pilas_0_701330126.html.

RODRÍGUEZ, J. La importancia del reciclado del metal, interempresas. 2007. [Citado el 05 de junio del 2016]. Disponible en: <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/19655-La-importancia-del-reciclado-del-metal.html>.

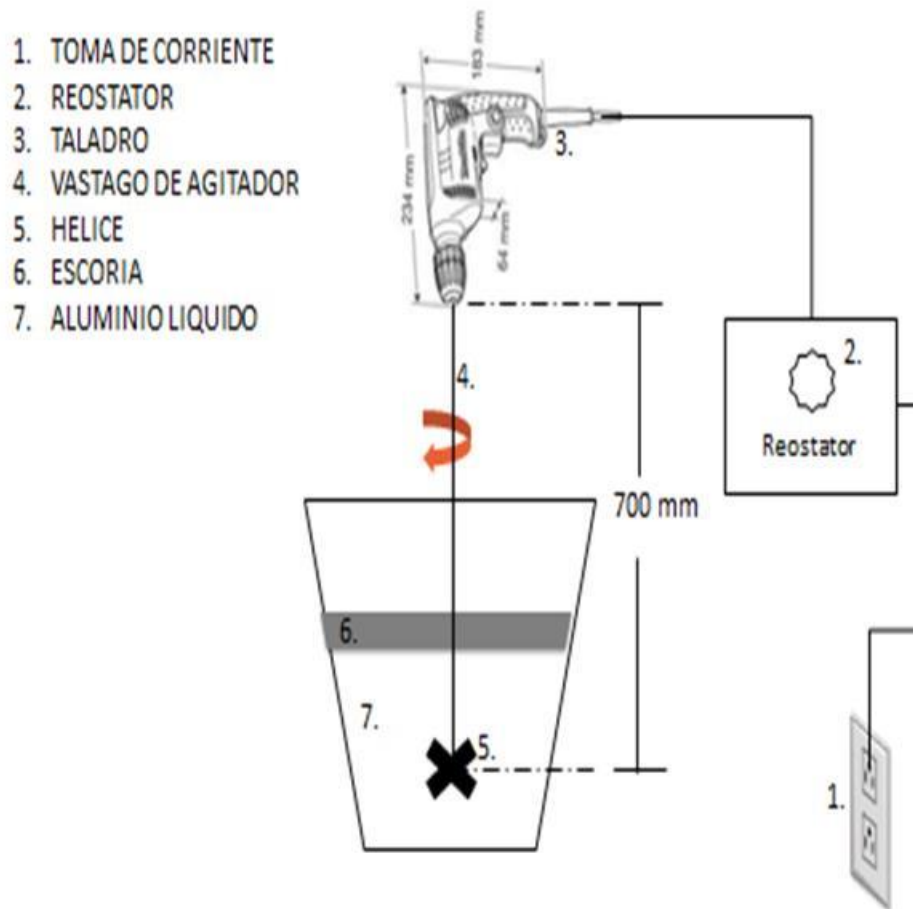
TORRES, J. T., VALDÉS, A. F., & ROBLES, J. A. Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃. *Materials Today: Proceedings*, 2(Part A), 4963-4970. doi: 10.1016/j.matpr.2015.10.073. 2015

VATISTAS, N., & BARTOLOZZI, M. Zinc contamination in the cathodic material of exhausted alkaline manganese dioxide batteries. *Journal Of Power Sources*, 79199-204. doi:10.1016/S0378-7753(99)00060-9. 1999

ZAPATA, X., GONZALES, B. Problemática ambiental derivada de la disposición final de las pilas usadas en Colombia. Monografía para optar al título de especialista en ingeniería ambiental, Universidad industrial de Santander, Bogotá, D.C. 2007

ANEXOS

ANEXO A. Esquema del sistema de agitación montado para las fundiciones n°1 y n°2



ANEXO B. Secuencia de imágenes que muestran el proceso de compactación de los polvos catódicos adicionados en la fundición n°4.



a.) balanza analítica XB 220A, polvos catódicos y demás elementos para incorporación del polvo en el troquel de compactación, b.) troquel de compactación para la fabricación de pastillas, c.) prensa CARVER. d.)Ubicación del troquel de compactación en la prensa al momento de aplicar la presión, e.) desmonte del troquel luego de aplicar la presión, f.) pastilla de óxidos de manganeso compactada g.) papel aluminio que recubrirá la pastilla compactada y h.) pastillas compactadas recubiertas por papel aluminio para la incorporación en la fundición n°4.

**ANEXO C.Registro detallado de cada una de las fundiciones con
incorporación de los polvos catódicos**

Fundición n° 1	
Descripción: Incorporación en aluminio liquido de óxidos de manganeso en polvo y agitación del baño metálico con hélice 1	
Peso final de los lingotes obtenidos : 2.787 Kg Peso final de la escoria del proceso: 168.61 g	
Tiempo	Suceso
7:00 a.m. - 9:00 a.m.	Pre calentamiento del horno de crisol
9:00 a.m.	Se prende completamente el horno
9:15 a.m.	Se introducen los lingotes de Aluminio
9:27 a.m.	Adición de polvos catódicos.
9:42 a.m.	Apaga el horno
9:47 a.m.	Se retira el crisol del horno y se registra la temperatura del baño metálico (1178 K)
9:48 a.m. - 9:53 a.m.	Se agita el baño metálico
9:53 a.m. - 9:54 a.m.	Se retira la escoria generada del proceso.
9:54 a.m. - 9:55 a.m.	Se mide la temperatura del baño metálico nuevamente (1046 K)
9:55 a.m. - 9:58 a.m.	Se vierte el metal en lingotera

Fundición n° 2	
Descripción: Incorporación en aluminio liquido de óxidos de manganeso en polvo y agitación del baño metálico con hélice 2	
Peso final de los lingotes obtenidos : 2.752 Kg	
Peso final de la escoria del proceso: 221.88 g	
Tiempo	Suceso
10:00 a.m.	Se coloca el crisol en el horno y se enciende.
10:08 a.m.	Se agregan los lingotes de aluminio
10:20 a.m.	Adición de los polvos catódicos
10:35 a.m.	Apaga el horno
10:40 a.m.	Se retira el crisol del horno y se registra la temperatura del baño metálico (1183 K)
10:41 a.m. - 10:46 a.m.	Se agita el baño metálico
10:47 a.m. - 10:48 a.m.	Se retira la escoria generada del proceso
10:50 a.m.- 10:51 a.m.	Se mide la temperatura del baño nuevamente (1043 K)
10:52 a.m.- 10:54 a.m.	Se vierte el metal en lingotera

Fundición n° 3	
Descripción: Incorporación en aluminio líquido de óxidos de manganeso en polvo sin agitación del baño metálico.	
Peso final de los lingotes obtenidos : 2.864 Kg Peso final de la escoria del proceso: 106.73 g	
Tiempo	suceso
11:00 a.m.	Se coloca el crisol en el horno y se enciende.
11:08 a.m.	Se agregan los lingotes de aluminio
11: 20 a.m.	Adición de los polvos catódicos
11:35 a.m.	Apaga el horno
11:40 a.m.	Se retira el crisol del horno y se registra la temperatura del baño metálico (1179 K)
11:45 a.m. - 11:46 a.m.	Se retira la escoria generada del proceso
11:47 a.m.- 11:48 a.m.	Se mide la temperatura del baño nuevamente (1045 K)
11:49 a.m.- 11:51 a.m.	Se vierte el metal en lingotera

Fundición n° 4	
Descripción: Incorporación en aluminio líquido de óxidos de manganeso compactados en pastillas, sin agitación del baño metálico.	
Peso final de los lingotes obtenidos : 2.898 Kg Peso final de la escoria del proceso: 104.35 g	
Tiempo	suceso
12:00 m.	Se coloca el crisol en el horno y se enciende.
12:08 m.	Se agregan los lingotes de aluminio
12: 20 m.	Adición de los polvos catódicos
12:35 m.	Apaga el horno
12:40 m.	Se retira el crisol del horno y se registra la temperatura del baño metálico (1180 K)
12:45 m. - 12:46 m.	Se retira la escoria generada del proceso
12:47 m.- 12:48 m.	Se mide la temperatura del baño nuevamente (1045 K)
12:49 m.- 12:51 m.	Se vierte el metal en lingotera

ANEXO D. Imagen de las Lingoteras metálicas utilizadas para la solidificación de las aleaciones de aluminio con adición de polvos



ANEXO E. Análisis granulométrico para los polvos catódicos adicionados en aluminio fundido

#tamiz ASTM	abertura de malla(um)	peso (g)	% peso	% Peso acumulado retenido	%Peso acumulado pasante
40	425	2,62	2,62	2,62	97,38
50	300	9,52	9,52	12,14	87,86
80	180	13,22	13,22	25,36	74,64
100	150	3,34	3,34	28,7	71,3
140	106	8,45	8,45	37,15	62,85
200	75	8,22	8,22	45,37	54,63
230	63	13,53	13,53	58,9	41,1
-230	-----	41,1	41,1	100	0
Muestra total : 100 (g)					

ANEXO F. Medidas de dureza y microdureza para el aluminio base.

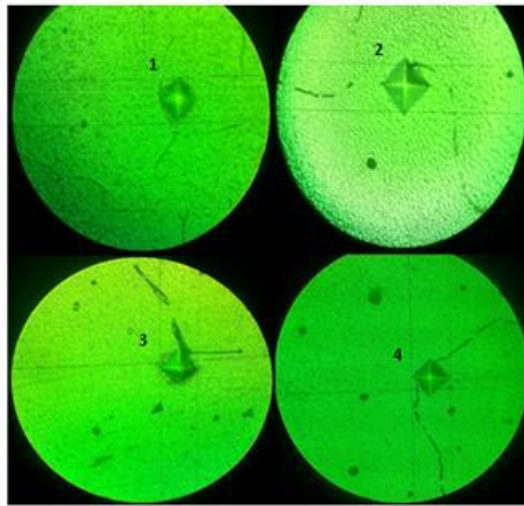
Dureza	Micro dureza
Equipo utilizado: hardness tester Wilson	Equipo utilizado: escleroscopio HP-250
Escala: Rockwell B	Escala: microdureza vickers
Toma 1: 21 HRB	Toma 1: 28,7 HV
Toma 2: 22 HRB	Toma 2: 28,8 HV
Toma 3: 20 HRB	Toma 3: 28,5 HV
Promedio de dureza: 21 HRB	Promedio de dureza: 28,66 HV

ANEXO G. Medidas del ensayo de dureza aplicado a las fundiciones de aluminio con adición de óxidos de manganeso

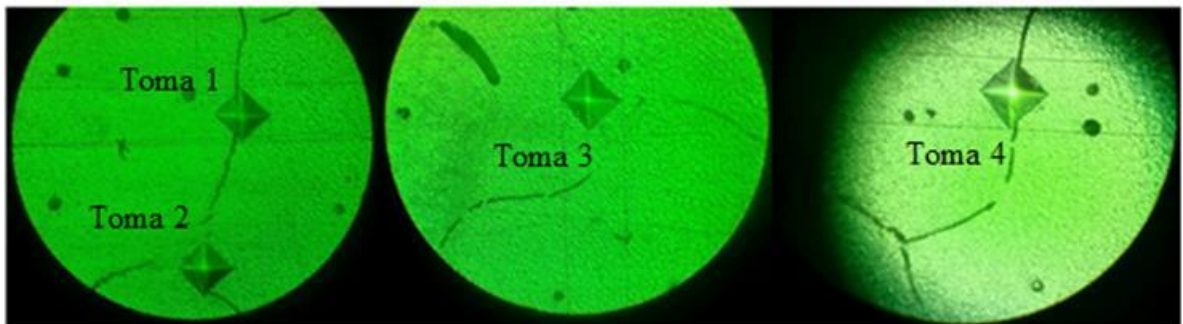
Dureza				
Equipo utilizado: hardness tester Wilson			Escala: Rockwell B	
Indentador: bola de acero de 1/16"			Precarga:10 Kg	Carga:100 Kg
Método de puesta en contacto	Toma 1 (HRB)	Toma2 (HRB)	Toma 3 (HRB)	Promedio (HRB)
Fundición 1	21	23	23	22,33
Fundición 2	23	23	21	22,33
Fundición 3	25	23	22	23,33
Fundición 4	23,5	22	23	22,83

ANEXO H. Figuras correspondientes a huellas causadas por el indentador en las tomas de microdureza para la probetas obtenidas luego de la adición de óxidos de manganeso.

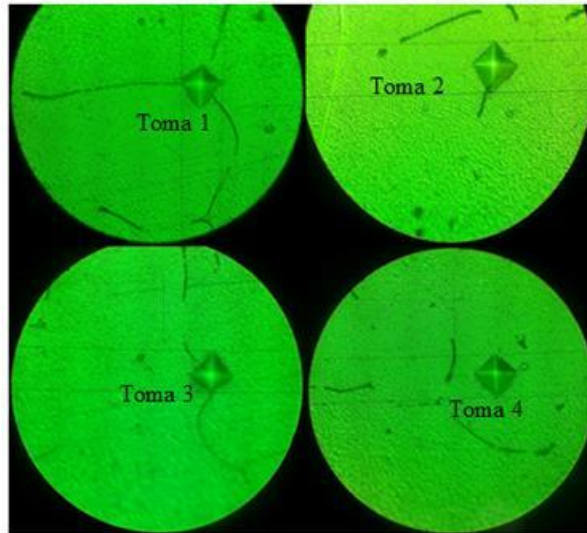
Fundición n°1



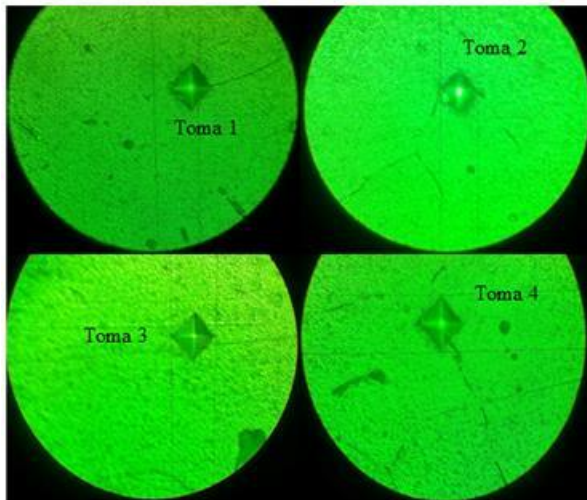
Fundición n°2



Fundición n°3



Fundición n°4



ANEXO I. diagrama de fase binario para la aleación Al-Mn [22]

