

El lactosuero: ¿un desecho para la recuperación de zinc y manganeso a partir de pilas zinc-carbono y alcalinas agotadas?

Anna Juliana Marín Díaz y Mayra Sofía Herrera Osorio

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Debora Alcida Nabarlatz

PhD. en Ingeniería Química y de Procesos

Codirector

Pedro Luis Delvasto Angarita

PhD. en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios, por las bendiciones que siempre concede, por ser mi refugio y guiar mis pasos. Por sostenerme con su gracia y fortalecerme en cada momento de mi vida.

A la Santísima Virgen María por iluminarme y por ser mi compañera excepcional de caminar.

A mis padres Alirio y Martha, por su amor infinito e incondicional, por sus esfuerzos y sacrificios para siempre darme lo mejor. Por sus enseñanzas, valores, consejos y formación, que me hacen la persona que soy hoy. Esto es para ustedes, por su compañía, dedicación y apoyo en todo momento.

A German, mi novio y mejor amigo, por su compañía, amor y apoyo incondicional. Por su comprensión y motivación en momentos de dificultad.

A mi familia, especialmente a mis hermanas, Jimena y Angélica, por su inmenso apoyo y cariño.

A todas las personas que de alguna forma me han brindado sus conocimientos y compañía.

Mayra Sofía Herrera Osorio

Dedicatoria

A Dios principalmente, por todas las bendiciones, salud y alegrías que me regala día a día. Por iluminarme, darme claridad y esperanza cuando más lo necesite en este proceso.

A mi mamá Zaire, por todo su esfuerzo y sacrificio para que nunca me faltara nada. Por enseñarme a nunca rendirme y a que soy capaz de lograr cualquier meta que me proponga con dedicación y esfuerzo. Sin sus enseñanzas y apoyo incondicional no sería la persona que soy hoy en día.

A mi familia, especialmente mi tía Katherine que siempre me motivó para seguir adelante a pesar de las dificultades.

A Andrés, mi amor y mejor amigo, por todo su cariño, paciencia y apoyo incondicional. Por siempre sacarme una sonrisa y motivarme a seguir adelante.

A mis amigos y compañeros de pregrado, por su valiosa compañía, apoyo y alegrías en todo momento.

Anna Juliana Marín Díaz

Agradecimientos

A los doctores Debora Alcida Nabarlantz (directora) y Pedro Luis Delvasto Angarita (codirector) por su confianza, paciencia, dedicación, apoyo y acompañamiento en el desarrollo de este trabajo de investigación.

A la Escuela de Ingeniería Química, sus docentes y personal auxiliar, que con sus enseñanzas y conocimientos nos formaron como profesionales.

A la Universidad Industrial de Santander, nuestra alma máter, por su formación académica y las diferentes experiencias de vida que nos permitió compartir.

A Dios por cada una de las bendiciones concedidas a lo largo de nuestra vida. Por ser nuestro guía y compañía durante este proyecto.

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Estado del arte.....	17
2. Objetivos	21
2.1 Objetivo General.....	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
3. Descripción metodológica	22
3.1 Definición de las características de agentes reductores y lixiviantes.....	22
3.2 Determinación de las características químicas del lactosuero	23
3.3 Simulación del comportamiento del lactosuero como agente lixiviante	24
4. Análisis de resultados	25
4.1 Definición de las características de agentes reductores y lixiviantes.....	26
4.1.1 Pretratamiento de los residuos de pila.	26
4.1.2 Tipos de lixiviación.....	27
4.1.2.1 Lixiviación neutra.....	27
4.1.2.2 Lixiviación alcalina.....	27
4.1.2.3 Lixiviación ácida.....	28

4.1.2.4 Lixiviación ácido-reductora	28
4.1.2.5 Lixiviación por complejación	29
4.1.3 Proceso de purificación y separación.....	29
4.1.4 Determinación de las soluciones lixiviantes utilizadas en procesos industriales e investigaciones y sus características operacionales	29
4.2 Determinación de las características químicas del lactosuero	32
4.2.1 Características fisicoquímicas del lactosuero como desecho agroindustrial.	32
4.2.2 Determinación de las características químicas comunes entre el lactosuero y los distintos agentes lixiviantes.....	33
4.2.3. Estudio de las transformaciones físicas y/o químicas que el lactosuero requiere para el proceso de lixiviación de pilas zinc-carbono y alcalinas gastadas.	36
4.3 Simulación del comportamiento del lactosuero como un agente reductor	37
4.3.1 Verificación previa de la efectividad de los programas PHREEQC y PhreePlot.....	37
4.3.2 Resultados de los escenarios propuestos de lixiviación con los diferentes componentes del lactosuero.	39
4.3.2.1. Lixiviación de ZnO y MnO ₂ de 100 g de pila con agua.	40
4.3.2.2 Lixiviación de ZnO y MnO ₂ de 100 g de pila con agua y minerales del lactosuero..	40
4.3.2.3 Lixiviación de ZnO y MnO ₂ de 100 g de pila con agua, minerales y ácido láctico del lactosuero.	41

4.3.2.4 Lixiviación de ZnO y MnO ₂ de 100 g de pila con agua, minerales, ácido láctico y glucosa del lactosuero.	42
4.3.3 Diseño del proceso de lixiviación de pilas alcalinas.....	43
5. Conclusiones.....	45
6. Recomendaciones	46
Referencias bibliográficas.....	48
Apéndices.....	64

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Composición química de diferentes lactosueros ácidos. 33

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de la metodología utilizada en este proyecto.	22
Figura 2. Comparación de resultados de la simulación de la lixiviación selectiva controlada por pH tomada del estudio de Andak et al (2019): (a) Especiación de Mn, (b) Especiación de Zn y (c) Lixiviación selectiva del estudio de Andak et al (2019).....	38
Figura 3. Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua de lactosuero acidificada con una solución de H ₂ SO ₄ al 50 % p/p con MnO ₂ y ZnO a partir de 100 g de pila alcalina.....	40
Figura 4. Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua acidificada con una solución de H ₂ SO ₄ al 50 % p/p conteniendo minerales de lactosuero con MnO ₂ y ZnO de 100 g de pila alcalina.	41
Figura 5. Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales y ácido láctico de lactosuero acidificada con una solución de H ₂ SO ₄ al 50 % p/p con MnO ₂ y ZnO de 100 g de pila alcalina.	42
Figura 6. Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H ₂ SO ₄ al 50 % p/p con MnO ₂ y ZnO de 100 g de pila alcalina.	43

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Cuantificación de las fases minerales presentes en una pila alcalina	64
Apéndice B. Funcionamiento del software PHREEQC.....	66
Apéndice C. Compilación de parámetros operacionales de diferentes procesos de lixiviación de residuos de pila encontrados en la literatura.	68
Apéndice D. Compilación de parámetros operacionales de diferentes procesos de lixiviación encontrados en la literatura en que utilizan un componente del lactosuero: lactosa.	71
Apéndice E. Definición de los procesos de purificación y separación como postratamiento de la lixiviación.	73
Apéndice F. Diagrama del estudio de las transformaciones físicas y/o químicas que requiere el lactosuero para el proceso de lixiviación de pilas zinc-carbono y alcalinas gastadas.	75
Apéndice G. Simulación de la lixiviación ácida selectiva controlada por pH planteada en el estudio de Andak et al. (2019).....	76
Apéndice H. Datos utilizados en las simulaciones de la lixiviación de Zn y Mn con MnO ₂ y ZnO de 50 y 200 g de una pila alcalina con los diferentes componentes del lactosuero.	80
Apéndice I. Resultados de la simulación de la lixiviación de Zn y Mn con MnO ₂ y ZnO de 50 y 200 g de una pila alcalina con los diferentes componentes del lactosuero.	83

Apéndice J. Resultados de las simulaciones de la lixiviación de Zn y Mn con 50 y 200 g de una pila alcalina con los diferentes componentes del lactosuero.	88
Apéndice K. Diseño del diagrama de flujo del proceso de lixiviación de Zn y Mn de pilas alcalinas	93
Apéndice L. Resultados de las simulaciones del proceso de lixiviación de Zn y Mn diseñado con 100 g de una pila alcalina con los diferentes componentes del lactosuero.	94
Apéndice M. Manual de simulación de una lixiviación de zinc y manganeso a partir de pilas alcalinas y zinc-carbono usando PhreePlot y PHREEQC.....	96

Resumen

Título: El lactosuero: ¿un desecho para la recuperación de zinc y manganeso a partir de pilas zinc-carbono y alcalinas agotadas? *

Autor: Anna Juliana Marín Díaz; Mayra Sofía Herrera Osorio**

Palabras Clave: lactosuero, manganeso, zinc, pilas alcalinas, pilas zinc-carbono, agente lixiviante, agente reductor, lixiviación.

Descripción:

En la actualidad persiste la incorrecta disposición final de los residuos de pilas alcalinas y de zinc-carbono, por esto diversos estudios se han enfocado en los diferentes procesos de recuperación de minerales de pilas usadas y su posterior reutilización. En este trabajo se estudió la estrategia de reutilización del lactosuero como agente lixiviante y reductor en los procesos de lixiviación del Zn y Mn presentes en las pilas. Para esto se realizó una revisión bibliográfica enfocada en la determinación de las características químicas del lactosuero, así como de los agentes reductores y lixiviantes comúnmente usados para la recuperación de estos metales, con el fin de determinar las características necesarias para el uso del lactosuero para esta aplicación. El uso del lactosuero se evaluó mediante simulaciones en los programas Phreeqc y Phreeplot, de distintos escenarios de lixiviación utilizando 50, 100 y 200 g de pila alcalina con 1000 ml de lactosuero y una solución de ácido sulfúrico al 50% p/p a 60°C. Los resultados mostraron que el efecto más importante de los componentes del lactosuero lo tuvo la glucosa (obtenida a partir de la hidrólisis de la lactosa), dado que actúa como agente reductor del Mn. Finalmente se propone un proceso de lixiviación en dos etapas, donde en una primera etapa se disuelve totalmente el ZnO a pH 5,59 utilizando una solución de ácido sulfúrico al 50% p/p; mientras que, en la segunda etapa, el sólido resultante se pone en contacto con una solución de ácido sulfúrico (50% p/p) junto con lactosuero pretratado, disolviendo totalmente el MnO₂ a pH 2,77.

*Proyecto de grado en modalidad investigación

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Debora Alcida Nabarlatz, Ingeniería Química, M Sc, Ph.D. Co-director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Ingeniero de Materiales, M Sc, Ph.D.

Abstract

Title: Whey: ¿a waste for the recovery of zinc and manganese from exhausted zinc-carbon and alkaline batteries? *

Author: Anna Juliana Marín Díaz, Mayra Sofía Herrera Osorio**

Key Words: whey, manganese, zinc, alkaline batteries, zinc-carbon batteries, leaching agent, reducing agent, leaching.

Description:

At the present, the incorrect final disposal of the waste of alkaline and zinc-carbon batteries persists, which is why several studies have focused on the different processes of recovery of minerals from used batteries and their subsequent reuse. In this paper was studied the strategy of reuse of whey as a leaching and reducing agent in the leaching processes of Zn and Mn present in the batteries. For this purpose, a literature review focused on determining the chemical characteristics of whey, as well as the reducing agents and leachate commonly used for the recovery of these metals, was carried out in order to determine the characteristics necessary for the use of whey for this application. The use of whey was evaluated by simulations in the PHREEQC and PhreePlot programs, of different scenarios using 50, 100 and 200 g of alkaline battery with 1000 ml of whey and a solution of sulfuric acid at 50% w/w at 60°C. The results show that the most important effect of the whey components was the glucose (obtained from the hydrolysis of lactose), since it acts as a reducing agent of Mn. Finally, a two-stage leaching process is proposed, where in a first stage the ZnO is completely dissolved at pH 5.59 using a solution of 50% w/w sulfuric acid; while, in the second stage, the resulting solid is placed in contact with a solution of sulfuric acid (50% w/w) together with pretreated whey, completely dissolving the MnO₂ at pH 2.73.

*Research project.

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Debora Alcida Nabarlatz, Chemical Engineer, PhD. Co-director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Materials Engineer, MSc, PhD.

Introducción

El aumento masivo en el uso de tecnologías que consumen energía (aparatos electrónicos entre otros) por parte de la sociedad genera residuos de baterías y pilas. Si bien las primeras tienen la característica de poder recargarse periódicamente, con las segundas ocurre todo lo contrario: una vez producen la energía para la que fueron diseñadas, han de desecharse debido a la degradación de sus componentes. Por lo anterior, si no se eliminan de manera adecuada, ocasionan daños al medioambiente y a la salud humana, debido a que poseen un alto contenido de metales pesados. Además, el efecto negativo que genera la explotación y extracción de minerales de la corteza terrestre en el medio ambiente para la producción de las pilas es la fuente de aproximadamente el 10 % de las emisiones mundiales de CO₂ (De Michelis et al., 2007).

En el contexto colombiano, según el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (2010), en promedio al año se generan 11.000 toneladas de residuos de pilas, de las cuales 8.000 corresponden a pilas zinc carbón; 2.000 a pilas alcalinas y el resto lo componen los residuos de pilas secundarias y de botón. De igual forma, se encontró que entre los años 2002 y 2008, se han descargado al ambiente cerca de 14.000 toneladas de zinc y 13.000 toneladas de manganeso, causando contaminación al suelo, agua y tierra.

Debido a las altas cantidades de desperdicio de estos minerales y la incertidumbre del manejo final de las pilas una vez que termina su vida útil, entre los años 2012 y 2016 se realizó la instalación de más de 12.000 puntos de recolección y gestión de aproximadamente 1.500 toneladas de residuos de pilas y acumuladores en el país (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo

Territorial, 2017). Actualmente este proceso de recolección y transporte hacia centros de acopio o almacenamiento para la separación de sus componentes, de tal forma que se puedan reintegrar de nuevo a procesos productivos de pilas, lo realizan programas como: Pilas con el Ambiente, Dell Colombia Inc, Recopila, ARBAM, etc (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2021).

El uso de minerales reciclados como zinc y manganeso en la producción de pilas alcalinas y zinc-carbono, tiene un impacto ambiental positivo debido al menor consumo de energía y menor contaminación causada por la actividad minera (Romina Falco, 2013). En la mayoría de los procesos de recuperación de minerales mediante lixiviación, se utilizan ácidos inorgánicos a pesar de la contaminación que éstos pueden causar. Por ello, en la actualidad se busca reemplazar estos solventes por desechos agroindustriales, de tal forma que se trate un residuo con otro residuo.

El lactosuero es uno de los residuos más representativos de la industria lechera: por cada kilogramo de queso, se producen aproximadamente nueve litros de efluente (constituyendo entre un 85-90% del volumen de la leche), siendo el lactosuero uno de los contaminantes más severos que existen a nivel ambiental (Motta-Correa & M, Mosquera, 2015). Tradicionalmente, el lactosuero es aprovechado como alimento de animales y en la industria de alimentos en los sectores cárnicos, de panadería, bebidas hidratantes y nutricionales (deportivo, clínico y de nutrición infantil). Además, se utiliza en la producción de bioetanol, biogás, biodiesel, entre otros productos del sector energético. El aprovechamiento de este desecho en los diferentes sectores se debe a su composición rica en carbohidratos, proteínas y agua, por lo que ¿cómo se podría utilizar el lactosuero como agente lixivante en la lixiviación de pilas alcalinas y zinc-carbono agotadas, con el fin de recuperar minerales importantes como el zinc y el manganeso? Este trabajo brinda información sobre los diferentes procesos de lixiviación utilizados para la recuperación de zinc y

manganeso de pilas alcalinas y zinc-carbono agotadas, así como el pretratamiento que requieren los residuos de las pilas para obtener una fracción fina y el proceso de lixiviación aplicado a esta fracción. Asimismo, se brindan detalles sobre las soluciones industriales utilizadas en estos procesos con las características específicas de los diferentes agentes lixiviantes y reductores. Adicionalmente, encontrará información sobre las características fisicoquímicas del lactosuero que le permitan ser utilizado en el proceso de lixiviación de zinc y/o manganeso. Finalmente encontrará los resultados y análisis del modelamiento del lactosuero como agente lixivante en el software PHREEQC.

1. Estado del Arte

En la actualidad persiste la incorrecta disposición final de los residuos de pilas alcalinas y de zinc-carbono. En Colombia, cerca de 200 millones de pilas se comercializan cada año. Se estima que de esa cantidad unos 134 millones de unidades (el 67%) no se reciclan, según un estudio realizado por el Centro Nacional de Consultoría y la Asociación Nacional de Empresarios de Colombia (Andi) (Morales, 2019). Este tipo de residuos se depositan en vertederos o se incineran, a pesar de que se consideran desechos especiales y por ley deben eliminarse en puntos de recolección controlados, de tal forma que se puedan reciclar y recuperar minerales importantes como el zinc y el manganeso. Estos minerales suelen presentarse como ZnO, Zn, ZnOH₂, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ y MnO₂, pero su composición varía dependiendo del tipo de pila y grado de desgaste que esta posea (Moccia Paradisi et al., 2015) (ver apéndice A).

Para dar solución a la problemática, diversos estudios se han enfocado en los procesos de recuperación de minerales de pilas usadas y su posterior reutilización. Todos los procesos de recuperación de minerales encontrados en la literatura se caracterizan por un pretratamiento, que incluye la separación por tipo y tamaño, molienda o trituración, separación magnética y tamizado de las pilas gastadas. Lo anterior con el fin de obtener una fracción fina que contiene los compuestos de interés a recuperar, a partir de la cual se realiza una lixiviación ácido-reductora en una o dos etapas. La tendencia en los procesos de recuperación de Zn y Mn es la utilización de ácido sulfúrico (H₂SO₄) como agente lixivante debido a su alto poder solubilizante del elemento zinc. El agente reductor puede ser variable y facilita la disolución del manganeso cuando está en

un estado de oxidación +2. Los principales procesos que funcionan a escala industrial y que se encuentran patentados son: Batenus, Recupyl, Revabat y Recytec (Espinosa et al., 2004a, 2004b; Ferella et al., 2008, Romina Falco, 2013; Toro et al., 2006).

El proceso Batenus es especial para la recuperación de minerales de todo tipo de pilas excepto para la recuperación de mercurio. En éste, el agente lixivante es H_2SO_4 y el agente reductor dióxido de azufre. Durante la etapa de separación el zinc presente en la fase líquida es separado por extracción líquido-líquido, luego se recupera por electrodeposición al igual que el dióxido de manganeso (Toro et al., 2006). De igual forma en el proceso Recupyl, se utiliza H_2SO_4 como agente lixivante y peróxido de hidrógeno como agente reductor; y el zinc y el manganeso se recuperan como sulfatos (Espinosa et al., 2004a). El proceso Recytec combina tratamientos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para la recuperación de zinc y manganeso de pilas alcalinas y de zinc-carbono (Romina Falco, 2013).

Además del H_2SO_4 , también se pueden emplear otros ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido nítrico y el ácido fosfórico para la recuperación de otros minerales. Se encontró que estos ácidos inorgánicos (incluyendo el ácido sulfúrico) son eficientes para el reciclaje de minerales; sin embargo, debido a la penetración de residuos de lixiviación en el suelo y aguas subterráneas y la emisión de gases tóxicos como Cl_2 , SO_3 y NO_x , son perjudiciales para el medioambiente (Roshanfar et al., 2019). Por lo anterior, diferentes autores se han centrado en encontrar procesos de recuperación que reduzcan el impacto ambiental, involucrando agentes de lixiviación y agentes de reducción ecológicos. Algunos de los ácidos orgánicos que se han encontrado en la literatura para la recuperación de diferentes minerales han sido el ácido láctico, el ácido glucónico, el ácido cítrico, el ácido málico, ácido fórmico y ácido acético (de Oliveira

Demarco et al., 2020; Espinosa et al., 2004a; Ribeiro et al., 2018; Roshanfar et al., 2019). Para la recuperación de litio y cobalto se utilizaron los ácidos glucónico y láctico, y los resultados mostraron que para ambos minerales el ácido láctico es más eficiente que el ácido glucónico (Roshanfar et al., 2019). De igual forma, Niño Avendaño & Moreno Acosta (2016) utilizaron los ácidos acético y cítrico para la recuperación de zinc de pilas alcalinas agotadas; y se encontró que ambos son viables para obtener citrato de zinc y acetato de zinc. Por consiguiente, la recuperación de zinc proveniente del óxido de zinc (ZnO) se realiza fácilmente en condiciones oxidantes ácidas o alcalinas debido al comportamiento anfótero de esta fase (Verdeja et al., 1992). Por otro lado, el Mn se presenta como dióxido de manganeso (MnO_2) en la mayoría de los minerales y es estable en esas condiciones, por lo que la extracción de manganeso debe realizarse en condiciones reductoras para convertir el Mn (IV) insoluble en Mn (II) soluble en medio acuoso (Sinha & Purcell, 2019).

Sinha & Purcell (2019) recopilaron y categorizaron información acerca de diferentes agentes reductores del manganeso encontrados en la literatura. Dentro de esta categorización se encuentran los agentes reductores orgánicos tales como glucosa, lactosa y sacarosa, los cuales son considerados como respetuosos con el medioambiente y reactivos eficaces en la lixiviación de manganeso. Asimismo, Toro et al. (2006), encontraron que los carbohidratos se pueden utilizar como agentes reductores gracias al proceso de hidrólisis que éstos realizan el cual permite la reducción del Mn (IV), y desarrollaron un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de Zn y Mn de pilas gastadas utilizando lixiviación con H_2SO_4 y carbohidratos de desecho como compuestos reductores. La rentabilidad del proceso se basa en el uso de desechos industriales que contienen carbohidratos, tales como desechos agrícolas o de biomasa. Por lo tanto, los

carbohidratos y los ácidos orgánicos se pueden obtener a partir de desechos agroindustriales y utilizar en la recuperación de minerales como Zn y Mn, de tal forma que se dé un valor agregado a lo que normalmente se considera un producto de desecho (De Oliveira Demarco et al., 2020).

En relación con el uso de carbohidratos como agentes reductores Vegliò et al., (2000) investigó la lixiviación de Mn del mineral manganífero utilizando lactosuero o lactosa en soluciones de H_2SO_4 a $70^\circ C$ con diferentes densidades de pulpa (10% y 30% p/v) encontrando que, a baja densidad de pulpa, la recuperación de Mn se vio afectada tanto por el ácido como por la concentración de carbohidratos. De igual forma se evidencia la utilización de lactosa proveniente del lactosuero como agente reductor junto con el H_2SO_4 para la recuperación de minerales como Zn y Mn (Ferella et al., 2008; Ismail et al., 2004; Vegliò & Toro, 1994a; Vegliò & Toro, 1994b; Vegliò et al., 2000).

En resumen, existen pocas investigaciones acerca de la utilización de lactosuero como agente lixivante para la recuperación de minerales. Con la investigación expuesta en el presente plan de trabajo, se espera contribuir a los estudios relacionados con la falta de utilización de residuos agroindustriales como el lactosuero, en la recuperación de minerales tales como el Zn y Mn, con el fin de facilitar el desarrollo de un proceso hidrometalúrgico más amigable con el medio ambiente.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar el uso del lactosuero como agente lixivante y reductor en la recuperación de zinc y manganeso a partir de pilas de zinc-carbono y alcalinas agotadas.

2.2 Objetivos Específicos

Definir las características químicas de las soluciones industriales comúnmente utilizadas para la lixiviación selectiva del zinc y manganeso contenidos en las pilas de zinc carbono y alcalinas agotadas a través de una revisión bibliográfica.

Establecer las características químicas del lactosuero que le permiten participar como agente lixivante en la recuperación del zinc y/o del manganeso provenientes de pilas zinc-carbono y alcalinas agotadas a través de una revisión bibliográfica.

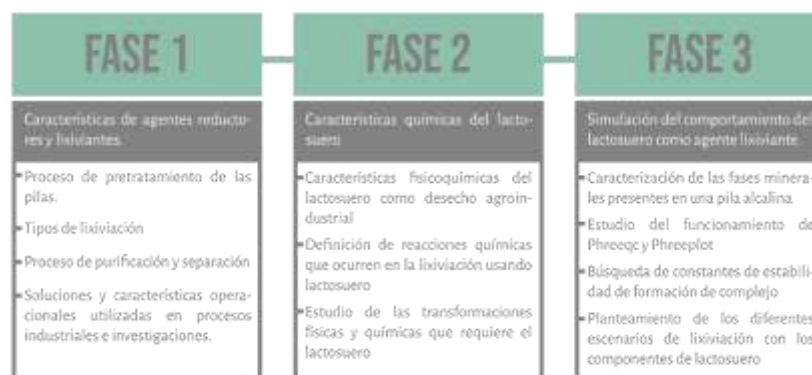
Modelizar el comportamiento de una solución de lactosuero como agente lixivante para la recuperación de zinc y/o manganeso a partir de pilas de zinc-carbono y alcalinas agotadas.

3. Descripción Metodológica

Para el desarrollo de este trabajo se agruparon las distintas actividades en tres fases, las cuales se muestran en la siguiente *Figura 1*.

Figura 1

Esquema de la metodología utilizada en el proyecto



3.1 Definición de las Características de Agentes Reductores y Lixiviantes

Se realizó una revisión bibliográfica sobre los diferentes procesos de lixiviación utilizados para la recuperación de zinc y manganeso de pilas alcalinas y zinc-carbono agotadas. Para ello se seleccionaron bases de datos (ScienceDirect, SciFinder, Scopus, ResearchGate) y fuentes de información a utilizar en la investigación. Además, se identificaron palabras clave dentro de la literatura y se diseñaron ecuaciones de búsqueda con la finalidad de hacer óptima la revisión. Posteriormente se identificaron características comunes en los parámetros utilizados en los diferentes estudios: relación sólido/líquido (S/L), agente lixiviante y reductor con sus respectivas

concentraciones, tiempo, temperatura y porcentajes de recuperación de Zn y Mn. Esta información se registró en la *Tabla 3* con el fin de consolidar y comparar los hallazgos. Finalmente se analizó la información encontrada y se determinaron los mejores rangos de operación para las diferentes variables, así como los agentes lixiviantes y reductores más utilizados.

3.2 Determinación de las Características Químicas del Lactosuero

Se realizó una búsqueda acerca del lactosuero en diferentes bases de datos (ScienceDirect, SciFinder, Scopus, ResearchGate), enfocada en sus características fisicoquímicas; con palabras clave y ecuaciones de búsqueda previamente establecidas. Tras comparar los datos encontrados, se seleccionó la mejor caracterización del lactosuero para utilizarla en la tercera fase con los programas PHREEQC y PhreePlot. Estos programas sirven para simular reacciones químicas y procesos de transporte en agua natural o contaminada, en experimentos de laboratorio o en procesos industriales; para su funcionamiento utilizan como parámetros de entrada los valores de potencial de hidrógeno (pH), potencial redox (Eh), temperatura (T), oxígeno disuelto (OD) y las concentraciones de los elementos. En función de esta información y utilizando las reacciones y datos termodinámicos incluidos en las bases de datos de PHREEQC, este proporciona información geoquímica como: especiación química de los metales en solución e índices de saturación de fases minerales (Parkhurst & Appelo, 2013; Nordstrom y Alpers 1999). Además, es una herramienta que permite graficar los resultados obtenidos en PHREEQC (ver apéndice B). Por otra parte, se definieron las características del lactosuero que le permiten actuar como un agente lixivante y reductor. Además, en la *Tabla 4*, se compilieron características operacionales de procesos de lixiviación de Zn y Mn de pilas agotadas en los que utilizaron el lactosuero o algunos de sus

componentes. Con este estudio se determinaron las reacciones químicas ocurridas en el proceso, entre los minerales a recuperar y los componentes del lactosuero. Por último se definieron, a través de un diagrama de bloques, una serie de transformaciones físicas y químicas que requiere el lactosuero para su posterior uso en el proceso de lixiviación.

3.3 Simulación del Comportamiento del Lactosuero como Agente Lixivante

Para el desarrollo de esta fase, inicialmente se hizo una búsqueda en la literatura sobre diferentes composiciones de pilas alcalinas y de zinc-carbono agotadas con el fin de elegir la más adecuada para emplear en la simulación. Además, se efectuó una lectura de los manuales correspondientes de los programas PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) y PhreePlot (Kinniburgh & Cooper, 2011), con el fin de conocer el funcionamiento de éstos. A continuación, se realizó una búsqueda de las constantes de estabilidad de formación de complejos entre los compuestos del lactosuero y los minerales en la base de datos de constantes de estabilidad de la IUPAC (Mini-SCDatabase descargada gratuitamente de <http://www.acadsoft.Co.uk/scdbase/scdbase.htm>). Posteriormente, se simuló la lixiviación ácida selectiva controlada por pH planteada en el estudio de Andak et al., (2019) con el objetivo de comprobar la capacidad de los programas para replicar datos experimentales. Con base en las caracterizaciones de lactosuero y pilas seleccionadas y con el fin de simular el proceso de lixiviación de Zn y Mn en los programas PHREEQC y PhreePlot, se plantearon los siguientes escenarios:

1. Lixiviación de Zn y Mn en agua de lactosuero acidificada con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p.

2. Lixiviación de Zn y Mn con agua y minerales (Ca, K, P, Cl) del lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p.

3. Lixiviación de Zn y Mn con agua, minerales (Ca, K, P, Cl) y ácido láctico del lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p.

4. Lixiviación de Zn y Mn con agua, minerales (Ca, K, P, Cl) y ácido láctico del lactosuero; glucosa obtenida de la hidrólisis del lactosuero y una solución de H_2SO_4 al 50% p/p.

Los escenarios anteriores se realizaron únicamente considerando que la pila está compuesta por 47,35% en masa de pirolusita (MnO_2) del total del cátodo y 59,44% en masa de zincita (ZnO) del total del ánodo (ver apéndice A), realizando la lixiviación a $60^\circ C$, utilizando como base de cálculo para la simulación 50, 100 y 200 gramos de sólido y 1000 ml de lactosuero. Además, se obtuvo la cantidad de solución de H_2SO_4 necesaria para mantener el proceso en un rango de pH ácido (de 0 a 7) mediante prueba y error realizada en PHREEQC. Para esto, se tomó el pH inicial de la solución con los minerales y se agregó solución de H_2SO_4 hasta que el pH tomó el valor de 0. Igualmente, se realizaron dos repeticiones del escenario 4 incluyendo en la simulación la presencia de KOH, compuesto utilizado como electrolito en este tipo de baterías, además de la adición de otros componentes de la pila para evaluar su efecto sobre el proceso de lixiviación.

4. Análisis de Resultados

Con la metodología establecida previamente, se hizo un análisis independiente y detallado para cada fase.

4.1 Definición de las Características de Agentes Reductores y Lixiviantes

Con el fin de definir características específicas de los diferentes agentes lixiviantes y reductores empleados para la recuperación de los metales de interés, se realizó una revisión bibliográfica sobre procesos industriales utilizados para la recuperación de minerales como zinc y manganeso de pilas alcalinas y zinc-carbono agotadas. El pretratamiento que se realiza a los residuos de pilas alcalinas y zinc-carbono para someterlos a su posterior lixiviación, así como los diferentes procesos de purificación y separación posteriores, se detallan a continuación.

4.1.1 Pretratamiento de los Residuos de Pila

Esta etapa consiste en un pretratamiento mecánico o físico en el que primero se realiza una separación por tipo y tamaño de pilas, y se prosigue con una trituración de éstas, para posteriormente retirar los metales ferrosos de los compuestos inertes mediante separación magnética. El resto de los residuos como la celulosa, papel y el plástico pueden ser destinados para la producción de combustible; en el caso del acero para la producción de chapas para pilas nuevas (Toro et al., 2006). En último lugar se realiza un tamizado cuyo resultado son dos fracciones: una diamagnética y una paramagnética, donde esta última contiene los minerales de interés a recuperar: Mn y Zn. La fracción paramagnética también llamada fracción fina o masa negra posee una escasa homogeneidad, por lo que se requiere un tratamiento adicional (molienda) para el proceso de lixiviación posterior.

4.1.2 Tipos de lixiviación

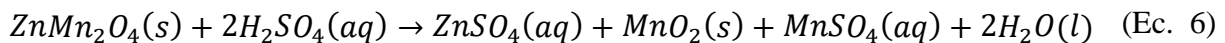
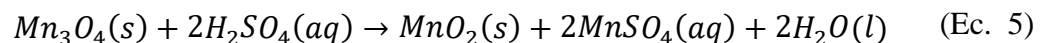
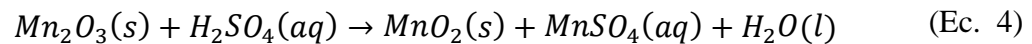
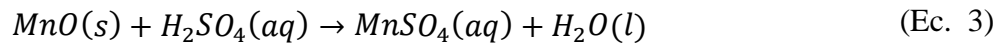
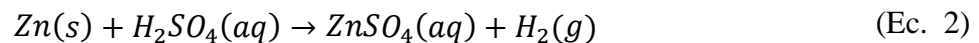
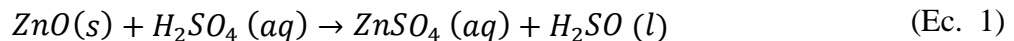
Para la extracción del Zn y el Mn presentes en la fracción fina obtenida después de la molienda es necesario realizar una lixiviación con soluciones fuertemente ácidas o alcalinas, con o sin la presencia de agentes reductores. En la literatura se encuentran cuatro tipos diferentes de lixiviación: neutra, ácida, alcalina y por complejación siendo unas más favorables para ciertos metales debido a las propiedades de éstos.

4.1.2.1 Lixiviación Neutra. En esta etapa se mezcla agua junto con la fracción fina para lixiviar el electrolito; en el caso de las pilas alcalinas el electrolito es KOH, mientras que para las pilas zinc-carbono es NH_4Cl , con el fin de evitar un uso excesivo de ácido en la lixiviación posterior o posibles interferencias con otros procesos posteriores, como la electrólisis (Buzatu et al., 2014). En este proceso se utiliza agua destilada o del grifo debido a que los óxidos de zinc y manganeso son insolubles, quedando disuelto solo el electrolito. Al final de la lixiviación neutra, la suspensión se filtra al vacío o se centrifuga y queda el residuo sólido que contiene grafito y los metales no disueltos como Zn y Mn.

4.1.2.2 Lixiviación Alcalina. En la lixiviación alcalina se hace uso de una base fuerte. Se encontró en la literatura que el agente lixivante más utilizado es el NaOH llegando al recuperar un 82% molar de zinc con una relación S/L de 0,1, concentración 4 M y tiempos de 3 y 30 minutos para los estudios de (Sadeghi et al., 2017; Shin et al., 2009) respectivamente. Sin embargo, en la Tablas 3 y 4 de los apéndices C y D respectivamente se puede observar que los porcentajes de

recuperación de manganeso son inferiores al 0,1%, es decir que no existe reactividad para los óxidos de Mn utilizando este tipo de lixiviación.

4.1.2.3 Lixiviación Ácida. En la lixiviación ácida se hace uso de un ácido fuerte. Los más utilizados son los ácidos minerales tales como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄), especialmente debido a su bajo costo. Las reacciones que pueden ocurrir durante el proceso de disolución del zinc y manganeso encontradas en la literatura según Sadeghi et al., (2020) se muestran a continuación.



En general, para los óxidos de manganeso se da una disolución parcial, con excepción del MnO que es fácilmente soluble. Además, se observa que la última reacción es otra forma posible en la que se presentan el Zn y el Mn.

4.1.2.4 Lixiviación Ácido-Reductora. Como se observó anteriormente, hay óxidos de manganeso que no se disuelven totalmente debido a la formación insoluble de MnO₂ en presencia de ácido sulfúrico o cualquier ácido mineral. Para lograr una mayor recuperación del manganeso

se debe colocar en contacto con un agente reductor con el fin de reducir éste de Mn^{+4} a Mn^{+2} . Se encontró que el agente reductor más utilizado es peróxido de hidrógeno H_2O_2 y que también se pueden utilizar azúcares como la glucosa $C_6H_{12}O_6$.

4.1.2.5 Lixiviación por Complejación. Este tipo de lixiviación implica el uso de agentes complejantes (lixiviantes) como el carbonato de amonio $[(NH_4)_2CO_3]$ o el cloruro de amonio $[NH_4Cl]$. En esta etapa se forman complejos solubles de Zn con los ligandos añadidos, que permiten la disolución selectiva de Zn de los residuos de la batería en condiciones menos agresivas (pH casi neutro) que cuando se utiliza la lixiviación alcalina (pH>13) (Sadeghi et al., 2020).

4.1.3 Proceso de Purificación y Separación

Para la separación y recuperación de zinc metálico y óxidos de manganeso en formas que se puedan reutilizar para producir nuevas baterías se suelen utilizar métodos de separación como precipitación química, extracción con disolvente y electrodeposición; estos métodos se explican con mayor profundidad en el apéndice E.

4.1.4 Determinación de las Soluciones Lixiviantes Utilizadas en Procesos Industriales e Investigaciones y sus Características Operacionales

La información recopilada se consignó en la *Tabla 3* del apéndice C donde se incluyen los siguientes parámetros operacionales: (I) Relación sólido-líquido (S/L), (II) tipo de agente lixiviante, (III) tipo de agente reductor, (IV) tiempo de reacción, (V) temperatura y (VI) porcentaje

de recuperación de zinc y de manganeso. Los estudios fueron publicados entre 2001 y 2019; y están presentes en las bases de datos ScienceDirect y SciFinder.

En ésta se recopilan los datos que fueron seleccionados por tener un mayor porcentaje de recuperación, en los que se puede observar que el agente lixivante más utilizado es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) por su disponibilidad, bajo costo, fácil manipulación y características químicas (Lombana Torrez et al., 2018). El segundo más utilizado es el ácido clorhídrico (HCl) por su alta solubilidad, bajo costo, disponibilidad, entre otras ventajas. Además, en otros estudios, se utilizan ácidos orgánicos como el aspártico, el málico y el cítrico; esto con el fin de disminuir el impacto ambiental. La concentración de agentes lixiviantes encontrados, se mantuvo en el rango de 0,1 M a 6 M, donde los porcentajes más altos de recuperación de zinc se obtienen con una concentración de ácido entre 1 M y 2 M.

En los experimentos sin agente reductor, los porcentajes de recuperación de Mn fueron bajos (entre 7,5 y 43%), mientras que los porcentajes de Zn fueron en su mayoría superiores al 90%; lo cual permite concluir que la lixiviación ácida sin agente reductor es útil para la lixiviación selectiva de Zn, pero no para la lixiviación de Mn. Algunos de los agentes reductores utilizados en los estudios son: peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de azufre (SO_2), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) y carbohidratos como glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y lactosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). En la *Tabla 3* del apéndice C se observa que todos mostraron porcentajes más altos de recuperación de manganeso en las condiciones experimentales utilizadas. En el artículo de Yuliusman et al., (2018) se observa que, al agregar peróxido de hidrógeno, el porcentaje de recuperación del manganeso aumentó del 42,81% al 91,75%.

De igual forma es importante señalar que cuando se utilizan ácido oxálico o glucosa como agentes reductores, también existe la posibilidad de que parte de ellos se desvíen a otras reacciones, reduciendo su eficacia. Por ejemplo, el ácido oxálico puede precipitarse como oxalato de zinc (Sayilgan et al., 2010), mientras que la glucosa se puede caramelizar a altas temperaturas (Furlani et al., 2009). La temperatura es una variable importante durante el proceso de lixiviación, pues el aumento de la misma implica mayores porcentajes de recuperación en menor tiempo, debido a que la temperatura se encuentra directamente relacionada con la cinética del proceso mediante la ecuación de Arrhenius. Adicionalmente, debido al aumento de temperatura, la viscosidad del lodo disminuye y esto permite un mayor contacto del agente lixivante con el mineral (Rodríguez, 2003, como se citó en Lombana Torrez et al., 2018). En los estudios encontrados, el rango de temperatura está entre 25 y 100°C, siendo la más común 80°C. En los estudios donde hacen uso de carbohidratos la temperatura debe ser menor a 100°C.

La relación sólido-líquido (S/L) es una de las variables más importantes que pueden influir en la eficiencia de la lixiviación. Para minimizar la cantidad requerida de reactivos y la producción de efluentes, esta relación debe ser lo más alta posible (Sadeghi et al., 2020). Una mayor concentración del agente lixivante aumenta la concentración y el porcentaje de recuperación, debido a que el polvo de batería alcalina tiene compuestos distintos al ZnO que probablemente pueden causar una disminución en la superficie de contacto activa con el agente lixivante (Salgado et al., 2003). La relación (S/L) se mantuvo dentro del rango 0,02 a 0,2 g/ml en todos los experimentos, siendo el valor más común 0,1 g/ml.

Por otra parte, cuando se utilizan fuentes de energías tradicionales el tiempo de reacción se encuentra en un rango de 0,5 h hasta 4 h. Lannoo et al., (2019) y Sadeghi et al., (2017) han hecho

uso de fuentes de energía como ultrasonidos y microondas para aumentar la eficiencia y disminuir el tiempo de reacción; los tiempos de reacción para la lixiviación por microondas y ultrasonido en los experimentos fueron de 0,017 y 0,008 h respectivamente. El uso de estas fuentes de energía es un tema reciente y no ha sido investigado a profundidad.

4.2 Determinación de las Características Químicas del Lactosuero

4.2.1 Características Fisicoquímicas del Lactosuero como Desecho Agroindustrial

El lactosuero es un producto resultante de la coagulación de las proteínas de la leche. Por años se ha considerado un desecho en los procesos de preparación de quesos y otros productos derivados de la leche como el yogurt. El lactosuero es una gran parte del volumen total de la leche (4-10 L de lactosuero por L de leche tratada), por lo que es un subproducto abundante (Callejas et al., 2012), del cual el 47% se desecha en ríos, lagos, lagunas o directamente en el subsuelo provocando problemas de eutrofización acuática. En base a los datos que se conocen sobre el volumen generado, así como la contaminación provocada por este residuo de la industria quesera, grandes mercados nutricionales como el deportivo y de nutrición infantil dirigen investigaciones para el aprovechamiento de este. La clasificación de los lactosueros se da según su pH. Existen los lactosueros ácidos con un pH menor a 4,5 que provienen de la producción de quesos frescos de pasta blanda obtenidos a partir de leche de vaca y/o cabra, y también se encuentran los lactosueros dulces con un pH mayor a 6 que provienen de la fabricación de quesos de pasta cocida y prensada y quesos de ovejas. En este caso se eligió el lactosuero ácido, debido a que se necesitan pH ácidos para la recuperación de Zn y Mn (Huertas, 2009). El lactosuero ácido se obtiene de la adición de

ácidos orgánicos o minerales para coagular la caseína de la leche (Jelen, 2002). Este suero tiene un alto contenido de minerales. En la *Tabla 1* se puede observar una recopilación de datos sobre composición de lactosueros ácidos encontrados en diferentes artículos de investigación.

Tabla 1.

Composición química de diferentes lactosueros ácidos.

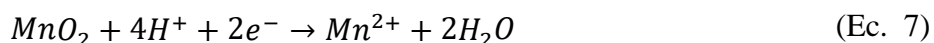
<i>Parámetro</i>	<i>Callejas et al. (2012)</i>	<i>Lozano (2014)</i>	<i>Cáceres y Mora (2017)</i>	<i>Jelen (2002)</i>	<i>González (2019)</i>
Materia seca g/L	55-65	69,2	58,3	63-70	67,4
Lactosa g/L	40-50	-	70,06	44-46	50,13
Grasa bruta g/L	0-5	2,3 g/L	1,7 -	-	2,7
Proteína bruta g/L	7-12	12,5	7,72	6-8	7,9
Cenizas g/L	6-8	-	8,92	-	4.8
Calcio g/L	1,2 – 1,4	0,8	0,86	0,4-0,6	-
Fósforo g/L	0,5 – 0,8	1,2	0,69	-	-
Fosfato g/L	2,0 – 4,5	2,9	-	1-1,3	-
Potasio g/L	1,4 – 1,6	-	-	-	-
Cloruros g/L	2,0 – 2,2	1,5	-	1,1	-
Ácido láctico g/L	7 - 8	-	5,16	6,4	4,05
pH	<4,5	4,5 -5,6	4,86	<4,5	5,68
Grados Dornic	>50°	-	-	-	-
Densidad g/cm ³	1,026	1,0238	-	-	1,024

Se eligió la caracterización de Callejas et al. (2012) como referencia para los datos a utilizar a lo largo del desarrollo del proyecto por ser la más completa. Para esto se realizó un promedio entre los rangos de cada uno de los componentes de la caracterización.

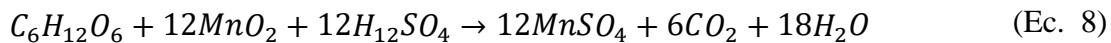
4.2.2 Determinación de las Características Químicas Comunes Entre el Lactosuero y los Distintos Agentes Lixiviantes

Entre los componentes que se encuentran en el lactosuero está el ácido láctico, el cual es el ácido orgánico más simple que se puede encontrar en la naturaleza. El ácido láctico tiene

propiedades químicas que le permiten tener un carácter ácido en medios acuosos y también le dan reactividad bifuncional que se asocia a la presencia de un grupo carboxilo e hidroxilo en su estructura, lo cual produce una gran versatilidad de reacción (Castillo, 2013). Para llevar a cabo la lixiviación de Zn y/o Mn, es necesaria la disolución de óxidos de Zn y Mn en soluciones con características químicas específicas. Por ejemplo, el óxido de zinc (ZnO) es soluble en ácidos y bases fuertes, pero insoluble en medios neutros como el agua (Verdeja et al., 1992). El ZnO es fácilmente soluble en ácidos orgánicos solubles en agua, como el ácido láctico presente en los lactosueros. Por otro lado, para la reducción del Mn de la pirolusita (MnO_2) es necesario utilizar un agente reductor y obtener Mn, para lo anterior la reacción deseable sería:



En las simulaciones realizadas por Sobianowska (2014), se analizó la reducción del manganeso por medio de 18 variedades de agentes reductores a tres temperaturas diferentes, y se obtuvieron diferentes desempeños en la extracción de Mn. Primero se utilizó la lactosa como agente reductor y se determinó que la lixiviación del MnO_2 en medio de ácido sulfúrico y en presencia de lactosa se puede describir como la hidrólisis de lactosa a glucosa y galactosa, y la reducción de MnO_2 . Por este medio se obtuvo hasta un 98% de recuperación de Mn. El experimento se llevó a cabo a 90°C durante 60 min. En segundo lugar, se utilizó la glucosa como agente reductor donde se lixivió más del 99% de Mn de todas las muestras de mineral. La reacción para la lixiviación de MnO_2 con glucosa se puede expresar como:



Por último, se hizo un estudio utilizando el lactosuero como agente reductor conteniendo un 70% de lactosa, donde aproximadamente se logró la recuperación de más del 90% del Mn. En el estudio de Ismail (2004), se utilizó la lactosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) como agente reductor para convertir el dióxido de manganeso insoluble (MnO_2) en óxido de manganeso soluble (MnO). En este ensayo la recuperación de manganeso fue de un 90,5%. De esta investigación se llegó a la conclusión que la reducción de MnO_2 a MnO depende de la hidrólisis de la celulosa o lactosa y el proceso de hidrólisis es directamente proporcional a la temperatura. El estudio de Furlani et al. (2009) concluyó que al mantener una temperatura constante ($90^\circ C$) y una concentración de ácido sulfúrico (2 M), el aumento de la concentración de lactosa aumentó la extracción de Mn al 98% en 3 h.

Los ensayos realizados por Vegliò et al. (2001) destacaron que el dióxido de carbono es el principal producto oxidado que se encuentra al final del proceso de extracción. También recalcaron que las concentraciones de carbohidratos y ácidos fueron evaluadas por balance de materiales y no se prestó atención en la evaluación experimental a las especies químicas intermedias en solución producidas durante el tratamiento de lixiviación, por lo cual la presencia de productos intermedios en los medios de reacción es una de las muchas incertidumbres en la recopilación e interpretación de datos experimentales. Otro estudio donde se evalúa la intervención de la glucosa como agente reductor es en Furlani et al. (2006), donde se utilizaron 2 tamaños de grano de MnO_2 sintético y se realizó la degradación de 0,3 g de glucosa a alta temperatura ($90^\circ C$) en una solución de ácido sulfúrico. Según los resultados de este último estudio, se espera que el tamaño de la partícula no

afecte significativamente en los procesos. La recopilación de los datos operacionales en los estudios nombrados anteriormente se presenta en el apéndice D.

4.2.3. Estudio de las Transformaciones Físicas y/o Químicas que el Lactosuero Requiere para el Proceso de Lixiviación de Pilas Zinc-Carbono y Alcalinas Gastadas

Para poder utilizar el lactosuero para la lixiviación de pilas zinc-carbono y alcalinas gastadas se debe hacer un proceso previo donde se realicen transformaciones físicas y químicas que permitan su uso. En el pretratamiento del lactosuero se incluyen varias etapas, donde la primera es el filtrado de partículas sólidas, el cual se realiza por medio de decantación y filtración en papel que permiten retirar el material insoluble del lactosuero (partículas de cuajada y suciedad) con un bajo costo de operación, requieren poco espacio y poseen amplia flexibilidad de operación.

Luego se procede a la etapa de clasificación de finos de caseína y grasa: los finos de caseína siempre están presentes en el suero y tienen un efecto adverso sobre la separación de grasas por lo cual se deben eliminar primero. En esta etapa se utilizan equipos de separación como ciclones, separadores centrífugos o cribas vibratorias/giratorias entre otros. Posteriormente, el suero se enfría a una temperatura de 5°C. Seguido de la etapa de enfriamiento, se realiza una desproteinización ya que las proteínas afectan el proceso de lixiviación. Esta etapa se divide en 2 pasos, el primero es una precipitación o desnaturalización de la proteína mediante una combinación de tratamiento térmico (aumento de la temperatura entre 90 y 95°C) y ajuste de pH por medio de ácidos orgánicos o inorgánicos comestibles como el ácido láctico o ácido clorhídrico. El segundo es la concentración de proteínas por separación centrífuga; este método da como resultado una recuperación del 90 – 95% de las proteínas coagulables. Finalmente, se realiza una hidrólisis con

el fin de obtener la glucosa como agente reductor. Debido a que la lactosa es un disacárido que consta de los monosacáridos glucosa y galactosa se puede dividir hidrolíticamente, es decir, mediante adición de agua o mediante una enzima (β -galactosidasa), y utilizando ácidos junto con un tratamiento térmico o pasando un intercambiador de cationes en forma de hidrógeno a alta temperatura, alrededor de 100°C. En la presente revisión bibliográfica no se encontró un estudio que haya desarrollado un proceso en el cual se utilice el lactosuero sin pretratamiento como agente lixiviante y reductor en la recuperación de Zn y Mn. Con base a las principales estrategias de aprovechamiento del lactosuero se propone un diagrama para el pretratamiento requerido basado en la información encontrada en Bylund (2015) (ver *Figura 7* en el apéndice F).

4.3 Simulación del Comportamiento del Lactosuero como un Agente Reductor

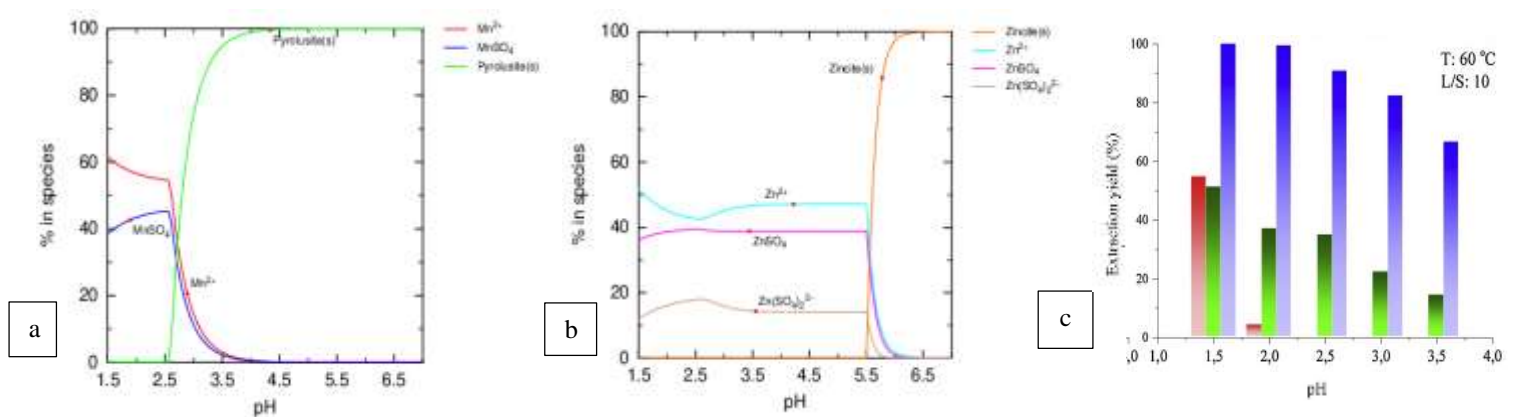
4.3.1 Verificación Previa de la Efectividad de los Programas PHREEQC y PhreePlot

Se comprobó la efectividad de los programas PHREEQC y PhreePlot a partir de la simulación de los datos de una lixiviación ácida controlada por pH del estudio de Andak et al. (2019) para verificar la similitud entre los resultados de la simulación y los del estudio. En la *Figura 2* se pueden observar las gráficas a y b que corresponden a los resultados de la simulación y la gráfica c que corresponde a los resultados del estudio de Andak et al. (2019) en el cual se utilizó una solución de H_2SO_4 para lixiviar Zn y Mn. Estos resultados evidencian que el Zn se disuelve completamente (100%) a pH inferiores a 5,5, a diferencia del estudio de Andak et al. (2019) en que la disolución ocurre a pH inferiores a 2. Respecto al Mn, se encuentra similitud en los

porcentajes de disolución a pH 3 entre los datos obtenidos por la simulación (30% disuelto) y el estudio (22% disuelto).

Figura 2

Comparación de resultados de la simulación de la lixiviación selectiva controlada por pH tomada del estudio de Andak et al (2019): (a) Especiación de Mn, (b) Especiación de Zn y (c) Lixiviación selectiva del estudio de Andak et al (2019).



La diferencia entre los resultados de la simulación y el estudio reside principalmente en dos aspectos: en la simulación realizada no se tuvo en cuenta la cinética del proceso de lixiviación; y en que el programa PHREEQC contiene datos termodinámicos variados que han sido tomados de diversas fuentes bibliográficas de literatura geoquímica por los autores del programa, lo cual puede originar la desviación presentada en los resultados del estudio y la simulación, (ver apéndice B) (Parkhurst & Appelo, 2013). Los códigos y datos utilizados para el desarrollo de la simulación de verificación se encuentran en el apéndice G.

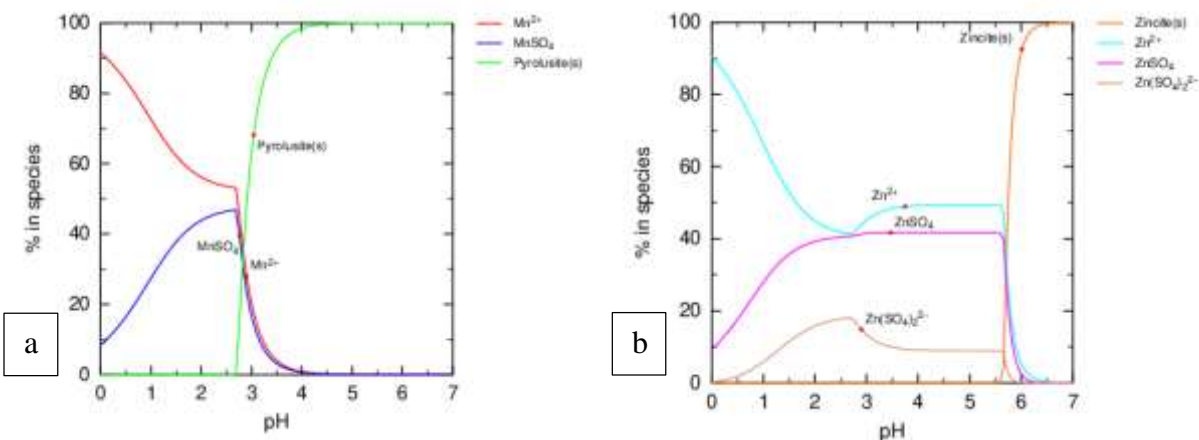
4.3.2 Resultados de los Escenarios Propuestos de Lixiviación con los Diferentes Componentes del Lactosuero

Seguidamente, se desarrollaron las simulaciones de los escenarios de lixiviación con las dos fases presentes en mayor cantidad en el cátodo y el ánodo: MnO_2 y ZnO respectivamente. En la *Tabla 6* del apéndice H se presenta la caracterización de la solución de lactosuero con sus diferentes componentes utilizados en la simulación de los escenarios de lixiviación propuestos. De igual forma en las *Tablas 7, 8, 9 y 10* del apéndice H, se presentan la cantidad de solución de H_2SO_4 al 50% p/p mínima que se necesita para lograr la disolución completa de los minerales (Zn y Mn) desde un rango de pH de 7 a 0, y la relación S/L en la cual S es la masa en gramos de mineral utilizado (MnO_2 y ZnO) y L es la suma de solución de lactosuero utilizada más la solución ácida necesaria. La cantidad de solución de H_2SO_4 al 50% p/p se determinó mediante prueba y error realizada en PHREEQC. Para esto, se tomó el pH inicial de la solución con los minerales y se agregó solución de H_2SO_4 hasta que el pH tomó el valor de 0 en el programa. Cada uno de los escenarios de lixiviación propuestos se caracteriza por la adición de un componente más del lactosuero, con el fin de evaluar su efecto. En cada uno de los escenarios fue necesario agregar una cantidad diferente de solución de H_2SO_4 , este valor depende tanto de la masa total de pila como de la cantidad de componentes presentes en la mezcla. Se encontró que la cantidad de solución ácida es directamente proporcional a la masa total de pilas utilizada y a la cantidad de componentes presentes en la mezcla, excepto en el caso de adición de la glucosa, ya que esta disminuyó la cantidad de solución ácida necesaria debido a la importante función que cumple en la lixiviación del Mn.

4.3.2.1. Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 100 g de Pila con Agua. En la *Figura 3* se pueden observar las curvas de especiación para la lixiviación de Zn y Mn en función del pH para 27,142 g de sólido (MnO₂ y ZnO), obtenidos a partir de 100 g de pila junto con 1000 L de agua. En el apéndice I se pueden observar los resultados obtenidos cuando la cantidad de pila se varía a 200 y 50 g en las Figuras I1 y I2 respectivamente. A partir de estos resultados, observamos que el Zn se puede lixiviar totalmente a pH inferiores a 5,7 utilizando una solución de H₂SO₄, mientras que para disolver el Mn totalmente (100%) es necesario alcanzar un pH más ácido, inferior a 2,69. La distribución de especies está mayoritariamente conformada por Zn²⁺, ZnSO₄, Mn²⁺ y MnSO₄ tal como se observa en las *Figuras 3, I1 y I2*.

Figura 3

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua de lactosuero acidificada con una solución de H₂SO₄ al 50 % p/p con MnO₂ y ZnO a partir de 100 g de pila alcalina.

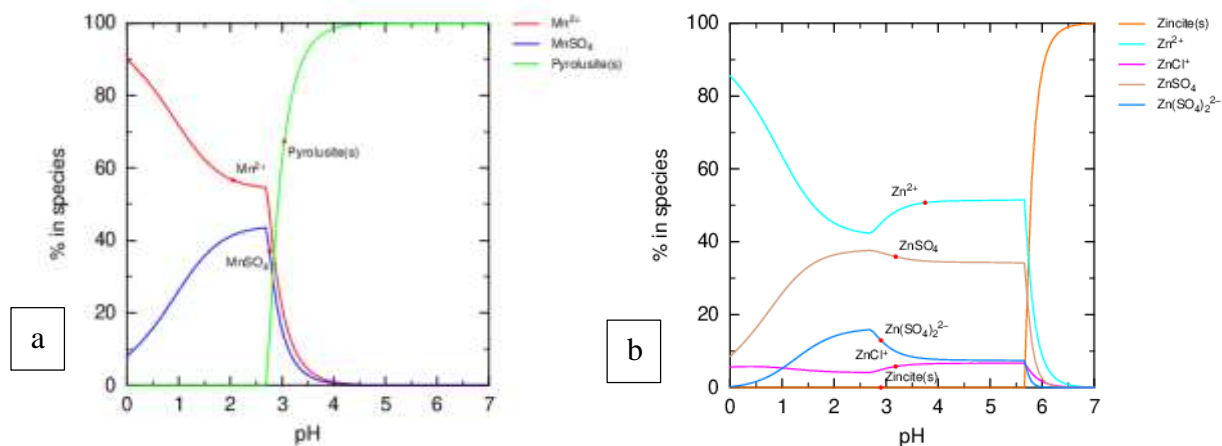


4.3.2.2 Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 100 g de Pila con Agua y Minerales del Lactosuero. En la *Figura 4* se evidencia el efecto de la adición de los minerales (Ca, P, K, Cl) del lactosuero en el proceso de lixiviación de Zn y Mn junto con el agua para 27,142 g de sólido (MnO₂

y ZnO) procedentes de 100 g de pila. En comparación con el anterior escenario, se observa un comportamiento similar en la lixiviación de Mn, mientras que en la lixiviación del Zn se produce la formación de la especie ZnCl a pH inferiores a 6,58, obteniendo un porcentaje molar máximo de 6,67% de remoción del compuesto a pH 5,59. Cuando la cantidad de pila se varía a 200 y 50 g se pueden observar los resultados obtenidos en las *Figuras I3* y *I4* respectivamente. En la *Figura I4* se observó la formación de la especie ZnCl con un porcentaje molar máximo de 8,75% a pH 5,73; y en la *Figura I3* no se presentó la formación de la especie ZnCl. De lo anterior, se puede concluir que la formación de la especie ZnCl ayuda a la lixiviación de zinc.

Figura 4

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua acidificada con una solución de H₂SO₄ al 50 % p/p conteniendo minerales de lactosuero con MnO₂ y ZnO de 100 g de pila alcalina.



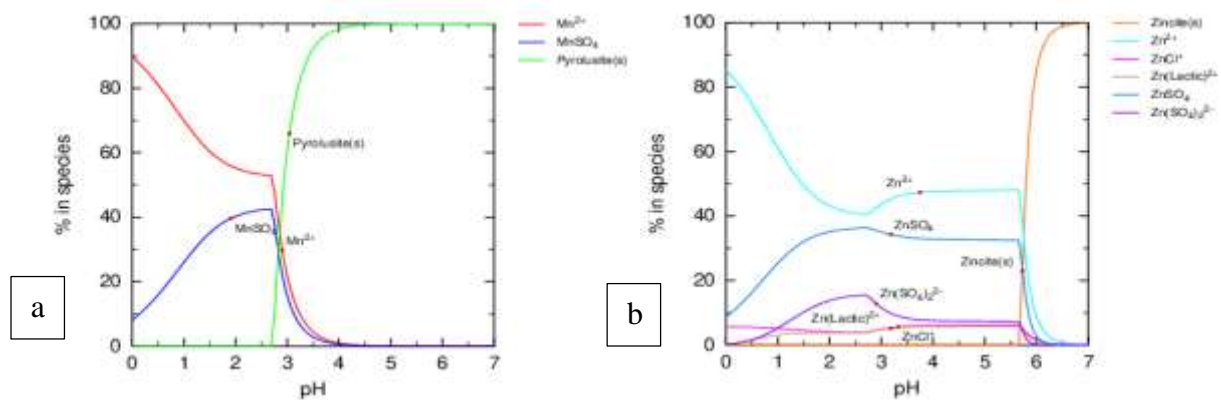
4.3.2.3 Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 100 g de Pila con Agua, Minerales y Ácido

Láctico del Lactosuero. En la *Figura 5* se puede observar el efecto de la adición de ácido láctico del lactosuero junto con el agua y minerales del lactosuero para 27,14 g de sólido (MnO₂ y ZnO) de 100 g de pila. Dentro de los resultados, se encontró la formación de la especie Zn(Lactic)²⁺ para

50 (Figura I6) y 100 g de pila, mientras que para 200 g de pila no hubo formación de esta. Se puede concluir que la presencia de ácido láctico ayuda a la disolución del ZnO con la formación de la especie $\text{Zn}(\text{Lactic})^{2+}$, y no se presenta ninguna interacción entre el Mn y el ácido láctico, debido a que las figuras no presentan ninguna variación.

Figura 5

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales y ácido láctico de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50 % p/p con MnO_2 y ZnO de 100 g de pila alcalina.



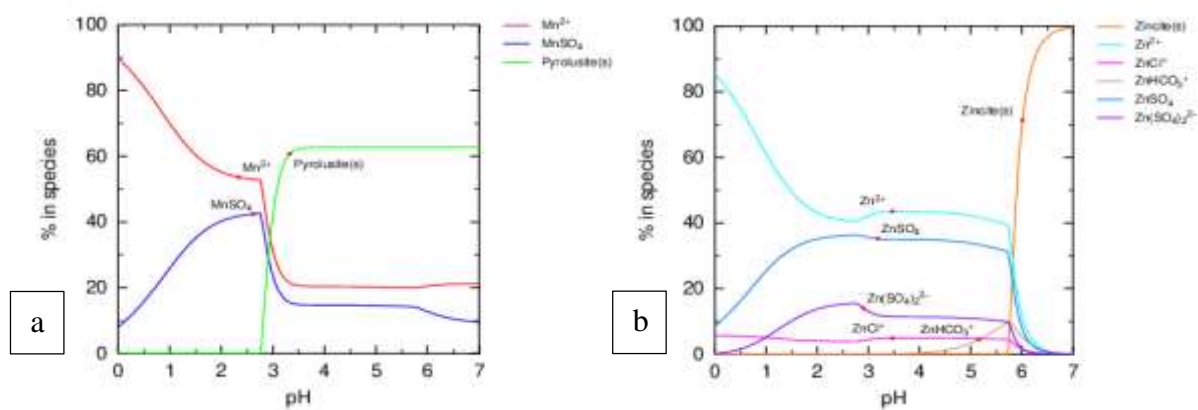
4.3.2.4 Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 100 g de Pila con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero.

En las Figuras 6, 17 y 18 se puede observar el efecto de la adición de glucosa obtenida por hidrólisis del lactosuero, suponiendo que la glucosa corresponde a la misma cantidad de lactosa del lactosuero con una proporción estequiométrica 1:1. En la Figura 6 se observa que el efecto de la adición de glucosa permite la lixiviación de aproximadamente 48% molar del Mn, así como la formación de la especie ZnHCO_3^+ durante la lixiviación de Zn. De igual forma, se puede observar en la Figura 17 que a medida que aumenta la cantidad de sólido, el efecto de la glucosa es menor, permitiendo disolver el 19% molar de Mn. El caso contrario se observa en

la *Figura 18*, donde a menor concentración de sólido, el efecto de la glucosa es mayor, permitiendo disolver aproximadamente el 75% de los moles de Mn.

Figura 6

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50 % p/p con MnO_2 y ZnO de 100 g de pila alcalina.



En el apéndice J, se presentan los resultados de la adición de otros minerales que componen la pila en menor proporción (KOH, Zn, $MnO(OH)$ y MnO) en la lixiviación con agua, minerales, ácido láctico y glucosa del lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p. Con estos resultados se puede concluir que la disolución de Mn y Zn no se ve afectada por la adición de otros minerales y el comportamiento es similar a las simulaciones en que solo se utiliza el MnO_2 y ZnO proveniente de las pilas.

4.3.3 Diseño del Proceso de Lixiviación de Pilas Alcalinas

En la *Figura 8* del apéndice K se presenta el diagrama de flujo del proceso propuesto a partir de los resultados anteriores. En este se incluyen un triturador, un tamiz, dos reactores y dos

filtros para realizar una lixiviación selectiva, que permita recuperar inicialmente el Zn y luego el Mn. En primer lugar, se ingresan las pilas a un triturador del cual se obtiene una mezcla de sólidos conteniendo las partes de la pila en diferentes tamaños. Esta mezcla se pasa luego por un tamiz para recuperar el polvo fino que contiene MnO_2 y ZnO . El polvo de MnO_2 y ZnO se ingresa al primer reactor adicionando agua y una solución de ácido sulfúrico al 50% p/p. La salida de este reactor (corriente 7) tiene un pH de 5,59, en la cual se observa una disolución completa del ZnO , además de una mínima cantidad disuelta de MnO_2 (0,0114% molar). Posteriormente, el efluente del reactor R-101 es enviado al filtro F-101, donde el 90% del volumen la solución que contiene ácido sulfúrico, iones y agua pasa a un proceso de purificación y recuperación del Zn, mientras que el 10% restante, pasa junto al MnO_2 sólido no disuelto a un segundo reactor R-102.

En la segunda etapa de lixiviación, donde ocurre solamente la lixiviación del MnO_2 , (reactor R-102) fue necesaria una reducción del Mn, por lo que se adiciona también una solución de lactosuero pretratado (1008,39 g) que contiene agua, ácido láctico, minerales y glucosa (obtenida de la hidrólisis de la lactosa), además de una solución de ácido sulfúrico al 50% p/p para ajustar el pH a 2,0. En la simulación del reactor R-102 se consideró que los iones de Zn y Mn en la corriente 9 son despreciables, debido a que su cantidad es muy mínima y porque en el programa no es posible introducir complejos de iones. En la corriente 12 se conoce que la masa total es 1180,01 g y que el H_2SO_4 se consume y disocia totalmente, sin embargo, no es posible identificar cuánto se consume de glucosa y de iones debido a que el programa no ofrece estos resultados. El resultado de la simulación indica que a pH inferiores a 2,77 ocurre la lixiviación total del MnO_2 . Según los diagramas de especiación del apéndice L se propone el diagrama de flujo en el cual se evidencia que a pH inferiores a 5,59 y 2,77 es posible disolver totalmente ZnO y MnO_2

respectivamente. Se demostró de forma satisfactoria que el ZnO se puede lixiviar a partir de una solución ácida de H₂SO₄, y que el MnO₂ se puede reducir y lixiviar a partir de una solución de lactosuero pretratado.

5. Conclusiones

El presente trabajo de grado suministra información de los procesos de lixiviación de Zn y Mn presentes en pilas alcalinas y de Zn-carbono agotadas. De las diferentes estrategias de lixiviación, se encontró que la lixiviación ácido-reductora es la más adecuada para la recuperación simultánea y selectiva del Zn y el Mn en altos porcentajes. De igual forma, para la recuperación del Zn es necesaria una solución ácida, mientras que para la recuperación del Mn es necesario el ácido acompañado de un agente reductor. Se encontró que el agente lixivante más utilizado en los diferentes estudios, es el ácido sulfúrico debido a su bajo costo y efectividad.

Los agentes reductores orgánicos a base de carbohidratos como la glucosa, la sacarosa y la lactosa se consideran eficaces en un entorno ácido para la recuperación de Mn, debido a que estos reducen los óxidos de Mn (IV) y Mn (III) a Mn (II) soluble en ácido, en gran medida por su potencial de óxido-reducción. Además, se consideran amigables con el medio ambiente y permiten una mejora en la rentabilidad de los procesos de lixiviación.

En los diferentes escenarios propuestos de simulación para la lixiviación de Zn y Mn, se evidenció el efecto de cada uno de los componentes de la solución de lactosuero pretratado y se demostró la viabilidad técnica de su aplicación en la lixiviación de Mn. Dentro de los componentes del lactosuero, el efecto más importante lo tuvo la glucosa obtenida a partir de la hidrólisis de la lactosa, la cual actúa como agente reductor del Mn siendo un componente clave en el proceso.

Finalmente, en este estudio se propone un proceso de lixiviación ácido-reductora selectiva de Zn y Mn presentes en pilas alcalinas agotadas. La mezcla de la pila se somete a una serie de equipos de separación mecánica y separación química. A partir de este proceso, se encontró que el ZnO se disuelve totalmente a pH 5,59 a partir de una solución de ácido sulfúrico al 50% p/p; mientras que el MnO₂ se disuelve totalmente a pH 2,77 a partir de una solución de ácido sulfúrico (50% p/p) y lactosuero pretratado.

6. Recomendaciones

Se recomienda realizar pruebas experimentales de la lixiviación propuesta con un diseño de experimento basado en la revisión bibliográfica (*Tablas 3 y 4* de los apéndices C y D respectivamente), con el fin de evaluar la eficiencia de los componentes del lactosuero en este proceso.

Evaluar la posibilidad de utilizar un programa de simulación diferente con una base de datos más completa que contenga al lactosuero o su forma ionizada y sus componentes; con el fin de lograr más exactitud en los resultados.

Realizar una caracterización de las fases minerales presentes en las pilas zinc-carbono, debido a que en los estudios se encuentra la caracterización elemental y no la de fases minerales.

Evaluar con pruebas experimentales el uso de otros agentes lixiviantes menos contaminantes que puedan reemplazar al ácido sulfúrico.

Estudiar las variables cinéticas de las reacciones que suceden dentro del proceso de lixiviación.

Referencias Bibliográficas

- Abid Charef, S., Affoune, A., Caballero, A., Cruz-Yusta, M., y Morales, J. (2017). Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. *Waste Management*, 68, 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.048>
- Andak, B., ÖZduğan, E., Türdü, S., y Bulutcu, A. N. (2019). Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103372. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103372>
- Avraamides, J., Senanayake, G., y Clegg, R. (2006). Sulfur dioxide leaching of spent zinc–carbon-battery scrap. *Journal of Power Sources*, 159(2), 1488–1493. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.081>
- Biswas, R. K., Karmakar, A. K., Kumar, S. L., y Hossain, M. N. (2015). Recovery of manganese and zinc from waste Zn–C cell powder: Characterization and leaching. *Waste Management*, 46, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.008>

- Buzatu, M., Săceanu, S., Petrescu, M., Ghica, G., y Buzatu, T. (2014). Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *Journal of Power Sources*, 247, 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.001>
- Buzatu, T., Popescu, G., Birloaga, I., y Săceanu, S. (2013). Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *Waste Management*, 33(3), 699–705. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.005>
- Bylund, G. (1995). Dairy processing handbook. Tetra Pak Processing Systems AB. Sweden.
- Caceres Roa, A., y Mora García, S. A. (2017). *Evaluación del esquema "filtración con membrana / evaporación de película / secado por aspersion"* [Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio Institucional – Universidad Industrial de Santander.
- De Michelis, I., Ferella, F., Beolchini, F., y Vegliò, F. (2009b). Reducing acid leaching of manganiferous ore: Effect of the iron removal operation on solid waste disposal. *Waste Management*, 29(1), 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.012>
- De Michelis, I., Ferella, F., Beolchini, F., Olivieri, A., y Vegliò, F. (2009a). Characterisation and classification of solid wastes coming from reductive acid leaching of low-grade manganiferous ore. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 1285-1291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.024>

- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., y Vegliò, F. (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172(2), 975-983. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.092>
- De Oliveira Demarco, J., Stefanello Cadore, J., Veit, H. M., Bremm Madalosso, H., Hiromitsu Tanabe, E., y Assumpção Bertuol, D. (2020). Leaching of platinum group metals from spent automotive catalysts using organic acids. *Minerals Engineering*, 159, 106634. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106634>
- Deep, A., Kumar, K., Kumar, P., Kumar, P., Sharma, A. L., Gupta, B., y Bharadwaj, L. M. (2011). Recovery of Pure ZnO Nanoparticles from Spent Zn-MnO₂ Alkaline Batteries. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10551–10556. <https://doi.org/10.1021/es201744t>
- Díaz Salaverria, J. V. (2013). *Valorización hidrometalúrgica del material electrodico de las pilas alcalinas gastadas* [Tesis de Pregrado, Universidad Simón Bolívar]. Repositorio Institucional – Universidad Simón Bolívar.
- El-Nadi, Y. A., Daoud, J. A., y Aly, H. F. (2007). Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 328-334. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.027>

- Espinosa, D. C. R., Bernardes, A. M., y Tenório, J. A. S. (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, 135(1), 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.083>
- Espinosa, D. C. R., Bernardes, A. M., y Tenório, J. A. S. (2004). Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling. *Journal of Power Sources*, 137(1), 134-139. [10.1016/j.jpowsour.2004.02.023](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.023)
- Ferella, F., De Michelis, I., Beolchini, F., Innocenzi, V., y Vegliò, F. (2010). Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, 1-13. [10.1155/2010/659434](https://doi.org/10.1155/2010/659434)
- Ferella, F., Furlani, G., Navarra, M., De Michelis, I., Pagnanelli, F., Beolchini, F., ... y Vegliò, F. (2008). Hydrometallurgical plant to recycle alkaline and Zn-C spent batteries: process and economic analysis. In *2nd International Conference on Engineering for Waste Valorization*.
- Ferella, F., Michelis, I., Pagnanelli, F., Beolchini, F., Furlani, G., y Vegliò, F. (2016). Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 95–104

- Furlani, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Ferella, F., Vegliò, F., y Toro, L. (2009). Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant. *Hydrometallurgy*, 99(1), 115-118. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.005>
- Furlani, G., Pagnanelli, F., y Toro, L. (2006). Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: Identification of oxidation derivatives of glucose. *Hydrometallurgy*, 81(3), 234-240. [10.1016/j.hydromet.2005.12.008](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.008)
- González Téllez, J. C. (2019). *Estudio de la valorización de lactosuero ácido mediante pretratamiento basado en etapas de desproteínezación, clarificación y concentración, para su uso como sustrato en la fermentación láctica* [Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio Institucional –Universidad Industrial de Santander.
- Verdeja, L. F., Coque, P. G., y Huerta, M. A. (1992). El óxido de zinc: propiedades y aplicaciones. *RDM: Revista de Minas*, (7), 87-96.
- Callejas Hernández, J., García, F. P., Cruz, V. E. R., Santillán, Y. M., y Marzo, M. A. M. (2012). Caracterización fisicoquímica de un lactosuero: potencialidad de recuperación de fósforo. *Acta universitaria*, 22(1), 11-18.

Huertas, R. A. P. (2009). Lactosuero: importancia en la industria de alimentos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía-Medellín*, 62(1), 4967-4982.

Ibiapinaa, V.F., Afonso, J.C., Da Silva, R.S., Vianna, C.A., y Mantovano, J.L., (2018). Separation of zinc from manganese by solvent extraction from acidic leachates of spent zinc-MnO₂ dry cells using neutral organophosphorus extractants. *Química Nova*. 41, 770–777. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170249>.

Ismail, A. A., Ali, E. A., Ibrahim, I. A., y Ahmed, M. S. (2004). A comparative study on acid leaching of low grade manganese ore using some industrial wastes as reductants. *The Canadian journal of chemical engineering*, 82(6), 1296-1300. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450820618>

Jelen, P. (2002). WHEY PROCESSING | Utilization and Products. *Encyclopedia of Dairy*

Kim, T. H., Senanayake, G., Kang, J. G., Sohn, J. S., Rhee, K. I., Lee, S. W., & Shin, S. M. (2009). Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles. *Hydrometallurgy*, 96(1–2), 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.10.001>

Kim, T.-H., Kang, J.-G., Sohn, J., Rhee, K.-I., Lee, S.-W., y Shin, S.M., (2008). Preparation of Mn-Zn Ferrite from Spent Zinc-Carbon Batteries by Alkali Leaching, Acid Leaching and

Co-Precipitation. *Metals and Materials International*. 14, 655–658. <https://doi.org/10.3365/met.mat.2008.10.655>.

Kinniburgh, D., y Cooper, D. (2011). PhreePlot: Creating graphical output with PHREEQC. <https://www.phreeplot.org/PhreePlot.pdf>

Kursunoglu, S., y Kaya, M. (2013). Dissolution and precipitation of zinc and manganese obtained from spent zinc-carbon and alkaline battery powder. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(1), 41-55. [10.5277/ppmp140104](https://doi.org/10.5277/ppmp140104).

Kursunoglu, S., y Kaya, M. (2014). Dissolution and precipitation of zinc and manganese obtained from spent zinc-carbon and alkaline battery powder. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 50, 41–55. <https://doi.org/10.5277/ppmp140104>.

Lannoo, S., Vilas-Boas, A., Sadeghi, S. M., Jesus, J., y Soares, H. M. (2019). An environmentally friendly closed loop process to recycle raw materials from spent alkaline batteries. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117612. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117612>

Leal, A. M., Kulik, D. A., & Saar, M. O. (2016). Enabling Gibbs energy minimization algorithms to use equilibrium constants of reactions in multiphase equilibrium calculations. *Chemical Geology*, 437, 170–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.029>

- Li, L., Fan, E., Guan, Y., Zhang, X., Xue, Q., Wei, L., Wu, F., y Chen, R. (2017). Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5224–5233. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00571>
- Lombana Torres, L. M., Saavedra Morales, A. D., y Correa Mahecha, F. (2018). variables influyentes en el proceso de lixiviación para la recuperación de metales contenidos en lodos galvánicos. *Fundación Universidad De América*, 4(1)
- Lozano Verjel, S. J. (2014). *Estabilización de la materia orgánica presente en el lactosuero mediante el proceso de codigestión anaerobia* [Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio Institucional –Universidad Industrial de Santander.
- Martha De Souza, C. C. B., Corrêa De Oliveira, D., y Tenório, J. A. S. (2001). Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *Journal of Power Sources*, 103(1), 120–126. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00850-3](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00850-3)
- Martinez, F. A. C., Balciunas, E. M., Salgado, J. M., Gonzalez, J. M. D., Converti, A., y De Souza Oliveira, R. P. (2013). Lactic acid properties, applications and production: A review. *Trends in food science & technology*, 30(1), 70-83.

Moccia Paradisi, A., Romero, C., Orta Rodríguez, R., Delvasto, P. (2015). 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*, 10(1), 11-19.

Morales, C. (2019, 23 octubre). Unos 134 millones de pilas no se reciclan cada año en Colombia. RCN Radio. <https://www.rcnradio.com/estilo-de-vida/medio-ambiente/unas-134-millones-de-pilas-no-se-reciclan-cada-ano-en-colombia>

Motta-Correa, Y., y Mosquera, W. J. (2015). Avances en el aprovechamiento del lacto suero como materia prima en la industria alimentaria. *Revista @limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria*. ISSN 1692-7125, 13 (1), pp. 81 – 91.

Niño Avendaño, C. A., y Moreno Acosta, I. F. (2016). *Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas desechadas* [Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio Institucional –Universidad Industrial de Santander.

Nordstrom y Alpers (1999), Estudio y modelización geoquímica de las aguas ácidas del lago minero de la corta Aznalcóllar. Estados Unidos: Academia Natural de Ciencias.

Resolución 1297 [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. 8 de Julio de 2010.

Resolución 2246 [Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial]. Por la cual se modifica el artículo 10 de la Resolución 1297 de 2010 y se dictan otras disposiciones. 31 de octubre de 2017.

Ribeiro, J., Moreira, T., Santana, I., Ferreira, S., Lelis, M., y Freitas, M. (2018). Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic properties of Ni, Cd, Co, and Fe oxides recycled from spent Ni-Cd batteries using citric acid as a leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 205, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.025>

Romina Falco, M. L. (2013). *Optimización de un proceso biohidrometalúrgico de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón* [Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata]

Roshanfar, M., Golmohammadzadeh, R., y Rashchi, F. (2019). An environmentally friendly method for recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using gluconic and lactic acids. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.039>

Maryam Sadeghi, S., Jesus, J., y Soares, H. M. (2020). A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. *Waste Management*, 113, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.049>

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2021). *Pilas usadas*. <https://www.minambiente.gov.co/index.php/asuntos-ambientales-sectorial-y-urbana/programas-posconsumo-existent/pilas-usadas>

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, 99(4259), 312.

Parkhurst, D. L., y Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 6-A43). US Geological Survey. <https://www.hydrochemistry.eu/ph3/manual3.pdf>

Sadeghi, S. M., Vanpeteghem, G., Neto, I. F., y Soares, H. M. (2017). Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. *Waste Management*, 60, 696-705. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.002>

- Salgado, A. L., Veloso, A. M., Pereira, D. D., Gontijo, G. S., Salum, A., y Mansur, M. B. (2003). Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 115(2), 367-373. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00025-9)
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., y Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Hydrometallurgy*, 97(3-4), 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N. O., Civelekoglu, G., y Kitis, M. (2010). Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 137-143. <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.1016/j.jhazmat.2009.08.063>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., y Kitis, M. (2010). Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. *J. Hazard. Mater.* 173, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.063>.
- Senanayake, G., Shin, S. M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, J., Sohn, J. S., y Kim, D. J. (2010). Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using

sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 105(1–2), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.004>

Shin, S. M., Senanayake, G., Sohn, J. S., Kang, J. G., Yang, D. H., & Kim, T. H. (2009). Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*, 96(4), 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.010>

Shin, S., Kang, J., Yang, D., y Sohn, J. (2007). Development of Metal Recovery Process from Alkaline Manganese Batteries in Sulfuric Acid Solutions. *Materials Transactions*, 48(2), 244-248. [10.2320/matertrans.48.244](https://doi.org/10.2320/matertrans.48.244)

Shin, S., Kang, J., Yang, D., y Sohn, J. (2007). Development of Metal Recovery Process from Alkaline Manganese Batteries in Sulfuric Acid Solutions. *Materials Transactions*, 48(2), 244-248. [10.2320/matertrans.48.244](https://doi.org/10.2320/matertrans.48.244)

Sinha, M. K., y Purcell, W. (2019). Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 187, 168–186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.021>

Sobianowska - Turek, A., Szczepaniak, W., y Zabłocka-Malicka, M. (2014). Electrochemical evaluation of manganese reducers – Recovery of Mn from Zn–Mn and Zn–C battery

waste. *Journal of Power Sources*, 270, 668–674.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.136>

Sobianowska-Turek, A., Szczepaniak, W., Maciejewski, P., y Gawlik-Kobylińska, M. (2016).

Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *Journal of Power Sources*, 325, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.042>

Toro, L., Vegliò, F., Beolchini, F., Pagnanelli, F., Zanetti, M., y Furlani, G. (2006). *Process and plant for the treatment of run-down batteries. Patent EE.UU. No. 1,684,369.*

Vatistas, N., Bartolozzi, M., y Arras, S. (2001). The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material. *Journal of Power Sources*, 101(2), 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.042>

Vegliò, F., y Toro, L. (1994a). Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 36(2), 215-230. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90007-8)

- Vegliò, F., y Toro, L. (1994b). Reductive leaching of a concentrate manganese dioxide ore in acid solution: Stoichiometry and preliminary kinetic analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 40(3), 257-272. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)90047-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)90047-7)
- Vegliò, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., & Toro, L. (2001). Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. *Hydrometallurgy*, 60(2), 167–179. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00197-3](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00197-3)
- Vegliò, F., Volpe, I., Trifoni, M., y Toro, L. (2000). Surface response methodology and preliminary process analysis in the study of manganiferous ore leaching by using whey or lactose in sulfuric acid solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(8), 2947-2953. <https://doi.org/10.1021/ie990841i>
- Veloso, L. R. S., Rodrigues, L. E. O. C., Ferreira, D. A., Magalhães, F. S., y Mansur, M. B. (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 152, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.133>
- Yuliusman, Amiliana, R. A., Wulandari, P. T., Ramadhan, I. T., y Kusumadewi, F. A. (2018). Selection of organic acid leaching reagent for recovery of zinc and manganese from zinc-

carbon and alkaline spent batteries. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 333. 10.1088/1757-899X/333/1/012041

Apéndices

Apéndice A. Cuantificación de las Fases Minerales Presentes en una Pila Alcalina

La pila es un dispositivo capaz de convertir la energía química en energía eléctrica a partir de las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. Existen varios tipos de pilas que difieren entre sí en su composición química, por lo que se pueden clasificar en dos grupos: primarias y secundarias. Las pilas alcalinas y de zinc-carbono son pilas primarias, este tipo de pilas pueden usarse una sola vez, caso contrario a las secundarias que se pueden recargar.

Las pilas están compuestas principalmente de un cátodo, un ánodo, y una solución salina que actúa como electrolito. Las pilas alcalinas contienen principalmente un ánodo de zinc, un cátodo de dióxido de manganeso y un electrolito de hidróxido de potasio en forma sólida. De igual forma las pilas zinc-carbono contiene un ánodo de zinc, un cátodo de carbono y un electrolito de cloruro de amonio (NH_4Cl). Una vez gastadas las pilas, su composición química varía. Se encontró en el estudio realizado por (Díaz Salaverría, 2013) que, en una fracción másica de pilas alcalinas gastadas, el cátodo está formado por un 51% de Mn en forma de MnO_2 y $\text{MnO}(\text{OH})$ mientras que el Zn representa el 69% del ánodo como ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

La caracterización de las pilas alcalinas fue elegida del estudio realizado por (Díaz Salaverría, 2013), a partir del cual se utilizaron los datos reportados en las *figuras 3,3, 3,6 y 3,7* para determinar los porcentajes de cátodo y ánodo normalizados, y a su vez, las cantidades presentes en cada una de las fases contenidas en la pila. Se seleccionó como base 100 g de pila y

se varió a 50 y 200 g con el fin de comparar la influencia de la disminución y aumento de la cantidad de pila (sólido) en el proceso (relación S/L).

Tabla 2

Cuantificación de fases minerales del ánodo y el cátodo en una pila alcalina

<i>Fases presentes en una pila alcalina</i>					
	<i>Fase</i>	<i>[%]</i>	<i>Cantidad de fase en 50 (g)</i>	<i>Cantidad de fase en 100 (g)</i>	<i>Cantidad de fase en 200 (g)</i>
<i>Cátodo</i>	MnO ₂	47,35	9,1816	18,3631	36,7262
	KOH	31,15	6,0405	12,0810	24,1620
	MnO(OH)	21,50	4,1679	8,3359	16,6718
<i>Ánodo</i>	ZnO	59,44	4,390	8,7794	17,5587
	Zn(OH) ₂	36,66	2,708	5,4152	10,8303
	KOH	2,80	0,207	0,4131	0,8263
	Zn	1,10	0,081	0,1623	0,3246

Dentro de la base de datos (minteq.dat) de PHREEQC se encuentran, con sus otros nombres, los compuestos principales que componen la pila alcalina gastada: MnO₂ como “pyrolusite”, ZnO como “zincite”, Zn como “ZnMetal”, MnOOH como “Manganite”. Otros componentes de la pila que se no encontraron en la base de datos (como el KOH), se crearon como sustancias nuevas.

Apéndice B. Funcionamiento del Software PHREEQC.

PHREEQC es un programa escrito en los lenguajes de programación C y C ++, este permite simular reacciones químicas y procesos de transporte en agua natural o contaminada, en experimentos de laboratorio o en procesos industriales. Para su funcionamiento utiliza como parámetros de entrada los valores de pH, Eh, T, OD y las concentraciones de los elementos en mayor proporción. Además, implementa varios tipos de modelos acuosos: dos modelos acuosos de asociación de iones (el modelo del Laboratorio Nacional Lawrence Livermore y WATEQ4F), un modelo acuoso de interacción de iones específicos de Pitzer y el modelo acuoso SIT (Teoría de interacción de iones específicos). A partir de estos modelos, los valores parámetros de entrada, reacciones y datos termodinámicos incluidos en las bases de datos, PHREEQC proporciona diferentes resultados; uno de estos es la determinación de la especiación química de los metales en solución e índices de saturación de fases minerales utilizados en este trabajo de grado. (Parkhurst y Appelo, 1999; Parkhurst y Appelo, 2013; Nordstrom y Alpers 1999).

El funcionamiento del simulador PHREEQC consiste en aprovechar la colección de base de datos termodinámicos de la literatura geoquímica que contiene constantes de equilibrio de reacciones para especies acuosas y minerales con el fin de utilizar éstas en cálculos de especiación basados en el enfoque de la ley de acción de masas que gobiernan el estado de equilibrio de las reacciones en el sistema. (Leal et al., 2016). Además, PHREEQC utiliza técnicas de optimización como el método numérico Newton-Raphson debido a que cuando se satisface el equilibrio, todas las funciones relevantes para un cálculo de equilibrio específico son iguales a cero y las raíces de las funciones se encuentran mediante este método.

Dentro de los cálculos de especies acuosas se encuentra el método numérico Newton-Raphson que reduce el número de incógnitas y reitera iterativamente los valores de estas incógnitas hasta que se encuentra una solución al conjunto de ecuaciones algebraicas. También en este procedimiento se hace uso de la ecuación extendida de Debye-Hückel con el fin de definir los coeficientes de actividad de las especies acuosas (Parkhurst y Appelo, 1999, p.12).

Apéndice C. Compilación de Parámetros Operacionales de Diferentes Procesos de Lixiviación de Residuos de Pila Encontrados en la Literatura.

Tabla 3

Parámetros operacionales: relación sólido-líquido (S/L), agente lixivante, agente reductor, tiempo de reacción, temperatura y porcentaje de recuperación de zinc y de manganeso de diferentes procesos de lixiviación encontrados en la literatura.

<i>Fuente</i>	<i>S/L (g/ml)</i>	<i>A. Lixivante (Conc.)</i>	<i>A. Reductor (Conc.)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Mn (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
(Senanayake et al., 2010)	0,1	H ₂ SO ₄ (1 M)	No	1,5	30;32	35	98
	0,1	H ₂ SO ₄ (1 M)	SO ₂ (50ml/min)	1,5	30;40	98	98
(El-Nadi et al., 2007)	0,2	H ₂ SO ₄ (3 M)	No	2	50	7,5	92
(Shin et al., 2009)	0,1	H ₂ SO ₄ (1 M)	No	No	25	35	92
	0,1	H ₂ SO ₄ (1 M)	H ₂ O ₂ (6%p/p)	No	25	82	93
(Kim et al., 2009) ^a	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	H ₂ O ₂ (0,39 mol)	No	60	97	97
(Ferella et al., 2008) ^c	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	No	3	80	25,2	99,7
(De Michelis et al., 2007)	0,2	H ₂ SO ₄ (1,1 M)	No	3	80	21	99
	0,2	H ₂ SO ₄ (1,8 M)	H ₂ C ₂ O ₄ (0,66)	5	80	70	100
(Sayilgan et al. 2009b) ^a	0,1	H ₂ SO ₄ (+30%) ^d	C ₂ H ₂ O ₄ (-30%) ^e	3	45	91	100
(Avraamides et al., 2006)	0,1	H ₂ SO ₄ (0,1 M)	SO ₂ (200 ml/min)	0,25	30	99	99
(Furlani et al., 2009) ^a	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	No	4	70	21	100
	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	Lactosa (0,0146 M)	4	70	100	100
(A.Sobianowska-Turek et al., 2016) ^a	0,167	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	2	45;57	93	79

(Vatistas et al., 2001)	0,075	EDTA (0,23 M;0,5 M)	C ₂ H ₄ O ₂ (0,0005 M)	0,5	50	No	53
	0,1	H ₂ SO ₄ (0,9 M)	No				67
(Ibiapinaa et al., 2018)	0,1	HCl (6)	H ₂ O ₂	1	No	98	99,9
		H ₂ SO ₄ (4,5 M)		3		97,3	99,9
(Buzatu et al., 2014)	0,1	H ₂ SO ₄ (2)	H ₂ O ₂	1	25	97	98
(Kim et al., 2008)	0,1	H ₂ SO ₄ (3)	H ₂ O ₂	1	60	97,9	98
(Lannoo et al., 2019)	0,1	H ₂ SO ₄ (1,5 M)	C ₆ H ₁₂ O ₆	0,017	No	84	95
(Biswas et al., 2015)	0,02	H ₂ SO ₄ (2 M)	C ₆ H ₁₂ O ₆	1	100	100	100
(Kursunoglu and Kaya, 2014)	0,05	H ₂ SO ₄ (2 M)	C ₆ H ₈ O ₆	3	70	99,25	99,99
(Chen et al., 2017)	0,05	H ₂ SO ₄ (0,5 M)	C ₆ H ₈ O ₆	2	25	98	98
(Deep et al., 2011)	0,1	HCl (5 M)	No	2	70	28,8	96,1
(Shin et al., 2007)	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	No	No	60	35	92
			H ₂ O ₂	0,5		82,2	93,3
(Buzatu et al., 2013)	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	No	1	60	43	96
(Salgado et al., 2003)	0,1	H ₂ SO ₄ (0,5% v/v)	No	2	87	34,7	86,9
(Ferella et al., 2006)	0,05	H ₂ SO ₄ (1,8 M)	C ₂ H ₂ O ₄ (0,66 M)	5	80	70	100
(Sayilgan et al. 2010)	0,067	H ₂ SO ₄ (1,7 M)	C ₆ H ₈ O ₆	3	45	97	100
(Charef et al., 2017) ^a	0,1	H ₂ SO ₄ (2 M)	No	3	80	82	100
(Ferella et al., 2010)	0,2	H ₂ SO ₄ (1,8 M)	C ₆ H ₈ O ₇ (0,2083 M)	1	40;80	97	100
(Andak et al., 2019)	0,1	H ₂ SO ₄ (6,9867 M)	No	4	60	38	100
(Kursunoglu et al., 2013) ^a	0,05	H ₂ SO ₄ (0,5 M)	C ₆ H ₈ O ₆ (0,0739 M)	3	70	99,25	99,99
		H ₂ SO ₄ (1 M)	Carbón activado		80	86,39	84,08
		H ₂ SO ₄ (2 M)	Goma Guar		70	99,7	100
(Souza et al., 2001)	0,017	H ₂ SO ₄ (0,7% v/v)	No	2h	50	20	100
(Sadeghi et al., 2017) ^a	0,1	H ₂ SO ₄ (1 M)	No	8x10 ⁻³	*	13	94
		H ₂ SO ₄ (0,5 M)		3	80	11,5	61
(Yuliusman et al., 2018) ^b	0,05	C ₄ H ₇ NO ₄ (2 M)		3	80	25,97	42,44
		C ₄ H ₆ O ₅ (2 M)				47,07	62,14
		C ₆ H ₈ O ₇ (2 M)				51,32	64,37

		H_2SO_4 (2 M)				42,81	90,92
		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (2 M)	H_2O_2			56,9	77,64
		H_2SO_4 (2 M)				91,75	95,11
(Veloso et al., 2005)	0,033	H_2SO_4 (0,6% v/v)	No	0,333	55	9	70
		H_2SO_4 (5% v/v)	H_2O_2 (0,2% v/v)			97,9	107,9

Nota

a: Proceso de lixiviación llevado a cabo a 200 rpm

b: Proceso de lixiviación llevado a cabo a 500 rpm

c: Proceso de lixiviación llevado a cabo a 300 rpm

d: 30% más que H_2SO_4 estequiométricoe: 30% menos que H_2SO_4 estequiométrico

*: Lixiviación por microondas

Apéndice D. Compilación de Parámetros Operacionales de Diferentes Procesos de Lixiviación Encontrados en la Literatura en que Utilizan un Componente del Lactosuero: Lactosa.

Tabla 4

Parámetros operacionales: relación sólido-líquido (S/L), agente lixiviante, agente reductor, tiempo de reacción, temperatura y porcentaje de recuperación de zinc y de manganeso de diferentes procesos de lixiviación encontrados en la literatura en que utilizan un componente del lactosuero: lactosa. Modificado de Sinha & Purcell (2019).

<i>Fuente</i>	<i>Fuente de Mn</i>	<i>Elemento principal %</i>	<i>S/L [g/ml]</i>	<i>A. Lixiviante (M)</i>	<i>Agente Reductor</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Mn (%)</i>	<i>Zn (%)</i>
(Ismail et al., 2004) ^a	Mineral de pirolusita (MnO ₂), Sinaí, Egipto	MnO ₂ : 25,31; Fe ₂ O ₃ : 52,06; SiO ₂ : 4,72; Al ₂ O ₃ : 2,70	20 (g)	H ₂ SO ₄ (20%)	Lactosa/ Mineral de Mn (1 g/g)	2	90	82,85	No
				H ₂ SO ₄ (20%)	g Lactosa/ Mineral de Mn 0,75 (g/g)			90,5	No
(Furlani et al., 2009) ^a	Pilas Zn-C y alcalinas	Mn: 34,8; Zn: 24,3	0,1	H ₂ SO ₄ (2)	Lactosa (9 g/L)	3	90	98	100
			0,1	H ₂ SO ₄ (2)	Lactosa (5g/L)	4	70	100	100
(Vegliò et al., 2000) ^a	Mineral de manganeso, provincia de Viterbo, Italia	Mn: 38,8; Al: 10; Fe: 1,23; Si: 19,8; Ca:1,8	0,3	H ₂ SO ₄ (5)	Lactosa (60 g/L)	4	70	90	No
(Vegliò et al., 2001) ^b ^a	Mineral de manganeso,	MnO ₂ : 37,90; Fe ₂ O ₃ : 2,43;	0,03	H ₂ SO ₄ (2)	Lactosa (20 g/L)	2	83,6	100	No

	lacio norte, Italia	Al ₂ O ₃ : 12,2; SiO ₂ : 25,71							
(De Michelis et al., 2009a) ^a	Mineral de manganeso, Italia	Mn: 15,84; Fe: 2,09; Si: 17,13	0,1	H ₂ SO ₄ (0,75)	Lactosa (5,2 g/L)	5	90	84	No
(De Michelis et al., 2009b) ^a	Mineral de manganeso, Italia	Mn: 18,2; Al: 2,5; Fe: 6,3; Si: 19	0,3	H ₂ SO ₄ (100% Exceso)	Lactosa (10% en Exceso)	No	80	76	No

Nota

a: Proceso de lixiviación llevado a cabo a 200 rpm

Apéndice E. Definición de los Procesos de Purificación y Separación como Postratamiento de la Lixiviación.

Precipitación Química

Es el método más simple y económico para separar metales. El zinc y el manganeso precipitan a valores de pH bastante distintos, es decir, alrededor de 6,5 para $Zn(OH)_2$ y 10 para $Mn(OH)_2$, en medio sulfato a temperatura ambiente. En los procesos hidrometalúrgicos, la precipitación química también es necesaria para purificar la solución de impurezas como hierro, cobre, cadmio, etc. (Veloso et al., 2005).

Extracción con Disolvente

Los procesos de extracción con disolventes tienen las ventajas de unas condiciones operativas sencillas, un bajo consumo de energía y un buen efecto de separación; con ellos se podría lograr una alta recuperación de Zn. Al mismo tiempo, algunos disolventes son muy costosos y, en consecuencia, pueden tener altos costos en la práctica industrial (Xu et al., 2008). Los agentes de extracción más utilizados son CYANEX 272, CYANEX 301 y CYANEX 302. (Sadeghi et al., 2020).

Electrodeposición

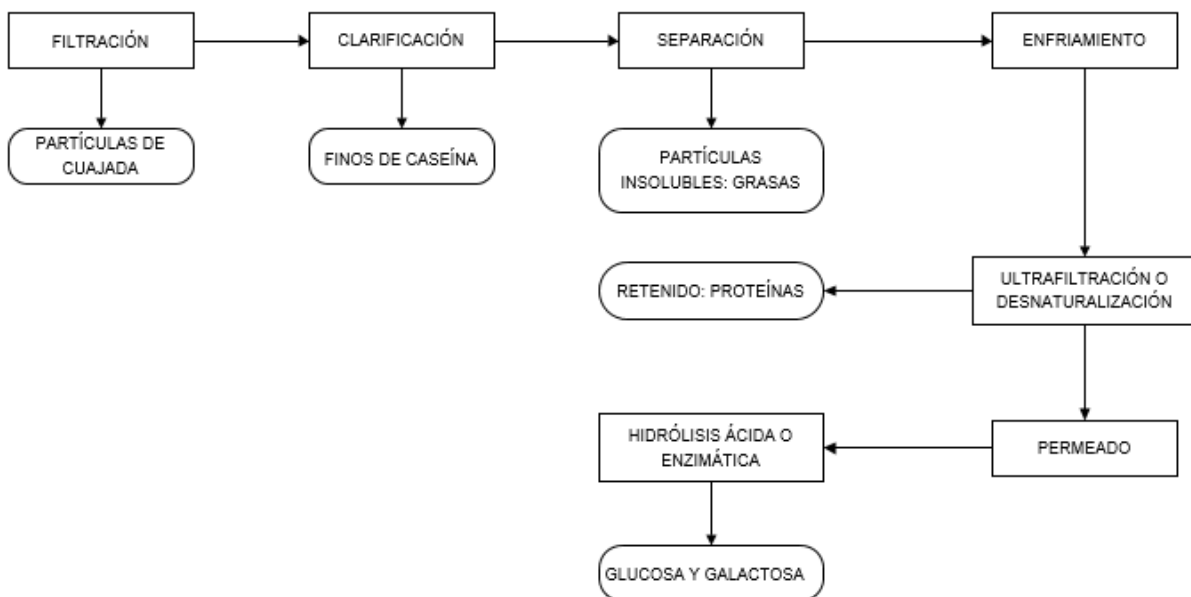
La recuperación de Zn y Mn por electrólisis en medio ácido depende en gran medida del pH. En el estudio realizado por (Abid Charef et al., 2017) se obtuvo una eficiencia de recuperación de Zn y Mn mayor al 70% con valores de pH superiores a 4 pero eficiencias inferiores a medida

que disminuye el pH. Estos cambios de pH están dados por las reacciones primarias que ocurren para la formación de Zn en el cátodo y MnO₂ en el ánodo del proceso de electrodeposición.

Apéndice F. Diagrama del Estudio de las Transformaciones Físicas y/o Químicas que Requiere el Lactosuero para el Proceso de Lixiviación de Pilas Zinc-Carbono y Alcalinas Gastadas.

Figura 7

Transformaciones físicas y/o químicas que requiere el lactosuero para el proceso de lixiviación de pilas zinc-carbono y alcalinas gastadas. Modificado de Bylund (2015).



Apéndice G. Simulación de la Lixiviación Ácida Selectiva Controlada por pH Planteada en el Estudio de Andak et al. (2019)

Para la escritura del código de la simulación fueron necesarios los datos de la

Tabla 5 extraídos de la sección de lixiviación ácida selectiva controlada por pH en el artículo de Andak et al. (2019). Cabe resaltar que el líquido de la relación S/L es agua y la solución ácida es añadida mediante una bomba al reactor.

Tabla 5

Datos operacionales extraídos del artículo “Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes”

<i>Temperatura (° C)</i>	60
<i>Relación S/L (g/ml)</i>	0,1
<i>Zn (%p/p)</i>	21,93
<i>Mn (%p/p)</i>	26,20
<i>p/p de la solución de H₂SO₄ (g H₂SO₄/ g solución)</i>	0,5
<i>Densidad de la solución de H₂SO₄ (g/ml) a 60 ° C</i>	1,3694
<i>Densidad H₂O (g/ml) a 60 ° C</i>	0,98319

Nota: Adaptado de “Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes”, de B. Andak, E. Özduğan, S. Türdü y A.N. Bulutcu, 2019, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), p 103372.

Con el fin de establecer una comparación entre los porcentajes de disolución del artículo y los de simulación a pH (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5) se siguieron los siguientes pasos a continuación:

1. Se caracterizó la solución inicial mediante la función SOLUTION en la cual la temperatura se ingresa en ° C y el agua (water) en kg. Para esto se usó la densidad del agua a 60 ° C.
2. Se adicionó la cantidad de minerales con el objetivo de ponerlos en contacto con la solución inicial, esto se realizó con la función EQUILIBRIUM_PHASES. En esta parte se simuló con los dos componentes mayoritarios de la pila: Zn y Mn, asumiendo que los porcentajes (% p/p) que proporciona el artículo corresponden a ZnO y MnO₂. Esto debido a que el programa solo reconoce en la función EQUILIBRIUM_PHASES minerales en estado sólido y no elementos. Además, es importante resaltar que el pH de la solución aumenta al mezclar esta con las fases minerales a 7,646.
3. Por lo anterior es necesario disminuir el pH desde 7,646 a 1,5 con el fin de observar el comportamiento de la lixiviación a 60 ° C y una relación S/L de 0,1. Para eso se realizó una prueba y error con la adición de una solución de H₂SO₄ al 50% p/p hasta obtener un pH de 1,5. En esta prueba y error se utilizó la función REACTION, en la cual se agregan los moles de H₂SO₄ y H₂O según la cantidad de volumen añadido a la solución inicial.

A continuación, se presentan los códigos utilizados en las simulaciones mediante los programas PHREEQC y PhreePlot respectivamente. PHREEQC permitió conocer el pH final con la cantidad de solución añadida y PhreePlot permitió graficar la especiación de los minerales.

Código de la Simulación en PHREEQC de una Lixiviación Ácida Selectiva Controlada por pH Planteada por Andak et al. (2019)

```

DATABASE C:\users\Juliana Marin\Desktop\minteq.DAT
TITLE Simulación de las condiciones de lixiviación selectiva del estudio de
Andak et al. (2019)
TITLE ALIMENTACIÓN EN EL REACTOR DE AGUA DADA LA RELACIÓN S/L:0.1 A UNA
TEMPERATURA DE 60 °C (pH 7.0)
SOLUTION 1
temp 60 #°C
water 0.98319 # kg de Agua
TITLE ADICIÓN DE MINERALES AL REACTOR (pH 7.646)
EQUILIBRIUM_PHASES
Pyrolusite 0 0.3011 #moles de MnO2
Zincite 0 0.2707 #moles de ZnO
SAVE solution 1
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1
END
TITLE ADICIÓN DE 104 ml de SOLUCIÓN ACIDA DE H2SO4 CON UNA CONCENTRACIÓN DE
6.9867 (M) CON EL FIN DE MODIFICAR EL pH
Use solution 1
Use equilibrium_phases 1
REACTION 1
H2SO4 0.726620 #moles de H2SO4
H2O 3.956044 #moles de H2O
1 mol in 1 step
Save solution 2
Save equilibrium_phases 2
END

```

Código de la Simulación en Phreeplot de una Lixiviación Ácida Selectiva Controlada por pH

Planteadas por Andak et al. (2019)

```

SPECIATION
  DATABASE "minteq.dat"
  jobTitle "Speciation vs pH using 'species' plot
  type"
  calculationType species
  calculationMethod 1
  mainSpecies Mn Zn
  xmin -7 # logH range
  xmax -1.5
  resolution 100

PLOT
  plotTitle "Especiación de Zinc y Manganese"
  customXcolumn 2 # x-axis value is
the second column - the first column is 'pH' (see out file)
  pxmax 7 # default is 14
  pxmin 1.5
  minimumYValueForPlotting 5.0 # eliminates minor
species

CHEMISTRY

```

```
include 'speciesvsph.inc' # contains the logic
for outputting the expected x-axis, y-axis (%distr) pairs expected by 'species'
plot type
```

```
TITLE Simulación de las condiciones de lixiviación selectiva del estudio de
Andak et al. (2019)
```

```
PHASES
```

```
Fix_H+
```

```
  H+ = H+
```

```
  log_k 0.0
```

```
TITLE ALIMENTACIÓN EN EL REACTOR DE AGUA DADA LA RELACIÓN S/L:01 A UNA
TEMPERATURA DE 60 °C (pH 7.0)
```

```
SOLUTION 1
```

```
temp 60 #°C
```

```
water 1.0543988 # 0.98319 kg de Agua de la relación S/L de 0.1 y 0.0712088 kg
de Agua de 104 ml de una solución acida de H2SO4 al 50%
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES
```

```
Fix_H+ <x_axis> H2SO4 0.726620 #moles de 104 ml de una solución acida de
H2SO4 al 50%
```

```
  -force_equality true
```

```
#ADICIÓN DE MINERALES AL REACTOR
```

```
Pyrolusite 0 0.3011 #moles of MnO2
```

```
Zincite 0 0.2707 #moles of ZnO
```

```
END
```

Apéndice H. Datos Utilizados en las Simulaciones de la Lixiviación de Zn y Mn con MnO_2 y ZnO de 50 y 200 g de una Pila Alcalina con los Diferentes Componentes del Lactosuero.

Tabla 6

Caracterización de una solución de lactosuero.

<i>Glucosa (kg)</i>	0,0461
<i>Calcio (Kg)</i>	0,0013
<i>Fósforo (kg)</i>	0,0007
<i>Potasio (kg)</i>	0,0015
<i>Cloruro (kg)</i>	0,0022
<i>Ácido láctico (kg)</i>	0,0077
<i>Agua (kg)</i>	0,9489
<i>Densidad del lactosuero (g/ml)</i>	1,0240
<i>Densidad del agua a 60 ° C (g/ml)</i>	0,9832
<i>Lactosuero (ml)</i>	1000

Tabla 7

Condiciones y resultados de las simulaciones de la lixiviación de ZnO y MnO_2 con agua.

<i>S (g)</i>	<i>V₁ (ml)</i>	<i>Solución de H_2SO_4 al 50 % p/p (ml)</i>	<i>L (ml)</i>	<i>S/L (g/ml)</i>
27,142		320	1285,155	0,0211
54,285	965,155	420	1385,155	0,0392
13,571		270	1235,155	0,0110

Tabla 8

Condiciones y resultados de las simulaciones de la lixiviación de ZnO y MnO_2 con agua y minerales del lactosuero.

<i>S (g)</i>	<i>V₂ (ml)</i>	<i>Solución de H_2SO_4 al 50 % p/p (ml)</i>	<i>L (ml)</i>	<i>S/L (g/ml)</i>
27,142		330	1262,25	0,0215
54,285	932,25	450	1382,25	0,0393
13,571		300	1232,25	0,0110

Tabla 9

Condiciones y resultados de las simulaciones de la lixiviación de ZnO y MnO₂ con agua, minerales y ácido láctico del lactosuero.

<i>S (g)</i>	<i>V₃ (ml)</i>	<i>Solución de H₂SO₄ al 50 % p/p (ml)</i>	<i>L (ml)</i>	<i>S/L (g/ml)</i>
27,142		340	1279,75	0,0212
54,285	939,75	470	1409,75	0,0385
13,571		310	1249,75	0,0109

Tabla 10

Condiciones y resultados de las simulaciones de la lixiviación de ZnO y MnO₂ con agua, minerales, ácido láctico y glucosa del lactosuero.

<i>S (g)</i>	<i>V₄ (ml)</i>	<i>Solución de H₂SO₄ al 50 % p/p (ml)</i>	<i>L (ml)</i>	<i>S/L (g/ml)</i>
27,142		340	1324,75	0,0205
54,285	984,75	440	1424,75	0,0381
13,571		290	1274,75	0,0106

En la *Tabla 6* se encuentra la caracterización del lactosuero utilizada para hallar los volúmenes de solución de lactosuero (V_1 , V_2 , V_3 y V_4) de las *Tablas 7, 8, 9 y 10*. El primer volumen calculado (V_1) representa la cantidad de agua total que contiene el lactosuero y para su cálculo se utilizó la densidad del agua a 60°C; el volumen V_2 representa la cantidad de agua y minerales que contiene el lactosuero; el volumen V_3 representa la cantidad de agua, minerales y ácido láctico del lactosuero; el volumen V_4 representa la cantidad de agua, minerales, ácido láctico y glucosa del lactosuero. Para el cálculo de los volúmenes (V_2 , V_3 y V_4) se utilizó la densidad del lactosuero. Estos cálculos se muestran a continuación.

$$V_1 = \frac{0,9489 * 1000}{0,9832} = 965,155 \text{ ml}$$

$$V_2 = \frac{(0,9489 + 0,0007 + 0,0013 + 0,0015 + 0,0022) * 1000}{1,024} = 932,25 \text{ ml}$$

$$V_3 = \frac{(0,9489 + 0,0007 + 0,0013 + 0,0015 + 0,0022 + 0,0077) * 1000}{1,024} = 939,75 \text{ ml}$$

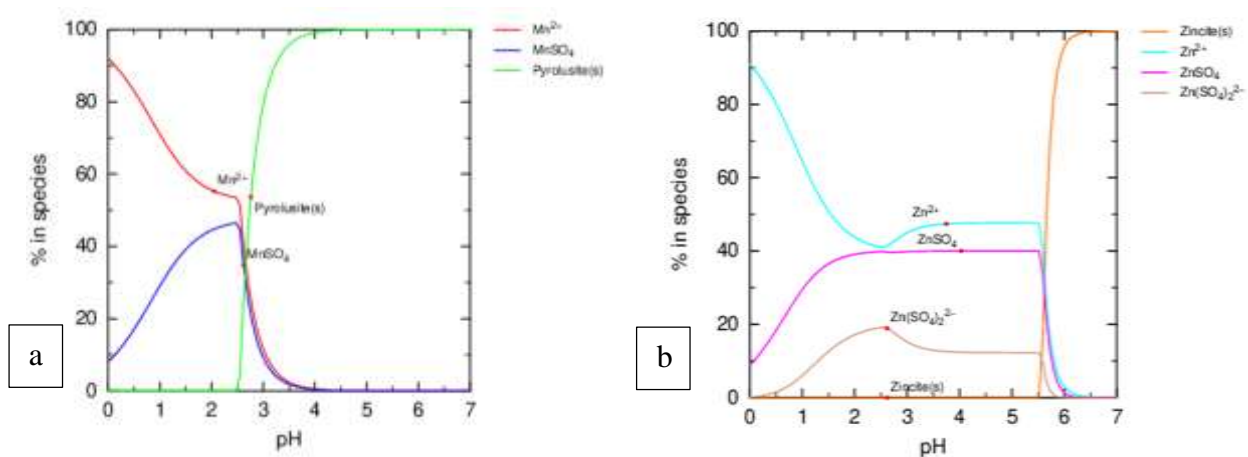
$$V_4 = \frac{(0,9489 + 0,0007 + 0,0013 + 0,0015 + 0,0022 + 0,0077 + 0,0461) * 1000}{1,024} = 978,75 \text{ ml}$$

Apéndice I. Resultados de la Simulación de la Lixiviación de Zn y Mn con MnO_2 y ZnO de 50 y 200 g de una Pila alcalina con los Diferentes Componentes del Lactosuero.

Lixiviación de ZnO y MnO_2 de 200 g de Pila con Agua

Figura I1

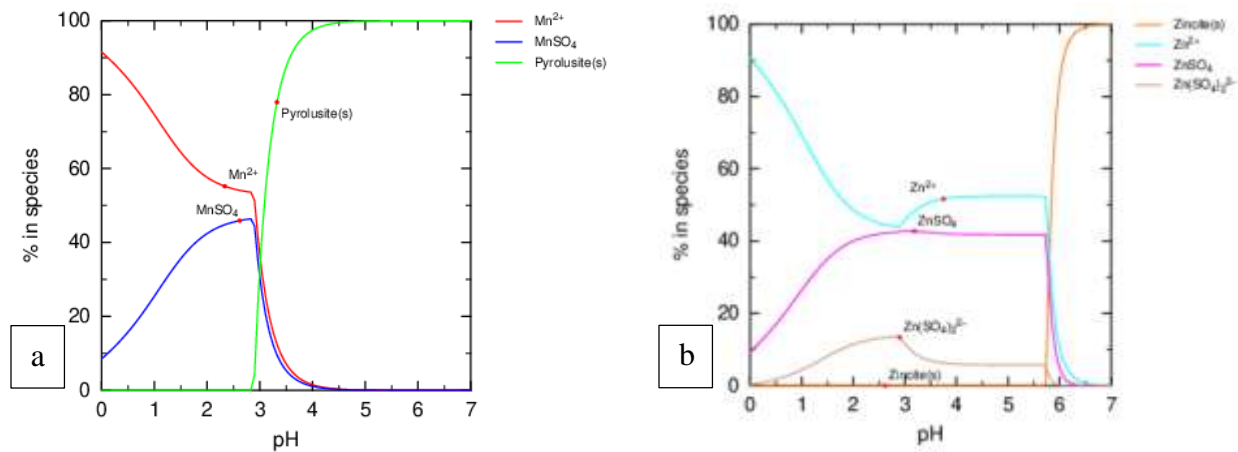
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua de lactosuero acidificada con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p con MnO_2 y ZnO de 200 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO_2 de 50 g de Pila con Agua

Figura I2

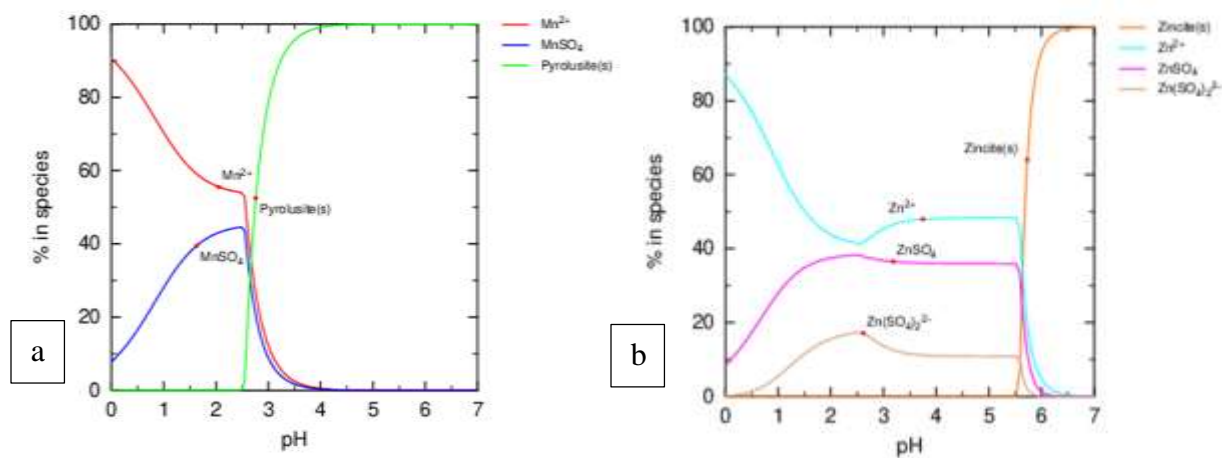
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua de lactosuero acidificada con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p con MnO_2 y ZnO de 50 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 200 g de Pila con Agua y Minerales del Lactosuero

Figura I3

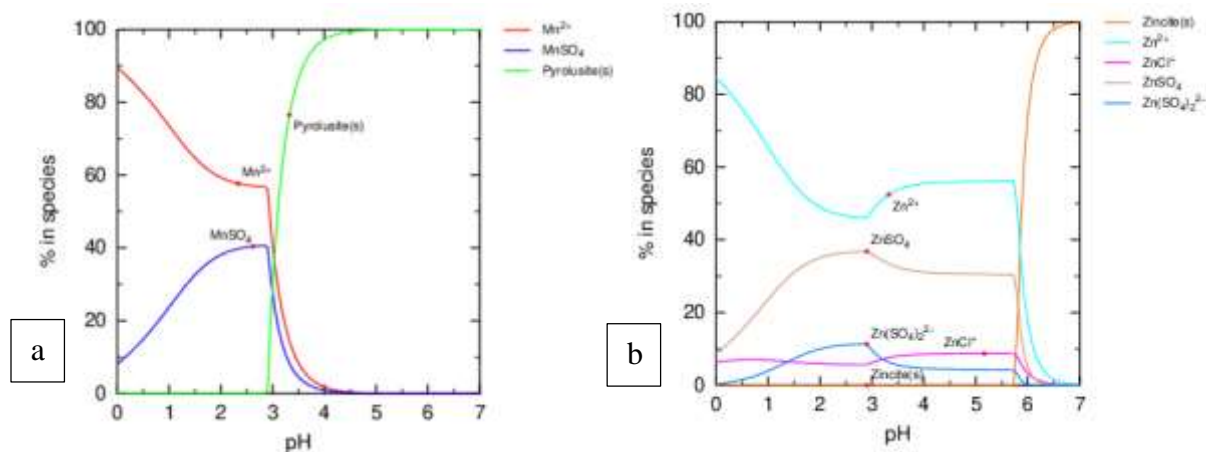
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua y minerales de lactosuero acidificada con una solución de H₂SO₄ al 50% p/p con MnO₂ y ZnO de 200 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 50 g de Pila con Agua y Minerales del Lactosuero

Figura I4

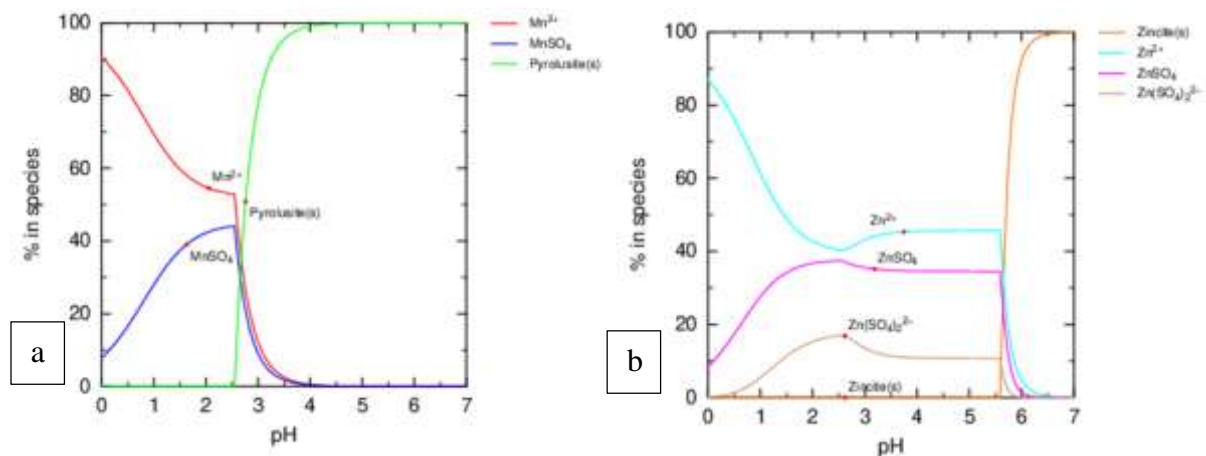
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua y minerales de lactosuero acidificada con una solución de H₂SO₄ al 50% p/p con MnO₂ y ZnO de 50 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 200 g de Pila con Agua, Minerales y Ácido láctico del Lactosuero

Figura I5

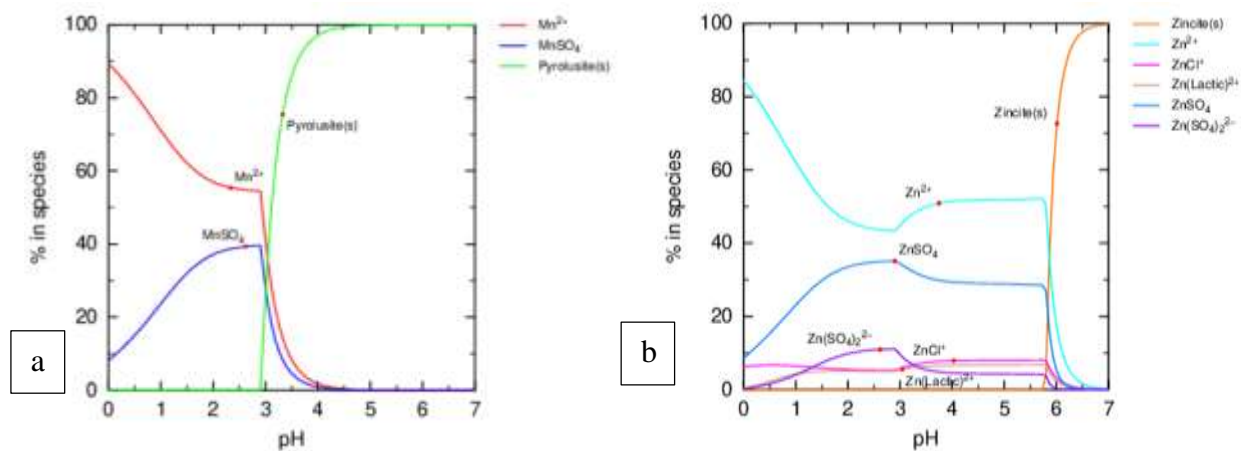
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales y ácido láctico de lactosuero acidificado con una solución de H₂SO₄ al 50% p/p con MnO₂ y ZnO de 200 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 50 g de Pila con Agua, Minerales y Ácido Láctico del Lactosuero

Figura I6

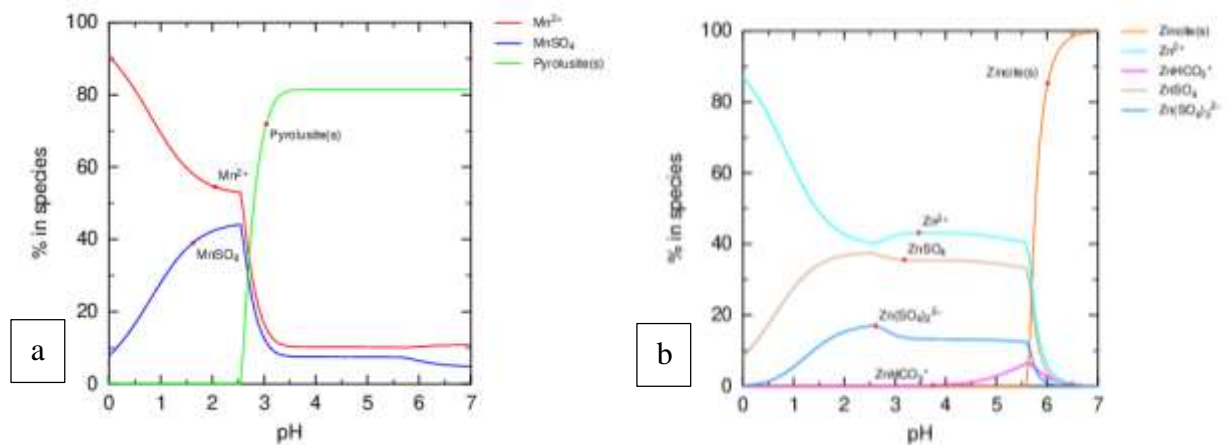
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales y ácido láctico de lactosuero acidificada con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p con MnO_2 y ZnO de 50 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO_2 de 200 g de Pila con Agua, Minerales, Ácido láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura I7

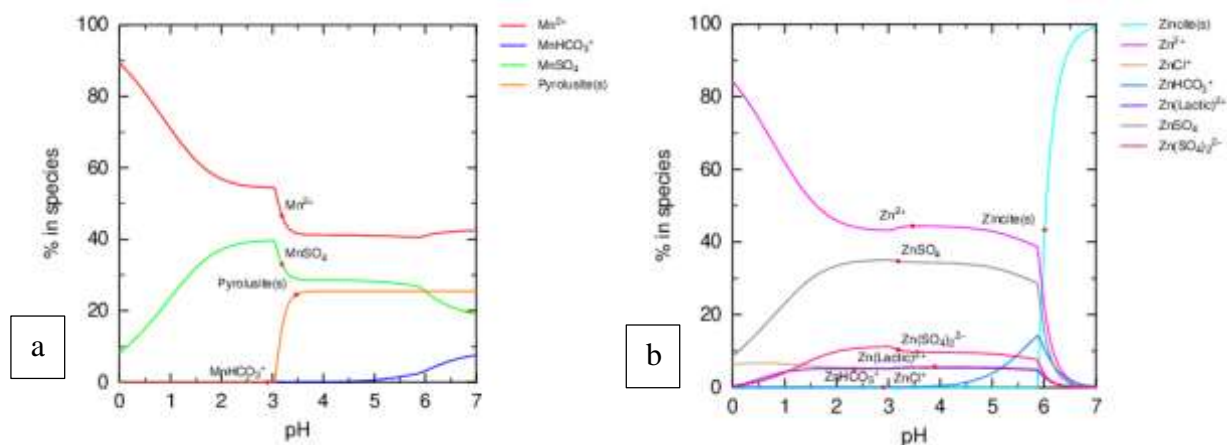
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50% p/p con MnO_2 y ZnO de 200 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO y MnO₂ de 50 g de pila con Agua, Minerales, Ácido láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura I8

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H₂SO₄ al 50% p/p con MnO₂ y ZnO de 50 g de pila alcalina.

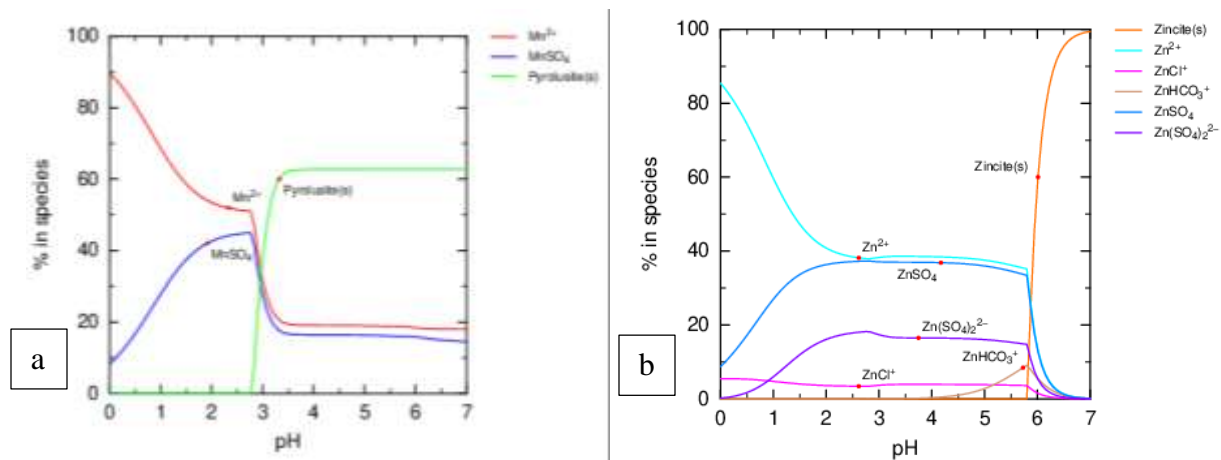


Apéndice J. Resultados de las Simulaciones de la Lixiviación de Zn y Mn con 50 y 200 g de una Pila Alcalina con los Diferentes Componentes del Lactosuero

Lixiviación de de ZnO, MnO₂ y KOH de 100 g de Pila Alcalina con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura J1

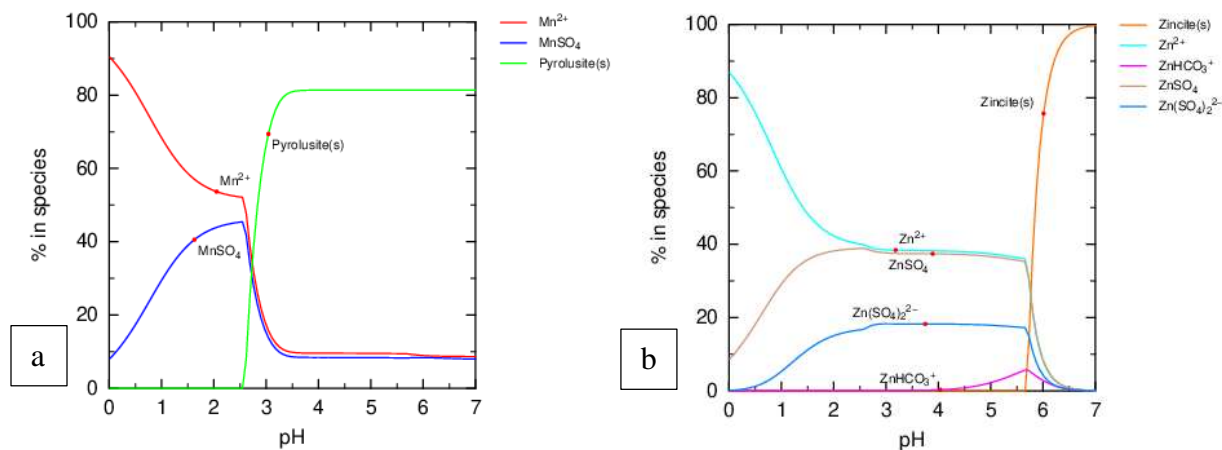
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H₂SO₄ al 50 % p/p con MnO₂, KOH y ZnO de 100 g de pila alcalina.



Lixiviación de de ZnO, MnO₂ y KOH de 200 g de Pila Alcalina con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura J2

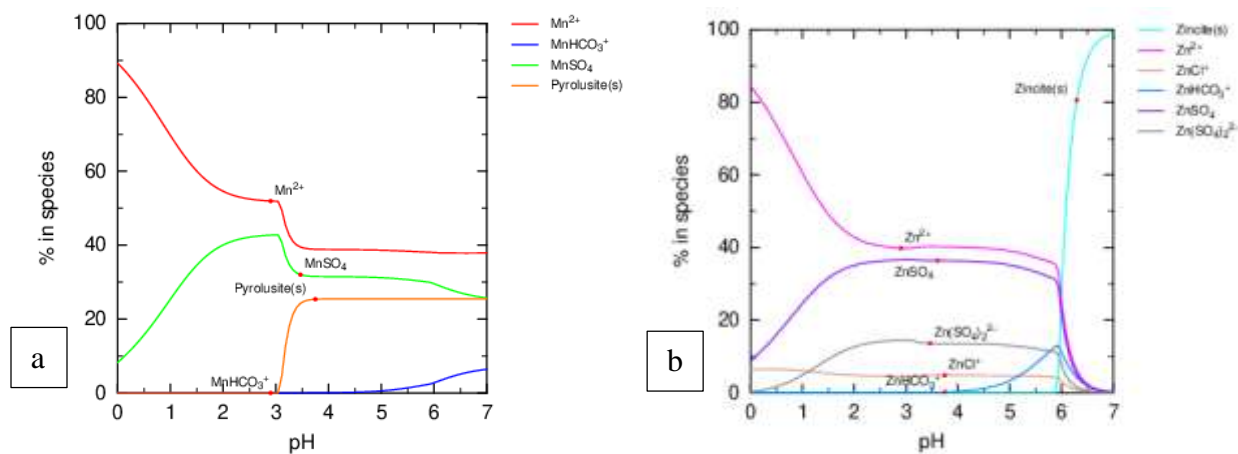
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H₂SO₄ al 50 % p/p con MnO₂, KOH y ZnO de 100 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO, MnO₂ y KOH de 50 g de Pila Alcalina con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura J3

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H₂SO₄ al 50 % p/p con MnO₂, KOH y ZnO de 50 g de pila alcalina.

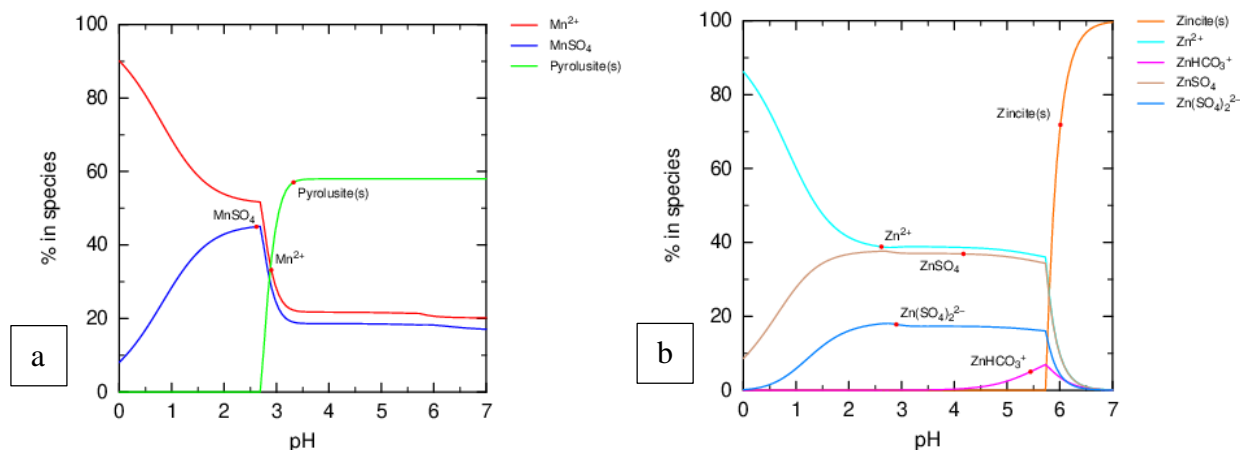


En las gráficas de las *Figuras J1, J2 y J3* se observa que la disolución del Mn y del Zn no se ve afectada por la adición del electrolito KOH y el comportamiento es similar a las simulaciones en la que se utiliza solo el MnO_2 y el ZnO de 50, 100 y 200 g de pila alcalina con agua, minerales, ácido láctico y glucosa del lactosuero. Al adicionar KOH fue necesario utilizar mayor cantidad de solución ácida (al 50% p/p): con 100 g de pila (*Figura J1*) se aumentó de 340 a 370 ml, con 200 g de pila (*Figura J2*) se aumentó de 440 a 490 ml y con 50 g de pila (*Figura J3*) se aumentó de 290 a 300 ml. Es importante mencionar que el KOH es más alcalino y por esto impide la formación de la especie $\text{Zn}(\text{Lactic})^{2+}$ como se observa en la *Figura J3(b)* en comparación con la *Figura I8(b)*.

Lixiviación de ZnO , MnO_2 , KOH, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn y $\text{MnO}(\text{OH})$ de 100 g de Pila Alcalina con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura J4

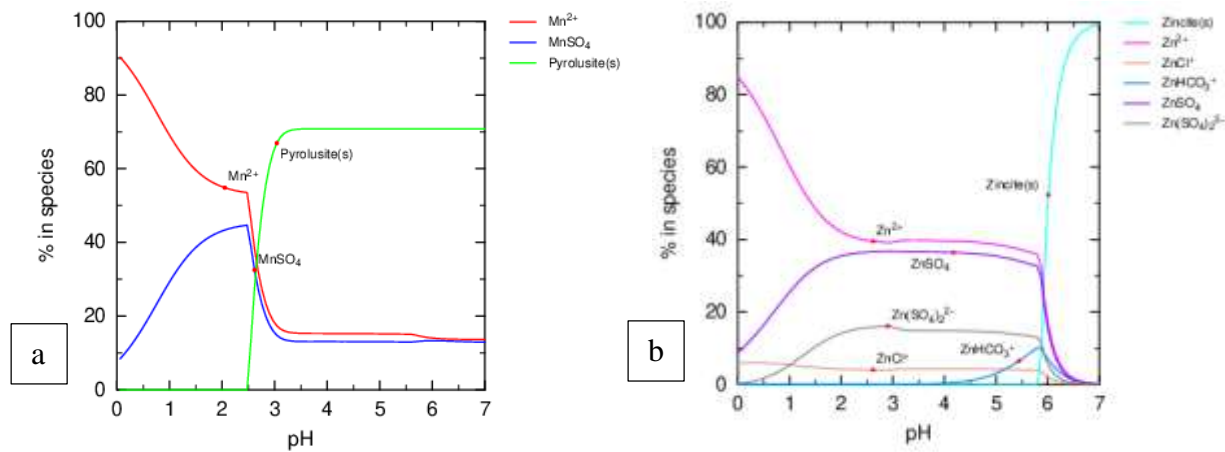
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50 % p/p con MnO_2 , KOH, ZnO , Zn, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{MnO}(\text{OH})$ de 100 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO, MnO₂, KOH, Zn(OH)₂, Zn y MnO(OH) de 200 g de Pila Alcalina con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura J5

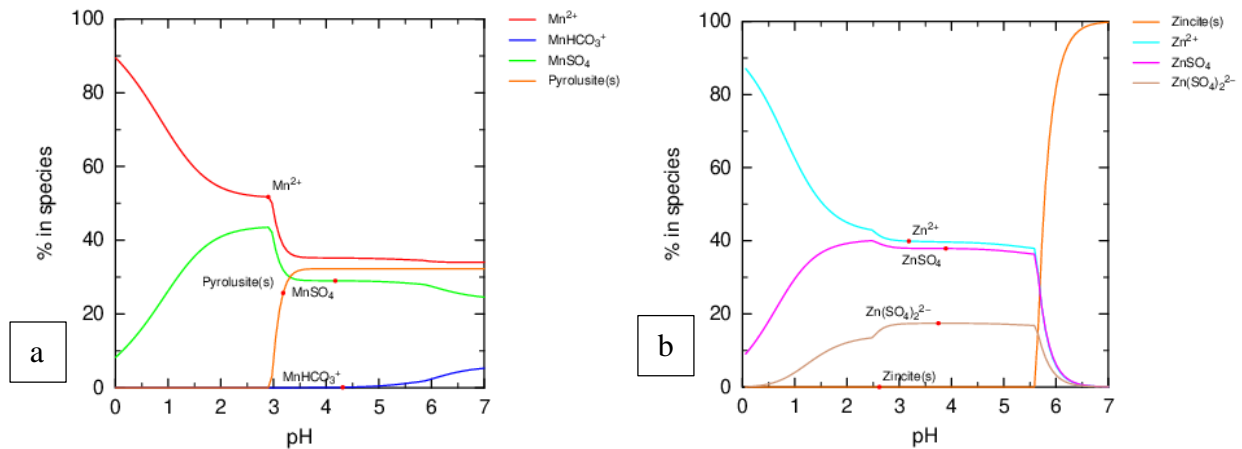
Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H₂SO₄ al 50 % p/p con MnO₂, KOH, ZnO, Zn, Zn(OH)₂ y MnO(OH) de 200 g de pila alcalina.



Lixiviación de ZnO, MnO₂, KOH, Zn(OH)₂, Zn y MnO(OH) de 50 g de Pila Alcalina con Agua, Minerales, Ácido Láctico y Glucosa del Lactosuero

Figura J6

Curvas de especiación para (a) Mn y (b) Zn en agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50 % p/p con MnO_2 , KOH , ZnO , Zn , $Zn(OH)_2$ y $MnO(OH)$ de 50 g de pila alcalina.

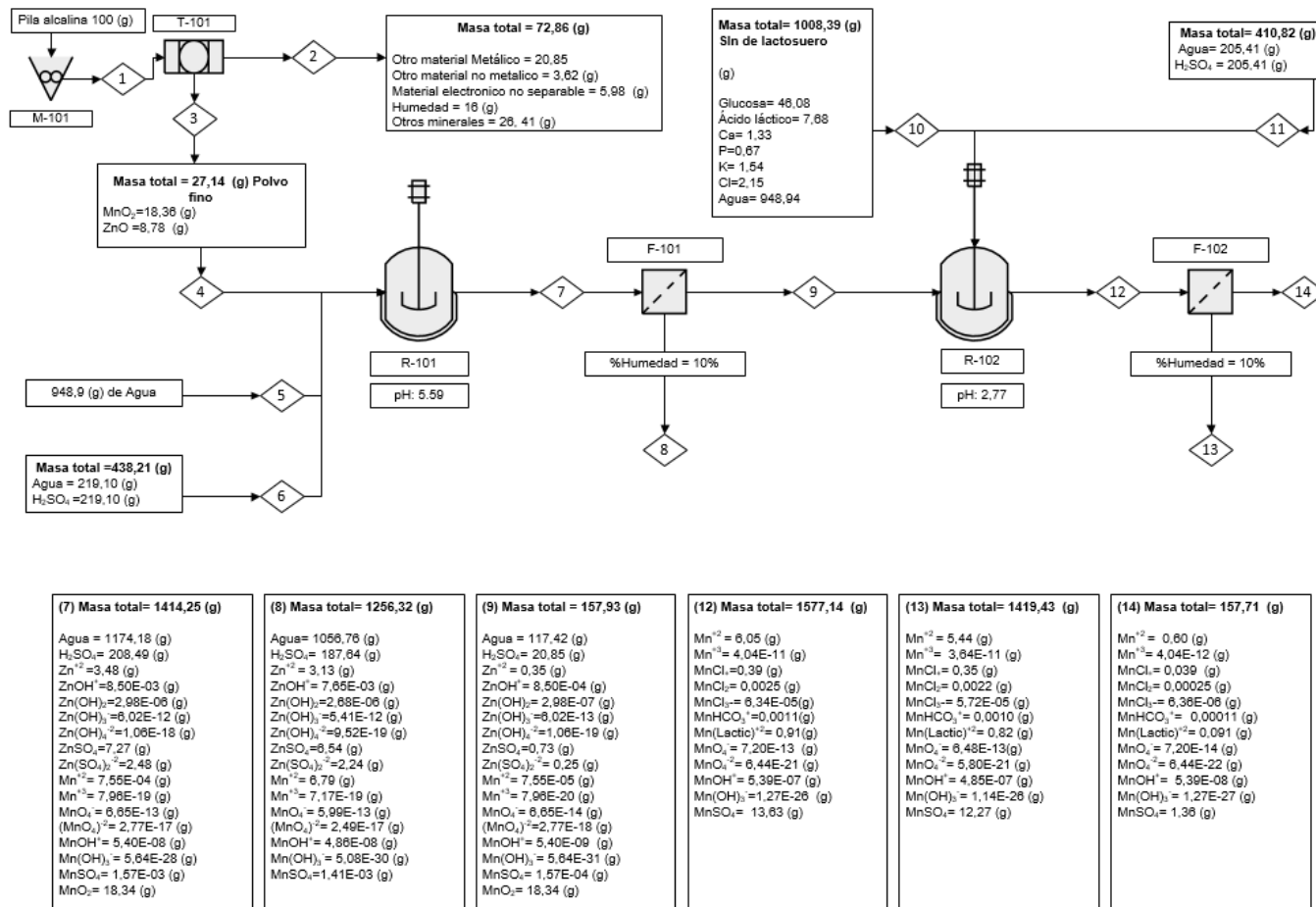


De igual forma, en las Figuras J4, J5 y J6 se comprobó que la adición de otros minerales de la pila no afecta el comportamiento de la especiación de Mn y Zn, y se observa un comportamiento similar a la simulación en la que solo se utilizan el MnO_2 y el ZnO de la pila. Al adicionar los demás minerales, también fue necesario utilizar mayor cantidad de solución ácida (al 50% p/p): con 100 g de pila (Figura J4) se aumentó de 340 a 420 ml, con 200 g de pila (Figura J5) se aumentó de 440 a 550 ml y con 50 g de pila (Figura J6) se aumentó de 290 a 330 ml.

Apéndice K. Diseño del Diagrama de Flujo del Proceso de Lixiviación de Zn y Mn de Pilas Alcalinas

Figura 8

Diagrama de flujo del proceso de lixiviación de Zn y Mn de pilas alcalinas



Apéndice L. Resultados de las Simulaciones del Proceso de Lixiviación de Zn y Mn Diseñado con 100 g de una Pila Alcalina con los Diferentes Componentes del Lactosuero

Figura L1

Curvas de especiación de (a) Mn y (b) Zn en el reactor R-101 del proceso de lixiviación diseñado a partir de agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50 % p/p con MnO_2 y ZnO de 100 g de pila alcalina.

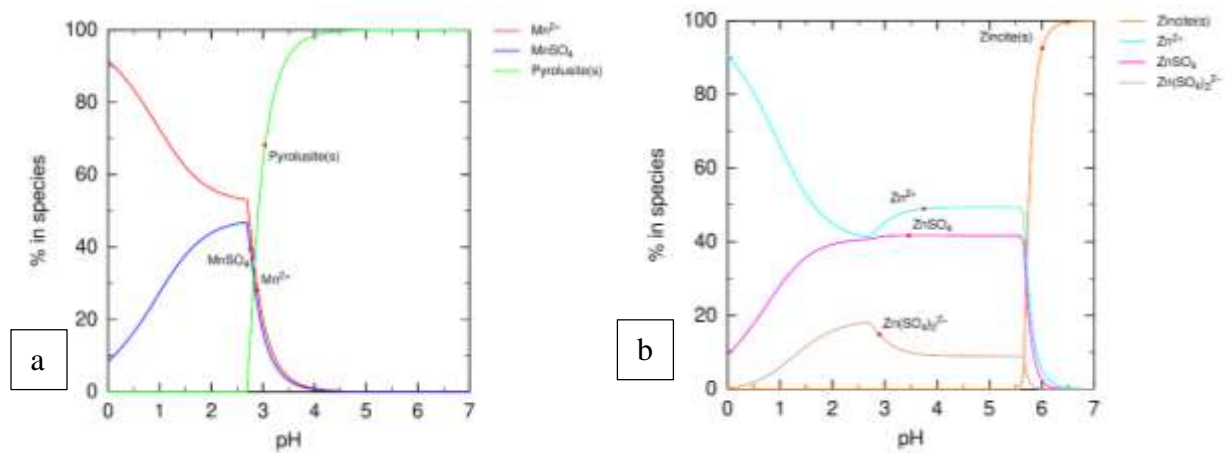
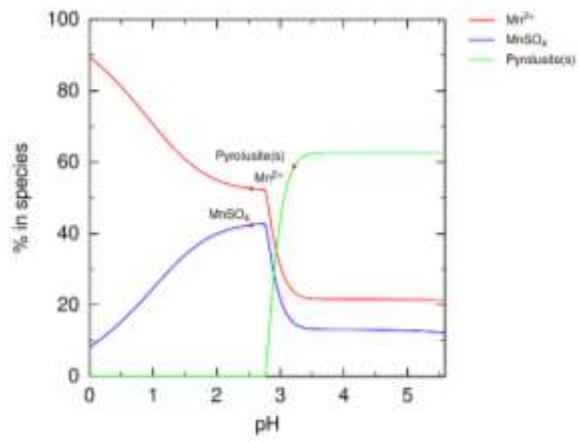


Figura L2

Curvas de especiación de (a) Mn en el reactor R-102 del proceso de lixiviación diseñado a partir de agua, minerales, ácido láctico y glucosa de lactosuero acidificado con una solución de H_2SO_4 al 50 % p/p con MnO_2 y ZnO de 100 g de pila alcalina.

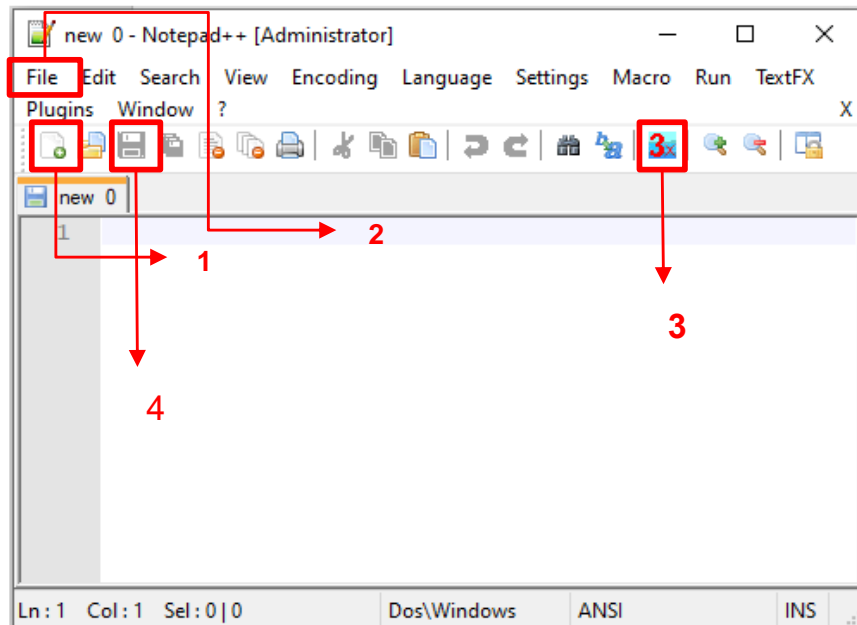


Apéndice M. Manual de Simulación de una Lixiviación de Zinc y Manganeso a partir de Pilas Alcalinas y Zinc-Zarbone Usando PhreePlot y PHREEQC.

En el presente trabajo de grado se propone un paso a paso para simular diferentes escenarios de lixiviación de Zn y Mn de pilas alcalinas y zinc-carbono. Para ello, es recomendable descargar la versión 3 de PHREEQC (Windows 32-bit: Notepad ++ interface) en la página del Servicio Geológico de los Estados Unidos (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>) y la versión de PhreePlot (Windows 32); además de Ghostscript (Ghostscript 9.54.0 for Windows 32 bit) y GSview 5.0 (gsv50w32.exe) en la página de PhreePlot (<https://www.phreeplot.org/>). PhreePlot es un programa que permite determinar la especiación y distribución de las especies generadas en la lixiviación mediante los cálculos generados en PHREEQC. En la *Figura 9* se denota la ventana de PHREEQC, en el cual la entrada se organiza mediante bloques de datos de palabras clave. Además, se observan opciones utilizadas con frecuencia como: (1) hoja nueva, (2) abrir un archivo (3) correr la simulación y (4) guardar.

Figura 9

Ventana de PHREEQC



En la ventana el programa, cada bloque de datos comienza con una línea que contiene la palabra clave (relacionada con una función específica) seguida de líneas adicionales que contienen datos relacionados con la palabra clave. A continuación, se definen las palabras claves utilizadas para la simulación de la lixiviación de zinc y manganeso con su respectiva función, su escritura y el orden que deben seguir.

1. DATABASE

A partir de esta función se especifica la base de datos para las simulaciones. Para esto se debe tener claro en qué carpeta y en qué usuario se encuentra la base de datos a utilizar.

2. TITLE

Con esta función se especifica una cadena de texto que se imprimirá en el archivo de salida.

3. SOLUTION_MASTER_SPECIES

A partir de esta palabra clave se pueden definir nuevas especies acuosas que no se encuentran definidas en la base de datos. Esta función consta de un bloque de datos con cinco

columnas, la primera columna hace referencia al nombre designado a la especie acuosa, la segunda columna hace referencia a la fórmula de la especie con su estado de valencia, la tercera columna corresponde a la contribución de alcalinidad de la especie, la cuarta y quinta columna corresponden a la fórmula molecular y peso molecular de la especie respectivamente.

4. SOLUTION_SPECIES

Esta se utiliza para definir la reacción química, el log K y los parámetros de coeficiente de actividad para cada especie acuosa que no se encuentra en la base de datos y se haya definido previamente en SOLUTION_MASTER_SPECIES.

5. PHASES

A partir de esta palabra clave se define un nombre, reacción química, log K y dependencia de la temperatura de log K para cada componente de gas y mineral que no se encuentren definidos en la base de datos.

6. SOLUTION

Esta palabra clave se utiliza para definir la temperatura y la composición química de una solución inicial. En este bloque de datos el componente principal es el agua, con las sustancias que se encuentran en solución. De estas sustancias, se especifican las unidades del agua en kg y las unidades de las demás especies en g/kg de agua o mol/kg de agua.

7. REACTION

Con esta palabra clave se especifican reacciones irreversibles y se indican las especies involucradas con sus cantidades molares. Esta función es independiente de la composición de la solución y del tiempo. Además, existe la opción de hacer un cálculo por separado de la reacción para cada monto indicado. Por ejemplo, en un bloque de datos en que se especifica “1 mol in 4

steps”, se realiza el cálculo de la siguiente manera: el primer paso agrega 0,25 mol de reacción a la solución inicial; el segundo paso añade 0,5 moles de reacción a la solución inicial; el tercero 0,75 mol; y el cuarto 1,0 mol; cada paso de reacción comienza con la misma solución inicial y agrega solo la cantidad de reacción especificada.

8. EQUILIBRIUM_PHASES

Se utiliza para definir las cantidades de un conjunto de fases puras (minerales) que pueden reaccionar de forma reversible cuando se ponen en contacto con la fase acuosa; cada fase se disolverá o precipitará hasta alcanzar el equilibrio o se disolverá por completo. En esta función, se ingresan tres columnas por cada fase; en la primera se especifica el nombre de la fase, en la segunda el índice de saturación y en la tercera las moles.

9. END

Determina el final de una simulación. Una vez que el programa lee esta función, se efectúan los cálculos ingresados en la simulación y se imprimen los resultados. En el archivo de entrada pueden seguir simulaciones adicionales, y cada una terminará con la palabra clave “END”.

Luego de obtener los resultados del código digitado en PHREEQC, se prosigue a utilizar PhreePlot, el cual permite la creación de diagramas de especiación de Zn y Mn durante el proceso de lixiviación. El funcionamiento de este se basa en el grupo de ejemplos que contiene el demo de PhreePlot una vez es descargado. Cada ejemplo de tiene un código estándar que puede ser modificado en la ventana de PHREEQC y ejecutado desde la carpeta donde está contenido Phreeplot. En la *Figura 10* se observa el ejemplo de especiación del Cd vs pH (carpeta

“*Cdspeciation_species1*”), el cual fue modificado con el código realizado previamente en PHREEQC y utilizado para el desarrollo de este trabajo.

Figura 10

Ejemplo de especiación del Cd vs pH contenido en la carpeta “*Cdspeciation_species1*” de los ejemplos de PhreePlot.

```

1 SPECIATION
2   species
3   calculate_type
4   calculate_method
5   calculate
6   sat
7   max
8   resolution
9
10 PLOT
11   plot_title
12   x_axis
13   y_axis
14   legend_title
15   saturation
16
17 CHEMISTRY
18   input_file
19   output_file
20
21 SOLUTION 1
22   temp
23   pH
24   sat
25   Cd
26   Mn
27   Na
28   K
29   charge
30
31 END
32 USE SOLUTION 1
33
34 OCCUPATION_PARAMS
35   job_title
36   job_date
37   job_time
38   job_user
39   job_host
40   job_location
41
42 END

```

De igual forma, en la *Figura 10* se puede observar que la ventana de PhreePlot se divide en tres secciones: la primera (speciation) corresponde a los cálculos realizados de especiación de los elementos seleccionados, la segunda (plot) corresponde al diseño de la gráfica de especiación y la última (chemistry) hace referencia a los cálculos y modificaciones del código generado previamente en PHREEQC. A continuación, se definen las principales palabras claves utilizadas para la simulación de la lixiviación de zinc y manganeso con su respectiva función en PhreePlot.

JobTitle: Se utiliza para dar título a los cálculos realizados internamente en el PhreePlot.

Los cálculos realizados se imprimen con el título asignado (hasta 200 caracteres).

MainSpecies: Se utiliza para definir las especies principales (Mn y Zn) utilizadas en el cálculo de los diagramas de especiación.

Xmin y Xmax: Se utiliza para delimitar el valor mínimo y máximo de la variable del eje x utilizada durante los cálculos, en este trabajo la variable del eje x fue el pH y se delimito en el valor mínimo de 0 y valor máximo de 7.

PlotTitle: Se utiliza para dar título a las gráficas generadas en PhreePlot.

Pxmax y Pxmin: Se utilizar para trazar el valor mínimo y máximo del eje x en las gráficas generadas. En este trabajo el rango de las gráficas fue de 0 a 7.

Además, cabe resaltar que en PhreePlot es utilizada la fase (Fix_H+) con el fin de variar el pH en el rango establecido en la sección de speciation. A continuación, se presentan los códigos de la simulación en los cuales se utilizaron todos los componentes de la solución de lactosuero pretratada.

Código de Simulación para la Especiación de (a) Mn y (b) Zn en Agua de Lactosuero Acidificada con una Solución de H₂SO₄ al 50 % p/p Tomando como base MnO₂ y ZnO de 100 (g) de Pila Alcalina

```
SPECIATION
  database           "Minteq.dat"
  jobTitle          "Speciation vs pH using 'species' plot
  type"
  calculationType   species
  calculationMethod 1
  mainSpecies       Mn Zn
  xmin              -7.0           # logH range
  xmax              0.0
  resolution        100
```

```

PLOT
  plotTitle          "Especiación de Zinc y Manganese
(Escenario 4.1)"
  customXcolumn      2          # x-axis value is
the second column - the first column is 'pH' (see out file)
  pxmax              7          # default is 14
  pxmin              0
  minimumYValueForPlotting 5.0          # eliminates minor
species

  png true
  pdf true

```

CHEMISTRY

```

include 'speciesvsph.inc'          # contains the logic
for outputting the expected x-axis, y-axis (%distr) pairs expected by 'species'
plot type

```

```

TITLE SIMULACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE ZINC Y MANGANESO CON AGUA, ÁCIDO LÁCTICO
Y MINERALES (Ca, P, K, Cl) DEL LACTOSUERO

```

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES 1
  Lactic      Lactic      0      C3H6O3      90
  Glucose     Glucose     0      C6H12O6     180

```

SOLUTION_SPECIES

```

Lactic = Lactic
  log_k 0
Glucose = Glucose
  log_k 0
H+ + Lactic = H(Lactic)+1
Log_k 0.5611
delta_h -2.9 #kJ/mol

Ca+2 + Lactic = Ca(Lactic)+2
log_k -0.0362

Zn+2 + Lactic = Zn(Lactic)+2
log_k 0.2227

Mn+2 + Lactic = Mn(Lactic)+2
log_k -0.0362

```

PHASES

```

Fix_H+
  H+ = H+
  log_k 0.0

```

```

TITLE ALIMENTACIÓN EN EL REACTOR DE AGUA, ÁCIDO LÁCTICO Y MINERALES (Ca, P, K,
Cl).

```

```

SOLUTION 1
temp 60 #°C
WATER 1.181698 #0.9489 Kg de Agua + 0.232798 Kg de Agua de sln 50 % p/p
units g/kgw
Ca 1.1265 #g/kgw
P 0.5632 #g/kgw
K 1.2998 #g/kgw

```

```

Cl 1.8197 #g/kgw
Lactic 6.4989 #g/kgw
Glucose 38.9934 #g/kgw

```

```

REACTION 1
  C6H12O6 0.256
  Glucose -0.256
  0.0256 moles in 1 steps

```

```
#ADICION DE SLN ACIDA 340 mL 50 % p/p
```

```

EQUILIBRIUM_PHASES
  Fix_H+ <x_axis> H2SO4 2.375490 # Moles de H2SO4
  -force_equality true

```

```
#ADICIÓN DE MINERALES AL REACTOR, BASE DE CALCULO 100 g de Pila.
```

```
Pyrolusite 0 0.2111 #moles de MnO2
```

```
Zincite 0 0.1084 #moles de ZnO
```

```
END
```

Código de Simulación para la Especiación de (a) Mn y (b) Zn en Agua de Lactosuero

Acidificada con una Solución de H₂SO₄ al 50 % p/p Tomando como base MnO₂ y ZnO de

200 (g) de Pila Alcalina

```

SPECIATION
  database "Minteq.dat"
  jobTitle "Speciation vs pH using 'species' plot
  type"
  calculationType species
  calculationMethod 1
  mainSpecies Mn Zn
  xmin -7.0 # logH range
  xmax 0.0
  resolution 100

PLOT
  plotTitle "Especiación de Zinc y Manganese
(Escenario 4.2)"
  customXcolumn 2 # x-axis value is
the second column - the first column is 'pH' (see out file)
  pxmax 7 # default is 14
  pxmin 0
  minimumYValueForPlotting 5.0 # eliminates minor
species

  png true
  pdf true

CHEMISTRY

include 'speciesvsph.inc' # contains the logic
for outputting the expected x-axis, y-axis (%distr) pairs expected by 'species'
plot type

```

TITLE SIMULACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE ZINC Y MANGANESO CON AGUA, ÁCIDO LÁCTICO Y MINERALES (Ca, P, K, Cl) DEL LACTOSUERO

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES 1
  Lactic      Lactic      0      C3H6O3      90
  Glucose     Glucose     0      C6H12O6     180
```

SOLUTION_SPECIES

Lactic = Lactic

log_k 0

Glucose = Glucose

log_k 0

H+ + Lactic = H(Lactic)+1

Log_k 0.5611

delta_h -2.9 #kJ/mol

Ca+2 + Lactic = Ca(Lactic)+2

log_k -0.0362

Zn+2 + Lactic = Zn(Lactic)+2

log_k 0.2227

Mn+2 + Lactic = Mn(Lactic)+2

log_k -0.0362

PHASES

Fix_H+

H+ = H+

log_k 0.0

TITLE ALIMENTACIÓN EN EL REACTOR DE AGUA, ÁCIDO LÁCTICO Y MINERALES (Ca, P, K, Cl).

SOLUTION 1

temp 60 #°C

WATER 1.250168 #0.9489 Kg de Agua + 0.301268 Kg de Agua de sln 50 % p/p
units g/kgw

Ca 1.0648 #g/kgw

P 0.5324 #g/kgw

K 1.2286 #g/kgw

Cl 1.7200 #g/kgw

Lactic 6.1430 #g/kgw

Glucose 37.8578 #g/kgw

REACTION 1

C6H12O6 0.256

Glucose -0.256

0.0256 moles in 1 steps

#ADICION DE SLN ACIDA 440 mL 50 %p/p

EQUILIBRIUM_PHASES

Fix_H+ <x_axis> H2SO4 3.074163 # Moles de H2SO4

-force_equality true

#ADICIÓN DE MINERALES AL REACTOR, BASE DE CALCULO 200 g de Pila.

Pyrolusite 0 0.4221 #moles de MnO2

Zincite 0 0.2168 #moles de ZnO

END

Código de Simulación para la Especiación de (a) Mn y (b) Zn en Agua de Lactosuero Acidificada con una Solución de H₂SO₄ al 50 % p/p Tomando como Base MnO₂ y ZnO de 50

(g) de Pila Alcalina

```

SPECIATION
  database           "Minteq.dat"
  jobTitle           "Speciation vs pH using 'species' plot
  type"
  calculationType    species
  calculationMethod  1
  mainSpecies        Mn Zn
  xmin               -7.0           # logH range
  xmax               0.0
  resolution         100

PLOT
  plotTitle          "Especiación de zinc y Manganese
(Escenario 4.3)"
  customXcolumn      2           # x-axis value is
the second column - the first column is 'pH' (see out file)
  pxmax              7           # default is 14
  pxmin              0
  minimumYvalueForPlotting 5.0   # eliminates minor
species

  png true
  pdf true

CHEMISTRY

include 'speciesvsph.inc'           # contains the logic
for outputting the expected x-axis, y-axis (%distr) pairs expected by 'species'
plot type

TITLE SIMULACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE ZINC Y MANGANESO CON AGUA, ÁCIDO LÁCTICO
Y MINERALES (Ca, P, K, Cl) DEL LACTOSUERO.

SOLUTION_MASTER_SPECIES 1
  Lactic      Lactic      0      C3H6O3      90
  Glucose     Glucose     0      C6H12O6     180
SOLUTION_SPECIES
Lactic = Lactic
  log_k      0
Glucose = Glucose
  log_k      0
H+ + Lactic = H(Lactic)+1
Log_k 0.5611
delta_h -2.9 #kJ/mol

Ca+2 + Lactic = Ca(Lactic)+2
log_k -0.0362

Zn+2 + Lactic = Zn(Lactic)+2
log_k 0.2227

```

Mn+2 + Lactic = Mn(Lactic)+2
log_k -0.0362

PHASES

Fix_H+

H+ = H+

log_k 0.0

TITLE ALIMENTACIÓN EN EL REACTOR DE AGUA, ÁCIDO LÁCTICO Y MINERALES (Ca, P, K, Cl).

SOLUTION 1

temp 60 #°C

WATER 1.147463 # 0.9489 Kg de Agua + 0.198563 Kg de Agua de sln 50 % p/p

units g/kgw

Ca 1.1601 #g/kgw

P 0.5800 #g/kgw

K 1.3386 #g/kgw

Cl 1.8740 #g/kgw

Lactic 6.6928 #g/kgw

Glucose 40.1567 #g/kgw

REACTION 1

C6H12O6 0.256

Glucose -0.256

0.0256 moles in 1 steps

#ADICION DE SLN ACIDA 290 mL 50 %p/p

EQUILIBRIUM_PHASES

Fix_H+ <x_axis> H2SO4 2.026153 # Moles de H2SO4

-force_equality true

#ADICIÓN DE MINERALES AL REACTOR, BASE DE CALCULO 50 g de Pila.

Pyrolusite 0 0.1055 #moles de MnO2

Zincite 0 0.0542 #moles de ZnO

END