

**VALORIZACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA DE PILAS ALCALINAS GASTADAS  
A TRAVÉS DE UN PROCESO CONSECUTIVO DE LAVADO, LIXIVIACIÓN Y  
CALCINACIÓN**

**CRISTIAN DANIEL JAIMES PÁEZ  
ERIKA MARIA SEQUEDA LEÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2017**

**VALORIZACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA DE PILAS ALCALINAS GASTADAS  
A TRAVÉS DE UN PROCESO CONSECUTIVO DE LAVADO, LIXIVIACIÓN Y  
CALCINACIÓN**

**CRISTIAN DANIEL JAIMES PÁEZ**

**ERIKA MARIA SEQUEDA LEÓN**

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

**DIRECTOR**

**PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA**

**DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS**

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

**BUCARAMANGA**

**2017**

## **DEDICATORIA**

***A mis padres Beatriz y Juan, por todo su apoyo durante toda mi vida y por darme todo el amor de la tierra.***

***A mis amigos de toda la carrera, Maryi, Leidy, Tefa, Aidee, Darwin, Carlos y Félix, por su amistad incondicional y estar presentes en todos los momentos más importantes de mi vida en estos años. Espero que estén presentes por siempre.***

***A Sergio Acevedo por todo su amor, ser la persona más bonita, cariñosa y estar siempre para mí.***

***A mi compañero de proyecto y amigo Cristian Jaimes por toda la dedicación y esfuerzo a este trabajo.***

***Erika María Sequeda León***

## **DEDICATORIA**

***Primero a Dios, sin él nada de esto hubiera sido posible. Por demostrar que está día a día presente en cada paso.***

***A mis padres Paulina y Wilson, por todo su esfuerzo, por brindarme su amor infinito y apoyo incondicional en cada momento de mi vida, por ser un ejemplo a seguir. Todo lo que soy y seré es gracias a ellos.***

***A cada uno de mis amigos que me ayudaron en esta etapa importante de mi vida.***

***A cada miembro de mi familia que me colaboró en el cumplimiento de esta etapa.***

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

***A mi compañera de proyecto, Erika. Por su dedicación, compromiso y entrega en todo momento. Por brindarme su linda amistad.***

***Cristian Daniel Jaimes Páez***

## **AGRADECIMIENTOS**

***A la Universidad Industrial de Santander por ser la institución que nos dio una formación llena de valores y con alta calidad académica.***

***Al profesor Pedro Luis Delvasto Angarita, director de este trabajo de grado, por darnos todo su apoyo, conocimientos y experiencia.***

***A los técnicos Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán por toda su colaboración durante todo el desarrollo de este proyecto.***

***Al laboratorio de Espectroscopía de la Universidad Industrial de Santander-Parque Tecnológico de Guatiguará por facilitar sus equipos para las pruebas de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier necesarias en esta investigación.***

***Al Laboratorio de Polímeros de la Universidad Industrial de Santander-Parque Tecnológico de Guatiguará por su colaboración en las pruebas de Análisis Termogravimétrico en esta investigación.***

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	17
1. OBJETIVOS.....	19
1.1. OBJETIVO GENERAL .....	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. METODOLOGÍA .....	20
2.1. LAVADO, LIXIVIACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ZINC. ....	20
2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN .....	22
2.3. CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO .....	23
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	24
3.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE LAVADO DE LA PASTA ANÓDICA .....	24
3.2. PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SOLUCIÓN DE ACIDO ACÉTICO ....	28

3.3. CRISTALIZACIÓN POR EVAPORACIÓN DEL ACETATO DE ZINC A PARTIR DE LA SOLUCIÓN LIXIVIADA Y RECICLAJE DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE NO CONSUMIDA .....	30
3.4. PROCESO DE CALCINACIÓN DEL ACETATO DE ZINC PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC.....	34
3.5. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE VALORIZACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA RICA EN ZINC.....	38
4. CONCLUSIONES .....	40
5. RECOMENDACIONES.....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS .....	48

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados % de zinc y potasio de espectroscopía de absorción atómica de los polvos de zinc sin lavar y lavados .....	28
Tabla 2. Cálculo porcentajes de zinc y potasio removidos en cada etapa de lavado y cambio de concentración de las muestras a partir de resultados de espectroscopía de absorción atómica de las etapas de lavado .....	28
Tabla 3. Pesos de residuos obtenidos luego de la filtración. ....	30
Tabla 4. Datos obtenidos de la cristalización. *La muestra uno se realizó con un matraz diferente. ....	30
Tabla 5. Concentración, pH y conductividad de ácido acético en la solución lixiviante obtenida por titulación con NaOH.....	32
Tabla 6. Resultados % de zinc, potasio y manganeso de espectroscopía de Absorción atómica de los acetatos de zinc de la pasta anódica sin lavar y lavada. ....	33

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama general del procedimiento experimental.....	20
Figura 2. Valores de pH finales alcanzados por el agua de lavado utilizada para lavar la pasta anódica (a) concentración de sólidos de 10% (b) concentración de sólidos de 30% (c) concentración de sólidos de 50%. .....	25
Figura 3. Valores de conductividad final alcanzados por el agua de lavado utilizada para lavar la pasta anódica (a) concentración de sólidos de 10% (b) concentración de sólidos de 30% (c) concentración de sólidos de 50%. .....	26
Figura 4. Aspecto visual durante la lixiviación con ácido acético, supraestequiométrica al 150%. .....	29
Figura 5. Residuo filtrado de la lixiviación que no reaccionó.....	29
Figura 6. (a) Aspecto visual acetato de zinc sintetizado de pasta anódica sin lavar. (b) Aspecto visual acetato de zinc sinterizado de pasta anódica lavada. ....	31
Figura 7. Resultados FTIR acetato de zinc sinterizado de pasta anódica sin lavar. ....	32
Figura 8. Resultados FTIR acetato de zinc sinterizado de pasta anódica lavada. .	33
Figura 9. (a) Pérdida de masa porcentual dela muestra de acetato de zinc obtenido a partir de la pasta anódica sin lavar. (b) Derivada figura a. ....	35
Figura 10. (a) Pérdida de masa porcentual dela muestra de acetato de zinc obtenido a partir de la pasta anódica lavado. (b) Derivada figura a. ....	36
Figura 11. (a) Aspecto visual óxido de zinc a partir de material anódico sin lavar. (b) Óxido de zinc a partir de material anódico lavado. ....	37
Figura 12. Resultados FTIR para el óxido de zinc a partir de material anódico sin lavar .....	37
Figura 13. Resultados FTIR para el óxido de zinc a partir de material anódico lavado. ....	37
Figura 14. Diagrama general del proceso de la pasta anódica lavada .....	38
Figura 15. Diagrama de flujo de los lavados. ....	39

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Matriz de trabajo con variaciones de tiempos de agitación y porcentajes de sólido.....	48
Anexo B. Volumen de agua destilada utilizada en cada uno de los ensayos.....	48
Anexo C. Cálculo para determinar la cantidad de agua destilada utilizada en cada uno de los ensayos.....	48
Anexo D. Resultados obtenidos de pH de los lavados (prueba1).....	49
Anexo E. Resultados obtenidos de conductividad eléctrica de los lavados (prueba 1).....	50
Anexo F. Resultados obtenidos de pH de los lavados (prueba 2). ....	50
Anexo G. Resultados obtenidos de conductividad (prueba 2). ....	51
Anexo H. Lavado final resultados pH 5 min 30% sólido.....	51
Anexo I. Lavado final resultados conductividad eléctrica 5 min 30% sólido.....	52
Anexo J. Pesos sólidos obtenidos de lavado final. ....	52
Anexo K. Volumen de ácido acético recuperado luego de la cristalización.....	53
Anexo L. Procedimiento obtención de la pasta anódica a partir de pilas alcalinas. .....	53
Anexo M. Diagrama de flujo del proceso de valorización de la pasta anódica rica en zinc sin lavar. ....	54

Anexo N. Figuras correspondientes a los lavados de la configuración 30% de sólido y 5 minutos de agitación.....55

## RESUMEN

**TÍTULO:** VALORIZACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA DE PILAS ALCALINAS GASTADAS A TRAVÉS DE UN PROCESO CONSECUTIVO DE LAVADO, LIXIVIACIÓN Y CALCINACIÓN \*

**AUTORES:** JAIMES PÁEZ, Cristian Daniel; SEQUEDA LEÓN, Erika María \*\*

**PALABRAS CLAVE:** Pilas alcalinas, lavado, lixiviación, cristalización, destilación, calcinación.

**DESCRIPCIÓN:** En este trabajo se obtuvieron sales orgánicas de zinc partiendo de una pasta anódica rica en zinc, recolectada de un desensamblaje anterior de un lote de pilas alcalinas AA gastadas. Para la obtención del producto se realizó un procedimiento experimental en cuatro etapas generales: lavado, lixiviación, cristalización y calcinación. Se hicieron tres etapas de lavado con el fin de eliminar el electrolito KOH (hidróxido de potasio) de los polvos anódicos, se hizo seguimiento con pruebas de pH, conductividad y espectroscopía de absorción atómica. Posteriormente se efectuó una lixiviación por agitación magnética con una solución de ácido acético al 1,6 M. A partir de la solución obtenida, se cristalizó el producto en un destilador con el fin de reciclar la solución lixivante para desarrollar un proceso sustentable. Se caracterizó el acetato de zinc producido mediante análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la temperatura exacta de calcinación. Posteriormente, el acetato de zinc producido se calcinó a 400°C para obtener ZnO (zincita). Todos los resultados obtenidos en las diferentes etapas se compararon con los productos de la pasta anódica de zinc sin lavar obtenida mediante el mismo proceso (se eliminó la etapa de lavado), mediante distintas técnicas de caracterización llegando a la conclusión que al realizar el lavado se obtiene un producto de mayor pureza.

\*Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita.

## ABSTRACT

**TITLE:** VALORIZATION OF THE ANODIC PASTE OF ALKALINE BATTERIES THROUGH A CONSECUTIVE PROCESS OF WASHING, LEACHING AND CALCINATION\*

**AUTHORES:** JAIMES PÁEZ, Cristian Daniel; SEQUEDA LEÓN, Erika María \*\*

**KEYWORDS:** Alkaline batteries, wash, leaching, crystallization, distillation, calcination.

**DESCRIPTION:** In this work, zinc organic salts were obtained from a zinc rich anodic paste, collected from a previous disassembly of a batch of spent AA alkaline batteries. To obtain the product was realized an experimental procedure in four important steps: wash, leaching, crystallization and calcination. Three washing steps were performed with the objective to eliminate the KOH (potassium hydroxide) electrolyte of the anodic paste; this step was followed up by tests of pH, conductivity and atomic absorption spectroscopy (AAS). Later, a leaching was made by magnetic agitation with a 1,6 M acetic acid solution. This liquid product was crystalized in a distiller, with the purpose to recycle the leaching solution to develop a sustainable process. The zinc acetate that was obtained in the crystallization was characterized by a thermogravimetric analysis (TGA) to determine the exact temperature of calcination. Subsequently, the zinc acetate was calcined at 400°C to obtain ZnO (zincite). All the results obtained in the different steps were compared with the products of the unwashed zinc anodic paste (fabricated by the same process, the wash step was eliminated) by different techniques of characterization, finally concluding that performed the wash step is obtained a product with a purity high grade.

\*Degree Work

\*\* Faculty of Physico-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita.

## INTRODUCCIÓN

Todas las pilas contienen materiales contaminantes (especialmente metales pesados) los cuales tienen la potencialidad de ser liberados al ambiente y causar impactos en su tratamiento y disposición final. Es por ello imprescindible que todas las pilas y baterías sean separadas y clasificadas del flujo de los residuos domiciliarios debido a la toxicidad de sus compuestos y en virtud del incesante incremento de este tipo de residuos acumulan en los sitios de disposición final [1] o incluso que finalmente terminan en quemas a cielo abierto, lo cual genera altos niveles de contaminación en los ecosistemas y graves problemas de salubridad [2].

Por lo general, el 80% de los desechos de pilas se disponen en rellenos sanitarios y el 20% termina en botaderos o sitios de disposición de desecho no adecuados [3]. En vista de esta problemática, se han desarrollado tratamientos a nivel mundial, para disminuir su impacto. Comúnmente, se utilizan procesos hidrometalúrgicos donde se varían factores como el tipo de lixiviante, tiempo de agitación, temperatura, concentración, entre otros, donde se han obtenido porcentajes de recuperación mayores a 90% [4] [5] [6] [7] [13].

En los últimos años, se han usado distintos métodos para la separación de los elementos presentes en las pilas alcalinas [8], se ha podido recuperar manganeso y zinc a partir de una lixiviación por una hora con ácido sulfúrico y un agente reductor  $H_2O_2$  con concentraciones entre 0,5 y 2M realizando una extracción con una eficiencia de 98% de zinc y 96% de manganeso.

Es posible, también realizar una extracción de zinc y manganeso a partir de procesos biohidrometalúrgicos. Se han realizado lixivaciones con reactores de células inmovilizadas y posterior extracción final con electrolisis [9]. En este método no existen repercusiones ambientales y la recuperación de zinc es de un 100%. Existen otros métodos de extracción por medio hidrometalúrgico como la lixiviación con cloruro de amonio [10], mediante el cual, se encontró que el proceso de disolución es selectivo y únicamente se recupera zinc. Deben existir condiciones como alta temperatura (90 y 100°C), concentraciones entre 4-5M y tiempos de agitación largos, sin embargo, mediante este proceso únicamente hay una recuperación del 70% de zinc.

Las pilas alcalinas poseen un electrolito de KOH y al ser el potasio un elemento no deseable, este se puede encontrar presente en todas las fases del proceso para obtener sales orgánicas si no se hace una eliminación. En algunas investigaciones donde se realiza lixiviación alcalina (NaOH) y ácida ( $H_2SO_4$ ), se ha intentado extraer el potasio mediante pasos de lavado para aumentar la pureza del producto obtenido [11]. Se han realizado dos pasos de lavado variando la temperatura y el tiempo de agitación (hasta 2 horas), el control del proceso se realizó con pruebas de pH logrando resultados mayores a 8,5, sin embargo los porcentajes de recuperación de zinc están entre 64 y 92%.

Existen varios procesos a nivel industrial como BATMIX, RECUPYL Y ZINCEX [14] los cuales usan soluciones de ácido sulfúrico para la recuperación de metales que se encuentran contenidos en pilas. El proceso ZINCEX es muy aplicado a nivel industrial, a materias primas secundarias de zinc. Se hace una lixiviación con ácido sulfúrico que reacciona con el zinc. Posteriormente hay una extracción con solvente orgánico DEHPA de forma convencional, preparándose así el electrolito del que se extrae el zinc en cubas convencionales [14]. Recientemente, se ha tratado de determinar cuál es el mejor lixiviante entre el ácido cítrico y el ácido acético [12], comparando factores como la concentración, tiempo de agitación, temperatura y aspecto visual del producto, donde se concluyó que el mejor es una solución de ácido acético, sin embargo, estos productos tienen impurezas presentes.

Teniendo en cuenta esta realidad antes expuesta, en el presente trabajo, se realizará un proceso de valorización de la pasta anódica de pilas gastadas realizando la lixiviación con ácido acético de pureza comercial y haciendo un estudio para determinar condiciones de lavado apropiadas que permitan extraer el potasio presente en el electrolito de la pila. Esto se plantea realizando variaciones de tiempo de agitación y concentración para generar un producto de mayor pureza. Además de eso se estudiará el reciclado del ácido acético sobrante de la lixiviación a través del uso de un destilador, a fin de hacer el proceso más sustentable y amigable con el medio ambiente.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Obtener acetatos y óxidos de zinc con bajo contenido en potasio, a partir de la pasta anódica de pilas alcalinas gastadas a través de un procesamiento hidrometalúrgico en varias etapas utilizando ácido acético como agente lixivante.

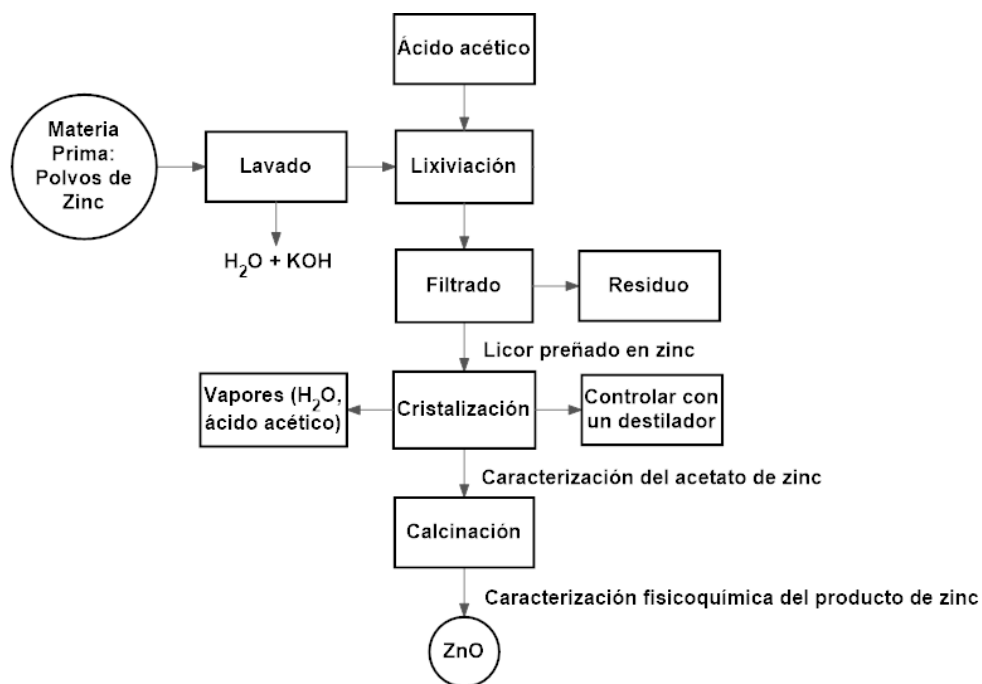
### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar una etapa de lavado para la extracción del hidróxido de potasio presente en la pasta anódica, controlándola por medio de la evaluación de la conductividad eléctrica, pH y espectroscopía de absorción atómica.
- Establecer un proceso de lixiviación con ácido acético del producto lavado, caracterizando dichos productos mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica, pH y conductividad eléctrica.
- Constituir un circuito continuo entre el lavado, lixiviación, filtrado y cristalización en el cual se reutilicen los materiales usados en la extracción y así realizar un proyecto más sustentable
- Obtener y caracterizar acetatos de zinc partiendo del lixiviado obtenido de la pasta anódica lavada y determinar las temperaturas adecuadas con TGA para el proceso de calcinación.

## 2. METODOLOGÍA

El procedimiento experimental se hizo en cuatro etapas importantes como se puede observar en la figura 1: estudio del proceso de lavado de la pasta anódica, proceso de lixiviación con solución de ácido acético, cristalización por evaporación del acetato de zinc y reciclaje de la solución lixiviante no consumida y proceso de calcinación del acetato de zinc para la obtención de óxido de zinc, a continuación se describe cada etapa.

Figura 1. Diagrama general del procedimiento experimental



### 2.1. LAVADO, LIXIVIACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ZINC.

Se encontró disponible pasta anódica rica en zinc obtenidos por un desensamblaje anterior en el laboratorio [12] (ver anexo L). Se realizó lavado de los polvos de zinc con agua destilada para su purificación ya que en este se encuentra un porcentaje de hidróxido de potasio (electrolito), para este paso, se desarrolló una matriz de trabajo (ver anexo A) donde se observan las variaciones de tiempo de agitación y porcentaje de sólido. Para cada combinación de tiempo y de porcentaje de sólido

se realizaron 3 etapas de lavado con agua destilada y se tomaron valores de pH y conductividad al final cada una. Esto llevó a realizar 27 lavados, con el fin de determinar una combinación más adecuada, con valores de pH cercanos a 6,96 y valores de conductividad cercanos a 1,57  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (agua destilada).

Para el cálculo del porcentaje de sólido se utilizaron 10 gramos de pasta anódica seca variando únicamente el volumen de agua destilada añadida para lavar. La ecuación utilizada se muestra a continuación:

$$\%Sólido = \frac{10 \text{ gramos}}{mH_2O} \times 100\%$$

En el anexo B, se encuentran los valores determinados a partir de la ecuación anterior para el ensayo. Además de eso se realizó una repetición de las pruebas para poder realizar una comparación más adecuada de resultados, sacar un promedio y obtener 60 gramos de material lavado, los cuales fueron necesarios para los estudios subsiguientes en el presente trabajo. Se hicieron estas pruebas en 8 repeticiones.

El material lavado fue sometido a una lixiviación con agitadores magnéticos utilizando ácido acético de pureza comercial de 99% ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , Laboratorios León Bucaramanga), usando inicialmente la cantidad estequiométrica necesaria de ácido acético para combinarse con todo el zinc presente en el sistema proveniente de la pasta anódica. La concentración planteada fue de 0,1 M a partir de 5 gramos de pasta anódica, en el anexo C se muestra el cálculo correspondiente. Con la masa de ácido obtenida de 6,45 gramos, se agregó a un balón aforado y se completó el volumen con agua destilada hasta los 100 mL, esto corresponde a la solución lixivante para una relación estequiométrica [12]. A esta solución, se agregaron 5 gramos de material anódico en un beaker de 250 mL y se sometió a agitación magnética por 1 hora a 500 rpm a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ )

Debido a que se observó que una gran cantidad de los polvos de zinc no se lograron disolver con la relación estequiométrica [12] se realizó una lixiviación supraestequiométrica al 150%, lo que corresponde a 9,68 g de ácido acético diluidos hasta 100 mL con agua destilada, a los que posteriormente se le añadieron 5 gramos de pasta anódica. Con esta relación se logró la dilución total del material anódico y, por tanto, se realizaron 4 procesos de lixiviación: tres con el material anódico lavado (nombradas en los resultados como lixiviación 1, 2 y 3 respectivamente) y una con el material anódico sin lavar (nombrada como lixiviación 4) para poder hacer la respectiva comparación.

El producto de la lixiviación, se filtró para retirar los residuos posibles presentes en el licor. Este proceso se llevó a cabo con filtros Munktell Ahlstrom cuantitativos de punto azul de diámetro 110 mm y de un peso de 0,86 gramos en promedio. Luego

de este proceso, se secó el papel filtro en el horno durante 12 horas a una temperatura de 105°C. Posteriormente se pesó.

Se separó el producto filtrado con el fin de transformarlo en un sólido cristalino, donde se obtuvo acetato de zinc. La evaporación se realizó con un destilador con el cual se recicló parte del agente lixiviante no gastado en el proceso, con miras a su eventual reutilización en el proceso. La cristalización se realizó bajo condiciones de agitación de 250 rpm y aumentando gradualmente la temperatura de la plancha hasta llegar a 350°C, esto para evitar un calentamiento brusco y prevenir el eventual daño a los elementos de vidrio

Cuando hubo aparición de los primeros cristales de acetato de zinc, se comenzó a descender la temperatura hasta 70°C la cual fue constante hasta que se completó el proceso, en la cual esta tuvo un descenso dramático del líquido lixiviado, lo que es una clara indicación que se completó la reacción. Finalmente, para obtener sales orgánicas se realizó calcinación, la cual se hizo siguiendo los resultados de la prueba de análisis termogravimétrico.

## **2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN**

### **Determinación del pH y de la conductividad**

Para tener conocimiento de la cantidad de KOH extraído durante el lavado se realizó control del pH (equipo HACH sensION+) y de la conductividad eléctrica a través del equipo medidor Thermo Scientific Orion A221. Los ensayos de pH y conductividad se realizaron a una temperatura de 25°C respectivamente. Igualmente se realizaron pruebas de pH y Conductividad para el producto líquido obtenido de la cristalización y analizar la concentración de la solución lixiviante no gastada.

### **Análisis Químico mediante Espectroscopía de Absorción atómica (AAS)**

Se utilizó el espectrómetro AAS6000 Skyray Instrument. Las muestras sólidas fueron disueltas en agua destilada con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, se aforó hasta 100 mL y se tomó una alícuota, la cual fue analizada. Para realizar una mejor comparación del porcentaje de zinc y potasio presentes en los polvos luego del lavado y de los polvos sin lavar se realizó AAS para ambas muestras. La prueba se hizo partiendo de un peso para el polvo de zinc lavado de 0,11584g y para el polvo de zinc sin lavar de 0,10744 g. También se realizaron pruebas de AAS a las aguas de lavado de cada una de las etapas y a los acetatos sintetizados del material anódico lavado y sin lavar.

### **Titulación de la solución lixiviante gastada**

Se realizó titulación al producto líquido obtenido de la destilación, con el objetivo de conocer la concentración de ácido acético recuperado y ver su viabilidad para su recirculación. La titulación se realizó a partir del volumen recuperado (anexo K) de solución lixiviante con soda caustica al 2M y con un indicador de fenolftaleína al 1%.

### **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Esta prueba se realizó al acetato de zinc obtenido de la cristalización de la solución preñada de Zn, para determinar la temperatura adecuada a la cual se debe realizar el proceso de calcinación sin que existan pérdidas de energía en el horno o una calcinación incompleta. La prueba se efectuó en una Balanza Termogravimétrica (TGA serie Discovery de la marca TA INSTRUMENTS). Se evaluó tanto el acetato de zinc obtenido a partir de la lixiviación de la pasta anódica lavada con el obtenido de la pasta anódica sin lavar. En la prueba, la atmósfera fue aire y se utilizó una rampa de calentamiento de 10°C/min. El ensayo se llevó hasta una temperatura de 900°C.

### **Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Esta prueba se realizó con el equipo Nicolet iS50 FT-IR ATR Thermo Scientific a los acetatos de zinc obtenidos de pasta anódica lavada y sin lavar y los óxidos obtenidos de la calcinación. La prueba se realizó con 32 barridos sucesivos a una resolución espectral de 2 cm<sup>-1</sup>, y una velocidad de escaneo de 10 KHz.

## **2.3. CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO**

Con la información recolectada en los distintos experimentos de lavado y lixiviación realizados se procedió a establecer el balance de masas del proceso, considerando las cuatro etapas principales de la operación:

1. Lavado de la pasta anódica
2. Lixiviación con solución de ácido acético y filtración
3. Cristalización por evaporación
4. Calcinación

En el caso de la última etapa, la calcinación se procedió a hacer un experimento de calentamiento hasta 400°C en la mufla de los acetatos de zinc obtenidos, tanto de la pasta anódica lavada como de la pasta anódica sin lavar; esto con la finalidad de establecer las pérdidas de masa que sufre el producto al ser calcinado y establecer “por diferencia” la masa de gases que se generan en el proceso de calcinación.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Siguiendo la metodología establecida, se establecieron varias etapas. Para cada una se hizo un análisis independiente y detallado.

#### 3.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE LAVADO DE LA PASTA ANÓDICA

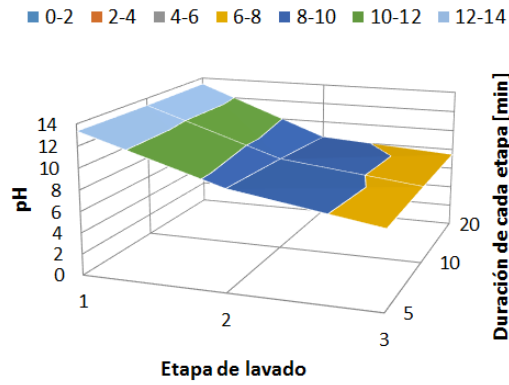
Los resultados obtenidos de todos los ensayos realizados de pH se muestran en el anexo D y anexo F y de conductividad en los anexos E y G. A partir de estos resultados, se pudo observar que los porcentajes de 10 y 30% de sólido obtuvieron resultados finales similares, con valores de pH cercanos a la neutralidad. Esto se puede corroborar observando las figuras 2a y 2b, donde la región amarilla es la correspondiente a valores de pH entre 6 y 8. Un pH neutro, es un indicativo de que el electrolito alcalino (KOH) ha sido removido.

Sin embargo, para 20 minutos de agitación de 30% sólido los valores obtenidos no llegan a la neutralidad (ver figura 2b), esto muestra, que el electrolito no ha sido removido en su totalidad, por lo que se descarta. Esto es consecuente con los resultados obtenidos de todos los tiempos de agitación para 50% de sólido, donde no hay presencia de regiones amarillas (ver figura 2c). Los valores de pH aumentan con tiempos de agitación mayores debido a que los productos de zinc presentes en la pasta anódica reaccionan con agua, esto ocurre de acuerdo con la siguiente reacción química:  $ZnO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$ .

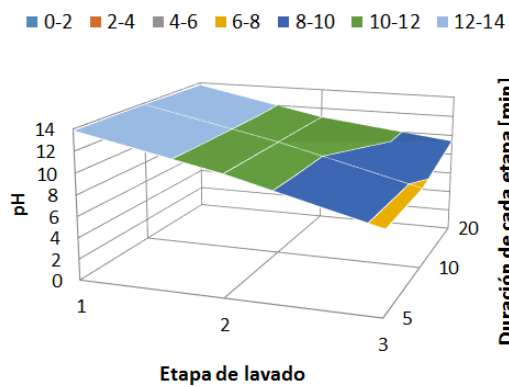
Paralelamente, los datos obtenidos en el ensayo de conductividad corroboran los obtenidos en el de pH, únicamente estos arreglos (10% y 30% de sólido) presentan las conductividades más bajas (ver figuras 3a y 3b, región azul).

Se obtuvieron resultados de pH más cercanos a la neutralidad con tres lavados y tiempos de agitación más cortos en comparación con otros trabajos [11], donde se realizaron dos lavados con mayores tiempos de agitación obteniendo el mismo resultado.

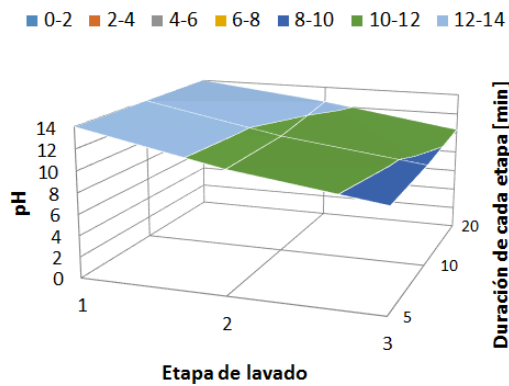
Figura 2. Valores de pH finales alcanzados por el agua de lavado utilizada para lavar la pasta anódica (a) concentración de sólidos de 10% (b) concentración de sólidos de 30% (c) concentración de sólidos de 50%.



(a)

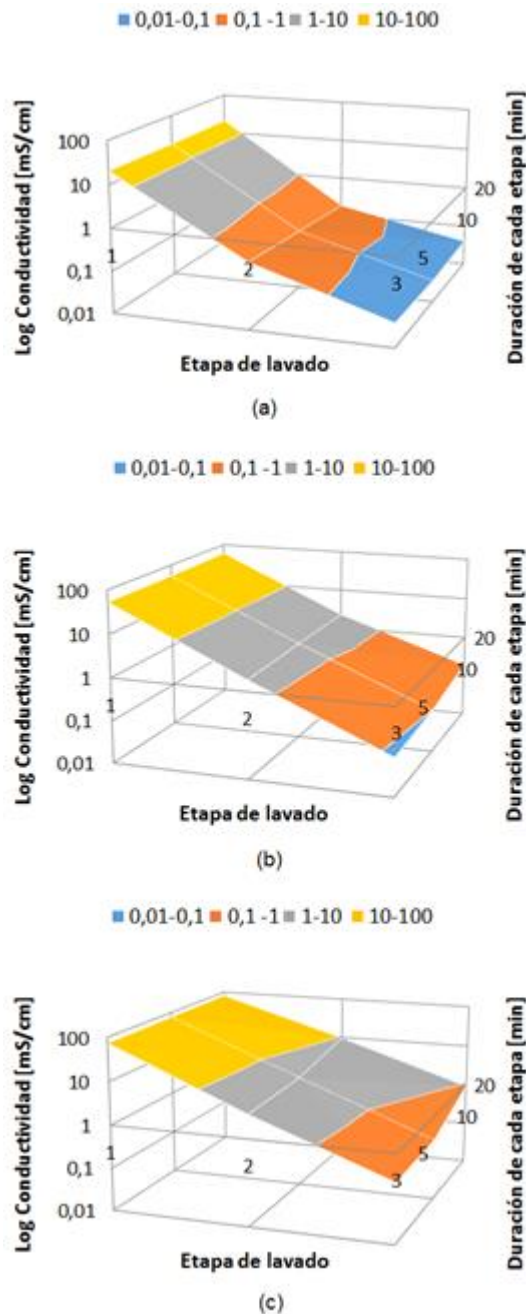


(b)



(c)

Figura 3. Valores de conductividad final alcanzados por el agua de lavado utilizada para lavar la pasta anódica (a) concentración de sólidos de 10% (b) concentración de sólidos de 30% (c) concentración de sólidos de 50%.



La configuración 30% de sólido y 5 minutos de agitación, fue el arreglo escogido para realizar el experimento debido a que presentan los mejores valores respecto al porcentaje de sólido (ver anexo B), teniendo en cuenta además que la disposición de 10 y 30% de sólido presentaron un comportamiento similar no sólo

de pH (figuras 2a y 2b) y conductividad (figuras 3a y 3b) sino también de la apariencia del producto líquido. A continuación se mostrarán los resultados para el arreglo escogido.

En el anexo N se muestra el resultado del lavado 1. Se puede ver que el líquido posee una apariencia transparente de color verde, lo cual es una indicación de la alcalinidad del producto. Según los resultados del anexo D, para el primer lavado se obtuvo un pH promedio de 13,83 (Figura 2b.) que es una clara indicación de la presencia del electrolito de KOH debido a su carácter fuertemente básico. La conductividad, también es una señal de su presencia por sus altos valores 52,7 mS/cm, en comparación con 0,00157 mS/cm que es el valor correspondiente a la conductividad del agua destilada utilizada en el proceso.

Para el lavado 2, como se puede observar en el anexo N, se obtiene una apariencia lechosa del líquido luego de la agitación y posterior filtración. Esto es una posible indicación de disolución de zinc durante la agitación. El pH promedio obtenido durante este ensayo para esta configuración en específico fue de 11,08 esto es una indicación de que a medida que se realizan los lavados se disminuye el contenido de KOH en los polvos de zinc, de igual manera, la conductividad obtenida en promedio fue de 1,808 mS/cm.

En el lavado 3, se obtuvo un líquido transparente incoloro (anexo N), en el cual el pH tuvo una disminución drástica, el valor obtenido en promedio fue de 7,64 un pH cercano a neutralidad y al pH del agua destilada utilizada (pH=6,96). También esta disminución fue consecuente con la de conductividad, la cual fue de 76,5  $\mu$ S/cm haciendo la comparación con la conductividad del agua (1,57  $\mu$ S/cm) la reducción fue bastante considerable.

Para obtener 60 gramos de material anódico lavado, se hicieron 8 repeticiones de todo el proceso de lavado con el arreglo escogido (30% de sólido, 5 minutos de agitación), recuperándose de cada proceso en promedio 8 gramos de polvo de zinc lavado (ver Anexo J), esto considerando pérdidas en el filtro, en el líquido filtrado y peso del filtro. Igualmente se realizaron mediciones de pH (ver anexo H) y conductividad (ver anexo I).

Se realizó una caracterización química al líquido obtenido en cada una de las etapas de los lavados para saber el porcentaje y concentración de zinc que se pierde al realizar este proceso. La prueba realizada fue de espectroscopía de absorción atómica. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de AAS de la pasta anódica lavada y sin lavar disueltos en una solución de agua destilada y ácido clorhídrico. En la tabla 2, se muestran los porcentajes de zinc y potasio removidos durante cada una de las etapas de lavado.

Se puede observar que existe una pérdida de zinc en cada una de las etapas de lavado (ver tabla 2) del material anódico, la cual, no es considerable teniendo en cuenta que el porcentaje en peso de zinc presente en la pasta anódica sin lavar es de 46,75% (ver tabla 1). Por otro lado, se elimina exitosamente el potasio. Inicialmente se tiene un porcentaje de potasio del 1,4% y como se puede observar en la tabla 2, en el agua de las etapas de lavado en la cual es eliminado casi el 100% del electrolito presente, lo cual es comprobado con pruebas de AAS en la muestra de material anódico lavado donde el porcentaje de potasio es el 0,015%. Esto es una indicación de que el electrolito se eliminó en su mayoría. Esto es complementario con las pruebas de pH y conductividad.

Tabla 1. Resultados % de zinc y potasio de espectroscopía de absorción atómica de los polvos de zinc sin lavar y lavados disueltos en una solución de agua destilada y ácido clorhídrico.

Muestra	%Zinc	%Potasio
Sin lavar	46,75	1,4
Lavado	46,4	0,015

Tabla 2. Cálculo porcentajes de zinc y potasio removidos en cada etapa de lavado y cambio de concentración de las muestras a partir de resultados de espectroscopía de absorción atómica de las etapas de lavado

Lavado	% de zinc removido	Zn [mg/L]	% de potasio removido	K [mg/L]
1	0,05	39,81	71	217,19
2	0,01	5,26	92,86	291,24
3	0,05	0,23	0,79	2,6

### 3.2. PROCESO DE LIXIVIACIÓN CON SOLUCIÓN DE ACIDO ACÉTICO

En primera instancia, se realizó la lixiviación con solución de ácido acético teniendo en cuenta una relación estequiométrica [12], sin embargo, la disolución no fue completa, se observó que quedó sin diluir un 50% de sólido. Se utilizó finalmente una relación supraestequiométrica al 150% donde sí hubo una disolución completa, en la figura 4 se observa el aspecto visual de la lixiviación, se puede apreciar un color oscuro, el cual es debido a impurezas presentes.

Figura 4. Aspecto visual durante la lixiviación con ácido acético, supraestequiométrica al 150%.



Al realizar el filtrado, se pudieron observar impurezas de color oscuro en el papel de filtro (ver figura 5), lo que corresponde a material sin reaccionar. Las pérdidas en el filtro fueron mínimas, de una masa inicial de pasta anódica de 5 gramos únicamente no reaccionó un 0,4% en promedio de las tres lixivitaciones del material lavado (ver tabla 3). Para el material sin lavar, el material sin reaccionar fue un poco mayor, de un 4,6%. Comparando las pérdidas en los filtros, se corrobora la eliminación de impurezas al realizar la etapa de lavado.

Figura 5. Residuo filtrado de la lixiviación que no reaccionó



Tabla 3. Pesos de residuos obtenidos luego de la filtración.

Lixiviación	Peso Residuo[g]
1	0,02
2	0,01
3	0,03
4 (Material sin Lavar)	0,23

Se puede deducir, que las impurezas presentes en el material anódico sin lavar pueden corresponder a potasio.

### 3.3. CRISTALIZACIÓN POR EVAPORACIÓN DEL ACETATO DE ZINC A PARTIR DE LA SOLUCIÓN LIXIVIADA Y RECICLAJE DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE NO CONSUMIDA

Para realizar la cristalización se utilizó un equipo de destilación, el cual mostró mayor eficiencia con respecto a la cristalización por evaporación en estufa [12]. En este procedimiento la cristalización se completa en 1,5 horas disminuyendo considerablemente el tiempo de proceso en comparación con la cristalización convencional [12] que dura en completarse 72 horas. Además de que se recupera la solución de ácido acético que no fue necesario en la reacción, haciendo un proceso sostenible recirculando el material sobrante.

Para cada una de las muestras obtenidas en la lixiviación, hubo condiciones iniciales de volumen, las cuales derivaron en un volumen final de ácido acético y masa recuperada de acetato de zinc (ver tabla 4). A continuación, en la tabla 4 se observan los datos obtenidos de la cristalización. Estos datos, son utilizados para calcular la concentración de ácido presente en la solución lixivianante no gastada a través de titulación con soda caustica.

Tabla 4. Datos obtenidos de la cristalización. \*La muestra uno se realizó con un matraz diferente.

Muestra	Volumen Inicial [mL]	Volumen Final [mL]	Masa acetato de Zinc recuperado+ matraz [g]	Masa acetato de Zinc recuperado[g]
1	98	86	160,49	10,75
2	96	84	191,76	10,25
3	94	83	191,73	10,23
4(sin lavar)	94	86	192,02	10,52

En las figuras 6a y 6b se observan los acetatos obtenidos. La figura 6a corresponde al acetato de zinc sintetizado de pasta anódica sin lavar mientras que la 6b corresponde al acetato de zinc sintetizado de pasta anódica lavada. Se vio que para ambos casos hay presencia de coloración blanca.

Figura 6. (a) Aspecto visual acetato de zinc sintetizado de pasta anódica sin lavar. (b) Aspecto visual acetato de zinc sintetizado de pasta anódica lavada.



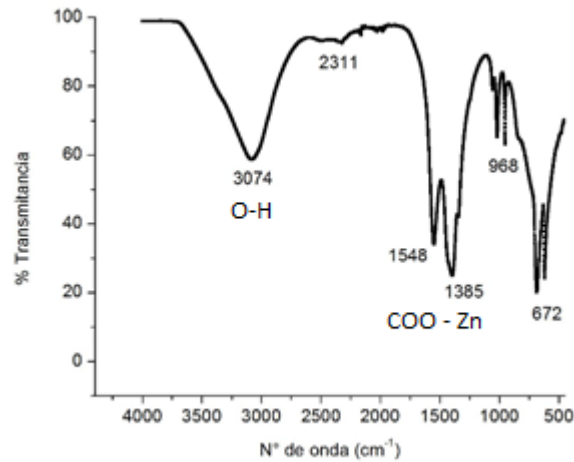
A través de la titulación, se conoció la concentración de ácido acético presente en la solución lixiviante sobrante recuperada (ver tabla 5). La concentración obtenida en promedio fue de 0,51 M, siendo considerable, teniendo en cuenta que se partió de una solución lixiviante de 1,6 M. El control de la solución obtenida se hizo con pH y conductividad, donde efectivamente se corrobora su carácter ácido con valores de pH menores a 2 en la solución correspondiente al material lavado (ver tabla 5). El valor de concentración obtenida no presenta variación para el material lavado y sin lavar.

Se puede decir que es viable la reutilización para minimizar costos y evitar la contaminación que puede generar si no se hace una correcta disposición de desechos [1].

Tabla 5. Concentración, pH y conductividad de ácido acético en la solución lixiviante obtenida por titulación con NaOH.

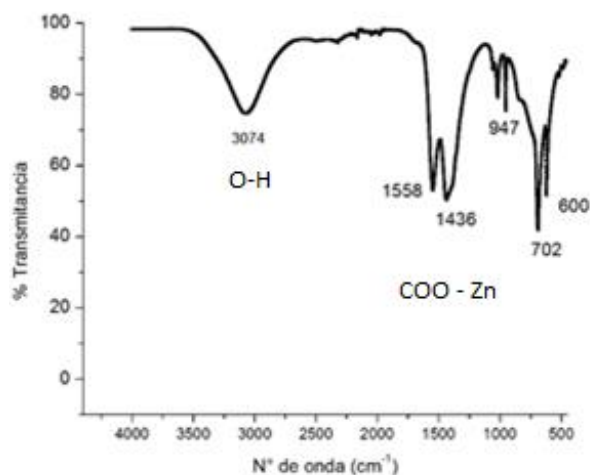
Lixiviación	Concentración ácido acético [M]	pH	Conductividad [mS/cm]
1	0,54	1,71	1,032
2	0,536	1,66	1,008
3	0,45	1,7	1,004
4(sin lavar)	0,53	2,63	0,987

Figura 7. Resultados FTIR acetato de zinc sinterizado de pasta anódica sin lavar.



La técnica de FTIR se utilizó para determinar los grupos funcionales (en especial OH) presentes en los acetatos. Los resultados como se puede observar en las figuras 7 y 8, acetato de zinc sintetizado de material anódico sin lavar y lavado respectivamente, contienen los mismos picos, con valores cercanos de transmittancia. El rango de longitudes alrededor de 3074  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a enlaces hidroxilo  $\text{OH}^-$ , mientras que los rangos de longitud de onda entre 968 y 1548  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a carbonatos presentes en el material [16] [17] [18]. Cabe resaltar que se encuentran presentes otros grupos funcionales.

Figura 8. Resultados FTIR acetato de zinc sinterizado de pasta anódica lavada.



En el acetato de zinc sintetizado de pasta anódica lavada, el espectro del grupo hidroxilo tiene una amplitud menor a la del acetato de zinc proveniente de la pasta anódica sin lavar, indicación de que se encuentra en menor medida debida a la eliminación del electrolito. Esto comprobado, por pruebas de pH y conductividad realizadas durante la etapa de lavado. Con las pruebas de absorción atómica para ambos tipos de acetato se pudieron confirmar estos resultados.

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos mediante AAS para los acetatos de zinc provenientes de la pasta anódica sin lavar y lavada. Esto se realizó para confirmar la eliminación del potasio con los lavados de la pasta anódica. Como se puede observar, en la tabla 6 el porcentaje de potasio se reduce drásticamente.

Tabla 6. Resultados % de zinc, potasio y manganeso de espectroscopía de Absorción atómica de los acetatos de zinc de la pasta anódica sin lavar y lavada.

Muestra	% de zinc	Zn [mg/L]	% de potasio	K [mg/L]	% de Manganeso	Mn [mg/L]
Sin lavar	11,06	560,01	0,056	2,85	0,059	3,01
Lavada	10,75	544,87	5,53 x 10 <sup>-3</sup>	0,28	0,047	2,395

El manganeso también reduce su cantidad presente en la muestra, lo cual indica que con los lavados también se logra la disminución de este elemento. Existen pequeñas pérdidas de zinc comparando el que proviene de la pasta anódica sin lavar y la pasta anódica lavada, esto se debe a pequeñas cantidades que quedan en los filtros en el momento de realizar los lavados y los pequeños porcentajes que pasan en el agua de lavado como ya se comprobó mediante espectroscopia de absorción atómica (tabla 1).

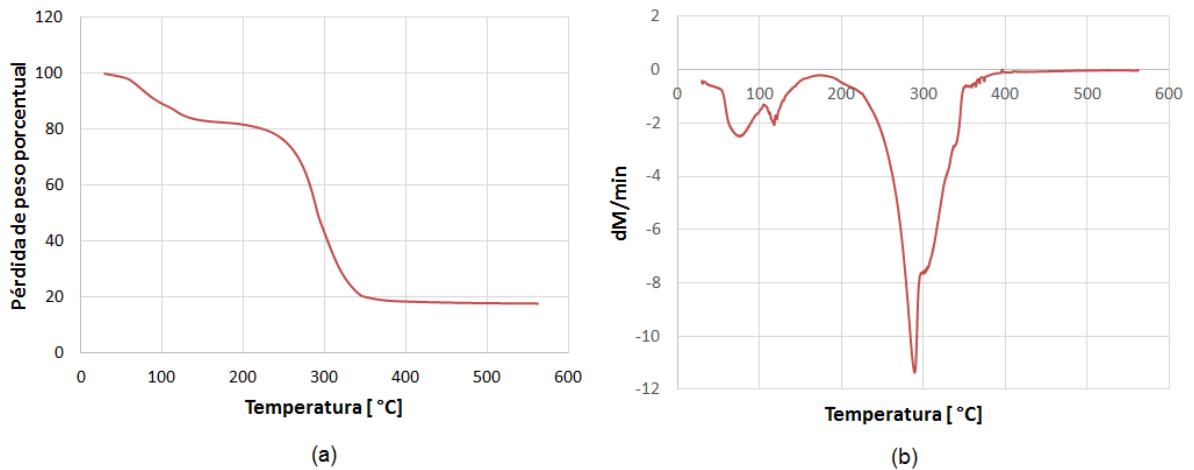
#### **3.4. PROCESO DE CALCINACIÓN DEL ACETATO DE ZINC PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC**

Con las pruebas de TGA se identificaron las temperaturas de calcinación para ambos tipos de acetato. En la figura 9b que es el acetato de zinc sintetizado de material anódico sin lavar, se pueden observar dos eventos importantes. El primero, el rango de temperatura de secado está entre 50,9 y 145,9°C, igualmente, para el segundo, en la combustión los valores son entre 224,4 y 367,8°C.

A la par, en la figura 10 del acetato de zinc sintetizado de material anódico lavado, el primer evento se da entre 46,1 y 96,2°C el cual corresponde al rango de temperatura de secado. El segundo es el rango de temperatura de combustión que va desde 157,7 hasta 338,4°C.

Comparando las figuras 9 y 10 podemos observar que para la del acetato de zinc obtenido a partir de la pasta anódica sin lavar (figura 9) los rangos de temperatura de los eventos presentados son más amplios y alcanzan valores más elevados indicando la presencia impurezas u otros elementos presentes como el potasio el cual fue eliminado durante la etapa de lavado.

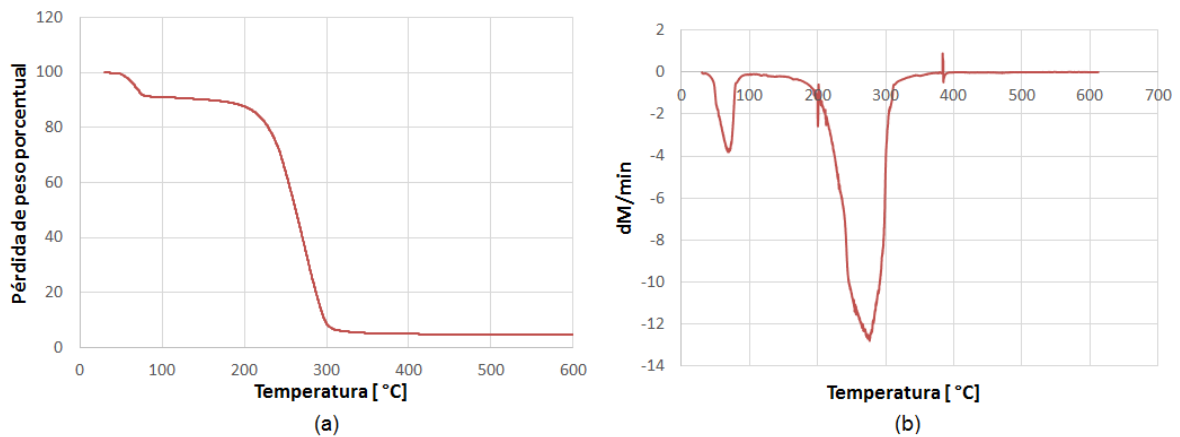
Figura 9. (a) Pérdida de masa porcentual de la muestra de acetato de zinc obtenido a partir de la pasta anódica sin lavar. (b) Derivada figura a.



Se puede concluir que si no se realizan las etapas de lavado para la calcinación se necesitan mayores temperaturas para el proceso. Finalmente, se calcinaron los acetatos de zinc obtenido a partir de la pasta anódica sin lavar y lavado en una mufla a 400°C, para asegurar que la combustión se realizara completamente. Para realizar una mejor caracterización de los acetatos de zinc lavados y sin lavar se realizó un análisis de FTIR para cada uno.

La figura 11a corresponde al aspecto visual óxido de zinc a partir de material anódico sin lavar y la 11b al óxido de zinc a partir de material anódico lavado. Se puede ver una diferencia en su aspecto, el óxido sin lavar presenta un color más amarillo, debido a la presencia impurezas. Para los grupos funcionales y enlaces presentes se hizo una prueba de FTIR para cada uno.

Figura 10. (a) Pérdida de masa porcentual de la muestra de acetato de zinc obtenido a partir de la pasta anódica lavado. (b) Derivada figura a.



En la figura 12 (óxido de zinc a partir de material anódico sin lavar) se puede ver el espectro de algunos grupos funcionales remanentes dentro del óxido de zinc obtenido. En la longitud de onda de  $3288\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el grupo hidroxilo proveniente del electrolito que sigue presente en esta etapa. La longitud de onda de  $1334\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonato  $\text{CO}_3^-$ . También la presencia de grupo  $\text{COO}^-$  en el rango de longitudes de onda de  $1476$  y  $1567\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, en la longitud de onda de  $580\text{ cm}^{-1}$  se puede ver el espectro característico de los enlaces de zinc, todos estos grupos funcionales se encuentran en el producto [12] [15]. Además, ese comportamiento hace la muestra más higroscópica, es decir, que tiende a absorber agua del medio ambiente, este comportamiento hace que se incremente la señal del espectro de grupos hidroxilo.

En los resultados de FTIR del óxido de zinc a partir del material lavado (Figura 13) se puede observar únicamente el espectro de los enlaces de zinc a una longitud de onda de  $490\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que corresponde a un material puro de óxido de zinc [15] [16].

Figura 11. (a) Aspecto visual óxido de zinc a partir de material anódico sin lavar. (b) Óxido de zinc a partir de material anódico lavado.



Figura 12. Resultados FTIR para el óxido de zinc a partir de material anódico sin lavar

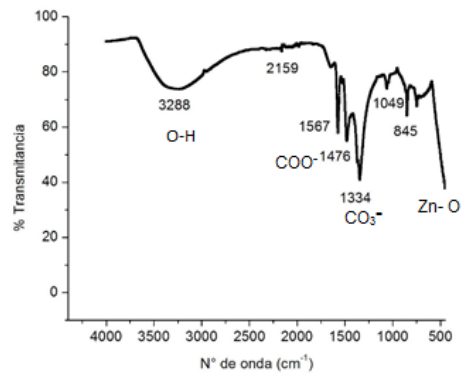
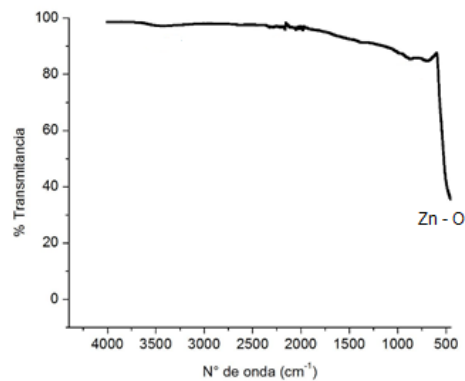
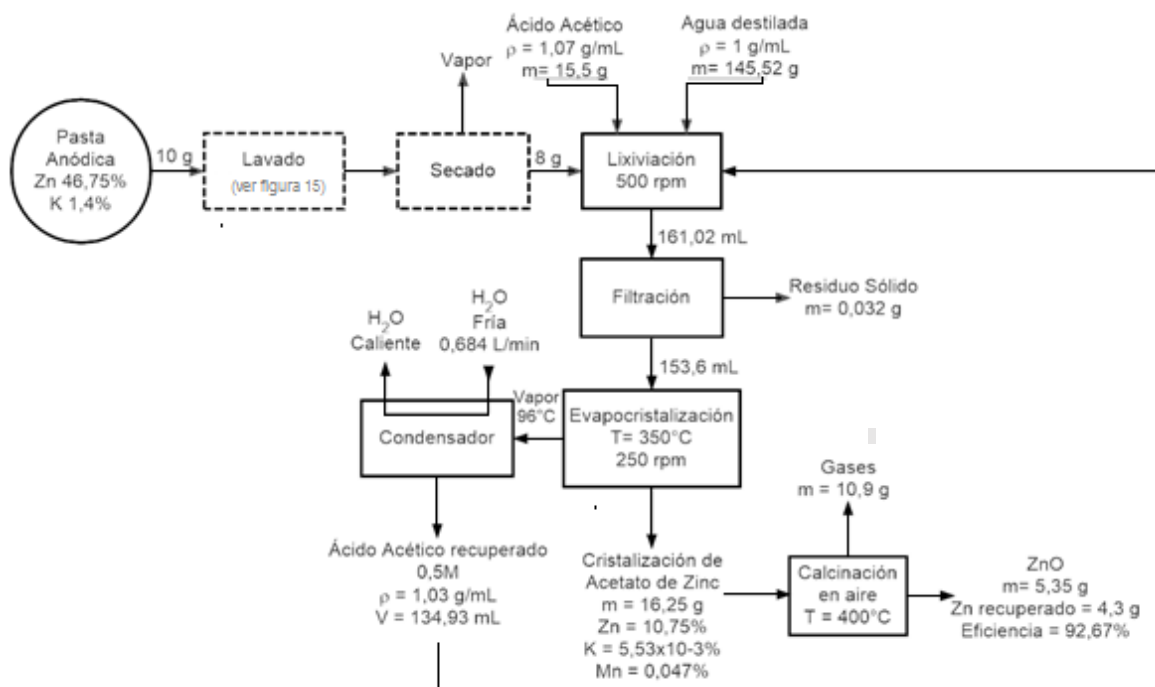


Figura 13. Resultados FTIR para el óxido de zinc a partir de material anódico lavado.



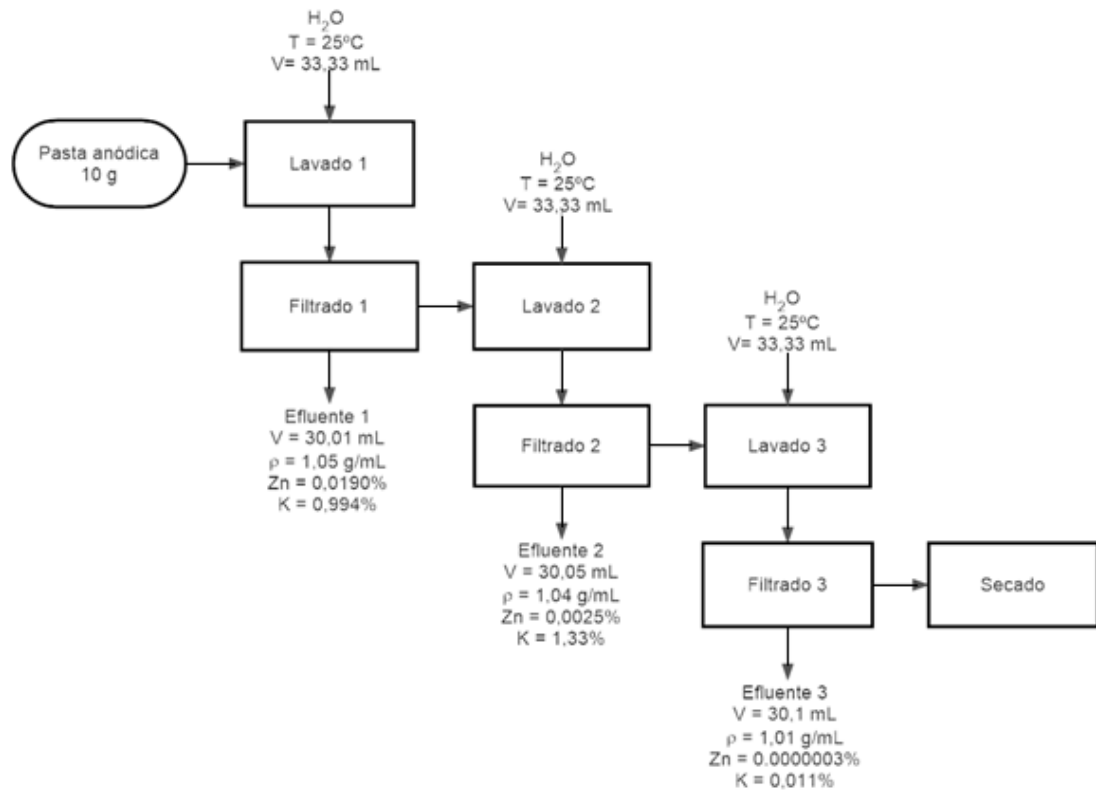
### 3.5. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE VALORIZACIÓN DE LA PASTA ANÓDICA RICA EN ZINC

Figura 14. Diagrama general del proceso de la pasta anódica lavada

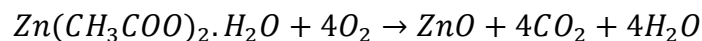


Todas las etapas realizadas en este trabajo, se muestran en la figura 14. Partiendo de una masa de material anódico de 10 gramos, se procedió inicialmente a la etapa de lavado (figura 15) donde utilizó un volumen de 33,33 mL para cumplir con la configuración estipulada de 30% de porcentaje másico y con una agitación de 5 minutos. Se realizaron las 3 etapas de lavado establecidas. Luego del lavado se hizo el filtrado del cual se obtuvo un efluente en promedio de 30,023 mL, la masa anódica remanente en el filtro tuvo otras dos etapas de lavado bajo las mismas condiciones. En la etapa final, se realizó secado en el horno y se obtuvieron 8 gramos de pasta anódica lavada.

Figura 15. Diagrama de flujo de los lavados.



La segunda etapa del proceso fue la lixiviación con solución de ácido acético al 1,6M y filtración obteniendo residuos sólidos y licor preñado en zinc con un volumen de 153,6 mL. Este fue sometido a cristalización por evaporación en un destilador del que se obtuvieron 2 productos. El primero la solución lixivante que no reaccionó la cual se tituló y se obtuvo una concentración de ácido acético de 0,5M, lo que indica la viabilidad de la recirculación de la solución en la etapa de lixiviación. El segundo producto fue el acetato de zinc del que se obtuvo en promedio una masa de 16,25 gramos, la cual fue calcinada, este proceso se sigue de acuerdo a la siguiente reacción:



De esta reacción se obtuvo una masa de gases de 10,9 gramos y finalmente el óxido de zinc del material anódico sin lavar con una masa de 5,35 gramos. El proceso tuvo una eficiencia de 92,67% debido a que de esta masa de óxido corresponde a 4,3 gramos de zinc y teniendo en cuenta que se partió de una masa de zinc inicial de 4,675 gramos (muestra de 10 gramos para la etapa inicial de lavado). En el anexo M, se puede ver el diagrama general del proceso para la pasta anódica sin lavar.

## 4. CONCLUSIONES

- Después de realizar las pruebas establecidas en la matriz de trabajo para la etapa de lavado, se puede decir que la configuración más adecuada para realizar los lavados es la de treinta por ciento de sólido con cinco minutos de agitación y tres etapas de lavado. Donde a través de pruebas de pH, conductividad y AAS se comprobó la eliminación del electrolito, teniendo como resultado un producto más puro.
- Establecer el circuito para recuperar la solución lixiviante de ácido y reutilizarla es viable ya que se logró recuperar una concentración de 0,5M de ácido acético partiendo de preparada inicialmente para la lixiviación que fue de 1,6M, lo cual minimiza costos y hace un proceso amigable con el medio ambiente.
- Al realizar el lavado de los polvos de zinc, se necesita una menor temperatura de calcinación, por lo que hay una optimización del proceso, ya que se necesita un rango de temperatura menor con respecto a los acetatos obtenidos sin la etapa de lavado. Además se consigue un color blanco más intenso de las sales orgánicas obtenidas.

## 5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio de mercado, para saber la viabilidad de producir sales orgánicas de zinc a una escala industrial, además realizar un prueba piloto para establecer que variables cambian (Tiempo, energía, etc.)
- Se recomienda estudiar la relación supraestequiométrica adecuada para la lixiviación a temperatura ambiente del material lavado en la cual se optimice el proceso y no haya pérdidas altas de ácido acético durante la cristalización.
- Se recomienda estudiar la influencia de la presencia de otros elementos presentes, diferentes al zinc y potasio, en cada una de las etapas del proceso de fabricación de óxido de zinc.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Greenpeace. Gestión de residuos de pilas y baterías. {En línea}. {Consultado en 15 de Diciembre de 2016} Disponible en: (<http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2010/7/informe-gestion-pilas-baterias.pdf>)

[2] MARTÍNEZ, Javier. Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos. Centro Coordinador del Convenio de Basilea para América Latina y el Caribe {En línea}. {Consultado en 15 de Diciembre de 2016} Disponible en: ([http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/centers/proj\\_activ/stp\\_projects/08-03.pdf](http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/centers/proj_activ/stp_projects/08-03.pdf))

[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. (8 de julio de 2010). Diario Oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 10 p.

[4] Velasquez, Dulce Yolotzin Medina (2008). Recuperación de litio a partir de pilas de desecho por métodos hidrometalúrgicos. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México.

[5] ALVARADO, Edwin, GONZÁLEZ, Karen y MENDOZA , Oscar. Propuesta de un método para la recuperación de pilas alcalinas usadas bajo el enfoque de producción más limpia. San Salvador, 2010, 171p. Tesis de licenciatura en Ingeniería química, Universidad de El Salvador.

[6] ZAMBRANO, Antonio., ROMERO, Carlos., MOCCIA, Alberto., ORTA, Raul., LÓPEZ, José. y DELVASTO, Pedro. Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables. En: *Producción + Limpia*. Junio, 2015. Volumen 10 No.1, p. 51-63.

[7] BONILLA, Pablo., MUÑOZ, Wilson., VELASCO, Patricia. VILLACÍS, Milton., CÁCERES, Paulina. MEDIAVILLA, Monica. y MAZA, Yadira. Recuperación y

reutilización de componentes químicos provenientes de pilas y/o baterías por vía húmeda. En: *Química Central*. 2010. Volumen 1, p. 03-08.

[8] BUZATU, Mihai., SACEANU, Simona., PETRESCU, Mircea., GHICA, Valeriu., BUZATU, Traian. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. En: *Journal Power sources*. Febrero, 2013. Volumen 247, p. 612-617.

[9] ROMINA, Maria. Optimización de un proceso biohidrometalúrgico de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas. La Plata, 2013, 221p. Tesis Doctoral Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata.

[10] NOGUEIRA, Carlos., MARGARIDO, Fernanda. Selective process of zinc extraction from spent Zn–MnO<sub>2</sub>batteries by ammonium chloride leaching. En: *Hydrometallurgy*. Octubre, 2015. Volumen 157, p. 13-21.

[11] BUZATU, Traian., POPESCU, Gabriela., BIRLOAGA, Ionela. y SACEANU, Simona. Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. En: *Waste Management*. Marzo, 2013. Volumen 33, p. 699-705.

[12] MORENO, Ivan. y NIÑO, Christian. Obtención de Productos de Zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas gastadas. Bucaramanga, 2016, 60p. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander.

[13] LEAL, Fatima. A Hidrometalurgia na Recuperação de metais contidos em resíduos ricos em zinco. Lisboa, 2013, 323p. Tesis doctoral Engenharia do ambiente, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.

[14] ORTEGA, Francisco. *Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férricos*. Madrid, España. Inst. Tecnológico Geominero. 1992. 270p

[15] GHARAGOZLOU, Mehrnaz. y NAGHIBI, Sanaz. Sensitization of ZnO nanoparticle by vitamin B<sub>12</sub>: Investigation of microstructure, FTIR and optical properties. En: *Materials Research Bulletin*. Diciembre, 2016. Volumen 84, pp. 71-78.

[16] HABIBI, Mohammad. y RAHMATI, Mohammad. Fabrication and characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Diciembre, 2014. Volumen 133, pp. 13-18.

[17] STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, Analytical techniques in the science. 2004, 221p

[18] DIKO, Makia., EKOSSE, Geprges. y OGOLO, Jason. Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermal Analyses of Kaolinitic Clays from South Africa and Cameroon. En: *Acta Geodyn. Geomater.* Diciembre, 2015. Volumen 13, No. 2 (182), pp. 149-158.

## BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO, Edwin, GONZÁLEZ, Karen y MENDOZA , Oscar. Propuesta de un método para la recuperación de pilas alcalinas usadas bajo el enfoque de producción más limpia. San Salvador, 2010, 171p. Tesis de licenciatura en Ingeniería química, Universidad de El Salvador.

BONILLA, Pablo., MUÑOZ, Wilson., VELASCO, Patricia. VILLACÍS, Milton., CÁCERES, Paulina. MEDIAVILLA, Monica. y MAZA, Yadira. Recuperación y reutilización de componentes químicos provenientes de pilas y/o baterías por vía húmeda. En: *Química Central*. 2010. Volumen 1, p. 03-08.

BUZATU, Mihai., SACEANU, Simona., PETRESCU, Mircea., GHICA, Valeriu., BUZATU, Traian. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. En: *Journal Power sources*. Febrero, 2013. Volumen 247, p. 612-617.

BUZATU, Traian., POPESCU, Gabriela., BIRLOAGA, Ionela. y SACEANU, Simona. Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. En: *Waste Management*. Marzo, 2013. Volumen 33, p. 699-705.

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. (8 de julio de 2010). Diario Oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 10 p.

DIKO, Makia., EKOSSE, Geprges. y OGOLO, Jason. Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermal Analyses of Kaolinitic Clays from South Africa and Cameroon. En: *Acta Geodyn. Geomater.* Diciembre, 2015. Volumen 13, No. 2 (182), pp. 149-158.

GHARAGOZLOU, Mehrnaz. y NAGHIBI, Sanaz. Sensitization of ZnO nanoparticle by vitamin B<sub>12</sub>: Investigation of microstructure, FTIR and optical properties. En: *Materials Research Bulletin*. Diciembre, 2016. Volumen 84, pp. 71-78.

GREENPEACE. Gestión de residuos de pilas y baterías. {En línea}. {Consultado en 15 de Diciembre de 2016} Disponible en: (<http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2010/7/informe-gestion-pilas-baterias.pdf>)

HABIBI, Mohammad. y RAHMATI, Mohammad. Fabrication and characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Diciembre, 2014. Volumen 133, pp. 13-18.

LEAL, Fatima. A Hidrometalurgia na Recuperação de metais contidos em residuos ricos em zinco. Lisboa, 2013, 323p. Tesis doctoral Engenharia do ambiente, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.

MARTÍNEZ, Javier. Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos. Centro Coordinador del Convenio de Basilea para América Latina y el Caribe {En línea}. {Consultado en 15 de Diciembre de 2016} Disponible en: ([http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/centers/proj\\_activ/stp\\_projects/08-03.pdf](http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/centers/proj_activ/stp_projects/08-03.pdf))

MORENO, Ivan. y NIÑO, Christian. Obtención de Productos de Zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas gastadas. Bucaramanga, 2016, 60p. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander.

NOGUEIRA, Carlos., MARGARIDO, Fernanda. Selective process of zinc extraction from spent Zn-MnO<sub>2</sub>batteries by ammonium chloride leaching. En: *Hydrometallurgy*. Octubre, 2015. Volumen 157, p. 13-21.

ORTEGA, Francisco. *Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férricos*. Madrid, España. Inst. Tecnológico Geominero. 1992. 270p.

ROMINA, Maria. Optimización de un proceso biohidrometalúrgico de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas. La Plata, 2013, 221p. Tesis Doctoral Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata.

STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, Analytical techniques in the science. 2004, 221p

VELASQUEZ, Dulce. Recuperación de litio a partir de pilas de desecho por métodos hidrometalúrgicos. Ciudad de México, 2008, 50p. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional.

[6] ZAMBRANO, Antonio., ROMERO, Carlos., MOCCIA, Alberto., ORTA, Raul., LÓPEZ, José. y DELVASTO, Pedro. Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables. En: *Producción + Limpia*. Junio, 2015. Volumen 10 No.1, p. 51-63.

## ANEXOS

Anexo A. Matriz de trabajo con variaciones de tiempos de agitación y porcentajes de sólido.

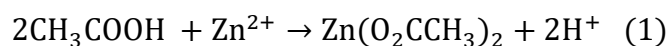
Tiempo de agitación	5 min	10 min	20 min
Porcentaje de sólido			
10%	pH, conductividad	pH, conductividad	pH, conductividad
30%	pH, conductividad	pH, conductividad	pH, conductividad
50%	pH, conductividad	pH, conductividad	pH, conductividad

Anexo B. Volumen de agua destilada utilizada en cada uno de los ensayos.

% de sólido	Volumen de Agua (ml)
10	100
30	33
50	20

Anexo C. Cálculo para determinar la cantidad de agua destilada utilizada en cada uno de los ensayos.

- Estequiométrico



5 gramos de Pasta anódica → 69,57% en peso de Zinc

100 ml de Solución → 0,1 L

$$\text{Masa}_{\text{Zn}} = (5 \text{ gramos}) \times (0,6957)$$

$$= 3,4785 \text{ gramos de Zinc presente en la pasta anódica}$$

Considerando que le peso molecular del zinc es 65,39 g/mol,

$$\text{moles de Zinc} = \frac{3,4785}{65,39} = 0,0532 \text{ moles de Zinc}$$

Teniendo en cuenta la reacción (1), por cada mol de zinc reaccionan 2 moles ácido acético, por lo que se necesitaran 0,1064 moles de ácido acético.

Para que reaccionen los 5 gramos de pasta anódica, la masa de ácido acético necesaria sería:

$$\begin{aligned} \text{Masa de ácido acético} &= (0,1064 \text{ moles}) \times (60 \text{ g/mol}) \\ &= 6,384 \text{ gramos de ácido acético} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{gramos de ácido acético impuro} &= \frac{6,384}{0,99} \\ &= \mathbf{6,4484 \text{ gramos de ácido acético al 99\% de pureza}} \end{aligned}$$

- Supraestequiométrico al 150%

$$(6,4484 \text{ g de ácido acético}) \times (1,5) = 9,68 \text{ g de ácido acético}$$

Anexo D. Resultados obtenidos de pH de los lavados (prueba1).

Muestra	pH		
	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3
5 min 10%	12,80	9,93	7,29
10 min 10%	12,78	8,89	7,25
20 min 10%	12,71	9,87	7,31
5 min 30%	13,20	9,92	8,22
10 min 30%	13,17	9,98	7,86
20 min 30%	13,11	10,26	7,81
5 min 50%	13,37	10,91	8,86
10 min 50%	13,44	11,01	9,21
20 min 50%	13,41	10,91	9,50

\*Resultados obtenidos a 26,8°C

Anexo E. Resultados obtenidos de conductividad eléctrica de los lavados (prueba 1).

Muestra	Conductividad (mS/cm)		
	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3
5 min 10%	21,09	0,515	0,0506
10 min 10%	21,06	0,187	0,0508
20 min 10%	20,59	0,451	0,0600
5 min 30%	53,4	0,299	0,0563
10 min 30%	52,4	0,439	0,0561
20 min 30%	52,6	0,728	0,0922
5 min 50%	78,1	2,561	0,155
10 min 50%	81,1	3,660	0,216
20 min 50%	83,7	3,820	0,392

\*Resultados obtenidos a 25,8°C

Anexo F. Resultados obtenidos de pH de los lavados (prueba 2).

Muestra	pH		
	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3
5 min 10%	13,35	9,36	7,25
10 min 10%	13,28	8,92	7,39
20 min 10%	13,33	8,33	7,45
5 min 30%	13,83	11,08	7,64
10 min 30%	13,86	11,06	7,69
20 min 30%	13,74	11,03	9,38
5 min 50%	13,98	11,29	9,43
10 min 50%	14,02	11,41	9,67
20 min 50%	14,05	12,44	10,34

\*Resultados obtenidos a 26,0°C

Anexo G. Resultados obtenidos de conductividad (prueba 2).

Muestra	Conductividad (mS/cm)		
	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3
5 min 10%	20,59	0,3520	0,0358
10 min 10%	19,96	0,2523	0,0325
20 min 10%	20,53	0,1789	0,0387
5 min 30%	52,70	1,808	0,0765
10 min 30%	54,20	2,054	0,0989
20 min 30%	58,80	2,202	0,1902
5 min 50%	73,50	3,50	0,2353
10 min 50%	76,50	4,30	0,2602
20 min 50%	79,60	9,41	0,909

\*Resultados obtenidos a 25,9°C

Anexo H. Lavado final resultados pH 5 min 30% sólido.

MUESTRA (5 min 30%)	pH		
	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3
1	13,87	10,94	8,93
2	13,92	10,90	8,54
3	13,82	10,98	8,65
4	13,76	10,42	8,24
5	13,76	11,55	8,66
6	13,79	11,47	9,17
7	13,80	11,89	9,68
8	13,86	11,57	9,61

\*Resultados obtenidos a 26,5°C

Anexo I. Lavado final resultados conductividad eléctrica 5 min 30% sólido.

MUESTRA (5 min 30%)	Conductividad (mS/cm)		
	Lavado 1	Lavado 2	Lavado 3
1	54,1	2,007	0,1324
2	54,2	1,640	0,1177
3	53,8	2,091	0,0966
4	50,4	1,096	0,0841
5	52,6	2,589	0,0995
6	51,8	2,533	0,1531
7	51,8	3,67	0,2438
8	51,5	2,534	0,2966

\*Resultados obtenidos a 26,9°C

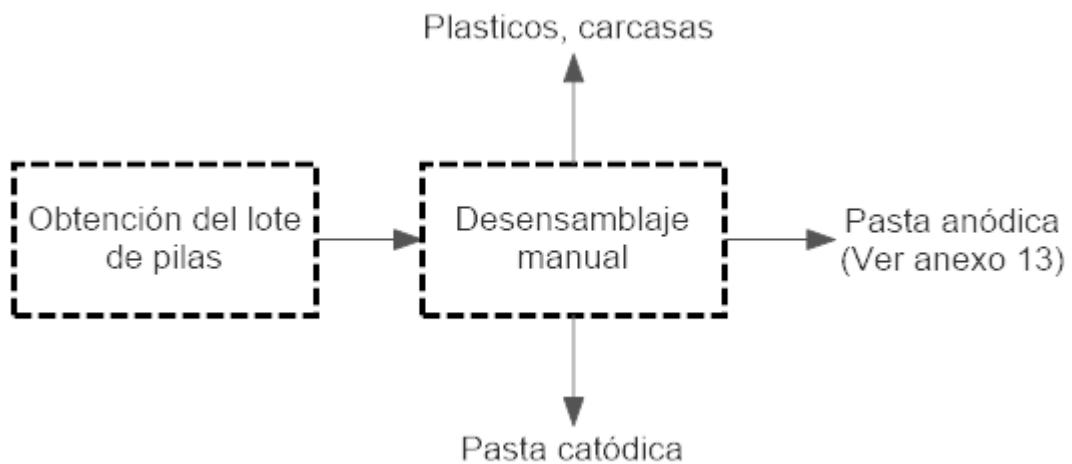
Anexo J. Pesos sólidos obtenidos de lavado final.

Muestra	Peso con Filtro (gramos)	Peso sin Filtro (gramos)
1	8,84	7,98
2	8,99	8,13
3	8,85	7,99
4	8,85	7,99
5	8,91	8,05
6	9,02	8,16
7	8,73	7,87
8	8,76	7,90
TOTAL	70,95	64,07

Anexo K. Volumen de ácido acético recuperado luego de la cristalización.

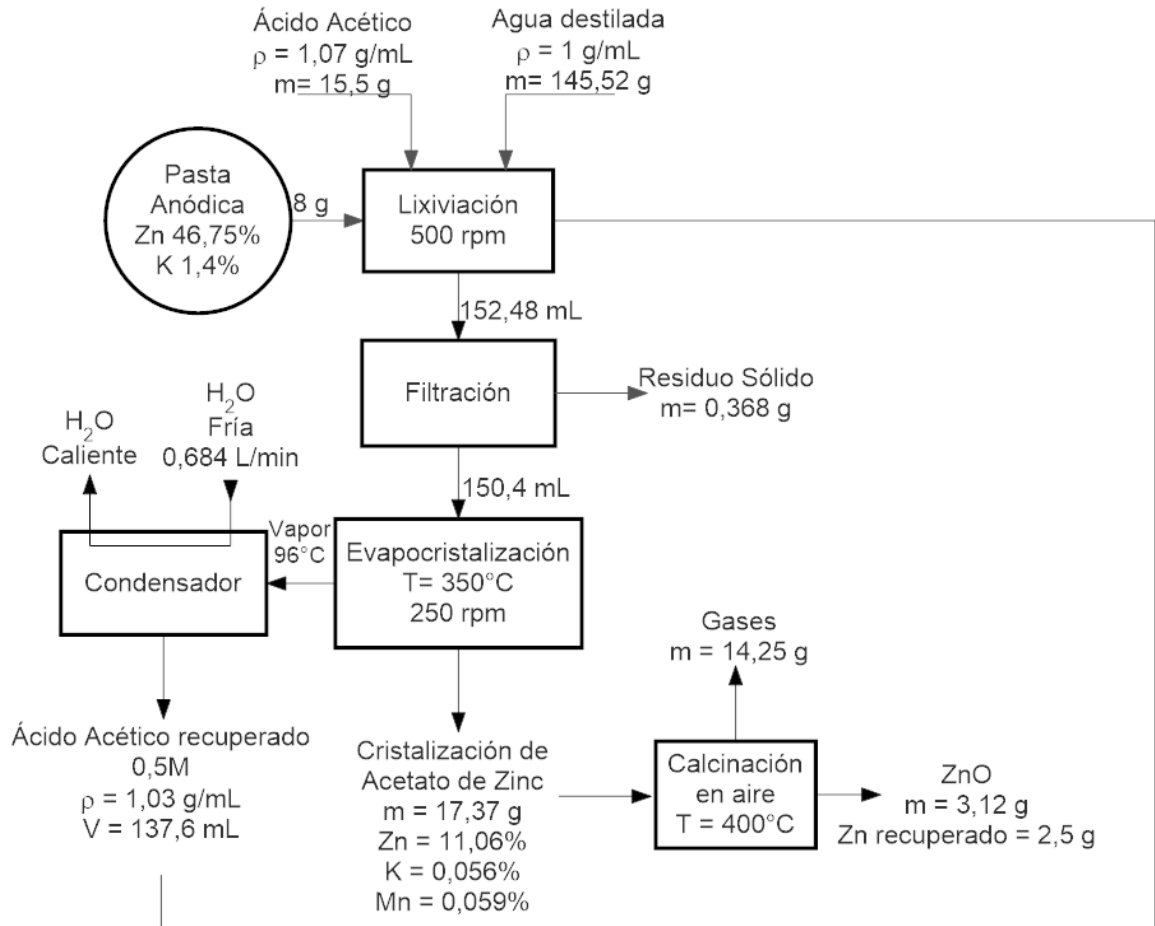
Lixiviación	Volumen ácido acético recuperado [mL]	Volumen soda caustica requerida para titular [mL]
1	27	7,3
2	25	6,7
3	31	7
4(sin lavar)	28	7,4

Anexo L. Procedimiento obtención de la pasta anódica a partir de pilas alcalinas.



En el esquema anterior se muestra el procedimiento de obtención de la pasta anódica de zinc, a partir del desensamblaje de pilas alcalinas AA, teniendo como productos la pasta catódica, plásticos, carcasas y la pasta anódica la cual es la materia prima de este trabajo.

Anexo M. Diagrama de flujo del proceso de valorización de la pasta anódica rica en zinc sin lavar.



Anexo N. Figuras correspondientes a los lavados de la configuración 30% de sólido y 5 minutos de agitación.

Lavado 1



Lavado 2



Lavado 3

