

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS
PROVENIENTES DEL TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE LOS
POLVOS ELECTRÓDICOS DE BATERÍAS DESECHADAS NI-MH**

JESÚS ALBERTO ANGARITA MANZANO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS
PROVENIENTES DEL TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE LOS
POLVOS ELECTRÓDICOS DE BATERÍAS DESECHADAS NI-MH**

JESÚS ALBERTO ANGARITA MANZANO

**Trabajo de Grado, modalidad proyecto de investigación para optar el título
de Ingeniero Químico**

Director:

**PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA
Dr. Ciencia y Tecnología de Materiales**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A mis padres Blanca y Libardo, por su apoyo incondicional durante toda mi vida y ser el motor que me impulsa para conseguir mis metas.

A mis tíos Hermes y Elsa, que me acogieron en esta ciudad y me brindaron su apoyo incondicional.

A mi novia Claudia, por todo su amor, confianza y ser la persona que estuvo a mi lado durante toda la carrera, apoyándome en las buenas y las malas.

A mis amigos de toda la carrera de los cuales aprendí y tuve las mejores experiencias.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por ser la institución que me dio un aprendizaje lleno de valores y con alta calidad académica para ser profesional.

A la escuela de Ingeniería Química y sus profesores que contribuyeron con mi formación académica y desarrollo personal

Al profesor Pedro Delvasto, director de este trabajo de grado, por darme todo su apoyo, conocimientos y experiencia.

A los técnicos de laboratorio Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán por toda su colaboración durante todo el desarrollo de esta investigación.

Al laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander Parque Tecnológico de Guatiguará por facilitar sus equipos para las pruebas de necesarias en esta investigación.

A Dios y la virgen de Torcoroma por ser mi soporte.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. METODOLOGÍA	20
2.1 DESMONTAJE MANUAL Y SEPARACIÓN DE COMPONENTES DE BATERÍAS Ni-MH	21
2.2 LIXIVIACIÓN DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS EN ÁCIDO CLORHÍDRICO COMERCIAL.....	21
2.3 CARACTERIZACIÓN Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO.....	23
2.3.1 Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA).....	23
2.3.2 Análisis químico por Fluorescencia de rayos x (FRX).....	23
2.3.3 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).....	24
3. RESULTADOS.....	25
3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS.....	25
3.1.1 Balance de masa del contenido interno de la muestra de baterías Ni-MH estudiada	25

3.1.2 Análisis granulométrico realizado a los polvos electródicos provenientes de baterías Ni-MH estudiadas.....	26
3.1.3 Análisis químico por fluorescencia de rayos-x (FRX) al polvo electródico provenientes de las baterías Ni-MH estudiadas.....	26
3.1.4 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) al polvo electródico de baterías Ni-MH estudiadas	28
3.2 LIXIVIACIÓN DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS PROVENIENTES DE BATERÍAS NI-MH ESTUDIAS, CON ÁCIDO CLORHÍDRICO COMERCIAL.....	30
3.3 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS METALES PRESENTES EN EL LICOR PREÑADO PROVENIENTE DE LA LIXIVIACIÓN CON HCL 4M.....	31
3.3.1 Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA) para el licor preñado de la lixiviación con HCl 4M.....	31
3.3.2 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para los cristales evaporados del licor preñado.....	32
3.3.3 Análisis químico por fluorescencia de rayos-x (FRX) para los cristales.....	34
3.3.4 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para el sólido no disuelto en la lixiviación con HCl 4M	36
3.3.5 Porcentajes de recuperación de metales en la lixiviación con HCl 4M	38
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	40

5. CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS	51

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis químico elemental realizado al polvo electródico mediante la implementación de técnicas fluorescencia de rayos-x.	27
Tabla 2. Análisis químico elemental realizado al polvo electródico mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	29
Tabla 3. Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Co, Fe, Mn del licor preñado de la lixiviación con HCl 4M.....	32
Tabla 4. Análisis químico semicuantitativo elemental, realizado a los cristales mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	34
Tabla 5. Análisis químico elemental, realizado a los cristales mediante la implementación de técnicas fluorescencia de rayos-X	35
Tabla 6. Concentración de tierras raras (REE) en el licor preñado.....	36
Tabla 7. Análisis químico elemental realizado a sólido no disuelto mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	38
Tabla 8. Porcentaje de recuperación para metales pesados y tierras raras de la lixiviación con HCl 4M	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama global del procedimiento experimental	20
Figura 2. Distribución de porcentaje en peso de la muestra baterías Ni-MH estudiadas.	25
Figura 3. Linealización de la distribución de Rosin-Rammler, D_p = Tamaño de partícula en μm y F = fracción de material acumulado pasante por la malla de tamaño D_p	26
Figura 4. Espectro de fluorescencia de rayos-x de los polvos electródicos	27
Figura 5. Micrografías de los polvos electródicos: a) 200X, b) 400X, c) 1500X.....	28
Figura 6. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X para el polvo electródico en dos áreas para una magnificación original de 400X.	29
Figura 7. Porcentaje de recuperación de níquel en los primeros 50 minutos de lixiviación de los polvos electródicos, con ácido clorhídrico comercial (3M, 4M y 5M).....	30
Figura 8. Micrografías de los cristales: a) 200X, b) 400X, c) 1500X	33
Figura 9. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X para los cristales en dos áreas para una magnificación original de 400X.	33
Figura 10. Espectro de fluorescencia de rayos-x para los cristales	35
Figura 11. Micrografías el sólido no disuelto: a) 200X, b) 400X, c) 1500X	37

Figura 12. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X para el sólido no disuelto en dos áreas con un aumento de 400X.....37

Figura13. Diagrama de flujo conceptual para ima piloto de reciclaje de baterías tipo NI-MH43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. BALANCE DE MASA Y REGISTRO FOTOGRÁFICO.....	52
ANEXO B. TITULACIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO COMERCIAL	54
ANEXO C. MONTAJE EXPERIMENTAL DE LAS LIXIVIACIONES Y CRISTALIZACIÓN DEL LICOR PREÑADO.....	55
ANEXO D. DIGESTIÓN EN AGUA REGIA DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS .	57
ANEXO E. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO.....	59
ANEXO F. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	61
ANEXO G. CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN.....	64

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS PROVENIENTES DEL TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS DE BATERÍAS DESECHADAS NI-MH. *

AUTOR: JESÚS ALBERTO ANGARITA MANZANO **

PALABRAS CLAVE: Baterías Ni-MH, lixiviación, ácido clorhídrico, licor preñado, hidrometalurgia, cristales.

DESCRIPCIÓN:

Las baterías gastadas contienen metales pesados peligrosos que son perjudiciales para el ambiente y especialmente la salud. La presente investigación consistió en el despiece manual de un lote de 10 de baterías AA tipo Ni-MH, con el fin de realizar un balance de masa en primera instancia, además de la caracterización fisicoquímica del polvo electródico (material anódico y catódico) mediante técnicas como granulometría, FRX, SEM y EDS. Los materiales electródicos están conformados por metales valiosos como Ni 53% p/p, Co 5,3% p/p y La 4,2 %p/p principalmente. En un proceso hidrometalúrgico, se realizó la lixiviación del polvo electródico con ácido clorhídrico comercial (35,3% p/p), como agente lixivante para tres concentraciones (3M, 4M y 5M) y conocer las condiciones de operación más favorables de tiempo de lixiviación y concentración de ácido. La concentración de 4M fue la elegida, ya que se obtenía un porcentaje de recuperación de Ni del 94%, Co 72% y Zn 81%. El licor preñado fue cristalizado por evaporación para obtener la concentración y caracterización de tierras raras por FRX, SEM y EDS, donde se obtiene rendimientos del Ce 85%, La 68%, Nd 66%. Por tanto, es de vital importancia conseguir una ruta de comercialización para el producto sólido cristalizado, a partir del licor preñado de la lixiviación con ácido clorhídrico 4M. Teniendo en cuenta el valor económico que tienen los elementos, en especial las denominadas tierras raras, conocidas principalmente por sus aplicaciones en componentes electrónicos, además de su amplio uso en la industria del vidrio.

*Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Pedro Luis Delvasto Angarita. Dr. Ciencia y Tecnología de Materiales

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF LEACHES FROM THE HYDROMETALURGICAL TREATMENT OF DISPOSAL BATTERIES ELECTRONIC POWERS NI-MH. *

AUTHOR: JESÚS ALBERTO ANGARITA MANZANO**

KEY WORDS: Ni-MH batteries, leaching, hydrochloric acid, pregnant liquor, hydrometallurgy, crystals.

DESCRIPTION:

Worn batteries contain hazardous heavy metals that are harmful to the environment and especially health. The present investigation consisted in the manual dismantling of a batch of 10 AA Ni-MH batteries, in order to perform mass balance in the first instance, in addition to the physicochemical characterization of the electrode powder (anodic and cathodic material) by means of techniques Such as granulometry, FRX, SEM and EDS. The electrode materials are made up of valuable metals such as Ni 53% w / w, Co 5.3% w / w and La 4.2% w / w mainly. In a hydrometallurgical process, the electrode powder was leached with commercial hydrochloric acid (35.3% w / w), as a leaching agent for three concentrations (3M, 4M and 5M) and to know the most favorable conditions of operation Leaching and acid concentration. The concentration of 4M was chosen, as it obtained a Ni recovery rate of 94%, Co 72% and Zn 81%. The pregnant liquor was crystallized by evaporation to obtain the concentration and characterization of rare earths by FRX, SEM and EDS, where yields of Ce 85%, 68%, Nd 66% are obtained. Therefore, it is vitally important to obtain a commercialization route for the solid crystallized product from the pregnant liquor from leaching with hydrochloric acid. Taking into account the economic value of the elements, especially so-called rare earths, known mainly for their applications in electronic components, in addition to their wide use in the glass industry.

* Grade Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Pedro Luis Delvasto Angarita. Dr. Materials Science and Technology

INTRODUCCIÓN

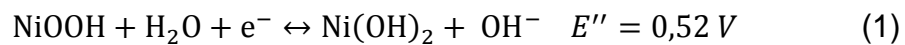
La creciente preocupación de la población, por el medio ambiente en la última década, ha dado lugar a reglamentaciones más estrictas en todo el mundo, en particular las relacionadas con el destino adecuado, de residuos peligrosos que contienen metales pesados. Como es el caso de las baterías o pilas, que son unos de los dispositivos de almacenamiento de energía más usado en el mundo tecnológico, las cuales convierten la energía química en eléctrica, para el funcionamiento de gran parte de aparatos electrónicos [3]. Cuando las baterías han terminado su vida útil, se convierten en residuos sólidos peligrosos, por su contenido de metales como: Cadmio, Mercurio, Níquel, Zinc y otros compuestos tóxicos que afectan la salud humana. [1]. De no darse un tratamiento adecuado a las pilas, se generan lixiviados, que, al estar en contacto con agua o suelos, los metales que las constituyen pueden liberarse y dispersarse; lo que conlleva a generar un alto impacto ambiental. En Colombia en promedio se generan alrededor de 11.000 toneladas de residuos de baterías de las cuales el 20% se disponen en botaderos y otros sitios no adecuados y el 80% restante van a rellenos sanitarios según el Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial en su resolución 1297 del 8 de Julio de 2010 [2].

Las pilas y baterías electroquímicas se identifican como primarias (no recargables) o secundarias (recargables), dependiendo de su capacidad para recibir energía. Las primarias tienen una reacción electroquímica no reversible, por lo que contienen una cantidad de compuestos, los cuales van reaccionando hasta consumirse. Estas pilas no son capaces de ser recargadas de manera fácil o efectiva y, por lo tanto, son desechadas [3]. Ejemplo de ellas son: Zinc/Carbono (Zn/C) o tipo Leclanché o pilas secas, Zinc/Dióxido de Manganeso (Zn/MnO₂) o Alcalinas, Óxido Mercúrico, Zinc/Aire, Óxido de Plata y Litio [4]. Las secundarias por su parte pueden ser recargadas eléctricamente, después de la descarga, a su estado original, pasando

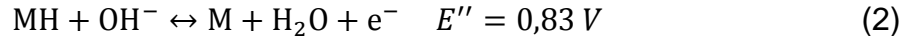
la corriente a través de ellas en la dirección opuesta a la de la corriente de descarga, es decir, presentan reacciones electroquímicas reversibles [3]. Pueden ser recargadas un número determinado de veces. Ejemplo de ellas: Níquel/Cadmio (Ni/Cd), Níquel/Hidruro metálico (Ni/HM), Ion-Litio y plomo [4].

Este proyecto se enfocó en las baterías secundarias tipo Ni-MH, las cuales tiene un electrodo positivo de hidróxido de níquel, y un electrodo negativo formado por una aleación metálica, que es capaz de experimentar una reacción reversible de absorción-desorción de hidrógeno, a medida que la batería es cargada y descargada [3]. Las reacciones reversibles se presentan a continuación:

Reacción catódica:



Reacción anódica:



Reacción total:



Donde M es el metal que absorbe hidrógeno y MH el hidruro metálico

Este tipo de baterías en su interior tienen elementos metálicos muy importantes, a los cuales se les puede dar un valor agregado tales como níquel, cobalto, zinc, hierro, manganeso y las denominadas tierras raras (REE) como lantano, cerio, neodimio etc. [3] [5]

En la actualidad la recuperación de metales a partir de baterías gastadas se lleva a cabo mediante dos procesos importantes que son los pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. En el proceso pirometalúrgico se extraen los metales en hornos

a altas temperaturas por fusión o destilación y en el hidrometalúrgico se utilizan soluciones acidas como agente lixiviante para la recuperación de los mismos [5,6].

Se ha investigado sobre el potencial de recuperación de los metales valiosos de las baterías y/o pilas desechadas como método para mitigar el impacto ambiental y el aprovechamiento industrial. Se logrado recuperar con una eficiencia del 98% tierras raras, níquel y cobalto de las baterías de Ni-MH mediante un procedimiento hidrometalúrgico que incluye lixiviación en ácido sulfúrico 3M con una temperatura de 95°C, extracción con disolvente, evaporación y cristalización [7]. Se han desarrollaron métodos químicos y electroquímicos de reciclado para Ni, Co, Zn y Mn de los electrodos positivos de las baterías Ni-MH gastadas, por medio de voltametría cíclica, donde los materiales recuperados por precipitación están compuestos de β -Ni(OH)₂, Co(OH)₂, Zn(OH)₂ y Mn₃O₄. [8]

En la industria se encuentran empresas que se encargan del tratamiento de baterías gastadas como por ejemplo SNAM (Société Nouvelle d’Affinage des Métaux, Francia) que se encarga de procesar baterías portátiles e industriales NiCd y Ni-MH en un reactor estático de pirolisis a una temperatura de 500°C por 16 horas, para obtener residuos de ferroníquel utilizados para la fabricación de aceros, y cadmio purificado mediante destilación continua. [9]

Con base en la realidad anterior, se tiene por finalidad cuantificar y caracterizar químicamente los metales activos de una muestra de baterías gastadas tipo Ni-MH, recopiladas de diferentes marcas , para obtener los materiales anódicos y catódicos, los cuales se sometieron a un proceso hidrometalúrgico de lixiviación con una solución ácida con el fin de obtener un licor enriquecido en metales a partir del cual pudiesen precipitarse sales de níquel y tierras raras con potencial aplicabilidad industrial.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la cantidad de metales presentes en los lixiviados que se generan al disolver el polvo electródico de baterías gastadas tipo Ni-MH mediante un proceso hidrometalúrgico.

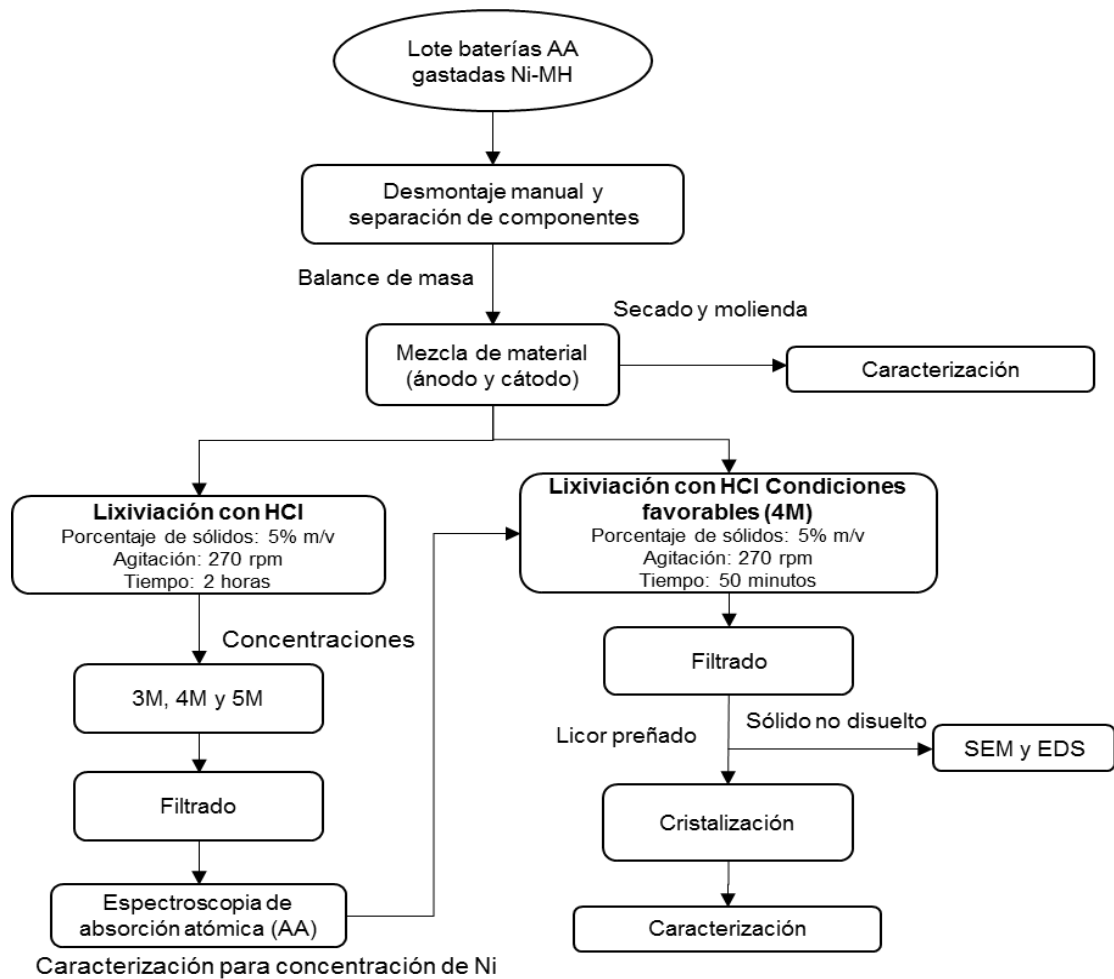
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adquirir un lote de baterías gastadas tipo Ni-MH para su posterior desensamblaje, con el fin de separar los materiales anódicos y catódicos presentes.
- Realizar el proceso de lixiviación a los materiales catódicos y anódicos mezclados utilizando una solución ácida.
- Realizar la cuantificación de los metales disueltos en los lixiviados obtenidos mediante análisis químico convencional.

2. METODOLOGÍA

El procedimiento experimental se realizó en tres etapas importante, las cuales son: Desmontaje de un lote de baterías de tipo Ni-MH (níquel-metal hidruro), lixiviación de los polvos electródicos en una solución de ácido Clorhídrico y la determinación de los metales presentes en los lixiviados mediante técnicas de análisis químico, tales como Espectroscopia de absorción atómica (AA), Fluorescencia de rayos-x (FRX), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Figura 1. Diagrama global del procedimiento experimental



2.1 DESMONTAJE MANUAL Y SEPARACIÓN DE COMPONENTES DE BATERÍAS Ni-MH

Para esta primera etapa se recolectó un lote de 10 baterías AA recargables tipo Ni-MH de diferentes marcas para una masa total de $247,90 \pm 0,1$ g las cuales fueron encontradas en el campus de la Universidad industrial de Santander en lugares donde se depositan para su reciclaje. Los detalles se recopilan en el anexo A.

El desmontaje manual de los componentes que conforman dichas baterías, se realizó de manera mecánica con herramientas convencionales tales como alicates, pinzas y bisturí. Todas las baterías utilizadas durante el proyecto, se pesaron por separado antes de realizar el despiece. Los componentes de estas baterías se pesaron individualmente, al momento de culminar cada parte para hacer un balance de masa. (Ver anexo A)

El material electródico, tanto anódico como catódico, fue mezclado para tener una masa total de $155,32 \pm 0,1$ g, de los cuales se retiraron 5 g para hallar el porcentaje de humedad de la muestra. El resto fue secado por 24 horas en una estufa a una temperatura de 105°C aproximadamente. Posteriormente se llevó a un molino de mortero RESTCH Rm 200 para pulverizar la muestra. Del polvo pulverizado se retiraron 30 g para una prueba de granulometría con 4 tamices de número de malla 80, 100, 120, 200 (U.S. STD. Sieve) con un tiempo de agitación de 15 minutos. Tiempo suficiente para lograr que las partículas atravesasen las mallas.

2.2 LIXIVIACIÓN DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS EN ÁCIDO CLORHÍDRICO COMERCIAL

Se utilizó un ácido clorhídrico comercial, también conocido como ácido muriático, el cual tiene una densidad de $1,160$ g/mL y una concentración molar de $11,22$ M

(35,26% p/p). Para encontrar dicha concentración, se llevó a cabo una titulación con una solución de NaOH 1M y un indicador de naranja de metilo al 0,1% (Anexo B). Este ácido tiene la particularidad de ser muy común y de fácil consecución, ya que es muy utilizado en la industria de la construcción [19].

Se llevaron a cabo tres lixiviaciones a diferentes concentraciones (3M, 4M y 5M) con un porcentaje de sólidos del 5%, temperatura ambiente, agitación constante de 270 rpm por un tiempo de 2 horas.

Para la primera lixiviación se preparó una solución ácida con una concentración de 3 mol/L con el ácido clorhídrico comercial en un volumen total de 500 mL, se pesaron $25 \pm 0,1$ g de polvo electródico para ser adicionados a la solución y tener una densidad de pulpa de 50 g/L. Posteriormente, se llevó a un agitador mecánico IKA Rw 20 digital para iniciar el proceso. Se tomaron 12 muestras de 1 mL cada una, para posteriormente ser filtrada (Anexo C) en los siguientes tiempos: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120 minutos, de las cuales se depositó 0,5 mL de la solución en unos tubos de muestra, con 4,5mL de agua destilada, para ser analizada la concentración de níquel por espectroscopia de absorción atómica (AA), ya que el polvo electródico presenta mayoritariamente este metal en su composición [10].

El mismo procedimiento anterior, se llevó a cabo para las concentraciones de 4M y 5M, con el fin de encontrar las condiciones más favorables, de tiempo de lixiviación y concentración de ácido. Las nuevas condiciones de operación obtenidas, se llevan a una nueva lixiviación. La solución obtenida rica en metales, se filtró para remover todos los residuos sólidos no disueltos, con papel de filtro Munktell Ahlstrom de diámetro 110mm. La solución filtrada denominada licor preñado fue caracterizada por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Mn, Co, Fe, Zn.

La solución rica en metales de la lixiviación para las condiciones más favorables (HCl 4M y 50 minutos), se sometió a un proceso de cristalización, el cual se realizó para obtener el porcentaje de tierras raras (REE) en la solución, ya que por espectroscopia de absorción atómica (AA) no posible obtenerlos, por tal motivo se lleva a polvo para realizar fluorescencia de rayos-X (FRX).

Para ello, se depositaron 100 mL de solución en un vaso de precipitado, con el fin de evaporarlo en una plancha de calentamiento IKA C-MAG HS 7 a una temperatura de 260 °C. Cuando se produjeron los primeros cristales en el fondo, se disminuyó la temperatura a 70°C hasta desaparecer el líquido. Los cristales formados se llevaron a una estufa a 105°C, por alrededor de 2 horas, para retirar la humedad que pudo haber quedado. Adicionalmente, se realizó una digestión en agua regia para el polvo electródico, como verificación, la cual se describe en el anexo D.

2.3 CARACTERIZACIÓN Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS QUÍMICO

2.3.1 Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA). Se utilizó el espectrómetro AAS6000 Skyray, para las 12 muestras de cada lixiviación a diferentes concentraciones (3M, 4M y 5M) y un patrón de níquel en el laboratorio de hidrometalúrgica, edificio planta de aceros de la escuela de Ingeniería Metalúrgica.

Para el licor preñado bajo las condiciones más favorables de operación, se realizó el análisis en el laboratorio químico de consultas industriales de la Universidad para los siguientes parámetros: Ni, Mn, Co, Fe, Zn, mediante el método absorción atómica / SM 3030 E, SM 3111 B.

2.3.2 Análisis químico por Fluorescencia de rayos x (FRX). El análisis químico se realizó al polvo electródico y a los cristales provenientes licor preñado de la

lixiviación con las condiciones más favorables, se empleó la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X de energía dispersiva (FRX) Shimadzu EDX-800HS, con un detector de estado sólido Si (Li), fuente de rayos-x mediante un tubo de rodio y colimador de 3mm. La cuantificación de los elementos se realizó empleando el método de los parámetros fundamentales (FP) mediante el software DXP-700E Versión 1.00 Rel. 014.

2.3.3 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Este análisis fue hecho para el polvo electródico, los cristales y el sólido residual que no fue disuelto por la solución para las condiciones más favorables, se utilizó espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM), en el equipo FEI Quanta 650 FEG, realizado en el Laboratorio de Microscopia, Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG).

3. RESULTADOS

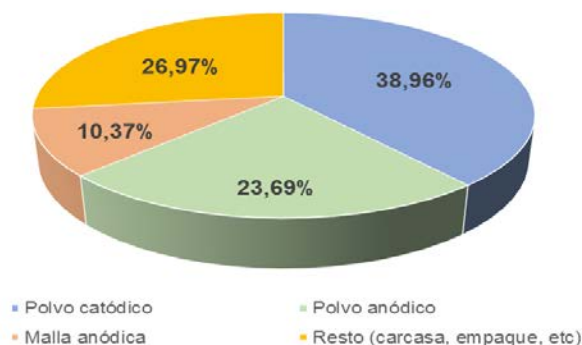
A continuación, se presenta los resultados del procedimiento experimental, el cual comprende, la caracterización fisicoquímica de los polvos electródicos y los análisis químicos del licor preñado, los cristales y el sólido no disuelto de la lixiviación para las condiciones más favorables.

3.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS

El estudio de la caracterización fisicoquímica de los polvos electródicos mezclados (anódico y catódico), se hace mediante 4 técnicas las cuales se presentan a continuación.

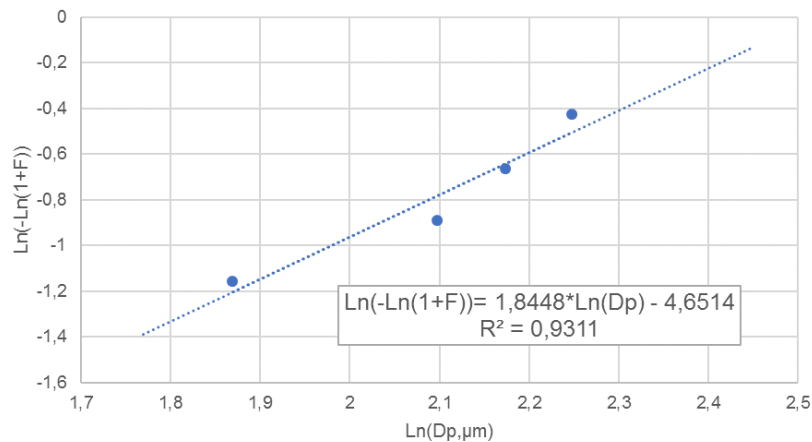
3.1.1 Balance de masa del contenido interno de la muestra de baterías Ni-MH estudiada. El balance de masa por componentes correspondiente a un lote de 10 baterías AA tipo Ni-MH, con un peso total de $247,9 \pm 0,1$ g, separados en los siguientes componentes: Polvo catódico, polvo anódico, malla anódica y resto, el cual comprende, la carcasa metálica, los polos, empaque plástico, separador electródico de papel (Anexo A) como se puede ver en la figura 2.

Figura 2. Distribución de porcentaje en peso de la muestra baterías Ni-MH estudiadas.



3.1.2 Análisis granulométrico realizado a los polvos electrónicos provenientes de baterías Ni-MH estudiadas. Se representan los resultados obtenidos ajustados a una distribución de Rosin-Rammler (figura 3), la cual, relaciona el tamaño de partícula (D_p), con el porcentaje acumulado pasante (F), donde podemos obtener que, el diámetro medio de las partículas (D_{50}) es de $10,2 \mu\text{m}$, este tamaño de partícula, favorece la lixiviación hidrometalúrgica [10]. El procedimiento se detalla en el anexo E.

Figura 3. Linealización de la distribución de Rosin-Rammler, D_p = Tamaño de partícula en μm y F = fracción de material acumulado pasante por la malla de tamaño D_p



3.1.3 Análisis químico por fluorescencia de rayos-x (FRX) al polvo electrónico provenientes de las baterías Ni-MH estudiadas. En la figura 4, se muestra el espectro de los análisis químicos cuantitativos elementales, de la mezcla del material electrónico procedentes de las pilas y/o baterías Ni-MH estudiadas y su cuantificación se encuentra reflejados en la tabla 1.

Figura 4. Espectro de fluorescencia de rayos-x de los polvos electródicos

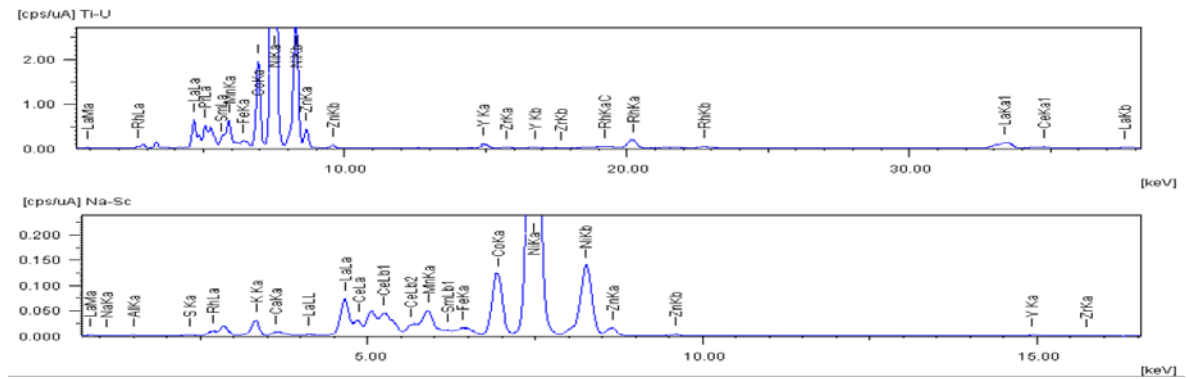


Tabla 1. Análisis químico elemental realizado al polvo electródico mediante la implementación de técnicas fluorescencia de rayos-x.

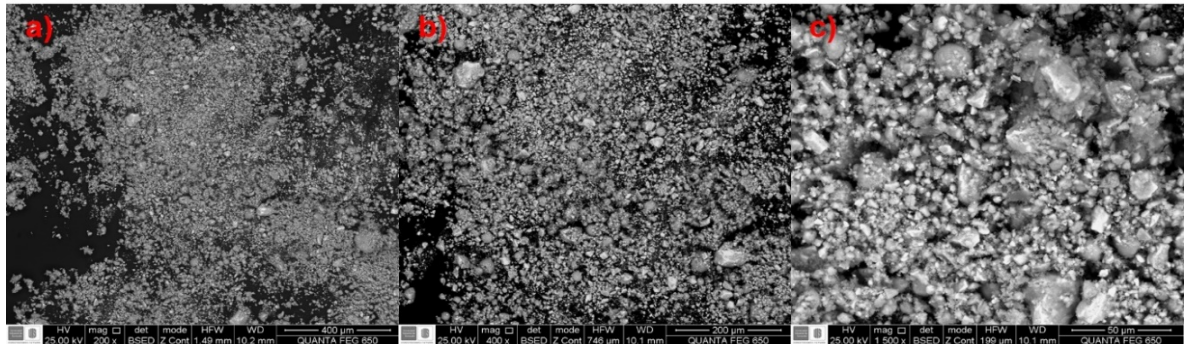
Nombre	Analito(óxido)	Resultado (%)	Analito	Resultado (%)	Desvest
Níquel	NiO	72,49	Ni	57,08	0,107
Cobalto	Co2O3	7,42	Co	5,26	0,038
Lantano	La2O3	4,84	La	4,14	0,050
Sodio	Na2O	3,45	Na	2,56	0,462
Zinc	ZnO	2,13	Zn	1,72	0,026
Potasio	K2O	2,11	K	1,76	0,025
Praseodimio	Pr6O11	1,98	Pr	1,64	0,053
Manganeso	MnO	1,74	Mn	1,35	0,020
Aluminio	Al2O3	1,49	Al	0,79	0,074
Cerio	CeO2	1,22	Ce	0,99	0,038
Samario	Sm2O3	0,64	Sm	0,58	0,032
Ítrio	Y2O3	0,18	Y	0,14	0,005
Azufre	SO3	0,14	S	0,06	0,012
Calcio	CaO	0,08	Ca	0,06	0,013
Hierro	Fe2O3	0,06	Fe	0,04	0,011
Zirconio	ZrO2	0,02	Zr	0,02	0,003

Nota: Porcentajes % p/p

Como resultado principal se obtiene, el alto porcentaje de níquel con 57,08 % p/p y la presencia de tierras raras como La, Ce, Pr, Sm. Entre los otros elementos presentes se encuentra, oxígeno, hidrogeno y carbono no cuantificados debido a la sensibilidad del equipo utilizado. Estos resultados concuerdan con investigaciones previas en este campo [5, 10 ,11]. Este resultado nos permitió conocer la composición inicial del polvo electródico, con el fin de obtener el porcentaje de recuperación en el proceso.

3.1.4 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) al polvo electródico de baterías Ni-MH estudiadas. En la figura 5, se presenta las imágenes obtenidas de los polvos electródicos, mediante SEM para las magnificaciones originales de 200X, 400X y 1500X con electrones retrodispersados.

Figura 5. Micrografías de los polvos electródicos: a) 200X, b) 400X, c) 1500X



En la figura 5 se puede observar que las partículas más brillantes, pueden obedecer a la presencia de tierras raras, ya que poseen un número atómico más grande que los demás metales.

Por otro lado, en la tabla 2 se muestra los valores del análisis químico semicuantitativo, de los elementos presentes para dos áreas analizadas cuyo detalle se muestra en la figura 6.

Figura 6. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X para el polvo electródico en dos áreas para una magnificación original de 400X.

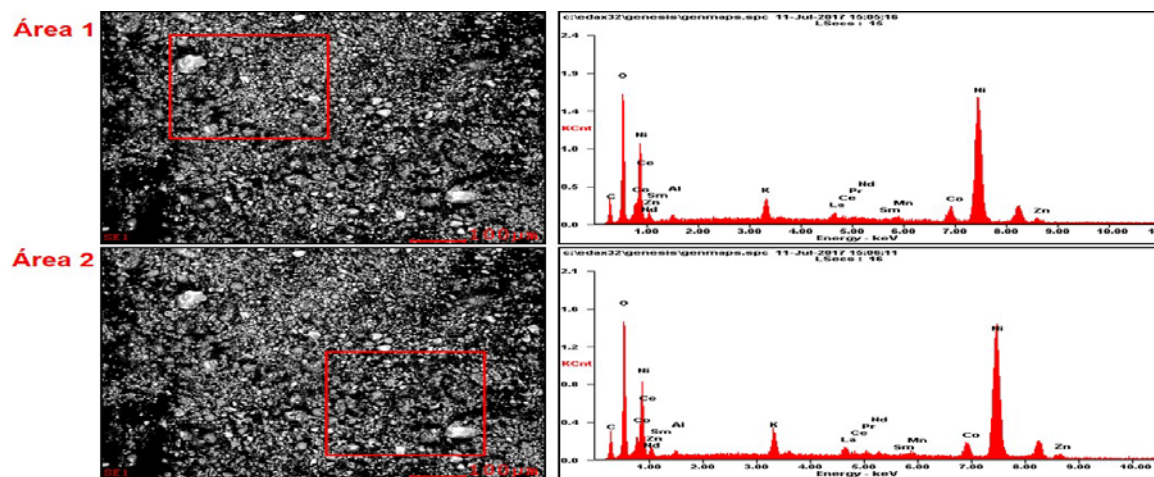


Tabla 2. Análisis químico elemental realizado al polvo electródico mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

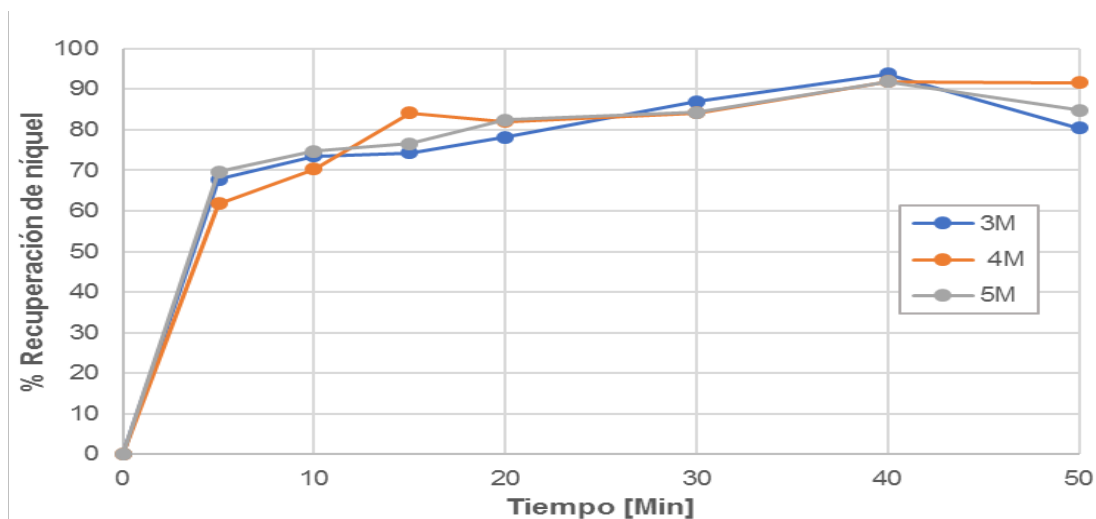
Elemento	Área 1		Área 2	
	% p/p	At%	% p/p	At%
C	11,02	25,99	12,08	27,96
O	24,75	43,83	24,80	43,09
Al	0,99	1,04	0,79	0,81
K	2,36	1,71	2,37	1,69
La	3,00	0,61	3,30	0,66
Ce	1,40	0,28	1,68	0,33
Pr	0,38	0,08	0,31	0,06
Nd	0,97	0,19	0,77	0,15
Sm	0,87	0,16	0,66	0,12
Mn	0,88	0,45	0,94	0,48
Co	4,51	2,17	4,44	2,09
Ni	46,68	22,53	45,73	21,65
Zn	2,18	0,95	2,12	0,90

El microanálisis realizado para las dos áreas, expuesto en la tabla 2, da como resultado composiciones similares a las obtenidas por fluorescencia de rayos-x anteriormente expuestas.

3.2 LIXIVIACIÓN DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS PROVENIENTES DE BATERÍAS NI-MH ESTUDIADAS, CON ÁCIDO CLORHÍDRICO COMERCIAL

A continuación, se exponen los resultados obtenidos de la lixiviación de los polvos electródicos, con una solución de ácido clorhídrico comercial para concentraciones de 3M, 4M y 5M; donde se tomaron 12 muestras para cada lixiviación y posteriormente se realizó análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA) para un patrón de níquel. La curva de calibración y los resultados de absorbancia se pueden ver en el anexo F.

Figura 7. Porcentaje de recuperación de níquel en los primeros 50 minutos de lixiviación de los polvos electródicos, con ácido clorhídrico comercial (3M, 4M y 5M)



Se toman los primeros 50 minutos del tiempo de lixiviación, ya que a partir de este tiempo la concentración de níquel se hace relativamente constante. La grafica completa se presenta en el anexo F.

Como se observa en las figuras 7, el porcentaje de recuperación de níquel aumenta y llega hasta su máximo valor, en el rango de tiempo de 0-40 minutos, a partir de este punto se mantiene constante con algunas fluctuaciones descendentes; esto se explicaría debido, a una posible reprecipitación del analito (Ni). Se puede concluir, que para la concentración 4M se alcanzan los valores de recuperación más altas, por tal motivo, se repite el proceso hidrometalúrgico con las nuevas condiciones de tiempo de lixiviación y concentración (Lixiviación para las condiciones más favorables).

3.3 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS METALES PRESENTES EN EL LICOR PREÑADO PROVENIENTE DE LA LIXIVIACIÓN CON HCL 4M.

En esta sección, se muestra el resultado de la lixiviación para las condiciones más favorables, en donde se realizó un análisis químico para el licor preñado, los cristales provenientes de la evaporación del licor preñado y el sólido residual no disuelto por la solución.

3.3.1 Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA) para el licor preñado de la lixiviación con HCl 4M. Se realizó un análisis por espectroscopia de absorción atómica (AA), al licor preñado para los elementos Ni, Zn, Co, Fe, Mn. Estos metales son los de mayor presencia en la solución según investigaciones previas [10]. Los resultados los muestra la tabla 3.

Tabla 3. Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Co, Fe, Mn del licor preñado de la lixiviación con HCl 4M

Elemento	Concentración [g /L]
Níquel (Ni)	26,9188
Manganeso (Mn)	0,7008
Cobalto (Co)	1,9053
Hierro (Fe)	0,0843
Zinc (Zn)	0,6984

La determinación química de los lixiviados, provenientes del proceso hidrometalúrgico estudiado con ácido clorhídrico comercial, tenemos que la concentración más elevada en el licor preñado es de níquel con 26,918 g/L, y un total de tierras raras 2,484 g/L. Esta concentración en el licor preñado nos permitió, calcular el porcentaje de recuperación del proceso (sección 3.3.5).

3.3.2 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para los cristales evaporados del licor preñado. En la figura 8, se presenta la imagen obtenida de los cristales mediante SEM, para los aumentos originales de 200X, 400X y 1500X, con electrones retrodispersados. Se puede observar que los cristales presentan una heterogeneidad química, debido a las diversidades tonalidades. En la tabla 4 se muestra los valores del análisis químico semicuantitativo, para los elementos presentes en dos áreas seleccionadas, detectados mediante la técnica EDS, cuyo detalle se observa en la figura 9.

Figura 8. Micrográficas de los cristales: a) 200X, b) 400X, c) 1500X

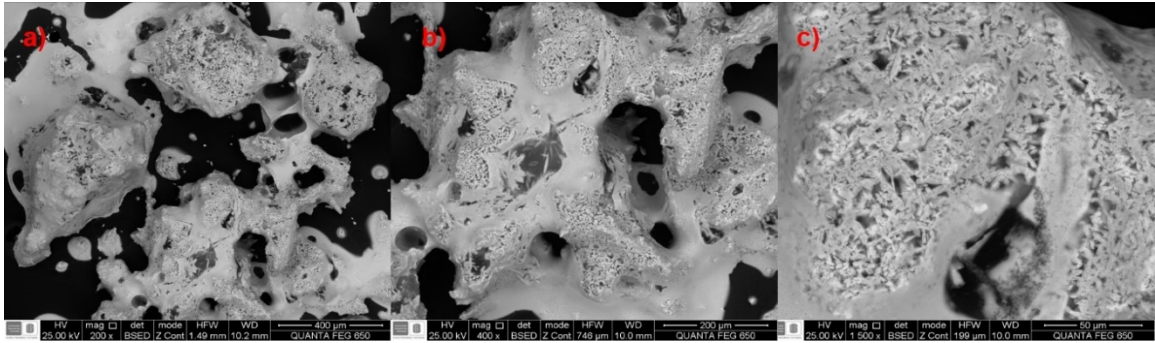


Figura 9. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X para los cristales en dos áreas para una magnificación original de 400X.

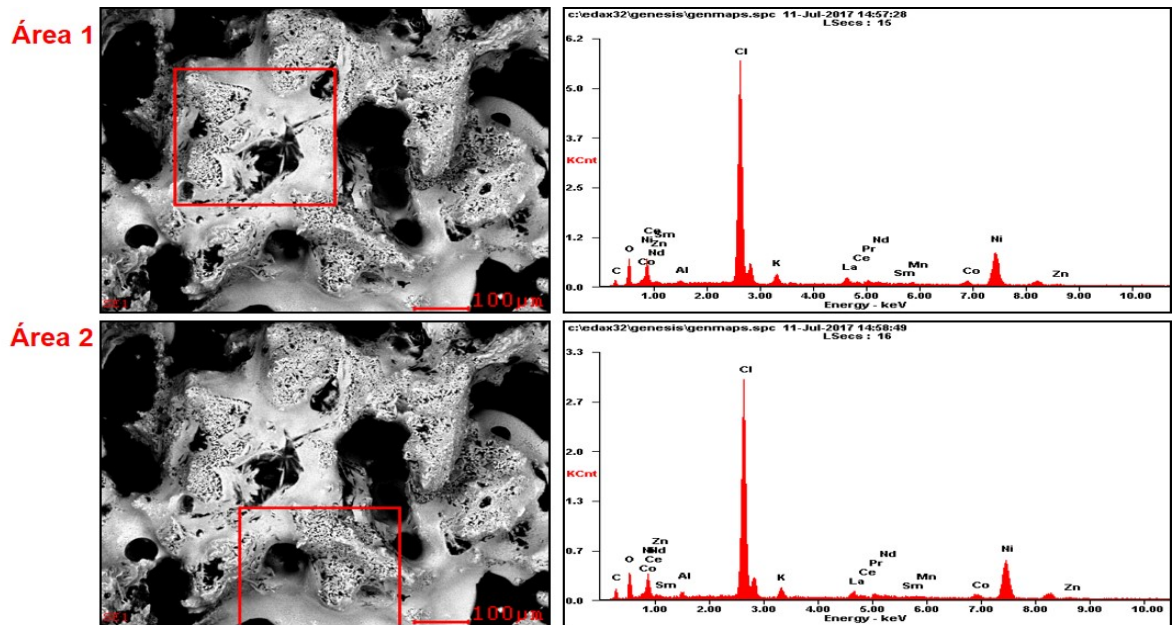


Tabla 4. Análisis químico semicuantitativo elemental, realizado a los cristales mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Elemento	Área 1		Área 2	
	% p/p	At%	% p/p	At%
C	9,84	24,69	17,47	39,01
O	14,00	26,38	12,99	21,78
Al	0,73	0,81	1,13	1,12
Cl	35,78	30,42	30,13	22,80
K	2,14	1,65	1,75	1,20
La	5,05	1,10	4,47	0,86
Ce	2,30	0,49	1,90	0,36
Pr	0,73	0,16	0,46	0,09
Nd	1,43	0,30	1,81	0,34
Sm	1,09	0,22	0,99	0,18
Mn	0,93	0,51	0,87	0,42
Co	2,28	1,16	2,28	1,04
Ni	22,30	11,45	22,62	10,34
Zn	1,40	0,64	1,14	0,47

3.3.3 Análisis químico por fluorescencia de rayos-x (FRX) para los cristales.

Ya que por espectroscopia de absorción atómica (AA) es muy difícil conocer la concentración de tierras raras, los cristales obtenidos por evaporación del licor preñado fueron analizado por fluorescencia de rayos-X. En la figura 10, se presenta el espectro de los análisis químicos cuantitativos elementales, para los cristales procedentes de la evaporación del licor preñado, y su cuantificación se encuentra reflejados en la tabla 5.

Figura 10. Espectro de fluorescencia de rayos-x para los cristales

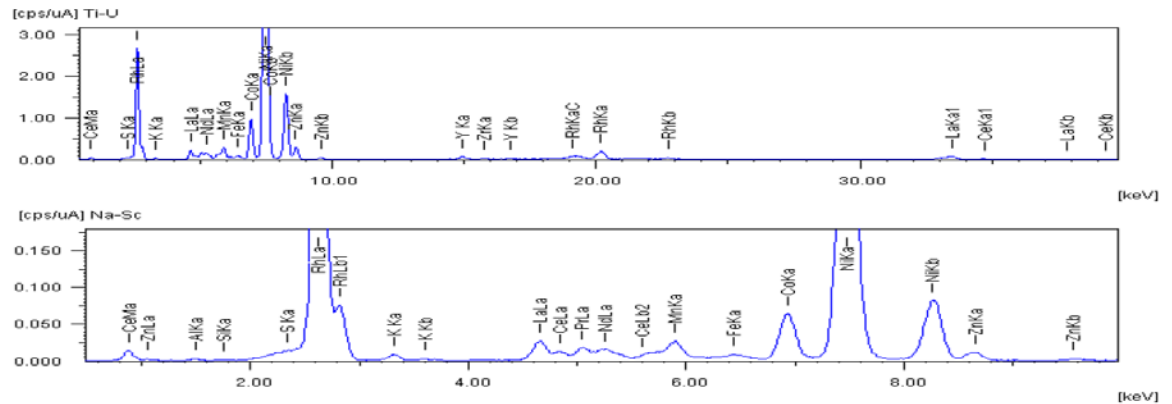


Tabla 5. Análisis químico elemental, realizado a los cristales mediante la implementación de técnicas fluorescencia de rayos-X

Nombre	Analito(óxido)	Resultado (%)	Analito	Resultado (%)	Desvest
Níquel	NiO	74,88	Ni	58,96	0,119
Cobalto	Co2O3	7,42	Co	5,26	0,041
Lantano	La2O3	2,95	La	4,27	0,046
Zinc	ZnO	3,52	Zn	2,84	0,036
Aluminio	Al2O3	2,71	Al	1,44	0,154
Azufre	SO3	1,57	S	0,63	0,065
Cerio	CeO2	1,56	Ce	1,27	0,032
Samario	Sm2O3	0,61	Sm	0,54	0,032
Manganeso	MnO	1,5	Mn	1,16	0,02
Neodimio	Nd2O3	1,4	Nd	1,19	0,042
Potasio	K2O	1,25	K	1,04	0,025
Silicio	SiO2	0,4	Si	0,19	0,059
Praseodimio	Pr6O11	0,33	Pr	0,55	0,04
Ítrio	Y2O3	0,2	Y	0,16	0,007
Calcio	CaO	0,13	Ca	0,09	0,027
Hierro	Fe2O3	0,12	Fe	0,08	0,012
Zirconio	ZrO2	0,06	Zr	0,04	0,005

Nota: Porcentaje %p/p

Por medio de la cristalización y posterior análisis químico de fluorescencia de rayos-X de los cristales obtenidos, fue posible determinar la concentración de tierras raras (REE) en el licor preñado de la lixiviación con HCl 4M (Anexo G). Los resultados se pueden observar en la tabla 6.

Tabla 6. Concentración de tierras raras (REE) en el licor preñado.

Elemento	Concentración [g /L]
Lantano (La)	1,4079
Cerio (Ce)	0,4188
Praseodimio (Pr)	0,0890
Samarium (Sm)	0,1771
Neodimio (Nd)	0,3924

Estas concentraciones, nos permitió conocer el porcentaje de recuperación para las tierras raras.

3.3.4 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para el sólido no disuelto en la lixiviación con HCl 4M. En la figura 11, se presenta las micrografías obtenida del solido residual, mediante SEM para las magnificaciones originales de 200X, 400X y 1500X, con electrones retrodispersados. En la tabla 7, se muestra los valores del análisis químico semicuantitativo de los elementos presentes para dos áreas detectados mediante la técnica EDS, cuyo detalle se observa en la figura 12.

Figura 11. Micrográficas el sólido no disuelto: a) 200X, b) 400X, c) 1500X

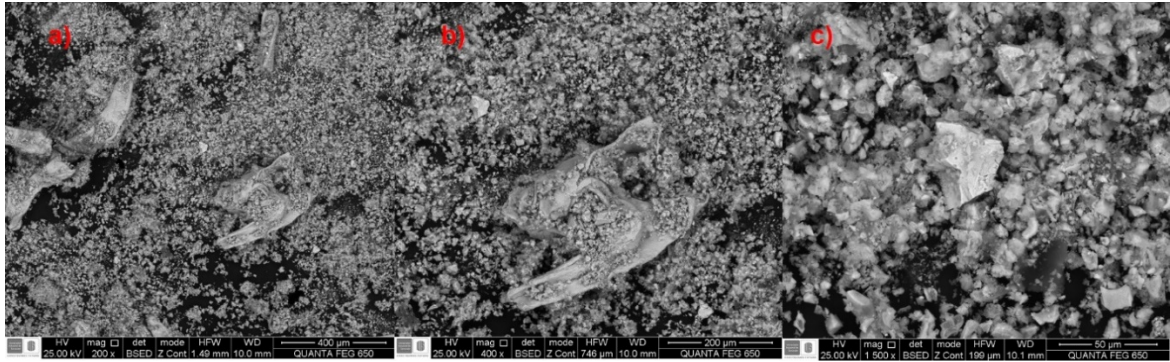


Figura 12. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X para el sólido no disuelto en dos áreas con un aumento de 400X.

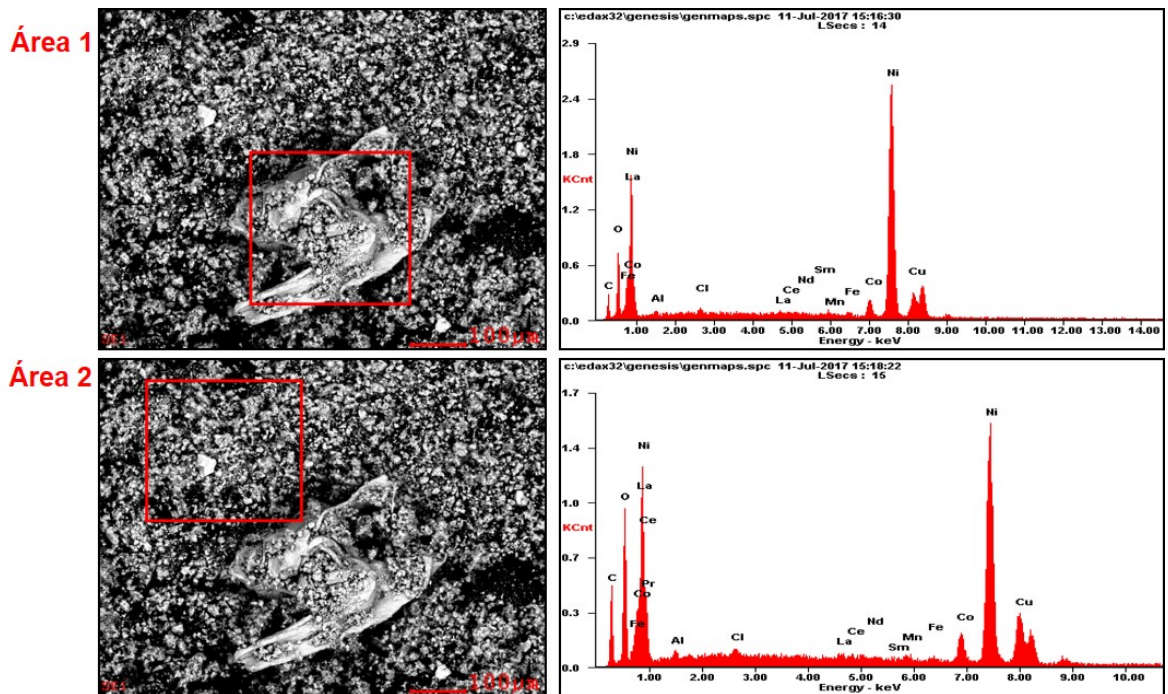


Tabla 7. Análisis químico elemental realizado a sólido no disuelto mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Elemento	Área 1		Área 2	
	%p/p	At%	%p/p	At%
C	10,17	30,29	15,15	41,99
O	9,71	21,72	11,63	24,20
Pr	-	-	21,08	4,98
Al	0,69	0,92	0,56	0,69
Cl	0,45	0,45	0,39	0,37
La	1,24	0,32	1,05	0,25
Ce	0,90	0,23	0,98	0,23
Nd	0,61	0,15	0,36	0,08
Sm	0,45	0,11	0,33	0,07
Mn	0,71	0,46	0,63	0,38
Fe	0,61	0,39	0,46	0,27
Co	3,80	2,31	3,74	2,11
Ni	61,77	37,64	34,28	19,45
Cu	8,91	5,02	9,36	4,91

El análisis semicuantitativo muestra altos contenidos de níquel y tierras raras, por tanto, estos sólidos pueden ser recirculados al reactor para seguir siendo disueltos.

3.3.5 Porcentajes de recuperación de metales en la lixiviación con HCl 4M. Se realizó el rendimiento de la lixiviación para los metales pesados con mayor composición en el licor preñado y las tierras raras (REE), Anexo G. Los resultados se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Porcentaje de recuperación para metales pesados y tierras raras de la lixiviación con HCl 4M.

Elemento	Recuperación %
Níquel (Ni)	94,32
Cobalto (Co)	72,44
Zinc (Zn)	81,22
Lantano (La)	68,08
Cerio (Ce)	84,61
Praseodimio (Pr)	32,36
Samario (Sm)	61,07
Neodimio (Nd)	65,95

Los resultados obtenidos para el porcentaje de recuperación del proceso, se puede afirmar que todos los elementos superan el 60% de rendimiento, a excepción del praseodimio (Pr) con un 32,36 %. Cabe resaltar el alto porcentaje del Ni con un 94,32 %, así como el de tierras raras como cerio 84,61 % y lantano (La) 68,08%.

Estos rendimientos obtenidos, bajos las condiciones más favorables de lixiviación (HCl 4M) son buenos comparados con investigaciones previas [5, 7, 10, 16], con la diferencia que, en este trabajo de grado, no se realizó la lixiviación de los materiales anódicos y catódicos por separados, por el contrario, fueron mezclados para obtener su rendimiento juntos. Así como la utilización de un ácido clorhídrico comercial y no un ácido analítico de laboratorio.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con base en los resultados presentados anteriormente, como primera etapa del estudio se procedió al desmontaje de un lote de baterías AA tipo Ni-MH, donde fue necesario realizar un balance de masa por componentes y un análisis granulométrico. En los resultados se observa que el componente con mayor presencia es el material anódico, con un 38,96%, seguido del material catódico, con un 23,69%; valores muy similares a los obtenidos en investigaciones previas para baterías Ni-MH [19], así mismo, para baterías similares del tipo Ni-Cd [6].

La granulometría se ajustó a una distribución del tipo Rosin-Rammler, obteniéndose un tamaño de partícula medio (d_{50}) de 10,2 μm , valor que puede ser corroborado en la figura 5-c, correspondiente a micrografías de los polvos electródicos, tomadas con una magnificación original de 1500X.

De la caracterización mediante análisis químico (FRX), de los polvos electródicos, se encontró que los elementos con mayor presencia son níquel, cobalto y lantano como se ve en la tabla 1. El valor de níquel era de esperarse, ya que el ánodo de la batería, utiliza un compuesto de oxihidróxido de níquel (NiOOH), sobre el cual ocurre la reducción a hidróxido de níquel [4,5]. El bajo contenido de hierro presente en el polvo electródico, obedece a la no inclusión de la carcasa metálica y polos, ya que estos componentes, están hechos de una aleación a base de hierro [20]. En investigaciones previas [19], se obtiene valores que concuerdan con los descritos en la tabla 1, a diferencia de ellas, en este trabajo se mezcla el material anódico y catódico, para ser analizado en conjunto, sin embargo, otras posibles variaciones pueden deberse a la diversidad de las muestras (tamaño de la batería, capacidad de carga), así como el mecanismo de despiece de los componentes internos [15,17] Por su parte para la valorización hidrometalúrgica del polvo electródico, se realizó en un proceso de lixiviación con ácido clorhídrico comercial, a tres concentraciones

diferentes (3M, 4M y 5M). Esto produjo como resultado analítico la cuantificación de níquel disuelto en la solución, a través del tiempo, utilizando espectroscopia de absorción atómica (AA), cuyos valores se muestran en la figura 7. Para las tres concentraciones, se obtuvieron porcentajes de recuperación de níquel superiores al 80% en los primeros minutos; sin embargo, la solubilidad del níquel se mantiene constante después de los 50 minutos, siendo la concentración de HCl 4M la que alcanza una mayor recuperación. Debido a este resultado, se decidió hacer de nuevo una lixiviación con la concentración de 4M y en un tiempo de 50 minutos, cuyo resultado se llevó para cuantificar tanto níquel, como el resto de metales de interés, presentes en el licor preñado, tales como Co, Mn, Zn, Fe presentados en la tabla 3.

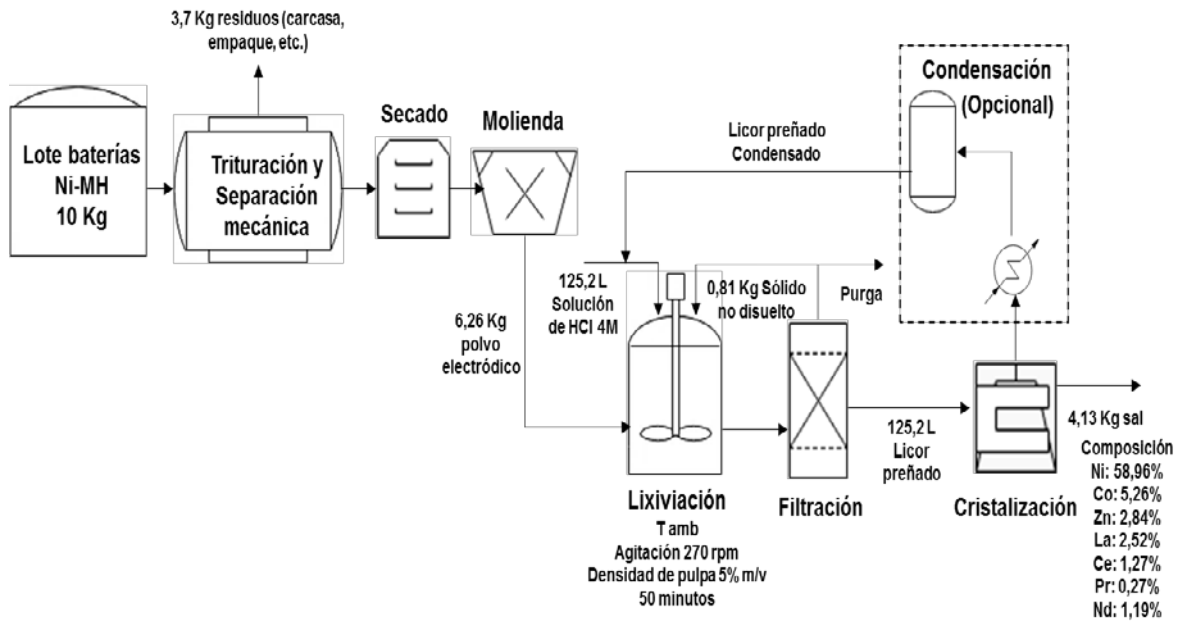
El sólido no disuelto por la solución lixivante, fue analizado por SEM y EDS y los resultados se encuentran en la figura 12 y en la tabla 8. Se puede observar que todavía cuenta con metales activos como Ni en un 61,77%, Co 3,8% y La 1,24% como elementos más representativos, por tanto, es posible solubilizar este sólido residual, en un proceso de reciclaje, para los cual se tiene dos opciones, una consiste en aumentar la temperatura de la solución como proponen otros autores [21] y segundo recircular este sólido en sucesivas etapas, purgando la corriente para evitar acumulación. Esta última opción es la que se propone en este trabajo, como modelo conceptual para la recuperación de metales, por medio de lixiviación con HCl 4M, como se muestra en la figura 13.

Siguiendo con la lixiviación con las condiciones más favorables se puede observar que para los elementos medidos, el níquel y el cerio son los elementos con mayor porcentaje de recuperación siendo estos del 94,32% y 84,61 % respectivamente, y el praseodimio es el que tiene el menor porcentaje de recuperación, como se puede ver en la tabla 9. Esto puede explicarse, por los compuestos en los que se encuentra cada uno de los elementos, dentro de los electrodos. [17]

Para determinar el porcentaje de recuperación de tierras raras (REE), fue necesario cristalizar el licor preñado por evaporación, y utilizar la técnica de FRX para cuantificar estos elementos (lantano, cerio, neodimio, etc.). Este grupo de elementos son altamente demandados en la industria electrónica, además de contribuir en la fabricación de catalizadores químicos, aleaciones, cerámicas y fabricación de vidrios [12,13]. El lantano es usado en lentes de visión nocturna en la industria militar, el cerio se usa como catalizador de craqueo catalítico para refinerías de petróleo [12]. Además, los cristales también contienen compuestos de Ni como, óxidos de níquel, usados para elaboración de magnetos (ferritas), en la fabricación de fritas y colorear porcelanas; hidróxido de níquel, utilizados para producción de otras sales de níquel [10,19,].

Por tanto, es de vital importancia conseguir una ruta de comercialización para el producto sólido cristalizado, a partir del licor preñado de la lixiviación con ácido clorhídrico comercial 4M, bajo las condiciones más favorables expuestas anteriormente. Teniendo en cuenta el valor económico que tienen los elementos, en especial las denominadas tierras raras, conocidas principalmente por sus aplicaciones en componentes electrónicos, debido a sus propiedades eléctricas y electromagnéticas, además de su amplio uso en la industria del vidrio [15,16]. Por esta razón se plantea un diagrama de flujo conceptual de una planta piloto como método de reciclaje de este tipo de baterías y reducir el impacto ambiental generado por ellas.

Figura13. Diagrama de flujo conceptual para ima piloto de reciclaje de baterías tipo NI-MH



5. CONCLUSIONES

El desarme de las baterías AA tipo níquel metal hidruro (Ni-MH), se llevó a cabo de manera manual con herramientas convencionales, dando como resultado el siguiente balance de masa: Polvo anódico con un 38,69% p/p, polvo catódico 23,69% p/p, malla anódica 10,37% p/p y los residuos con un 26,97% p/p correspondientes a la etiqueta plástica, carcasa metálica, polos, papel separador de los electrodos. Los polvos electródicos (ánodo y cátodo) tuvieron un tamaño medio de partícula $D_{50} = 10,2\mu\text{m}$ y su composición química (p/p) se encuentra principalmente Ni 57,08%, Co 5,26, La 4,14%, Zn 1,72%, entre otros metales pesados y tierras raras.

Fue posible lixiviar los polvos electródicos con ácido clorhídrico comercial (35,26% p/p) a diferentes concentraciones (3M, 4M y 5M) bajo las condiciones, de densidad de pulpa 5% p/v, temperatura ambiente, agitación constante de 270 rpm por un tiempo de 2 horas. Se obtuvieron las condiciones de operación de tiempo y concentración de ácido más favorables para la recuperación de níquel, las cuales fueron: Solución lixiviante HCl 4M y un tiempo de lixiviación de 50 minutos.

Finalmente, se determinó la composición química del lixiviado proveniente del tratamiento hidrometalúrgico, con HCl 4M de los polvos electródicos de baterías desechadas Ni-MH obteniéndose los siguientes porcentajes de recuperación de metales: Ni del 94%, Co 72%, Zn 81%, Ce 85%, La 68%, Nd 66% y Sm 61,07%. Estos altos rendimientos obtenidos, dan como conclusión, que el producto sólido cristalizado a partir del licor preñado, pudiese ser aplicado en la electrodeposición para recubrimientos metálicos y fertilizantes agrícolas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BURBURE C, BUCHET J. Renal and Neurologic Effects of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic in Children: Evidence of Early Effects and Multiple Interactions at Environmental Exposure Levels. 2006. Environ Health Perspect Sitio web: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1440785/>

[2] COLOMBIA, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297 (8, Julio, 2010). Por el cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario Oficial. Bogotá, D. C., Nro. 47769 de julio 13 de 2010.

[3] BESENHARD, Jürgen O. Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, 1999, pp. 19 – 58, 72.

[4] GREENPEACE. Gestión de residuos de pilas y baterías (pp. 1-42). 2010. Buenos Aires: Greenpeace. Retrieved from <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2010/7/informe-gestion-pilas-baterias.pdf>

[5] ZAMBRANO COLMENARES, Antonio, Romero, *et al.* Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables gastadas de tipo Ni-MH. Producción+Limpia, Vol 10, 51-63. Junio de 2015.

[6] MOCCIA PARADISI, Alberto, *et al.* Caracterización fisicoquímica de los materiales activos presentes en pilas gastadas del tipo Ni-Cd segregadas de un lote de pilas desechadas en la ciudad de Caracas. *Avances en Química*, 2015, vol. 10, no 1.

[7] LI, L., Xu, S., JU, Z. and WU, F. (2009). Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni (OH)₂. *Hydrometallurgy*, 100(1-2), pp.41-46.

[8] SANTOS, V., CELANTE, V., LELIS, M. and FREITAS, M. Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni–MH batteries from mobile phones. *Journal of Power Sources*, 218, pp.435-444. 2012.

[9] FISHER, K., WALLÉN, E., LAENEN, P. and COLLINS, M. Battery Waste Management Life Cycle Assessment. [ebook] Bruselas: Environmental Resources Management, pp.22-27, 2006. Available at: https://www.epbaeurope.net/wp-content/uploads/2016/12/090607_2006_Oct.pdf [Accessed 16 Jul. 2017].

[10] MESHAM, P., PANDEY, B. and MANKHAND, T. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni–metal hydride batteries. *Waste Management*, 51, 2016, pp.196-203.

[11] BERTUOL, D., Bernardes, A., & Tenório, J. (2006). Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1465-1470.

[12] KING, H. REE - Rare Earth Elements - Metals, Minerals, Mining, Uses. *Geology.com*. Retrieved 26 July 2017, from <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

[13] THERMO FISHER SCIENTIFIC. Exploration and Mining of Rare Earth Elements (REE) Using Tube-Based Thermo Scientific Portable XRF Analyzers. Thermo Fisher Scientific, 1-4. 2012. Retrieved from <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/RareEarthREE.pdf>

- [14] ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., SUZUKI, T., & INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 1998. 47(2-3), 259-271.
- [15] ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., WAKUI, Y., SUZUKI, T., & INOUE, K. Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. 1999. *Journal of Power Sources*, 77(2), 116-122.
- [16] PIETRELLI, L., BELLOMO, B., FONTANA, D., & MONTEREALI, M. Rare earth's recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, 2002. 66(1-3), 135-139.
- [17] MÜLLER, T., & FRIEDRICH, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2), 1498-1509.
- [18] NOGUEIRA, C., & MARGARIDO, F. Battery recycling by hydrometallurgy: evaluation of simultaneous treatment of several cell systems. John Wiley & Sons, 2012. Inc., 227-234.
- [19] ZAMBRANO, A. Caracterización y valorización de los metales peligrosos contenidos en los materiales electrónicos de pilas y baterías gastadas del tipo Ni-MH. Universidad Simón Bolívar. 2013.
- [20] K. Scott, Nickel-Metal Hydride batteries, de *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier B.V., 2009, pp. 199-208.
- [21] PIETRELLI, L., BELLOMO, B., FONTANA, D., & MONTEREALI, M. Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals. *Waste Management*, 2005. 25(2), 221-226.

BIBLIOGRAFÍA

BERTUOL, D., Bernardes, A., & Tenório, J. (2006). Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1465-1470.

BESENHARD, Jürgen O. *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, 1999, pp. 19 – 58, 72.

BURBURE C, BUCHET J. Renal and Neurologic Effects of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic in Children: Evidence of Early Effects and Multiple Interactions at Environmental Exposure Levels. 2006. *Environ Health Perspect* Sitio web: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1440785/>

COLOMBIA, MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297 (8, Julio, 2010). Por el cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. *Diario Oficial*. Bogotá, D. C., Nro. 47769 de julio 13 de 2010.

FISHER, K., WALLÉN, E., LAENEN, P. and COLLINS, M. Battery Waste Management Life Cycle Assessment. [ebook] Bruselas: Environmental Resources Management, pp.22-27, 2006. Available at: https://www.epbaeurope.net/wp-content/uploads/2016/12/090607_2006_Oct.pdf

GREENPEACE. Gestión de residuos de pilas y baterías (pp. 1-42). 2010. Buenos Aires: Greenpeace. Retrieved from <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2010/7/informe-gestion-pilas-baterias.pdf>

K. Scott, Nickel-Metal Hydride batteries, de Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier B.V., 2009, pp. 199-208.

KING, H. REE - Rare Earth Elements - Metals, Minerals, Mining, Uses. Geology.com. Retrieved 26 July 2017, from <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

LI, L., Xu, S., JU, Z. and WU, F. (2009). Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni (OH)₂. Hydrometallurgy, 100(1-2), pp.41-46.

MESHARAM, P., PANDEY, B. and MANKHAND, T. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries. Waste Management, 51, 2016, pp.196-203.

MOCCIA PARADISI, Alberto, *et al.* Caracterización fisicoquímica de los materiales activos presentes en pilas gastadas del tipo Ni-Cd segregadas de un lote de pilas desechadas en la ciudad de Caracas. *Avances en Química*, 2015, vol. 10, no 1.

MÜLLER, T., & FRIEDRICH, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. Journal of Power Sources, 2006, 158(2), 1498-1509.

NOGUEIRA, C., & MARGARIDO, F. Battery recycling by hydrometallurgy: evaluation of simultaneous treatment of several cell systems. John Wiley & Sons, 2012. Inc., 227-234.

PIETRELLI, L., BELLOMO, B., FONTANA, D., & MONTEREALI, M. Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals. Waste Management, 2005. 25(2), 221-226.

PIETRELLI, L., BELLOMO, B., FONTANA, D., & MONTEREALI, M. Rare earth's recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, 2002. 66(1-3), 135-139.

SANTOS, V., CELANTE, V., LELIS, M. and FREITAS, M. Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni–MH batteries from mobile phones. *Journal of Power Sources*, 218, pp.435-444. 2012.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. Exploration and Mining of Rare Earth Elements (REE) Using Tube-Based Thermo Scientific Portable XRF Analyzers. Thermo Fisher Scientific, 1-4. 2012. Retrieved from <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/RareEarthREE.pdf>

ZAMBRANO COLMENARES, Antonio, Romero, *et al.* Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables gastadas de tipo Ni-MH. *Producción+Limpia*, Vol 10, 51-63. Junio de 2015.

ZAMBRANO, A. Caracterización y valorización de los metales peligrosos contenidos en los materiales electródicos de pilas y baterías gastadas del tipo Ni-MH. Universidad Simón Bolívar. 2013.

ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., SUZUKI, T., & INOUE, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 1998. 47(2-3), 259-271.

ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., WAKUI, Y., SUZUKI, T., & INOUE, K. Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. 1999. *Journal of Power Sources*, 77(2), 116-122.

ANEXOS

ANEXO A. BALANCE DE MASA Y REGISTRO FOTOGRÁFICO

Tabla A.1. Distribución de masa de los componentes de baterías AA Ni-MH

Componente	Pesos [0,1 ± g]	Porcentajes
Polvo Catódico	96,59	38,96%
Polvo anódico	58,73	23,69%
Malla anódica	25,71	10,37%
Resto (carcasa, empaque, tapas, papel, polos)	66,87	26,97%
Total	247,9	100,00%

Figura A.1. Lote de baterías AA tipo Ni-MH



Figura A.2. Componentes baterías Ni-MH, a.1) Papel separador, b.1) Malla anódica, b.2) Polvo electrodico mezclado, c.1) Material catódico, c.2) Material anódico, d) Baterías sin carcasa, e) Carcaza metálica



ANEXO B. TITULACIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO COMERCIAL

Figura B.1. Montaje experimental titulación ácido clorhídrico comercial



Se diluyo 5 mL del ácido desconocido en agua destilada hasta completar 50 mL, utilizo una solución de NaOH 1M y se realizaron 3 mediciones.

Volumen 1: 56,2 mL de NaOH.

Volumen 2: 56,1 mL de NaOH

Volumen 3: 56,0 mL de NaOH

Promedio: 56,1 mL de NaOH

Por ley de conservación de masa

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2$$

$V_1 = 50 \text{ mL de HCl}$, $C_1 = ?$, $V_2 = 56,1 \text{ mL de NaOH}$, $C_2 = 1M$

$$C_1 = \frac{V_2 * C_2}{V_1} = \frac{56,1 * 1}{50} = 1,122 M$$

Factor de dilución igual a 10 por tanto la concentración del ácido es:

11,22 M

ANEXO C. MONTAJE EXPERIMENTAL DE LAS LIXIVIACIONES Y CRISTALIZACIÓN DEL LICOR PREÑADO

Figura C.1. Montaje experimental de las lixiviaciones y filtros para muestras



Figura C.2. Muestras para los tiempos: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120 minutos

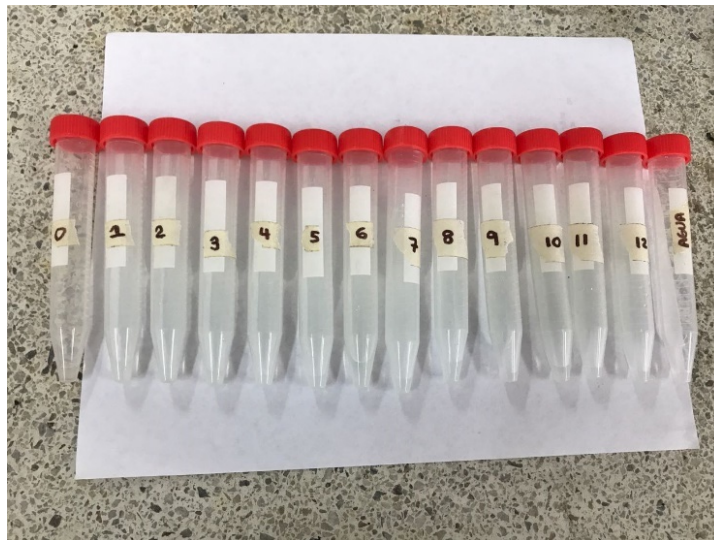
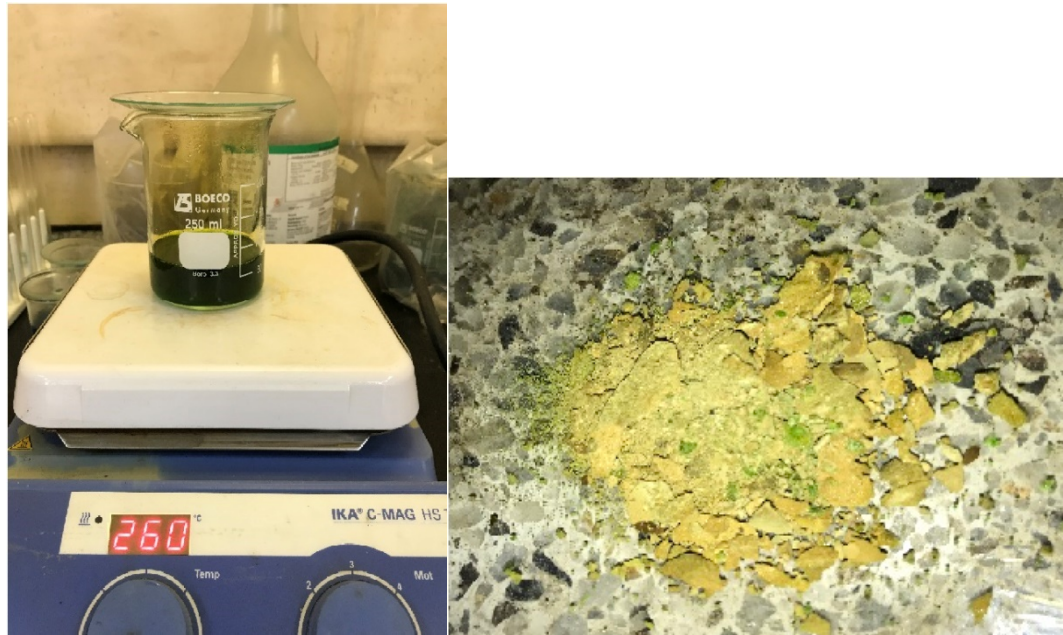


Figura C.3. Cristalización del licor preñado con HCl 4M



Para la cristalización se usaron 100 mL del licor preñado de la lixiviación a condiciones favorables para determinar la concentración de tierras raras (REE), de las cuales se formaron 3,2973 g de cristales, por tanto, la concentración de la sal es de 32,973 g/L. Los cristales fueron analizados por fluorescencia de rayos-X y los resultados se encuentran en la tabla 6 de la sección 3.3.3.

Concentración de tierras raras (REE)

$$\text{Concentración de La} = \text{Concentración total de sal} * \text{Composición de La}$$

De la tabla 6 se conoce la composición de lantano (4,27%), por tanto:

$$\text{Concentración de La} = 32,973 \text{ g/L} * 0,0427$$

$$\text{Concentración de La} = 1,4079 \text{ g/L}$$

ANEXO D. DIGESTIÓN EN AGUA REGIA DE LOS POLVOS ELECTRÓDICOS

Se preparó una solución de agua regia con 45 mL de ácido clorhídrico fumante al 37% p/p y 15 mL de ácido nítrico al 65% p/p dentro de un vaso de precipitado, usando un vidrio reloj como tapa, el cual contenía unas gotas de agua para hacer las veces de un condensador. Se pesaron $0,5083 \pm 0.0001$ g, los cuales fueron adicionados a la solución para comenzar su digestión, a aproximadamente 50 °C en una plancha de calentamiento IKA C-MAG HS 7 hasta disolver por completo y no percibir reacción química alguna. Posteriormente se filtró el licor preñado para remover los residuos de material carbonoso, para ello se utilizó papel de filtro Munktell Ahlstrom de diámetro 110mm. La solución filtrada fue caracterizada por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Mn, Co, Fe, Zn.

Figura D.1. Solución filtrada para la digestión en agua regia.



Tabla D.1. Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Co, Fe, Mn de la digestión en agua regia.

Parámetro	Concentración [mg /L]
Níquel (Ni)	2691,84
Manganeso (Mn)	64,07
Cobalto (Co)	253,38
Hierro (Fe)	111,21
Zinc (Zn)	79,38

ANEXO E. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Tabla D.1. Granulometría de los polvos electrónicos con cuatro tamices según la norma ASTM E - 11/95.

Malla	Dp [μm]	Peso [g]	% Peso	% Peso Acumulado Retenido	% Peso Acumulado Pasante
80	177	12,61	42,03	42,03	57,97
100	149	5,56	18,53	60,57	39,43
120	125	4,12	13,73	74,30	25,70
200	74	3,26	10,87	85,17	14,83
-200	0	4,45	14,83	100,00	0,00

La función de distribución de Rosin-Rammler

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{Dp}{K_{RR}}\right)^m$$

F: Fracción de peso acumulado pasante

m: Parámetro de distribución

K_{RR}: Diámetro RR (equivale al tamaño que pasa el 63,21% del grupo de partículas)

Dp: Tamaño de partícula

Linealización de la distribución de Rosin-Rammler

$$\ln(-\ln(1 - F)) = m\ln(Dp) - m\ln(K_{RR})$$

De la figura 5, sección 3.1.2.

$$m\ln(K_{RR}) = 4,6516$$

$$m = 1,8448$$

$$K_{RR} = \exp\left(\frac{4,6516}{1,8448}\right) = 12,4468 \mu m$$

$$F = 1 - \exp\left(\frac{Dp}{K_{RR}}\right)^m = 1 - \text{EXP}\left(-\frac{Dp}{12,4468}\right)^{1,8448}$$

Cálculo del d₅₀

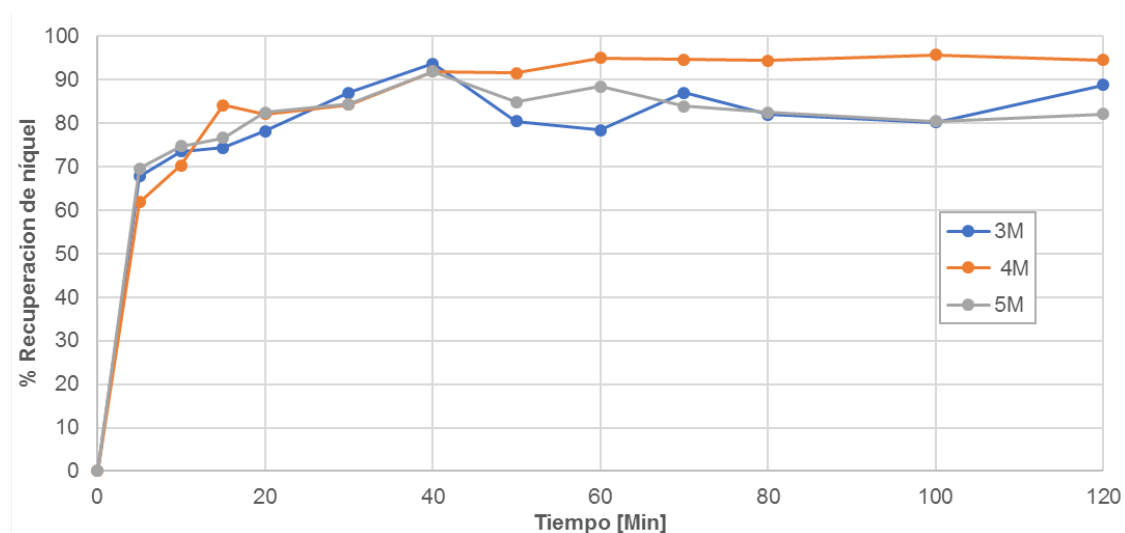
$$F = 1 - \text{EXP}\left(-\frac{Dp}{12,4468}\right)^{1,8448}$$

$$0,5 = 1 - \text{EXP}\left(-\frac{Dp}{12,4468}\right)^{1,8448}$$

$$Dp = 10,204 \mu m$$

ANEXO F. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

Figura F.2. Porcentaje de recuperación de níquel para la lixiviación con ácido clorhídrico comercial (3M, 4M y 5M)



Valores experimentales y cálculos correspondientes al análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (AA), elemental de níquel del licor preñado a condiciones óptimas.

Figura F.2. Curva de calibración patrón de Níquel

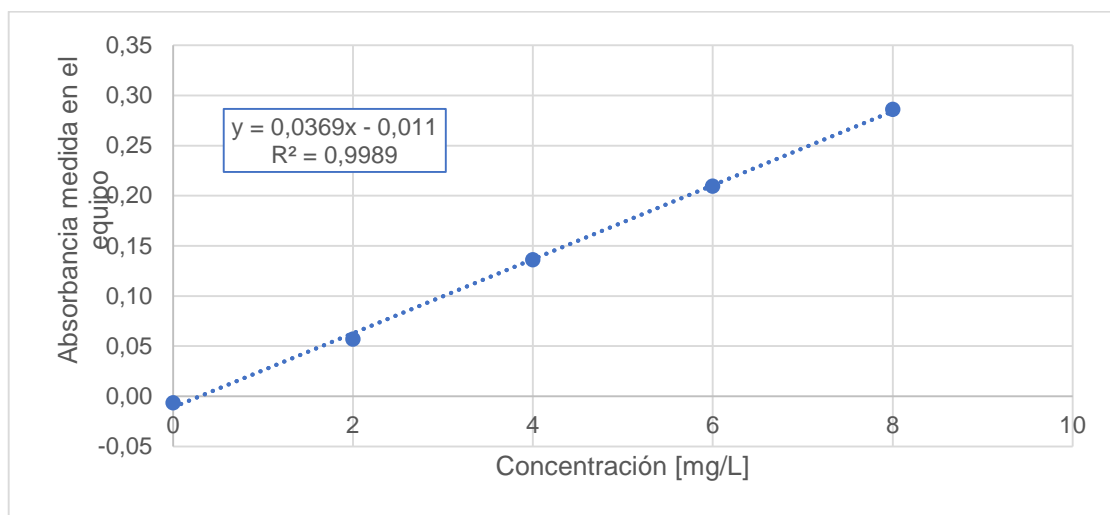


Tabla F.1. Resultados espectroscopia de absorción atómica para un patrón de níquel de la lixiviación ácido clorhídrico comercial concentración 3M

Tiempo [Min]	Absorbancia	Factor de dilución	Concentración [mg/L]	DESVEST
0	-0,0141	10	-0,8455	1,5254
5	0,1508	5000	19337,0731	101,4095
10	0,1438	5000	20968,8346	105,3953
15	0,1455	5000	21205,962	421,5813
20	0,1536	5000	22296,7479	354,5115
30	0,1723	5000	24837,3983	57,4884
40	0,1864	5000	26741,1924	239,5348
50	0,1585	5000	22960,7046	411,9999
60	0,1542	5000	22378,0487	335,3487
70	0,1724	5000	24844,1734	239,5348
80	0,1617	5000	23394,3089	67,0697
100	0,1581	5000	22906,504	47,907
120	0,1759	5000	25325,2032	440,7441

Tabla F.2. Resultados espectroscopia de absorción atómica para un patrón de níquel de la lixiviación ácido clorhídrico comercial concentración 4M

Tiempo [Min]	Absorbancia	Factor de dilución	Concentración [mg/L]	DESVEST
0	-0,0249	10	3,1405	0,039
5	0,0918	5000	17644,6281	175,3157
10	0,1094	5000	20068,8705	116,8772
15	0,138	5000	24008,2645	545,4267
20	0,1338	5000	23429,7521	77,9181
30	0,15275	5000	24039,9449	711,0027
40	0,16125	5000	26210,7438	68,1783
50	0,15345	5000	26136,3636	321,4122
60	0,14975	5000	27126,7218	886,3184

Tiempo [Min]	Absorbancia	Factor de dilución	Concentración [mg/L]	DESVEST
70	0,1597	5000	26997,2452	448,0291
80	0,1521	5000	26950,4132	662,3039
100	0,16195	5000	27307,1625	399,3303
120	0,16675	5000	26968,3196	535,687

Tabla F.3. Resultados espectroscopia de absorción atómica para un patrón de níquel de la lixiviación ácido clorhídrico comercial concentración 5M

Tiempo [Min]	Absorbancia	Factor de dilución	Concentración [mg/L]	DESVEST
0	-0,0072	10	1,0298	0,0767
5	0,1356	5000	19864,4986	114,9767
10	0,14625	5000	21307,5881	258,6976
15	0,15035	5000	21863,1436	239,5348
20	0,16265	5000	23529,8103	373,6743
30	0,1667	5000	24078,5908	383,2557
40	0,19725	5000	26218,1572	814,4184
50	0,16765	5000	24207,3171	603,6277
60	0,17535	5000	25250,6775	469,4882
70	0,1657	5000	23943,0894	95,8139
80	0,1628	5000	23550,1355	229,9534
100	0,15845	5000	22960,7046	105,3953
120	0,16195	5000	23434,9593	201,2092

ANEXO G. CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

Se utilizó la concentración del licor preñado obtenida por espectroscopia de absorción atómica (AA) para níquel y la composición del polvo electródico inicial por fluorescencia de rayos-X. El volumen de lixiviación de 0,5 L y la masa inicial de 25 g. El porcentaje de recuperación fue definido así:

$$\%Ni = \frac{\text{Concetración}_{\text{niquel AA}} * \text{Volumen de liquido(Lixiviación)}}{\text{Masa total inicial} * \text{composicion de niquel FRX}} * 100$$

$$\%Ni = \frac{26918,8 \frac{mg}{L} * 0,5 L}{25000mg * 0,5708} * 100$$

$$\%Ni = 94,32$$