

DISEÑO DE UN PROCESO DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN 1

Diseño de un proceso de síntesis de catalizadores de óxido-reducción basado en la extracción de Mn de baterías alcalinas gastadas

Ricardo Flórez Niño

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Modalidad Investigación

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Profesor Asociado

Codirector

Edwing Alexander Velasco Rozo

M.Cs. en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímica

Escuela de Ingeniería Química

Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Agradecimientos

Al profesor Víctor Baldovino por darme la oportunidad de realizar el proyecto de grado con uno de sus proyectos, brindándonos su guía y conocimiento.

Al Ingeniero Edwing Velasco por brindar su apoyo, dedicación, conocimiento y confianza a lo largo de todo el proceso de aprendizaje.

Al laboratorio GIMBA del Parque Tecnológico Guatiguará, por brindarnos sus servicios para el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y los docentes de la escuela de Ingeniería Química por la formación académica y profesional.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción.....	11
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo general.....	13
1.2 Objetivos específicos	13
2. Estado del arte	14
2.1 Catalizadores de Manganeso	14
2.2 Descomposición de peróxido de hidrógeno	15
2.3 Recuperación de manganeso y preparación de catalizadores	16
3. Metodología.....	17
3.1 Síntesis de catalizadores	17
3.1.1 Disolución, impregnación y tratamiento térmico.....	17
3.2 Caracterización de catalizadores.....	21
3.2.1 Análisis de las cantidades de Mn y Zn incorporadas a los catalizadores.....	22
3.2.2 Análisis de la textura de la superficie de los materiales	23
3.2.3 Análisis de la estructura química de los materiales	23
3.3 Evaluación catalítica	23
3.3.1 Reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno	24

DISEÑO DE UN PROCESO DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN	4
3.3.1.1 Diseño del sistema de reacción.....	24
3.3.1.2 Pruebas de puesta a punto del sistema de reacción.....	24
3.3.1.3 Evaluación de efectos de transporte de masa sobre los resultados catalíticos	25
3.3.1.4 Pruebas de actividad	26
4. Análisis y discusión de resultados	27
4.1 Preparación de catalizadores.....	27
4.2 Resultados catalíticos.....	31
4.3 Análisis superficial, másico y de actividad catalítica	31
4.4 Contenidos metálicos.....	32
4.5 Estructura química de los materiales	33
4.6 Resultados catalíticos.....	37
5. Conclusiones.....	40
6. Recomendaciones	40
Referencias bibliográficas	41
Apéndices	45

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Reacciones típicas que suceden durante la lixiviación ácida con ácido sulfúrico...	28
Tabla 2 Propiedades texturales superficiales de los catalizadores	32
Tabla 3 Contenidos metálicos de los catalizadores de acuerdo con análisis de absorción atómica	34
Tabla 4 Relación de dependencia entre la constante cinética, el área superficial y la carga de Mn superficial.....	39
Tabla 5 Modelos de regresión lineal para la evaluación de efectos difusionales generados por agitación	48
Tabla 6 Modelos de regresión lineal para la evaluación de efectos difusionales generados por el tamaño de partícula.....	50
Tabla 7 Concordancia de picos de absorbancia para el análisis por transformada de Fourier con la literatura	51

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1 Esquema con las etapas globales del proyecto.....	18
Figura 2 Diagrama de la recuperación del polvo de batería.....	19
Figura 3 Diagrama de preparación de disoluciones de polvo de batería	20
Figura 4 Diagrama de impregnación de catalizadores.....	21
Figura 5 Diagrama de la evaluación de propiedades a los catalizadores.....	22
Figura 6 A: Disolución obtenida con lixiviación ácida previa al tratamiento reductor, B: Disolución obtenida con tratamiento reductor	30
Figura 7 Espectro de absorción UV-Visible para las disoluciones de polvo de batería.....	30
Figura 8 Disoluciones con pH modulado	31
Figura 9 Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores preparados a partir de disolución sin tratamiento ácido.....	33
Figura 10 Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores preparados a partir de disolución con tratamiento ácido.....	33
Figura 11 Espectros ATR-IR de los catalizadores preparados a partir de disoluciones sin tratamiento ácido	35
Figura 12 Espectros ATR-IR de los catalizadores preparados a partir de disoluciones con tratamiento ácido	36

Figura 13 Relación de absorbancia de interacciones Mn_2O_3/MnO_2 . A) Comportamiento para catalizadores impregnados SLA, B) Comportamiento para catalizadores impregnados CLA	37
Figura 14 Conversión de los catalizadores en términos de la constante cinética	38
Figura 15 Sistema de reacción para la descomposición de H_2O_2	45
Figura 16 Modelo lineal de calibración para la determinación del avance de reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno	46
Figura 17 Conversiones de las descomposiciones preliminares.....	47
Figura 18 Conversión de H_2O_2 en función tiempo de reacción modificando la velocidad de agitación	48
Figura 19 Conversión de H_2O_2 vs tiempo de reacción modificando tamaño de partícula	49

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A Sistema de reacción para la evaluación catalítica de catalizadores obtenidos a partir de disoluciones de polvo de batería	45
Apéndice B Puesta a punto y evaluación de efectos difusionales del sistema de reacción ..	45
Apéndice C Picos de interacción de los materiales comparados con los picos reportados por la literatura	50

Resumen

Título: Diseño de un proceso de síntesis de catalizadores de óxido-reducción basado en la extracción de Mn de baterías alcalinas gastadas^{1*}

Autor: Ricardo Flórez Niño^{2**}

Palabras Clave: Baterías gastadas, catálisis, descomposición, peróxido de hidrógeno

Descripción:

La generación de residuos electrónicos de un solo uso aumenta a medida que pasan los años. Las baterías domésticas Zn-Mn gastadas, por ejemplo, terminan en vertederos donde sus lixiviados contaminan tanto suelos como fuentes hídricas. Diferentes métodos de separación físicos y químicos han sido empleados para recuperar estos residuos y reintegrarlos al ciclo de uso, siendo la lixiviación ácida un proceso de alto grado de recuperación de metales. Debido a que la obtención de baterías nuevas a partir de MnO_2 recuperado es un proceso costoso, se han explorado nuevas opciones de reuso para estos materiales. Una de ellas, es la preparación de catalizadores para combustión de compuestos orgánicos volátiles, ya que se ha demostrado que los óxidos de Mn bajo ciertas condiciones de preparación tienen actividad catalítica para este tipo de reacciones. Debido a que este campo de estudio es relativamente nuevo, aún existen dudas sobre el diseño de los catalizadores a partir de baterías gastadas Zn-Mn. En este sentido, este trabajo propuso el desarrollo de catalizadores de óxido de Mn soportados en alúmina, teniendo como precursor de Mn soluciones iónicas generadas mediante la lixiviación ácida reductora, con H_2SO_4 y H_2O_2 , de los residuos del cátodo de baterías gastadas Zn-Mn. El tratamiento de disolución se aplicó de dos formas, i) con un pretratamiento de los residuos con H_2SO_4 , para remover especies contaminantes de Zn; y ii) sin pretratamiento. Con las disoluciones generadas, se impregnó alúmina, bajo diferentes valores de pH. Los materiales impregnados se calcinaron y posteriormente se caracterizaron por fisiorción de N_2 , FTIR, y se probaron en reacciones de descomposición de H_2O_2 . Se halló un aumento en la concentración de la fase Mn_2O_3 a medida que el pH de impregnación se acercó a un estado neutro. Además, la actividad catalítica estuvo afectada por el pretratamiento, dando como resultado una mayor actividad en los catalizadores impregnados a partir de disoluciones sin pretratamiento.

1* Trabajo de grado

2** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Edwing Alezander Velasco Rozo MSc.

Abstract

Title: Design of an oxide-reduction catalyst synthesis process based on the extraction of Mn from spent alkaline batteries ^{*3}

Author: Ricardo Flórez Niño ^{**4}

Keywords: Spent batteries, catalysis, decomposition, hydrogen peroxide

Description:

The generation of single-use electronic waste increases as the years go by. Spent Zn-Mn household batteries, for example, end up in landfills where their leachates contaminate both soil and water sources. Different physical and reintegrate them into the use cycle. Since obtaining new batteries from recovered MnO_2 is a costly process, new reuse options for these materials have been explored. One of them is the preparation of catalysts for combustion of volatile organic compounds, since it has been demonstrated that Mn oxides under certain preparation conditions have catalytic activity for this type of reactions. Since this field of study is relatively new, there are still doubts about the design of catalysts from spent Zn-Mn batteries. In this sense, this work proposed the development of Mn oxide catalysts supported on alumina having as Mn precursor ionic solutions generated by reductive acid leaching, with H_2SO_4 and H_2O_2 , of the cathode residues of spent Zn-Mn batteries. The dissolution treatment was applied in two ways, i) with a pretreatment of the waste with H_2SO_4 , to remove Zn contaminating species; and ii) without pretreatment. Alumina was impregnated with the solutions generated, under different pH values. The impregnated materials were calcined and subsequently characterized by N_2 physisorption, FTIR and tested in H_2O_2 decomposition reactions. An increase in the concentration of the Mn_2O_3 phase was found as the impregnation pH approached a neutral state. In addition, the catalytic activity was affected by the pretreatment, resulting in a higher activity in the catalysts impregnated from solutions without pretreatment.

3* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Edwing Alexander Velasco Roza MSc.

Introducción

En la actualidad, el apresurado incremento en el uso de baterías primarias ha generado una preocupación por su rápido desecho. La principal razón es su incapacidad de renovar la carga en comparación con las baterías secundarias. El reciclaje aparece como un paliativo para la problemática generada por las baterías gastadas. La industria de las baterías alcanzó, en 2019, un valor de U.S. \$ 17,3 mil millones y se pronostica que crezca anualmente a una tasa del 9% (Wood, 2020), donde, el mayor tipo de batería fabricada es la alcalina. Según la “European Portable Battery Association”, para 2016, de 225.000 toneladas de baterías comercializadas en EE. UU, sólo el 44 % fueron recicladas y tan sólo 17 países superaban este porcentaje. A nivel nacional, a partir del año 2010, se creó el plan de manejo de baterías usadas “Pilas con el ambiente”, desarrollado por la ANDI (Asociación Nacional de Empresarios de Colombia), enfocado en la recolección de baterías usadas y, para el año 2018, se habían recolectado 1500 toneladas de estos residuos (Vega B., 2018). El principal inconveniente del reciclaje radica en integrar los residuos de las baterías al ciclo de uso, lo que genera costos asociados con la recuperación de sus componentes. Dentro de sus posibles soluciones, la combinación de procesos de recuperación mecánicos e hidrometalúrgicos permite recuperar materiales ferromagnéticos que son luego fundidos. Así, la fracción papel y plástico puede ser usada como combustible alternativo, el zinc (Zn) y manganeso (Mn) pueden ser vendidos en forma de óxidos a fabricantes de baterías o como materia prima en la producción de agregados en la construcción (Nowaczek & Kulczycka, 2020).

Por otra parte, la catálisis es un área que ha dado cabida a las especies de óxidos de manganeso (Mn_xO_y) en la descomposición de compuestos orgánicos volátiles (COVs)

gracias a la estabilidad de estos óxidos y su capacidad para el transporte de oxígeno. En general, los óxidos de manganeso usados provienen de la industria metalúrgica. Se sabe que el cátodo de baterías es rico en Mn, pero recuperar esta fracción de los polvos de baterías está ligado a desafíos tanto industriales como económicos. Dentro de los procesos de recuperación, la lixiviación con agentes ácidos y básicos es ampliamente usada. En este sentido, bases fuertes como el hidróxido de sodio (NaOH) remueven de forma selectiva el Zn, mientras que ácidos como el sulfúrico (H_2SO_4) disuelve tanto Zn como Mn (Sadeghi & Soares, 2020).

Factores como fase morfológica, estado de valencia del metal, métodos de preparación, fases y estructura cristalina afectan el comportamiento los catalizadores basados en Mn_xO_y . (Mainar, y otros, 2016): Por tanto, el desempeño de estos materiales en catálisis heterogénea depende fuertemente en su historial de preparación. Así, la preparación de catalizadores a partir residuos de baterías está influenciada por las técnicas de remoción y recuperación del Mn que se apliquen pues estas pueden llevar a diferentes fases de óxido de manganeso. Por lo anterior, la meta principal de este trabajo fue determinar cuál era efecto del pH de impregnación de disoluciones de cátodo de baterías sobre un soporte comercial, alúmina, y cuál era el impacto de los tratamientos ácidos de disolución de los iones metálicos de Mn y Zn. Teniendo en cuenta lo presentado, se plantearon los siguientes objetivos.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades de catalizadores obtenidos por impregnación de disoluciones del cátodo de baterías gastadas sobre alúmina.

1.2 Objetivos específicos

Establecer un método de síntesis de catalizadores a base de óxidos de manganeso a partir del cátodo de batería gastada por impregnación.

Analizar el efecto del pH de impregnación de disoluciones de manganeso sobre alúmina y el comportamiento de los catalizadores así producidos en reacciones de descomposición de peróxido de hidrógeno.

Establecer una relación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y su comportamiento catalítico.

2. Estado del arte

2.1 Catalizadores de Manganeso

Desde hace tiempo se sabe que los óxidos de manganeso son catalizadores capaces de acelerar la descomposición de sustancias como perclorato de potasio (KClO_4), ozono (O_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), así como también catalizan la oxidación de compuestos como monóxido de carbono (CO), metanol (CH_3OH), etileno (C_2H_4), amoníaco (NH_3), óxido nítrico (NO), también en la combustión catalítica de metano (CH_4) y de COVs, además la reducción catalítica selectiva del NO con el NH_3 entre otras. Durante estos procesos los óxidos de manganeso experimentan ciclos de oxidación-reducción, reflejando una facilidad para cambiar el estado de oxidación de los Mn_xO_y . (Kapteijn, y otros, 1994). En particular, se sabe que los Mn_xO_y soportados sobre alúmina catalizan una gran variedad de las reacciones arriba mencionadas (Rekha, Kathyayini, & Nagaraju, 2013).

Los diferentes estados de oxidación del manganeso son estables y existen óxidos de valencia mixta. Así, el manganeso en los catalizadores puede asumir diferentes valencias que pueden cambiar en función de los tratamientos térmicos que se le apliquen al material (Dey & Praveen Kumar, 2020) y también en función de las condiciones de reacción (Klokishner, Reu, Chan-Thaw, Jentoft, & Schlögl, 2011). Los Mn_xO_y son capaces de realizar ciclos de almacenamiento y liberación de oxígeno por su capacidad de ejecutar rápidos ciclos de reducción-oxidación.

En estudios hechos antes en el CICAT, se estableció que catalizadores conformados a partir de baterías gastadas de Zinc-Carbono (Zn-C) contienen sitios activos asociados al Mn

presente en las baterías (Espinosa Lobo & Reyes Monsalve, 2018). Sin embargo, no se ha explorado aún el uso de disoluciones de polvos de baterías para preparar catalizadores impregnados.

2.2 Descomposición de peróxido de hidrógeno

En algunos procesos de las industrias alimenticia y farmacéutica y en el tratamiento de aguas residuales (Pedziwiatr, Mikolajczyk, Zawadzki, Mikolajczyk, & Bedka, 2018), el peróxido de hidrógeno es usado como agente oxidante y blanqueador. La descomposición en solución de peróxido de hidrógeno se aplica como una prueba para analizar la actividad redox de catalizadores homogéneos y heterogéneos (Hasan, Zaki, Pasupulety, & Kumari, 1999). Además, la descomposición de peróxido de hidrógeno se ha estudiado sobre óxidos de manganeso para evaluar el comportamiento de sus diferentes fases de óxidos. Así se ha encontrado una dependencia de la concentración de manganeso con la velocidad de descomposición (Do, Batchelor, Lee, & Kong, 2009). Cuando el peróxido de hidrógeno se descompone forma oxígeno y agua, siguiendo la Ec. 1.



El requerimiento energético para superar su energía de activación de ~75 kJ/mol sin la presencia de algún tipo de catalizador, cuando se usan catalizadores sólidos compuestos por óxidos como el MnO_2 , el requerimiento energético se reduce a 58 kJ/mol (Dolhun, 2014). El mecanismo de reacción implica dos vías: i) una redox, donde el intercambio de electrones con la superficie da lugar a la formación de radicales libres H^\cdot y HO_2^\cdot , y ii) una de reacción

en cadena en la que los radicales libres formados reaccionan para producir sus respectivos productos finales H_2O y O_2 (Hasan, Zaki, Pasupulety, & Kumari, 1999).

2.3 Recuperación de manganeso y preparación de catalizadores

La recuperación de componentes de baterías usadas se enfoca en dos procesos: físicos e hidrometalúrgicos.

Los procesos físicos, en general, siguen la ruta secuencial: clasificación, separación magnética, desmantelado y trituración. Las baterías son clasificadas dependiendo de su tipo, de forma manual o industrial, luego son desmanteladas. Durante esto último, el grafito y los polvos de los óxidos metálicos son separados del hierro, papel y plástico de la batería. El polvo recuperado se tritura hasta alcanzar un tamaño de partícula determinado.

Por su parte, las rutas hidrometalúrgicas permiten recuperar de forma eficaz y selectiva los componentes fundamentales presentes las baterías tales como Mn y Zn. Se caracterizan por etapas de pretratamientos previos al proceso de lixiviado y posteriormente la separación de los metales. La lixiviación de polvos de baterías gastadas con ácidos y bases fuertes permite la remoción de metales en concentraciones cercanas al 100%; tal es el caso de bases fuertes como el hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH) que permiten la recuperación selectiva del zinc, dando lugar a un tratamiento posterior que permite la recuperación del manganeso. Por parte de los ácidos, la lixiviación no es selectiva; se remueven Zn y Mn simultáneamente y, por tanto, se deben adicionar procesos de separación de metales posteriores a la lixiviación.

En presencia de un agente oxidante o reductor los metales son lixiviados de forma directa de su óxido correspondiente, al agente lixivador más usado es el ácido sulfúrico que frecuentemente se usa en conjunto con peróxido de hidrógeno. Con este tratamiento, se producen cationes disueltos de (Sayilgan, y otros, 2009). En general, de acuerdo con la literatura, la tasa de remoción de los metales durante el proceso depende de la temperatura, la agitación, el tiempo y de la concentración del agente lixivador (Sadeghi & Soares, 2020). Para el caso específico, la valorización de los residuos de baterías alcalinas Zn-Mn gastadas para la producción de catalizadores, los estudios se han enfocado en retornar sus componentes primarios a ciclos industriales específicos, dejando así de lado alternativas como la catálisis en la que sus componentes principales han mostrado resultados prometedores en reacciones de oxidación.

3. Metodología

En esta sección se describen las actividades experimentales del proyecto desde el procedimiento usado para la recuperación del polvo de baterías hasta la evaluación catalítica. La Figura 1 esquematiza las etapas seguidas durante la experimentación.

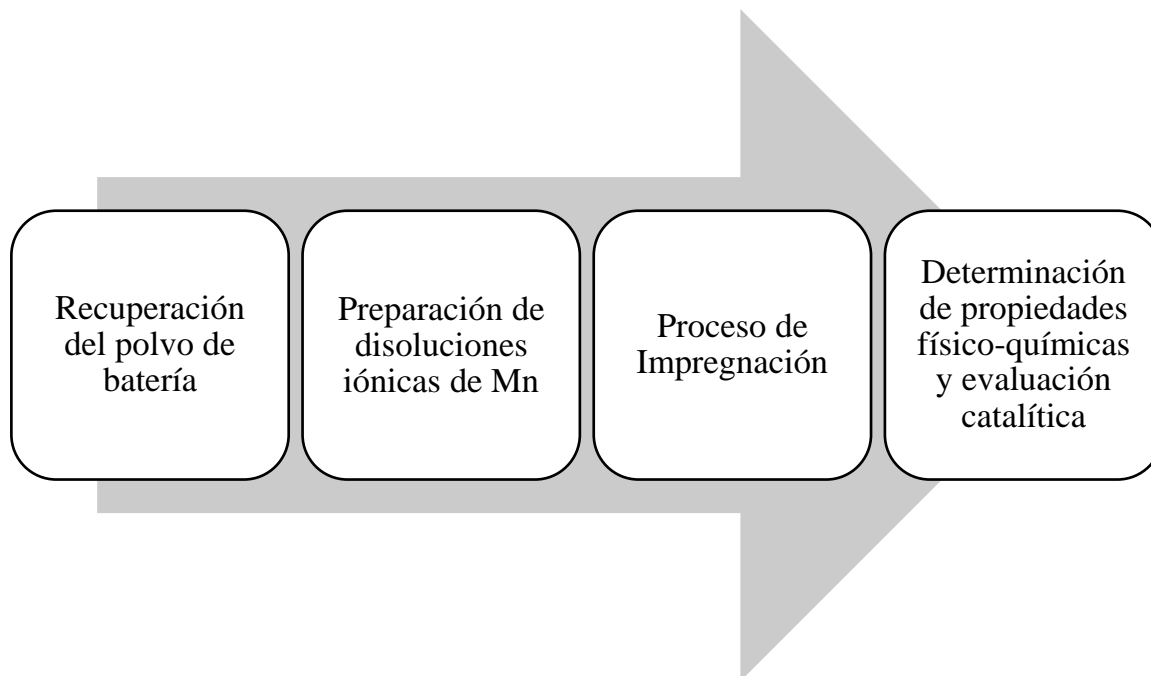
3.1 Síntesis de catalizadores

3.1.1 Disolución, impregnación y tratamiento térmico

Se recolectaron baterías alcalinas Zn-Mn gastadas de un solo uso del campus central de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Se seleccionaron baterías del tipo AA de referencias Duracell® y Energizer®. Las baterías gastadas fueron desmanteladas manualmente, retirando la cubierta protectora, material ferroso y plástico, ánodo, cátodo, electrolito y los

Figura 1

Esquema con las etapas globales del proyecto.



polos positivo y negativo. Se tomó el polvo del cátodo, debido a su alto contenido de manganeso (Belardi, y otros, 2011), y se maceró y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula entre 75 y 180 μm , la Figura 2 resume el proceso de la obtención del polvo de baterías usadas.

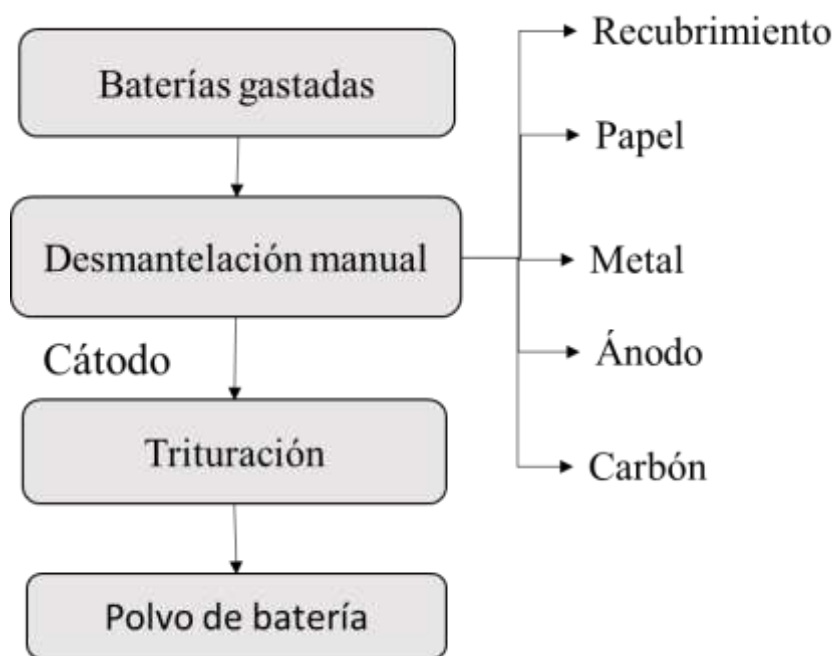
Al polvo resultante se le aplicó un proceso de lavado con agua desionizada tipo I, con cinco repeticiones, para remover iones y otras sustancias solubles, Finalmente, el polvo recuperado se secó en un horno estático durante 12 h (Cole-Palmer Instrument Company, modelo 5015-54). El polvo resultante se disolvió mediante en tratamiento reductor utilizando una mezcla de soluciones de ácido sulfúrico 2 M (H_2SO_4) (Merck 95-97 %) y de peróxido de hidrógeno 2 M (H_2O_2) (Laboratorios León S.A. 50 %) a 200 rpm, 80 °C y 2 h. En algunos casos, previo al tratamiento reductor, se realizó una lixiviación ácida, usando ácido sulfúrico con una relación de 1:10 S/L (relación gramos de sólido por mililitros de disolvente), a 200

rpm y 80 °C. Finalmente, la disolución de Mn se filtró para remover sólidos residuales. La Figura 3 presenta un esquema donde resume el proceso de obtención de las disoluciones.

Las soluciones recuperadas del proceso anterior se usaron como precursores para la síntesis de catalizadores de óxidos de Mn soportados en alúmina. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda de alúmina (Al_2O_3) con las soluciones de Mn obtenidas. Se utilizó alúmina comercial tipo 1.8/210, referencia Sasol Germany GmbH Lote TK2599, macerada y tamizada hasta un tamaño de partícula de 180 μm . Para las impregnaciones, se agregaron 4 g de Al_2O_3 en 77.5 mL de disolución de Mn y se mantuvo la suspensión

Figura 2

Diagrama de la recuperación del polvo de batería.

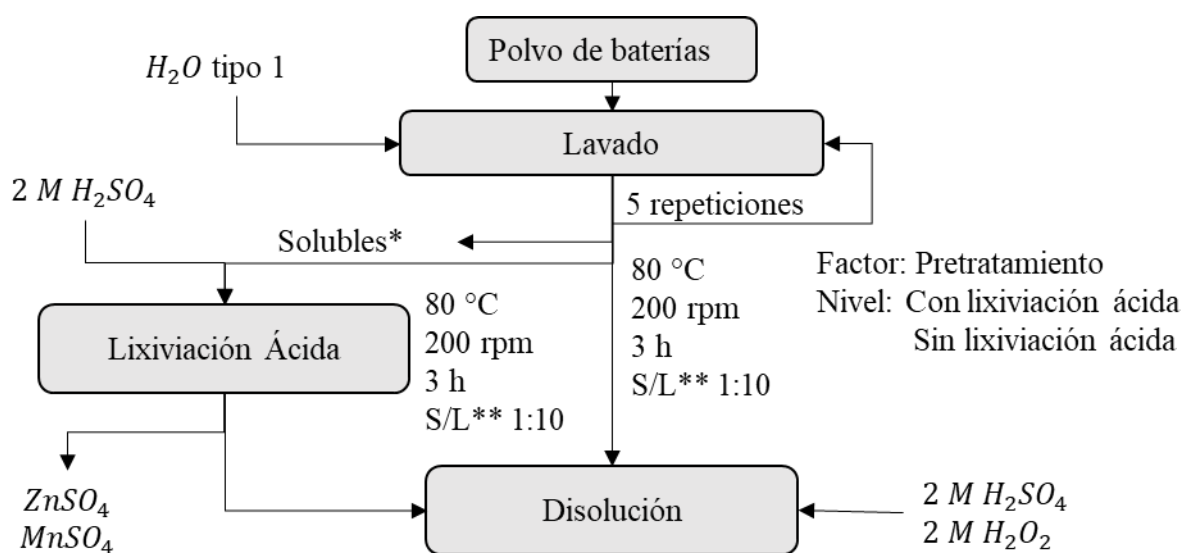


resultante bajo una agitación de 100 rpm y a 80 °C en una plancha de calentamiento y agitación (Heidolph, MR Hri-Tec). La suspensión se mantuvo así hasta evaporar el agua y

obtener una pasta que posteriormente se secó a 120 °C por 12 h en el horno estático descrito antes. Finalmente, los sólidos secos se calcinaron siguiendo el programa de temperatura: 120 °C por 4 h, 10 °C/min y 500 °C por 6 h, 5 °C/min. Pevio a las impregnaciones grama de temperatura: 120 °C por 4 h, 10 °C/min y 500 °C por 6 h, 5 °C/min.

Figura 3

Diagrama de preparación de disoluciones de polvo de batería.



* KOH

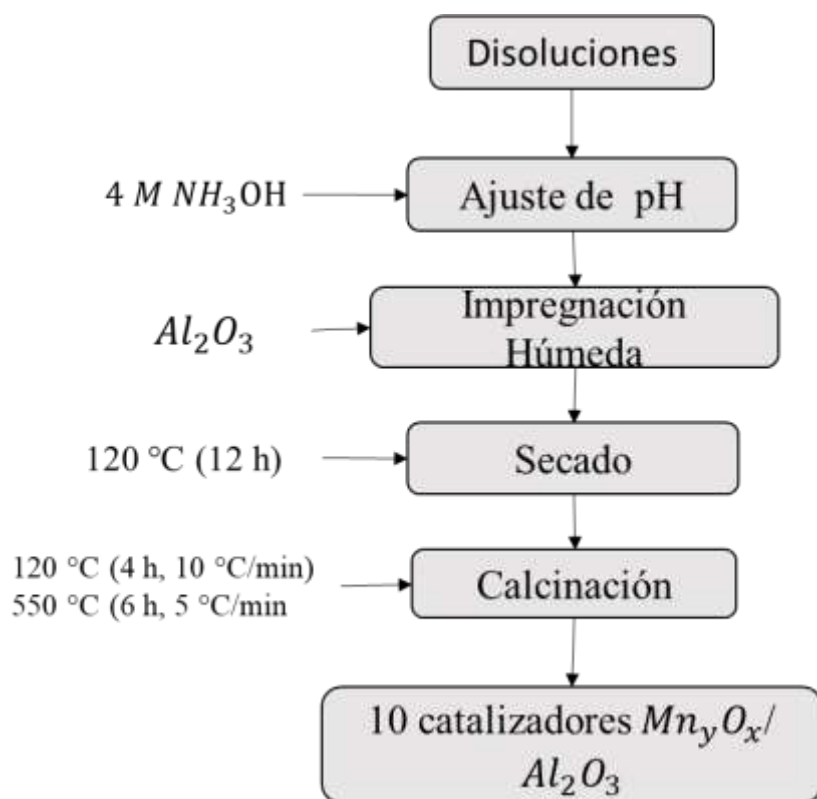
** S/L relación g sólido/mL solución

*** Hasta que se observó precipitado

Pevio a las impregnaciones, se moduló el pH de las disoluciones de manganeso en el intervalo entre 4 y >7; hasta que se observó la formación de un precipitado. El pH se controló mediante la adición de cantidades requeridas de hidróxido de amonio 4 M (NH₄OH), a 100 rpm y 25 °C. La Figura 4 esquematiza el paso a paso del proceso de impregnación.

Figura 4

Diagrama de impregnación de catalizadores.



3.2 Caracterización de catalizadores

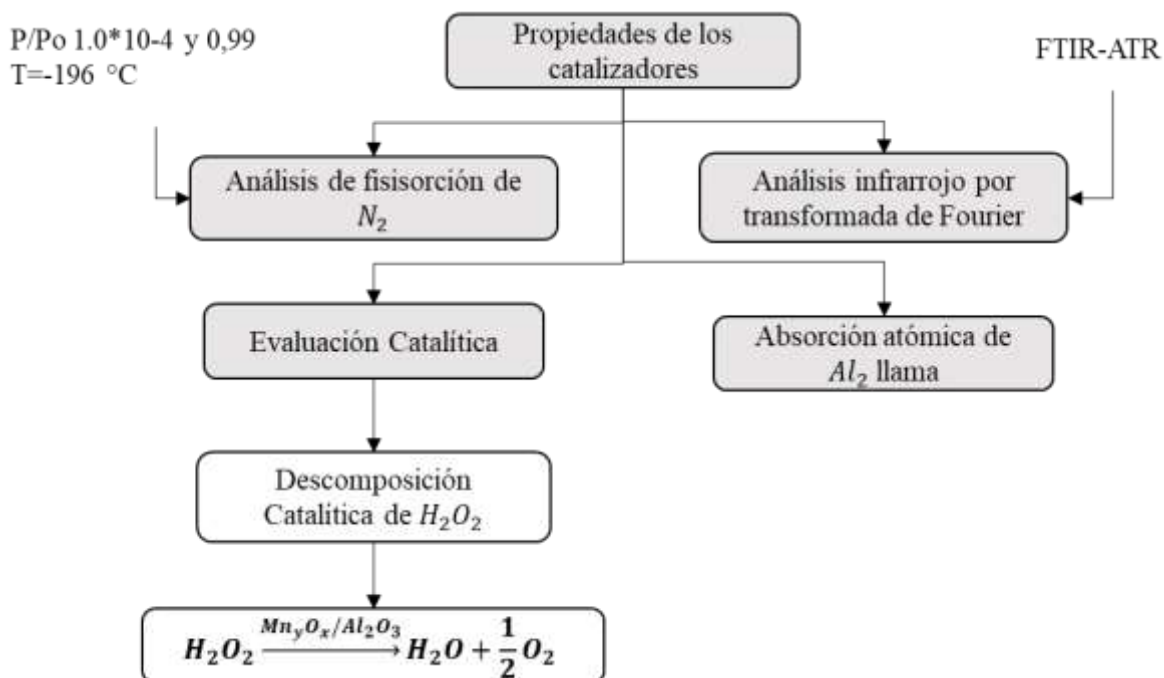
Para determinar la cantidad de manganeso presente en los catalizadores, se realizaron análisis de absorción atómica. La textura de la superficie de los materiales se analizó luego de medir isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La estructura química se evaluó con pruebas de espectrometría ATR-IR. El comportamiento catalítico de los materiales se evaluó con reacciones de descomposición de peróxido de hidrógeno. De forma resumida, la Figura 5 compendia las propiedades evaluadas al conjunto de los catalizadores sintetizados.

3.2.1 Análisis de las cantidades de Mn y Zn incorporadas a los catalizadores

Se determinó la concentración de Mn y Zn mediante espectrometría de absorción atómica de llama, con el uso de un equipo 240FS AA (Agilent Technologies). Para ello, se tomaron mues-

Figura 5

Diagrama de la evaluación de propiedades a los catalizadores.



tras de los materiales y se disolvieron de acuerdo con el protocolo indicado. La solución producida se inyectó (10 mL) al equipo en forma de aerosol con una mezcla de aire y acetileno. Esta mezcla se incineró a 1500 °C y su producto se analizó usando lámparas de cátodo hueco ya sea de zinc o de manganeso, según el caso.

3.2.2 Análisis de la textura de la superficie de los materiales

Las propiedades texturales; porosidad y superficie específica, de los materiales se analizaron a partir de los datos obtenidos de isothermas de adsorción/desorción de N₂ medidas a -196 °C con un equipo 3FLEX™ (Micromeritics) en un intervalo de presión relativa (P/P₀) entre 1e10⁻⁴ y 0,99. Previo a los análisis, las muestras se desgasificaron en vacío durante 6 h usando un equipo Vac Prep 061, (Micromeritics) a 120 °C durante 2 h y luego a 300 °C durante una noche para remover impurezas adsorbidas en la superficie de cada material. La superficie específica de los materiales se calculó con el método BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). El tamaño medio de los microporos y mesoporos se estimó con los métodos NLDFIT (Jaroniec, Kruk, Olivier, & Koch, 2000) y BJH (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951). Todos los cálculos se hicieron con software de control y reducción de datos interactivo MicroActive® del instrumento.

3.2.3 Análisis de la estructura química de los materiales

Los catalizadores se caracterizaron por espectrometría de infrarrojo con reflectancia total atenuada (ATR-IR) usando un espectrómetro Nicolet iS50 (Thermo Scientific). Se utilizó una célula ATR de diamante con ángulo de incidencia de 45 ° para realizar mediciones en la región entre 400 y 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 barridos.

3.3 Evaluación catalítica

Se evaluó el comportamiento catalítico mediante la descomposición de H₂O₂.

3.3.1 Reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno

Se desarrolló un montaje de laboratorio por lotes, para estudiar la descomposición de H_2O_2 catalizada por $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$. Con este montaje, se analizó la posible influencia de los efectos de transporte de masa sobre el comportamiento catalítico cambiando el tamaño de partícula y la velocidad de agitación del sistema de reacción.

3.3.1.1 Diseño del sistema de reacción.

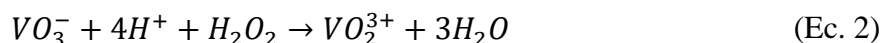
Se construyó un sistema de reacción por lotes, Apéndice A, en el que se estudió la descomposición de H_2O_2 . El sistema de reacción constó de un balón de vidrio con tres bocas graduado a 250 mL, sujeto a un soporte universal, sumergido en un baño de aceite que ocupó la mitad del volumen del balón. En una boca se sujetó una aguja con una jeringa para extraer las muestras de los productos de reacción durante los ensayos. De otro lado, se puso un embudo unido a otra boca donde se alimentaron el catalizador y la mezcla de reacción. En general, el sistema se mantuvo abierto al ambiente durante el anterior procedimiento. Finalmente, la tercera boca del balón se usó para sujetar el sistema al soporte universal. Con una plancha de calentamiento y agitación (Heidolph, MR Hei-Tec) se ajustó la temperatura y agitación en el sistema. La temperatura se midió con un termómetro sumergido en el baño de aceite, garantizando una temperatura uniforme durante la reacción, la agitación se generó con un agitador magnético de 2 cm dentro del reactor.

3.3.1.2 Pruebas de puesta a punto del sistema de reacción

Se modeló una curva de calibración a partir de la reacción de oxidación avanzada de H_2O_2 con metavanadato de amonio 43% (Merk) en medio ácido. La formación del catión peroxovanadio (VO_2^{3+}), de color rojo-naranja, presenta un máximo de absorción de energía

DISEÑO DE UN PROCESO DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN 25

en longitudes de onda alrededor de 450 nm, región donde el equipo de espectrofotometría (Thermo Scientific, GENESYS 10S UV-Vis) detecta máximos de intensidad, relacionables con su respectiva concentración del ion en solución (Terán Solíz, 2016).



En la reacción, el vanadato (VO_3^-) se oxida a peroxovanadio (VO_2^{3+}) y el peróxido de hidrógeno se reduce a agua. En la cuantificación, se añadió un exceso de vanadato amónico para alcanzar la reacción total del peróxido. Como resultado, la concentración final de peroxovanadio se supuso aproximadamente igual a la concentración inicial de H_2O_2 por estequiometría de la reacción. Así, mediante la concentración de H_2O_2 inicial se pudo cuantificar la concentración de peroxovanadio final. Bajo esta premisa se construyó una curva de concentración H_2O_2 en función de la absorbancia que sirvió para calibrar el equipo UV-Visible y poder seguir la evolución de la cantidad de H_2O_2 durante las pruebas catalíticas.

3.3.1.3 Evaluación de efectos de transporte de masa sobre los resultados catalíticos

En las reacciones heterogéneas irreversibles el grado de conversión (X) depende en parte de la efectividad del catalizador. Esta última está ligada con factores externos asociados al control de la tasa del transporte en la cinética química. Si el transporte de masa ocurre a una tasa más lenta que la reacción química, el desempeño catalítico está influenciado por gradientes de concentración que existen ya sea en la parte externa de las partículas o en el interior de sus poros. Para este trabajo, se evaluó la posible presencia de gradientes de concentración cambiando tanto la velocidad de agitación como el tamaño de partícula de los

catalizadores. Para tal efecto, se hicieron pruebas catalíticas cambiando la agitación en 100, 200 y 300 rpm buscando detectar la posible presencia de gradientes de concentración intrapartícula y posibles gradientes de concentración interpartícula mediante un cambio del tamaño de partícula de los catalizadores entre 180-75, 75-45 y 45-25 μm . Con base en el resultado de estas pruebas resultados se eligieron unas condiciones de reacción donde no hubiera gradientes de concentración.

3.3.1.4 Pruebas de actividad

Para las pruebas catalíticas, se usaron 100 mL de una solución 0,4375 M de H_2O_2 . El tiempo de las pruebas catalíticas se fijó considerando los cambios de absorbancia obtenidos en la detección por espectrofotometría. Mediante revisión bibliográfica se fijó la temperatura de reacción a 50 °C y agitación de 200 rpm (Santacesaria, Tesser, Di Serio, Russo, & Turco, 2011)

Se cargó el sistema de reacción con un volumen de 25 mL de solución 0.04375 M de H_2O_2 . La temperatura del sistema de reacción se mantuvo en 50 °C y la agitación a 200 rpm controlados por una plancha de calentamiento (Heidolph, MR Hei-Tec). El tamaño de partícula se fijó entre 75-25 nm. La reacción se siguió por 3 h, tomando una muestra de 0,2 mL de solución del sistema de reacción y adicionándola a un contenedor para muestra de vidrio con 5 mL de solución de metavanadato de amonio extraída con una micropipeta graduada a 1000 μL . Mediante espectrofotometría UV-Visible se determinó la absorbancia de la solución y se determinó la concentración residual de H_2O_2 .

El comportamiento catalítico se estudió en términos de un modelo cinético de pseudo-primer orden respecto al peróxido de hidrógeno. De este modo, se expresó el desempeño

catalítico mediante una constante de velocidad de reacción (k) determinada por regresión lineal de los datos de las pruebas catalíticas, Ec. 3. También, se introdujo un factor de corrección en volumen Ec. 4, en consideración de la configuración del reactor empleado.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = k_{H_2O_2} * f\left(\frac{w}{V}\right) \quad (\text{Ec.3})$$

$$f(t/V) = \sum_{j=1}^n \frac{t_j - t_{j-1}}{V_j} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde, C_i y C_0 [g/cm^3] son las concentraciones de H_2O_2 para la muestra i en el tiempo t y el tiempo *cero*; k [$\text{cm}^3/\text{min} * \text{g}$] es la constante de reacción; w [g] es el peso del catalizador, V [cm^3] es el volumen de reacción; t [min] tiempo de reacción y n es el número de ejemplos tomados durante la reacción (Mora Vergara, Hernández Moscoso, Gaigneaux, Giraldo, & Baldovino Medrano, 2018).

4. Análisis y discusión de resultados

4.1 Preparación de catalizadores

El polvo de batería se caracteriza por la presencia de óxidos de Mn y Zn como principales componentes. De acuerdo con la literatura, Buzatu y col., el mecanismo de disolución del polvo de batería cuando el agente lixiviador es el H_2SO_4 en solución, sigue las reacciones mostradas en la Tabla 1, El proceso de disolución conlleva a la lixiviación de los óxidos del sólido para formar sulfatos de Zn y Mn. Cuando el agente lixiviador es una solución combinada de H_2SO_4 y H_2O_2 , el polvo de batería reacciona de forma burbujeante y violenta,

disolviendo igualmente los óxidos a sulfatos de Zn y Mn. El proceso de disolución de los óxidos es selectivo, dando como resultado, una fase sólida caracterizada por la presencia de inertes y una fase líquida caracterizada por la presencia de los iones de Zn y Mn.

Tabla 1

Reacciones típicas que suceden durante la lixiviación ácida con ácido sulfúrico (Buzatu, Popescu, Birloaga, & Săceanu, 2012).

Reacción Química	ΔG° (Kcal/mol)	
$Zn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + H_2$	-35,184	(Ec. 5)
$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$	-14,194	(Ec. 6)
$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$	-24,230	(Ec. 7)
$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$	-9,890	(Ec. 8)
$Mn_3O_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$	-27,080	(Ec. 9)
$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2$	0.010	(Ec.10)

La disolución obtenida con el proceso de lixiviación ácida (CLA) previo al tratamiento reductor, Figura 6A, se caracteriza por una coloración translúcida, en comparación a la disolución obtenidas solo por medio del proceso reductor (SLA), Figura 6B, caracterizada por una pigmentación color rosa. Aplicando la espectroscopía UV-Visible, con el uso de un barrido entre 200-900 nm, se pudo caracterizar el estado químico del manganeso en las disoluciones. Así, Klokishner & col. asocian rasgos de interacción intensos en el rango de 300-400 nm a transiciones de transferencia de carga de ligando-metal, además, la transferencia

de carga energética al manganeso de un estado de oxidación alto a otro bajo se traduce en una señal de intensidad menor a una mayor respectivamente. También, se halló en el rango 500-600 nm interacciones asociadas al ion Mn^{+2} (Klokishner, Reu, Chan-Thaw, Jentoft, & Schlögl, 2011). La Figura 7 presenta los espectros de las disoluciones realizadas al polvo de batería. El rasgo más intenso de los espectros se observó en la región UV de 250-350 nm, y también se observaron interacciones en el rango 450-550 nm. Con base en lo reportado en la literatura, se asoció la perturbación en el rango 250-350 a una transición de transferencia ligando-metal concretamente de oxígeno-metal, y las perturbaciones del rango 450-550 nm infirieron la presencia de iones Mn. La interacción mayor en Figura 7 se atribuyó a la presencia de iones Mn con carga electrónica mayor, y la de menor intensidad en este rango a la fase iónica de menor carga electrónica. Lo anterior se asoció por ende a la presencia de iones Mn^{+3} y Mn^{+2} , respectivamente. Con esto se pudo asumir que la coloración de las disoluciones está directamente relacionada con la presencia de iones determinados.

Los catalizadores se prepararon a partir de disoluciones de polvo de batería usando NH_4OH como agente modulador de pH. Para las soluciones, el aumento de pH se caracterizó por cambios de color partiendo de amarillo, con oscurecimiento a medida que el pH se elevó, y finalizando con un precipitado y una solución casi traslúcida en su mayor valor de pH, Figura 8, asociado a la formación de la fase Mn_3O_4 (Ardizzone, Bianchi, & D., 1998). A cada una de las soluciones preparadas se adicionó el soporte, y mediante impregnación húmeda y calcinación, se sintetizó cada catalizador.

Figura 6

A: Disolución obtenida con lixiviación ácida previa al tratamiento reductor, B: Disolución obtenida con tratamiento reductor.

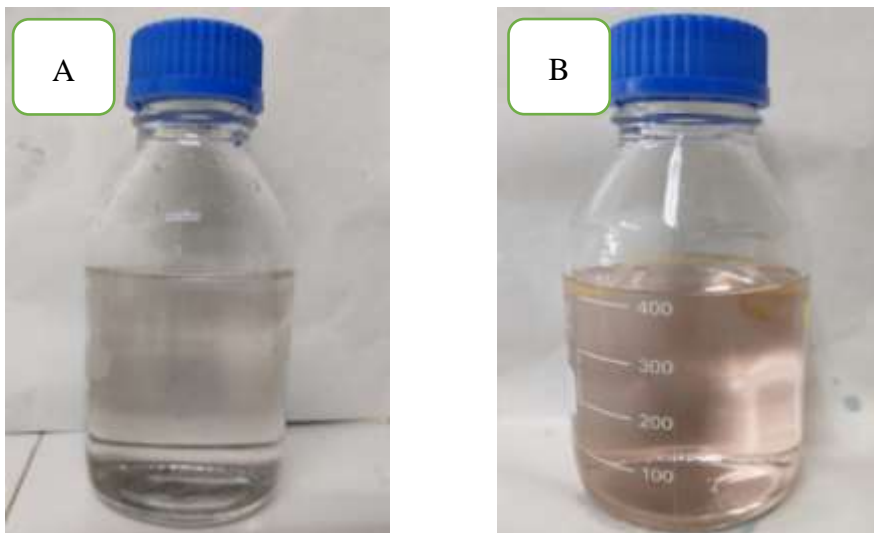
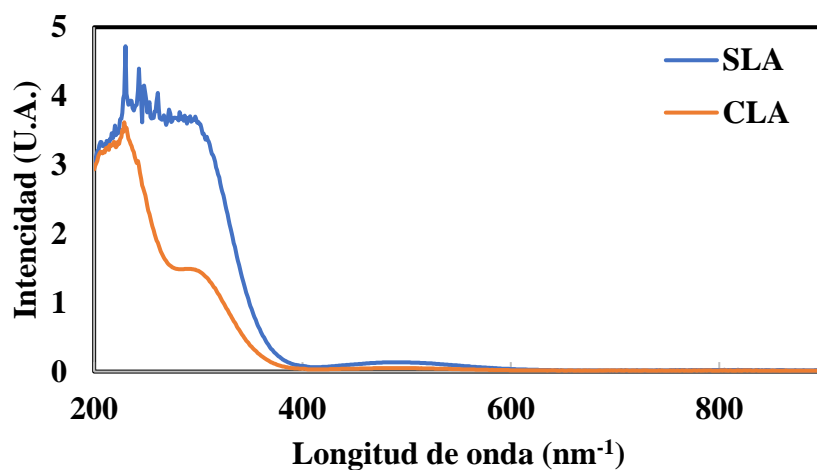


Figura 7

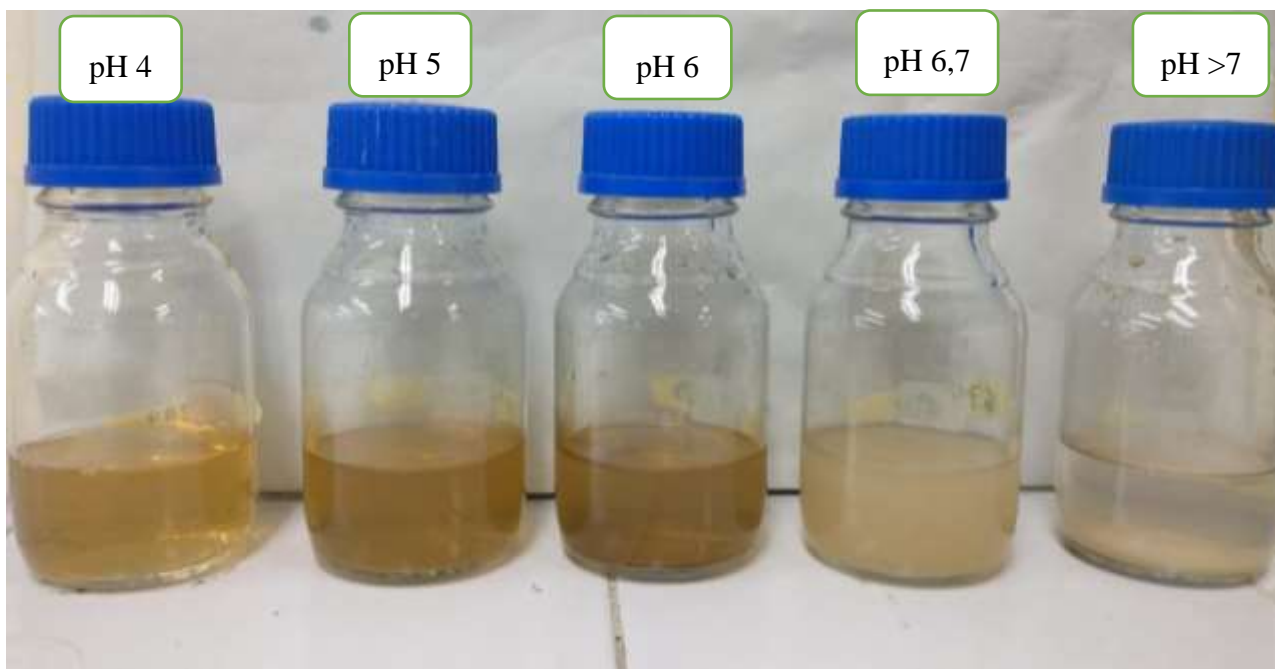
Espectro de absorción UV-Visible para las disoluciones de polvo de batería.



Se obtuvo un total de diez catalizadores, cada uno correspondiente al pH de impregnación establecido. Cada catalizador presentó un aspecto homogéneo de color blanco.

Figura 8

Disoluciones con pH modulado.

**4.2 Resultados catalíticos**

La región de actividad catalítica para la descomposición de H_2O_2 se determinó con el conjunto de reacciones preliminares, donde se halló baja actividad catalítica para los catalizadores impregnados comparados con el polvo de batería y el óxido de manganeso comercial. Adicionalmente, el gradiente de concentración intrapartícula no presentó efectos aparentes comparado con el efecto interpartícula, el cual generó efectos sobre la velocidad de reacción Apéndice B.

4.3 Análisis superficial, másico y de actividad catalítica

La Tabla 2 presenta las propiedades superficiales del soporte y de los catalizadores impregnados. De acuerdo con los resultados, la Al_2O_3 usada como soporte de $257,2 \text{ m}^3/\text{g}$. La impregnación del manganeso generó una disminución tanto del área superficial como del

volumen de poro acompañado por un aumento en el diámetro promedio de poro. La disminución en el área superficial se asocia con la sobreposición de monocapas de los iones de manganeso sobre la superficie del soporte, llenando así los poros y disminuyendo el área superficial disponible. Los catalizadores impregnados a partir de disoluciones hechas sin ningún tratamiento lixivante previo al proceso reductor, mostraron áreas superficiales aún menores. Esto se asoció a la presencia de iones de zinc en las soluciones.

Tabla 2

Propiedades texturales superficiales de los catalizadores.

	Área BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro promedio de poro [nm]	Área BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro promedio de poro [nm]
Al₂O₃	257,2	0,0091	13,2			
	SLA			CLA		
pH 4	6,6	0,0025	20,0	14,0	0,0031	16,9
pH 5	4,9	0,0018	23,3	12,0	0,0030	20,6
pH 6	7,3	0,0027	21,1	14,6	0,0036	21,3
pH 6,7	7,1	0,0022	22,9	14,9	0,0031	23,3
pH>7	6,7	0,0020	27,5	26,5	0,0033	13,7

Además, la prueba de fisisorción mostró que los catalizadores poseen isoterma tipo I, Figura 9 y Figura 10, con bucles de histéresis tipo H4 con lo cual se puede decir que los materiales son muy poco porosos y que los mesoporos que poseen corresponden a espacios intrapartícula.

4.4 Contenidos metálicos

La Tabla 3 presenta los contenidos metálicos de Zn y Mn de los catalizadores. Los resultados corroboraron la presencia de zinc en menor proporción para las disoluciones con tratamiento de lixiviación ácida previo, comparados con las soluciones de impregnación

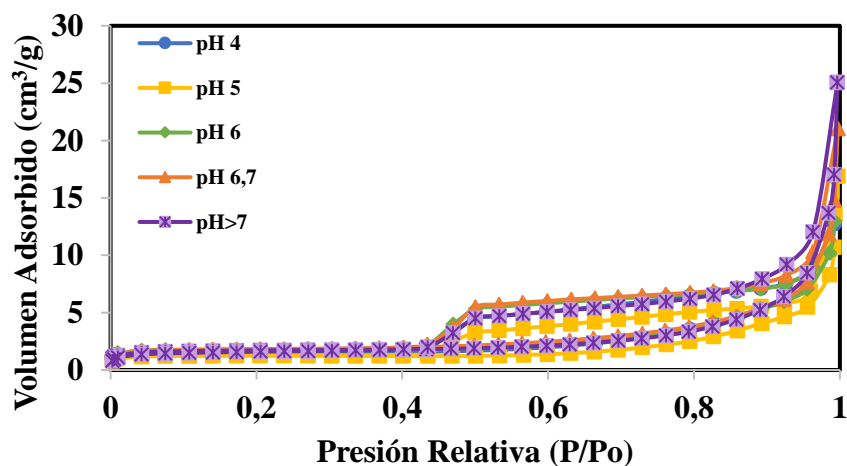
preparados por la ruta reductora, (Sadeghi & Soares, 2020). Con respecto al manganeso, se detectó un porcentaje en peso alrededor del 9% en cada catalizador.

4.5 Estructura química de los materiales

Las Figura 11 y Figura 12 se muestran los espectros infrarrojos con reflectancia total atenuada, usado para determinar las posibles fases de óxido y enlaces presentes en los catalizadores. La determinación de Mn_xO_y mediante espectrofotometría infrarroja está limitada por la proximidad de las bandas de absorción. Las interacciones de manganeso del tipo Mn—O y Mn—OH son particulares por sus números de absorción en rangos de: i) 400-740 y ii) 510-1022 respectivamente (Julien, Massot, & Poinسیون, 2004). El pico que indica enlaces Mn—O y Al—O se asocia al número de onda de 600 cm^{-1} . Además, el MnO_2 , presenta picos

Figura 9

Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores preparados a partir de disolución sin



tratamiento ácido.

característicos en números de onda entre 475 y 592 cm^{-1} denotando enlaces del tipo M—O y O—M—O. También se relaciona con vibraciones de estiramiento el pico 1073 cm^{-1} y el enlace M—O caracterizado por el pico 975 cm^{-1} (Janani, y otros, 2021). Las interacciones en

los números de onda mencionado anteriormente y corroborados con la literatura permitieron inferir la presencia de la fase MnO_2 en los catalizadores sintetizados y la existencia de otra fase distinta existente en los catalizadores debido a interacciones de picos no asociables con la fase MnO_2 . De acuerdo con la literatura (Julien, Massot, & Poinson, 2004) (Buciuman, Patcas, Craciun, & Zahn, 1999), los picos no asociados con el MnO_2 corresponden a la presencia de la fase Mn_2O_3 del óxido de manganeso en particular, Apéndice C.

Figura 10

Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores preparados a partir de disolución con tratamiento ácido

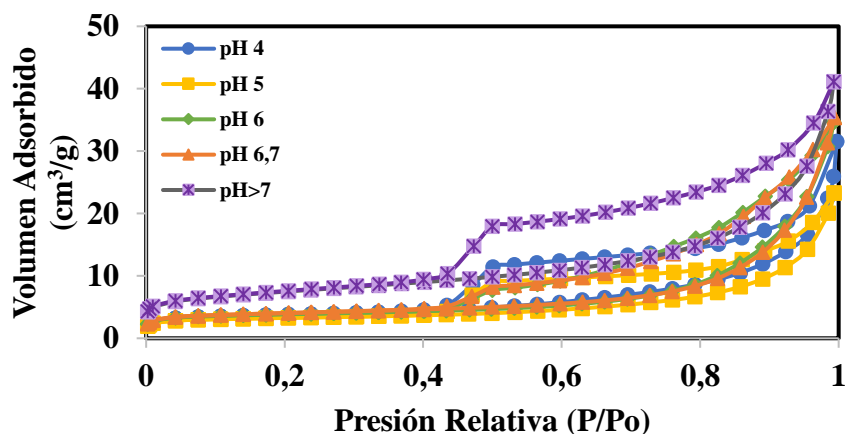


Tabla 3

Contenidos metálicos de los catalizadores de acuerdo con análisis de absorción atómica.

	% metálico	pH 4	pH 5	pH 6	pH 6,7	pH >7
SLA	Zn	2,4	2,7	2,9	3,0	2,6
	Mn	6,2	6,1	7,0	6,7	7,7
CLA	Zn	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Mn	6,4	6,5	6,9	6,4	7,6

La intensidad mostrada por el análisis infrarrojo para las dos series de catalizadores reflejó en general mayor resolución para los picos asociados a la fase MnO_2 en los catalizadores SLA, al igual que, mayor resolución para picos de la fase Mn_2O_3 en los catalizadores CLA. Esta diferencia de intensidades registradas por el análisis permitió inferir la presencia de una mayor concentración de cada fase de óxido en cada serie de catalizadores. Mediante el postulado de Lambert-Beer; que define la absorbancia como una propiedad aditiva, donde se establece que la absorbancia está directamente relacionada con su concentración, se analizó el comportamiento de los espectros infrarrojos de cada catalizador hallando la relación de absorbancia entre los números de onda asociados a $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ y $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$. Así, la relación ($A_{\text{Mn}_2\text{O}_3}/A_{\text{MnO}_2}$) para los catalizadores SLA, Figura 13A, presentó una pendiente

Figura 11

Espectros ATR-IR de los catalizadores preparados a partir de disoluciones sin tratamiento ácido.

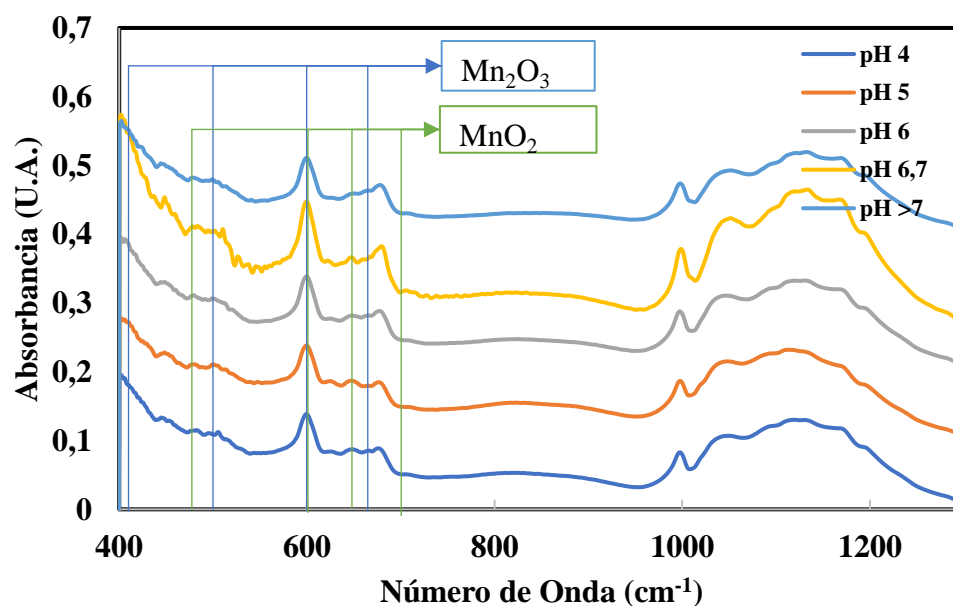
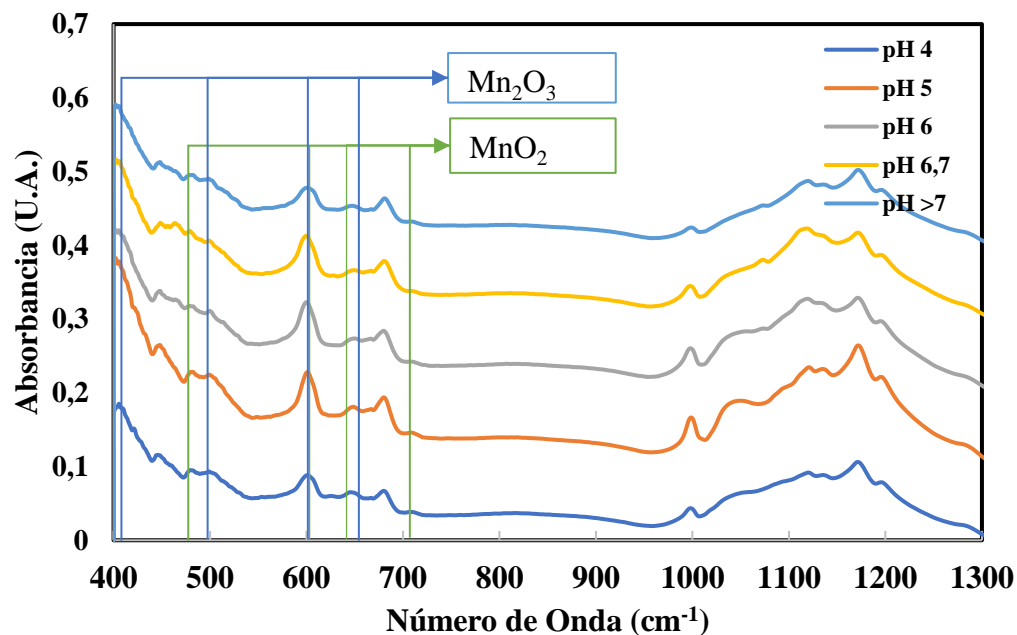


Figura 12

Espectros ATR-IR de los catalizadores preparados a partir de disoluciones con tratamiento ácido.

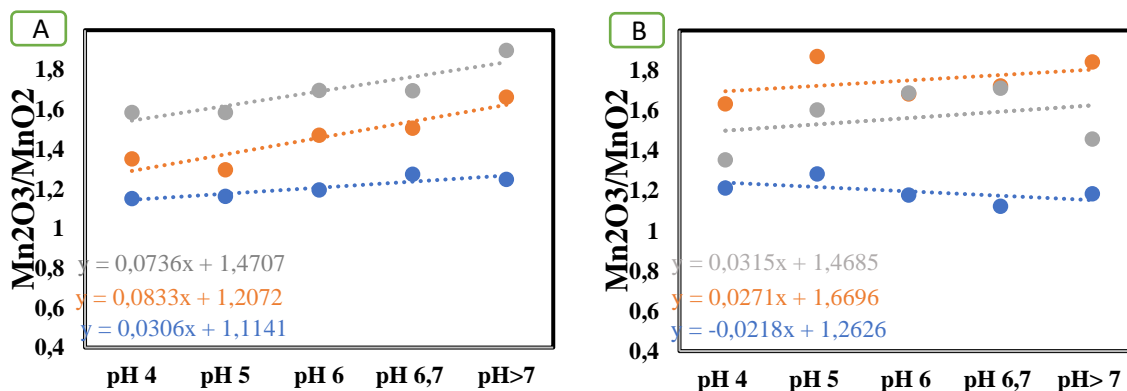


positiva en la recta que la modela, lo que permite asociar el comportamiento de las pendientes a un aumento en la formación de la fase Mn_2O_3 en comparación al MnO_2 a medida que el pH de impregnación en los catalizadores se acerca a un estado de pH neutro. De este modo, se corroboró el aumento en la concentración de la fase Mn_2O_3 en comparación con la fase MnO_2 a medida que el pH aumenta. Los catalizadores impregnados a partir de soluciones con el proceso de lixiviación ácida previo al tratamiento reductor presentaron un comportamiento similar. Figura 13B, la relación entre los picos de interacción correspondientes ($A_{\text{Mn}_2\text{O}_3}/A_{\text{MnO}_2}$) presentó una pendiente positiva asociada a la formación de la fase Mn_2O_3 en comparación con la fase MnO_2 a medida que el pH aumentó, esto permite establecer la

formación en mayor proporción de una fase determinada del óxido a medida que el pH de impregnación aumentó.

Figura 13

Relación de absorbancia de interacciones Mn_2O_3/MnO_2 . A) Comportamiento para catalizadores impregnados SLA, B) Comportamiento para catalizadores impregnados CLA.



La temperatura de calcinación es participante en la formación de las fases, como es el caso del Mn_2O_3 a temperaturas entre 470 a 600 °C (Saputra, y otros, 2013). Por tanto, el método de impregnación aquí usado posibilitó la formación de estas dos estructuras. Para los óxidos, la atmosfera de calcinación es un factor que permite la formación del óxido, y los hidróxidos, el agua presente en la solución aporta el ion hidroxilo, dando origen a la interacción con el ion metálico y su respectiva aparición en el espectro infrarrojo.

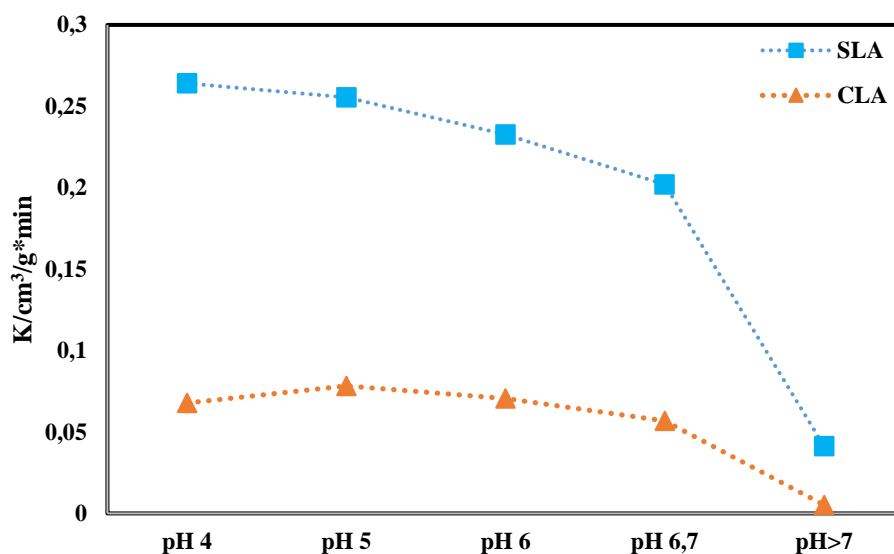
4.6 Resultados catalíticos

Las pruebas catalíticas mostraron diferencias en el comportamiento de las dos series de materiales sintetizados. La Figura 14 muestra el comportamiento de la constante cinética aparente (k) para cada catalizador con respecto al pH de impregnación. Los catalizadores

provenientes de la impregnación de soluciones sin pretratamiento mostraron un mejor desempeño en la reacción. Las conversiones para este tipo de catalizadores alcanzaron un máximo de 0,66 en comparación con los catalizadores con pretratamiento en cuyo caso el valor máximo correspondió a 0,23.

Figura 14

Conversión de los catalizadores en términos de la constante cinética.



Tanto Hasan y col. como Ryabova y col. determinaron que los óxidos de cationes de valencia mixta son mucho más activos que los óxidos metálicos monovalentes simples. Además, la actividad catalítica para óxidos de manganeso depende en gran medida de su estructura, siendo así el Mn_2O_3 más activo para la descomposición de H_2O_2 en comparación al MnO_2 (Hasan, Zaki, Pasupulety, & Kumari, 1999) (Ryabova, y otros, 2016). Esta observación apoya los resultados mostrados por el análisis ATR-IR donde la formación de óxidos de manganeso con distinta fase dependiendo del método de disolución del polvo de baterías, siendo la formación de Mn_2O_3 predominante en disoluciones sin pretratamiento anterior al proceso reductor.

En comparación, la relación entre la constante cinética y el área superficial para los catalizadores SLA mostró una relación mayor para el catalizador impregnado a pH 5. Por otro lado, el comportamiento de los catalizadores CLA mostraron un comportamiento similar a los SLA, con una mejor relación para el catalizador impregnado a pH 5, Tabla 4. Estos resultados sugieren la independencia de la constante cinética aparente respecto al área superficial. Además, la relación de la constante cinética aparente y el contenido de Mn en los catalizadores presentó para los catalizadores SLA un comportamiento independiente en el que un aumento en la cantidad de manganeso en catalizador no implicó un aumento en la conversión H_2O_2 . Para los catalizadores CLA se observó un comportamiento.

Tabla 4

Relación de dependencia entre la constante cinética, el área superficial y la carga de Mn superficial.

Catalizador	Descomposición de H_2O_2		Relación		
	Conversión para t=180 min	k	k/Área	k/carga Mn	
	X	$cm^3/g*min$			
SLA	pH 4	0,663	0,26	0,04	4,282
	pH 5	0,642	0,26	0,05	4,224
	pH 6	0,620	0,23	0,03	3,267
	pH 6,7	0,601	0,20	0,03	3,044
	pH>7	0,158	0,04	0,01	0,537
CLA	pH 4	0,238	0,07	0,05	1,060
	pH 5	0,285	0,08	0,05	1,208
	pH 6	0,253	0,07	0,05	1,028
	pH 6,7	0,216	0,06	0,04	0,893
	pH>7	0,089	0,01	0,01	0,0677

5. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de óxido de manganeso soportados en alúmina donde el manganeso provenía de la lixiviación de baterías alcalinas de ZN-Mn gastadas. Para ello, se usó un proceso de lixiviación ácida usando dos rutas de disolución caracteriza por la presencia; i) de iones Mn^{+2} , y ii) por iones Mn^{+3} . Se elevó el pH de disolución y se cada disolución fue impregnada en alúmina. Las soluciones lixiviadas se trataron bajo diferentes valores de pH.

El efecto del pH de impregnación de los catalizadores sobre comportamiento catalítico en la descomposición de H_2O_2 se favoreció con el uso de un pH impregnación menor. Esto se asoció con la formación de diferentes fases de óxido de manganeso en los catalizadores.

6. Recomendaciones

Mantener las disoluciones el menor tiempo posible en condiciones de almacenamiento para evitar el cambio en el potencial del manganeso en disolución.

Establecer las proporciones de manganeso presente en disolución y su respectiva relación con el área superficial del soporte a impregnar garantizando el no llenado de los poros, evitando la disminución brusca del área superficial por la formación los respectivos óxidos de manganeso.

Analizar el efecto generado por el punto de carga cero del soporte y el efecto en la formación de las fases del óxido soportado.

Referencias bibliográficas

- (2020), I. (01 de Junio de 2020). *International Energy Agency, Methane Tracker 2020*.
Obtenido de IEA Web site: <https://www.iea.org/reports/methane-tracker-2020>
- Akbari, E., Medhi Alavi, S., Rezaei, M., & Larimi, A. (2021). Catalytic Methane Combustion on the Hydrothermally Synthesized MnO₂ Nanowire Catalysts. *ACS Publications*, 16.
- Almeida, M. F., Xara, S. M., Delgado, J., & Costa, C. A. (2006). Characterization of spent AA household alkaline batteries. *ELSEVIER Inc.*, 466-476.
- Ardizzone, S., Bianchi, C., & D., T. (1998). Mn₃O₄ and 7-MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation . *ELSEVIER Inc.*, 134 305-312.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *ACS Publications*, 73 373-780.
- Belardi, G., Ballirano, P., . Ferrini, M. L., Medici, F., Piga, L., & Piga, S. A. (2011). Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. *ELSEVIER Inc.*, 169-177.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *ACS Publications*, 60, 2, 309-319.
- Buciuman, F., Patcas, F., Craciun, R., & Zahn, D. R. (1999). Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 185-190.
- Buzatu, B., Popescu, G., Birloaga, I., & Săceanu, S. (2012). Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *ELSEVIER Inc.*, 669-705.
- Calin, L., Catinean, A., Bilici, M., & Samuila, A. (2020). A corona-electrostatic technology for zinc and brass recovery from the coarse fraction of the recycling process of spent alkaline and zinc-carbon batteries. *ELSEVIER Inc.* , 123477.
- Dey, S., & Praveen Kumar, V. (2020). The performance of highly active manganese oxide catalysts for ambient conditions carbon monoxide oxidation. *ELSEVIER Inc.*, 1-15.
- Do, S.-H., Batchelor, B., Lee, H.-K., & Kong, S.-H. (2009). Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. *Elsevier Inc.*, 75, 8-12.

- Dolhun, J. J. (2014). Observations on Manganese Dioxide As a Catalyst in the Decomposition of Hydrogen Peroxide: A Safer Demonstration. *ACS Publications*, 760-762.
- Espinosa Lobo, C. B., & Reyes Monsalve, M. J. (2018). Estudio del uso de polvo de baterías zinc-carbono gastadas que contienen dióxido de manganeso como catalizadores de combustión de metano. *Universidad Industrial De Santander*, 25.
- Gallegos, M. V., Miguel A. Peluso, M. A., Finocchio, E., Thomas, H. J., Busca, G., & Jorge E. Sambeth, J. E. (2016). Removal of VOCs by catalytic process. A study of MnZnO composites synthesized from waste alkaline and Zn/C batteries. *ELSEVIER Inc*, 113, 1099-1111.
- Hasan, M. A., Zaki, M. I., Pasupulety, L., & Kumari, K. (1999). Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts. *ELSEVIER Inc.*, 181 171-179.
- Janani, B., Syed, A., Kumar, B. H., Elgorban, A. M., Bahkali, A. H., Ahmed, B., . . . Khan, S. (2021). High performance MnO₂-Al₂O₃ nanocomposite as white light photocatalyst and bactericidal agent: Insights on photoluminescence and intrinsic mechanism. *Elsevier Inc.*, 120-111438.
- Jaroniec, M., Kruk, M., Olivier, J. P., & Koch, S. (2000). A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials. *ELSEVIER Inc.*, 128 71-80.
- Julien, C., Massot, M., & Poinسیون, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. *ELSEVIER Inc.*, 60 689-700.
- Kapteijn, F., Van Langeveld, A. D., Andreini, A., Vuurman, M. A., Turek, S. M., Jehng, J.-M., & Wachs, I. E. (1994). Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 94-104.
- Klokishner, S. I., Reu, O., Chan-Thaw, C. E., Jentoft, F. C., & Schlögl, R. (2011). *ACS Publications*, 115, 8100-8112.
- Li, C., Li, W., Chen, K., Ogunbiyi, A. T., Zhou, Z., Xue, F., & Yuan, L. (2020). Palladium Nanoparticles Supported on Surface-Modified Metal Oxides for Catalytic Oxidation of Lean Methane. *ACS Publications*, 12, 12130-12138.
- Li, H., Dai, J., Wang, A., Zhao, S., Ye, H., Zhang, & Jie. (2019). Recycling and Treatment of Waste Batteries. *IOP Publishing*, 1-9.
- Li, W., Wang, J., & Gong, H. (2009). Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *ELSEVIER Inc.*, 81-87.

- Mainar, A. R., Colmenares, L. C., Leonet, O., Alcaide, F., Iruin, J. J., Weinberger, S., . . . Urdanpilleta, I. B. (2016). Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance. *ELSEVIER Inc.*, 80-91.
- Mora Vergara, I. D., Hernández Moscoso, L., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S. A., & Baldovino Medrano, V. G. (2018). Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium. *ELSEVIER Inc.*, 302, 125-135.
- Nowaczek, A., & Kulczycka, J. (2020). Overview of funding sources and technologies for the recovery of raw materials from spent batteries and rechargeable batteries in Poland. *Library of science*, 36 153–172.
- Park, Y.-K., Song, H., Kim, M. K., Joug, S.-C., Jung, H. Y., & Kim, S. C. (2021). Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. *ELSEVIER Inc.*, 123929.
- Pedziwiatr, P., Mikolajczyk, F., Zawadzki, D., Mikolajczyk, K., & Bedka, A. (2018). Decomposition of Hydrogen Peroxide- Kinetics and Review of Chosen Catalysts. *Pro-Akademia*, 26 45-52.
- Rekha, M., Kathyayini, H., & Nagaraju, N. (2013). Catalytic activity of manganese oxide supported on alumina in the synthesis of quinoxalines. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 415-421.
- Ryabova, A. S., Antoine, B., Zagrebin, P., Poux, T., Robert Paria, R., Hadermann, J., . . . Savinova, E. R. (2016). Study of Hydrogen Peroxide Reactions on Manganese Oxides as a Tool To Decode the Oxygen Reduction. *ChemElectroChem Europe*, 3 1667-1677.
- Sadeghi, M., & Soares, H. (2020). A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. *ELSEVIER Inc.*, 113, 342-350.
- Santacesaria, E., Tesser, R., Di Serio, M., Russo, V., & Turco, R. (2011). A new simple microchannel device to test process intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 2569–2575.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H.-M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2013). Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *ELSEVIER Inc.*, 142 729-735.

Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., & Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *ELSEVIER Inc.*, 97 158–166.

SpectraBase. (23 de 01 de 2022). Obtenido de SpectraBase TM: <https://spectrabase.com/spectrum/6LcAgZ2qN2Z>

Terán Solíz, M. C. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas*. Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya.

Tomatis, M., Xu, H.-H., He, J., & Zhang, X.-D. (2016). Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile. *Hindawi, Journal of Chemistry*, 1-15.

Vega B., J. P. (9 de Enero de 2018). Colombia ha gestionado 1.500 toneladas de pilas y baterías que ya no se usan. *LA REPÚBLICA*.

Voiland, A. (5 de Marzo de 2021). *earth observatory*. Obtenido de NASA: <https://earthobservatory.nasa.gov/images/146978/methane-emissions-continue-to-rise>

Wood, L. (3 de Abril de 2020). *PRNewswire*. Obtenido de PR Newswire web site: prnewswire.com/news-releases/alkaline-batteries-industry-report-2020---world-market-to-grow-from-17-3-billion-in-2019-to-24-61-billion-by-2023--301034856.html

Apéndices

Apéndice A

Sistema de reacción para la evaluación catalítica de catalizadores obtenidos a partir de disoluciones de polvo de batería.

Figura 15

Sistema de reacción para la descomposición de H_2O_2 .



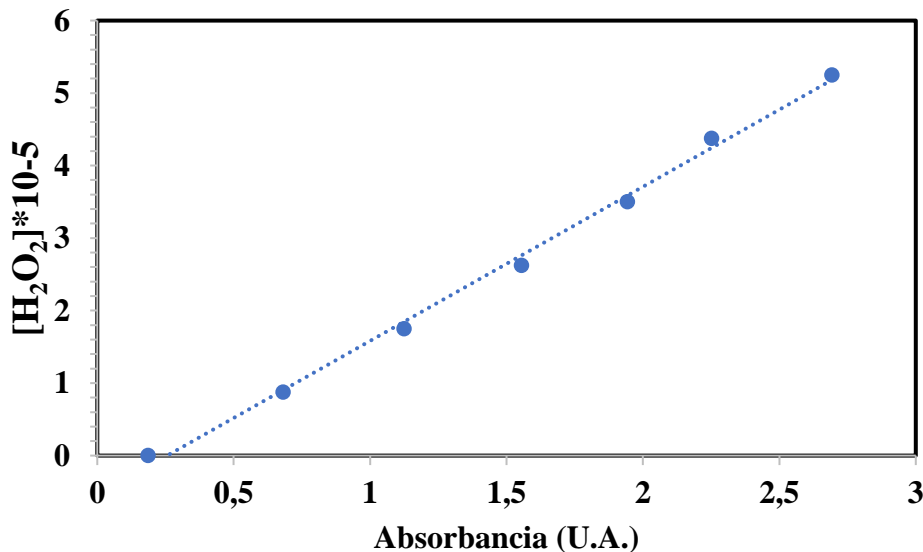
Apéndice B

Puesta a punto y evaluación de efectos difusionales del sistema de reacción.

Con la elaboración de un modelo de calibración que permitió determinar de la concentración del peróxido de hidrógeno en reacción y basado en la estequiometría de reacción, que establece una relación 1:1 entre el peroxovanadato formado y el H_2O_2 usado como reactivo, se determinó un modelo lineal (donde y representa la concentración de H_2O_2 y x la intensidad leída por el equipo UV-Vis) se determinó la concentración residual en el sistema reaccionante.

Figura 16

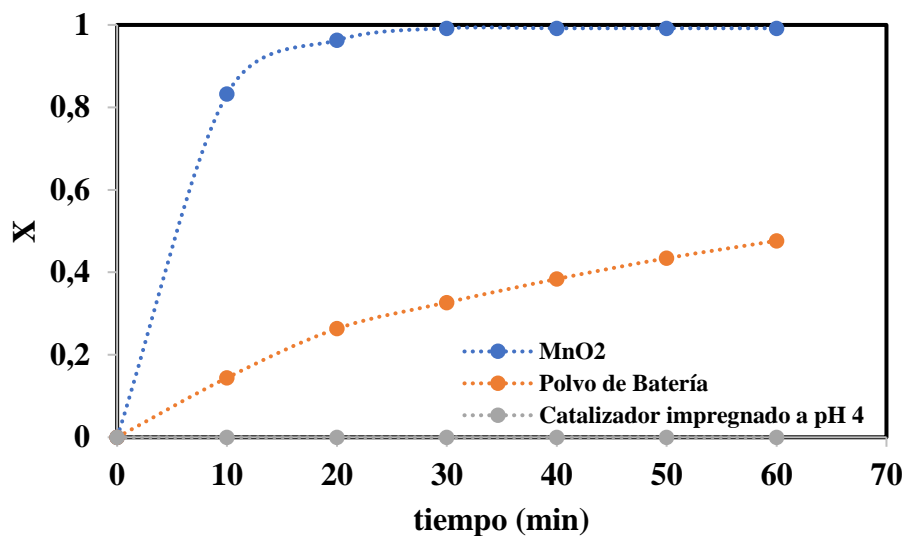
Modelo lineal de calibración para la determinación del avance de reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno.

**Modelo lineal**

$$y = 2,126x + 0,5447 \quad (\text{Ec. 11})$$

$$R^2 = 0,9963$$

Se realizó un conjunto de reacciones preliminares para establecer la región de actividad catalítica detectable por el equipo de medición UV-Vis y que permite distinguir en el avance de reacción la concentración residual de H₂O₂. Las pruebas se realizaron con 100 mL de solución H₂O₂ 0,0875 M y 0,0150 g de catalizador. Se inició evaluando el comportamiento catalítico de una muestra de MnO₂ comercial, el de una muestra del polvo de batería recuperado y el del catalizador impregnado a pH 4 Figura 17. La descomposición de H₂O₂ catalizada por MnO₂ comercial mostró una velocidad de reacción aparente mayor que la del polvo recuperado y que la del catalizador impregnado.

Figura 17*Conversiones de las descomposiciones preliminares.*

Debido a la bajísima conversión mostrada por el catalizador impregnado bajo las condiciones implementadas, se optó por modificar las condiciones de reacción. Particularmente, se disminuyó el volumen de reacción a 25 mL, se aumentó el peso del catalizador a ~0,5000 g y se disminuyó la concentración de la solución de H₂O₂ a la mitad.

Bajo estas nuevas condiciones, se evaluó la posible presencia de gradientes de concentración externos durante las pruebas catalíticas.

La Figura 18 muestra los resultados del desempeño catalítico del material impregnado en función de la velocidad de agitación del reactor. Se evaluaron tres velocidades de agitación; 100, 200 y 300 rpm. Los resultados no evidenciaron efectos importantes de la velocidad de agitación sobre la conversión de H₂O₂.

Figura 18

Conversión de H₂O₂ en función tiempo de reacción modificando la velocidad de agitación.

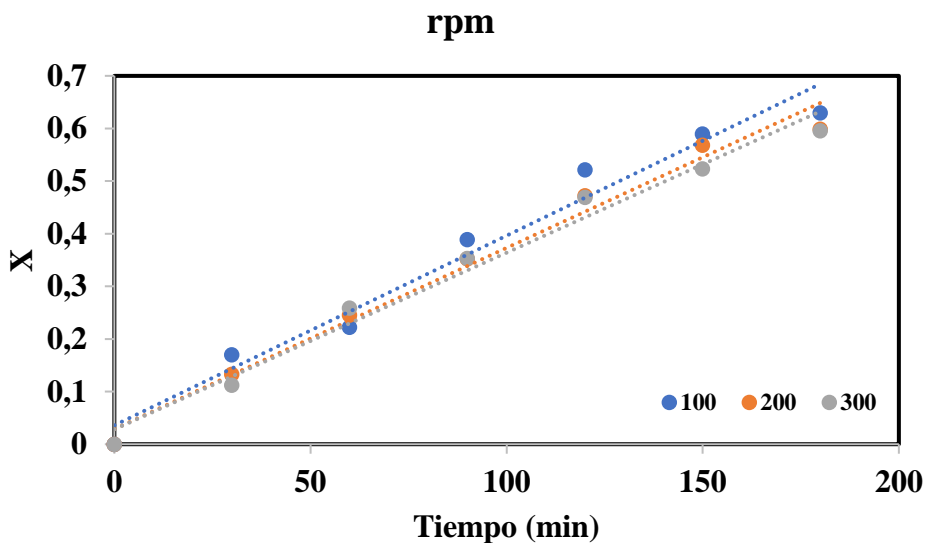


Tabla 5

Modelos de regresión lineal para la evaluación de efectos difusionales generados por agitación.

Tiempo Min	Conversión		
	100 rpm	200 rpm	300 rpm
0	0	0	0
30	0,1124	0,1330	0,1698
60	0,2586	0,2456	0,2223
90	0,3530	0,3522	0,3892
120	0,4692	0,4724	0,5214
150	0,5232	0,5684	0,5893
180	0,5959	0,5986	0,6299

100 rpm

$$y = 0,0036x + 0,0359 \quad (\text{Ec. 12})$$

$$R^2 = 0,9714$$

200 rpm

$$y = 0,0034x + 0,0286 \quad (\text{Ec. 13})$$
$$R^2 = 0,9833$$

300 rpm

$$y = 0,0034x + 0,0282 \quad (\text{Ec. 14})$$
$$R^2 = 0,9817$$

En el caso de los gradientes de concentración interpartícula, los resultados de las pruebas hechas con diferentes tamaños de partícula denotaron la existencia de efectos sobre la velocidad de reacción. La

Figura 19 muestra los resultados del desempeño catalítico del material impregnado en función del tamaño de partícula del catalizador. Se evaluaron tres tamaños de partícula correspondientes al tamaño de malla del tamiz; 180-75, 75-45 y 45-25 μm . En general, la conversión observada de H_2O_2 mostró que para tamaños de partícula mayores que 75 μm la descomposición es menor a la obtenida en el rango menor a este. Sin embargo, en el rango menor a 75 μm no se observó efectos importantes sobre la conversión.

Figura 19

Conversión de H_2O_2 vs tiempo de reacción modificando tamaño de partícula.

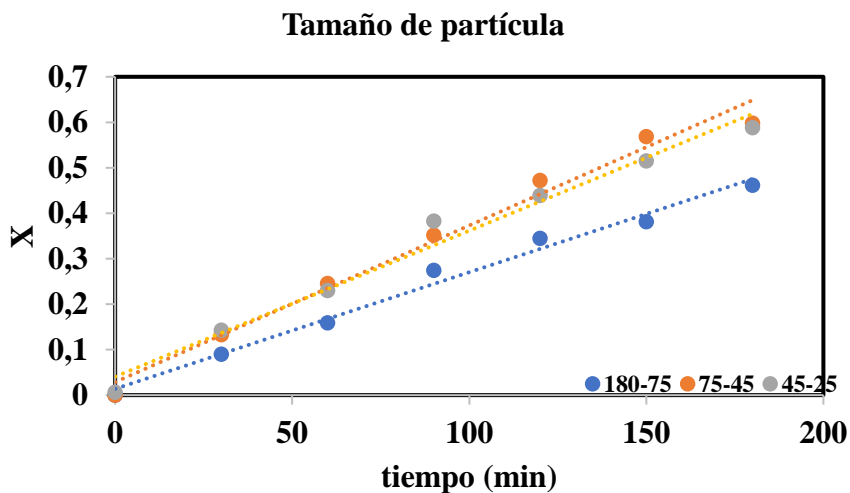


Tabla 6

Modelos de regresión lineal para la evaluación de efectos difusionales generados por el tamaño de partícula.

Tiempo Min	Tamaño de partícula		
	180>X>75	75>X>45	45>X>25
0	0	0	0
30	0,0899	0,1330	0,1432
60	0,1590	0,2456	0,2306
90	0,2746	0,3522	0,3831
120	0,3452	0,4724	0,4390
150	0,3816	0,5684	0,5149
180	0,4615	0,5986	0,5885

180>X>75

$$y = 0,0026x + 0,0138 \quad (\text{Ec. 15})$$

$$R^2 = 0,9869$$

75>X>45

$$y = 0,0032x + 0,0406 \quad (\text{Ec. 16})$$

$$R^2 = 0,9804$$

45>X>25

$$y = 0,0034x + 0,0286 \quad (\text{Ec. 17})$$

$$R^2 = 0,9833$$

Apéndice C

Picos de interacción de los materiales comparados con los picos reportados por la literatura.

Tabla 7

Concordancia de picos de absorbancia para el análisis por transformada de Fourier con la literatura.

Catalizador		Número de Onda										
SLA	pH 4	448	479	499	600	649	667	679	707	Este trabajo		
SLA	pH 5	448	480	499	600	649	667	677	707			
SLA	pH 6	448	480	499	600	649	665	677	707			
SLA	pH6.7	448	480	499	600	649	667	679	706			
SLA	pH>7	445	480	499	600	649	665	678	707			
CLA	pH 4	406	448	482	499	560	601	646	667	680	707	Este trabajo
CLA	pH 5	406	448	482	499	560	601	648	667	680	708	
CLA	pH 6	406	448	482	499	564	600	649	667	680	708	
CLA	pH6.7	406	448	479	499	560	600	649	667	680	708	
CLA	pH>7	405	448	482	499	560	600	647	667	681	708	
β-MnO₂		470			600		650		(Buciuman, Patcas, Craciun, & Zahn, 1999)			
		465			600		650					
		465			590		665					
β-MnO₂					545				(Julien, Massot, & Poinson, 2004)			
γ-MnO₂		481			564				705			
α-MnO₂		471			589				687			
α-Mn₂O₃	405	496			602		674		(Buciuman, Patcas, Craciun, & Zahn, 1999)			
	450	496			600		674					
	410	450	496		600		670					
		480			617							
αMn₂O₃	408	453			602		672		(Julien, Massot, & Poinson, 2004)			
γ-Mn₂O₃	446	484		600		666						

