

VITRIFICACIÓN DEL POLVO CATÓDICO RECUPERADO A PARTIR DE PILAS  
DESECHADAS

MAIRA JULIANA SOLANO HERNANDEZ  
JONATHAN VERA CARBALLIDO.

DIRECTOR  
PROFESOR PEDRO L. DELVASTO ANGARITA  
Dr. CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2017

VITRIFICACIÓN DEL POLVO CATÓDICO RECUPERADO A PARTIR DE PILAS  
DESECHADAS

MAIRA JULIANA SOLANO HERNANDEZ,  
JONATHAN VERA CARBALLIDO.

TRABAJO DE GRADO,  
Modalidad: trabajo de investigación para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

DIRECTOR  
PROFESOR PEDRO L. DELVASTO ANGARITA  
Dr. CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2017

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	17
1.2.OBJETIVO GENERAL.....	17
1.3.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
3. MARCO TEÓRICO.....	20
3.1. LA VITRIFICACIÓN COMO SOLUCIÓN A ALGUNOS PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN POR DESECHOS PELIGROSOS.....	20
3.2. POSIBLE APLICACIÓN COMO FRITAS PIGMENTANTES.....	21
4. PROCESO EXPERIMENTAL.....	23
4.1. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO USANDO MATERIA PRIMA VIRGEN.....	23
4.2.VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO USANDO MATERIA PRIMA RECICLADA.....	23
4.3.MOLIENDA DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS.....	25
4.4.PRUEBA DE LIXIVIACIÓN DE LOS VIDRIOS COLOREADOS.....	25
4.4.1. Medios de lixiviación utilizados para estudiar la estabilidad química de los vidrios producidos.....	26
4.5. PRUEBA DE PIGMENTACIÓN A CERÁMICAS BLANCAS.....	27
4.5.1.Geometría del molde cerámico a pigmentar con los vidrios obtenidos.....	28
5. RESULTADOS.....	29
5.1. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO.....	29
5.2. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN A LOS VIDRIOS OBTENIDOS.....	29
5.2.1. Cambios de pH en los medios lixiviantes en contacto con los vidrios obtenidos.....	29
5.2.2.Resultados de conductividad eléctrica de las soluciones obtenidas al lixiviar los vidrios en diferentes medios.....	32
5.2.3.Cerámicas pigmentadas.....	34
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
7. CONCLUSIONES.....	39
8. RECOMENDACIONES.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42
REFERENCIAS.....	43
ANEXOS.....	45

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Cantidades de las materias primas para obtener una matriz vítrea	23
Tabla 2. Porcentajes en peso de los componentes de los vidrios fabricados con porcentaje de fundente contante.	24
Tabla 3. Porcentajes en peso de los componentes de los vidrios fabricados Con porcentaje de fundente variable.	24
Tabla 4. Delta pH en la muestra que contiene 1% MnO <sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	47
Tabla 5. Delta pH en la muestra que contiene 5% MnO <sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	47
Tabla 6. Delta pH en la muestra que contiene 10% MnO <sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	48
Tabla 7. Delta pH en la muestra que contiene 20% MnO <sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	48
Tabla 8. Delta pH en la muestra que contiene 10% fundente a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	48
Tabla 9. Delta pH en la muestra que contiene 5% fundente a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	48
Tabla 10. Delta pH en la muestra que contiene 0% fundente a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos).	49
Tabla 11. Valores de conductividad en $\frac{\mu S}{Cm}$ de las muestras vítreas a T1	

(15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos), en el medio 1.	49
Tabla 12. Valores de conductividad en $\frac{ms}{cm}$ de las muestras vítreas a T1	
(15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos), en el medio 2.	49
Tabla 13. Valores de conductividad en $\frac{\mu s}{cm}$ de las muestras vítreas a T1	
(15 minutos), T2 (30 minutos) y T3 (60 Minutos), en el medio 3.	50
Tabla 14. Muestra filtrada con el residuo de Manganeso	52
Tabla 15. Muestra filtrada con 1 % Manganeso	52
Tabla 16. Muestra filtrada con 20 % Manganeso	52

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Forma geométrica de las cerámicas a pigmentar	28
Figura 2. Variación del Delta pH con respecto al Tiempo, para la muestra que contiene 1%, 5%, 10%, 20% MnO <sub>2</sub> con una cantidad fija de fundente.	30
Figura 3. Variación del Delta pH con respecto al Tiempo, para la muestra que contiene 0%, 5%, 10% De fundente con una cantidad fija de residuo de MnO <sub>2</sub> .	31
Figura 4. Curvas de conductividad en $\frac{\mu S}{cm}$ de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 Minutos), en el medio 1. 4.A Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%), 4.B Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%).	32
Figura 5. Curvas de conductividad en $\frac{ms}{cm}$ de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 Minutos), en el medio 2. 5. A Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%), 5.B Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%).	33
Figura 6. Curvas de conductividad en $\frac{\mu S}{cm}$ de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 Minutos), en el medio 3. 6.A Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%), 6.B Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%).	34
Figura 7. Gama de colores obtenida en el proceso de pigmentación, vidrios del 1%, 5%,10%,20% MnO <sub>2</sub> con un porcentaje de fundente del 15%.	34
Figura 8. Gama de colores obtenida en el proceso de pigmentación, vidrios del 10%, 5%,0% de Fundente con un porcentaje de manganeso del 20%.	35
Figura 9. Proceso de vitrificación de los diferentes vidrios, desde el homogenizado de la mezcla (Figura 1. A), fusión (Figura 1. B) y fritas obtenidas (Figura 1. C).	45

Figura 10. Montaje de la prueba para la medición de Ph y conductividad. 45

Figura 11. Intervalos de temperatura. 46

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Figuras	45
<b>Anexo B.</b> Calculo para determinar el delta pH.	46
<b>Anexo C.</b> Tablas de variación de pH con respecto al tiempo para las diferentes formulaciones de vidrios obtenidas.	47
<b>Anexo D.</b> Tablas de conductividad con respecto al tiempo de las diferentes formulaciones de vidrio obtenidas.	49
<b>Anexo E.</b> Test de toxicidad por lixiviación de metales pesados.	50

## RESUMEN

**TÍTULO:** VITRIFICACIÓN DEL POLVO CATÓDICO RECUPERADO A PARTIR DE PILAS DESECHADAS.

**AUTORES:** Solano Hernández Maira Juliana, Vera Carballido Jonathan.

**PALABRAS CLAVE:** Batería, Material catódico, Vitricación, Lixiviación.

### DESCRIPCIÓN:

Gracias a los sistemas de gestión ambiental y lugares de acopio de recolección y almacenamiento de desechos eléctricos y electrónicos de la Universidad Industrial de Santander, se logró clasificar y recolectar un lote de 400 pilas tipo alcalinas (Zn/Mn); las cuales mediante un desensamblaje manual se separó el material catódico del material anódico con la menor cantidad de impurezas posibles. Al material catódico desgastado extraído de las pilas durante el desmontaje de las mismas, se le realizó un proceso de vitricación; en donde en primera instancia se varió el porcentaje del residuo catódico, mientras el porcentaje de fundente utilizado para la creación del vidrio se mantuvo constante. Posteriormente, se realizó nuevamente un proceso de vitricación en donde el porcentaje de material catódico se mantuvo estable y la cantidad de fundente variable. En el desarrollo de la caracterización de los vidrios obtenidos al finalizar el proceso anterior; se llevó a cabo una prueba de lixiviación estándar de todas las muestras vítreas con el fin de determinar la comportamiento y estabilidad química de cada uno de muestras en 3 diferentes medios lixiviantes, obteniendo como resultado que dos de ellas

cuentan con las características más cercanas a las ideales para su posible aplicación como pigmento cerámico.

## ABSTRACT

**TITLE:** VITRIFICATION OF CATHODIC POWDER RECOVERED FROM DISCARDED BATTERIES.

**AUTHORS:** Solano Hernández Maira Juliana, Vera Carballido Jonathan.

**KEYWORDS:** Battery, cathodic material, vitrification, leaching.

### DESCRIPTION:

Thanks to the environmental management systems and the collection sites and storage of electrical and electronic waste of the Industrial University of Santander, a batch of 400 alkaline batteries (Zn/Mn) was classified and collected. By manual disassembly, the cathodic material was separated from the anodic material with the least amount of possible impurities. To the worm cathodic material extracted from the piles during the disassembly of the same, a process of vitrification was carried out; where in the first instance the percentage of the cathodic residue was varied, while the percentage of flux used on the creation on the glass remained constant. Subsequently, a vitrification process was performed again where the percentage of material is kept stable and the amount of flux is variable. In the development of characterization of the glasses obtained at the end of the previous process. A standard leaching test was carried out on all samples in order to determinate the behavior and chemical stability of each of the samples in 3 different leaching media, resulting that two of them had the closest characteristics to the ideals ones for its possible application as a ceramic pigment.

---

Degree project, Modality: research project,  
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Adviser: Professor Pedro Delvasto Angarita.

## INTRODUCCIÓN

El consumo de aparatos electrónicos en el mundo se encuentra en incremento, en especial los dispositivos que generan corriente eléctrica como las baterías, las cuales al cumplir su vida útil como es de esperarse son desechadas generando residuos los cuales no son tratados correctamente dejando como consecuencia problemas ambientales considerables. El ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, creó en 2010 la resolución 1297 que establece los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y que adopta otras disposiciones considerando los resultados de estudios técnicos en 2008 que informaron el promedio anual de pilas desechadas que fue de 11.000 toneladas <sup>[1]</sup>

Teniendo en cuenta la importancia que tiene la preservación del medio ambiente y la mitigación de residuos contaminante, se estableció la finalidad de este trabajo; la cual pretende inertizar el material catódico desgastado de la batería , en este caso el Óxido de Manganeso ( $MnO_2$ ); por medio de la vitrificación de residuos, confinando los óxidos metálicos en una matriz vítrea de  $SiO_2$  (ya sea arena sílice pura o vidrio reciclado de botellas transparentes); al finalizar el proceso de vitrificación se desea caracterizar el vidrio el cual mediante pruebas de lixiviación que permitan evaluar y determinar la posibilidad de su aplicación como pigmento cerámico sin que se afecte la salud humana.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.2. OBJETIVO GENERAL**

Incorporar el polvo catódico recuperado de las pilas alcalinas desechadas en una matriz vítrea basada en  $\text{SiO}_2$ .

### **1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Introducir el polvo catódico en matrices vítreas obtenidas a partir de materias primas vírgenes y recicladas (arenas de sílice y vidrios de botellas transparentes).
- Evaluar la estabilidad química del vidrio obtenido mediante técnicas estandarizadas de lixiviación.
- Explorar la aplicación del vidrio obtenido como aditivo en la industria cerámica.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La ubicación final de la basura electrónica y, en específico, de las pilas alcalinas tiende a convertirse en un gran problema ambiental ya que luego de cumplir su vida útil, estos materiales se suelen desechar junto con otros residuos sólidos urbanos, sin una previa clasificación, terminando en los basureros municipales. Como consecuencia, en el ecosistema se generan altos niveles de contaminación ambiental causada por los metales pesados, los cuales son los principales componentes con los que se fabrican las pilas alcalinas.

En condiciones inadecuadas de disposición definitiva, factores como la lluvia, el calor, la acidez del suelo o los microorganismos, impulsan la degradación de la carcasa exterior de las pilas y cuando la misma se descompone, se liberan en el suelo elementos altamente tóxicos, comenzando así un proceso de contaminación difícil de revertir.

Estudios han revelado que se puede reducir el impacto ambiental de las pilas o baterías gastadas mediante su inertización o reciclaje. En el primer caso, se busca, reducir su solubilidad por medio de reacciones químicas, luego las pilas se almacenan en bolsas plásticas termo-selladas y al final estas se depositan en un vertedero que cuente con un sistema de control de los lixiviados. <sup>[2]</sup>

Por otro lado, un método más sustentable y de igual manera rentable, es el reciclaje de pilas, el cual inicia con la recolección y clasificación de pilas, ya sea seleccionándolas desde casa o depositándolas en contenedores destinados para para esta función, donde son recogidas y

llevadas a una planta donde se les realizan procesos de trituración y concentración respectivamente, con el fin de separar sus componentes y finalmente reutilizarlos.

### **3. MARCO TEÓRICO**

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción (redox). En el caso de un sistema recargable, la batería se recarga por una reversión del proceso. Este tipo de reacción implica la transferencia de electrones desde un material a otro a través de un circuito eléctrico <sup>[3]</sup>.

El ciclo de contaminación de la pila hacia el medio ambiente empieza cuando el lixiviado del vertedero junto con los metales pesados de las pilas se percolan por las rocas, pasando por la raíz de las plantas o entrando en contacto con agua subterránea que finalmente va a parar a una fuente hídrica donde se perjudica el ecosistema marino. Los metales pesados son bioacumulables y no se eliminan fácilmente, causando daños irreversibles en las células, tejidos y huesos, e incluso en concentraciones altas ocasiona la muerte <sup>[4]</sup>.

Por ejemplo, el manganeso presente en las pilas alcalinas desechadas puede ocasionar perturbaciones mentales y emocionales, y provoca movimientos lentos y faltos de coordinación. Esta combinación de síntomas constituye una enfermedad llamada “manganismo” que afecta la parte del cerebro que ayuda a controlar los movimientos. A pesar de que la ingesta de manganeso es contemplada como poca tóxica, a altas dosis del metal se pueden presentar trastornos neurológicos <sup>[5]</sup>.

#### **3.1. LA VITRIFICACIÓN COMO SOLUCIÓN A ALGUNOS PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN POR DESECHOS PELIGROSOS.**

La vitrificación de los desechos que contienen las pilas gastadas ha sido útil para la recuperación de suelos contaminados con metales pesados, aunque esta es una solución viable para mitigar el impacto ambiental, realizar la vitrificación justo después de desgastada la pila omitiendo su paso por vertederos, podría disminuir aún más el impacto de estos metales pesado en el ambiente.

La vitrificación es conocida universalmente como una de las técnicas más seguras para la inertización de residuos peligrosos, que consiste en confinar óxidos metálicos en una matriz vítrea, permitiendo implementar la idea de que estos residuos pueden reciclarse, reutilizarse y valorizarse, justo después de haber sido desechados.

### **3.2. POSIBLE APLICACIÓN COMO FRITAS PIGMENTANTES.**

**Fritas Pigmentadas:** La palabra "frita" es de origen italiano y se refiere a mezclas de cerámica que se han fundido para formar un vidrio y luego triturado en un polvo. Frita de vidrio es un tipo de materia prima pre-reaccionado que se puede utilizar tal cual o en combinación con otros materiales en una mezcla personalizada. Estas fritas se utilizan en la fabricación de diversos productos como esmaltes de decoración, artículos sanitarios, refractarios, ensamblajes electrónicos, recubrimientos especiales, abrasivos vitrificados y esmaltes cerámicos tradicionales.

La producción de una frita de vidrio comienza con la mezcla en seco de las materias primas constituyentes para hacer un lote uniforme. Las materias primas típicas incluyen minerales de óxido procesados y productos químicos tales como arena, bórax, ácido bórico, carbonato de potasio, y óxido de zinc. El lote mezclado se transporta entonces a un horno y es fundido en un solo líquido uniforme.

Las temperaturas de fusión varían en función de la composición; sin embargo, las temperaturas de 2,400-2,800 ° F (1,350-1,550 ° C) son comunes. El vidrio fundido se mantiene a temperatura para asegurar la fusión completa, para aumentar la uniformidad química, y para eliminar las burbujas atrapadas en el vidrio fundido.

Una vez que el vidrio se funde por completo, se vierte desde el horno y se temple con agua, el aire o el contacto con superficies enfriadas (por ejemplo, enfriamiento de rodillos). En el proceso de temple al agua se congela la estructura amorfa y se fractura el vidrio en forma de gránulos (~ 1 cm o menos) que pueden ser recogidos y manipulados. El enfriamiento rápido también deja tensiones residuales en los gránulos de vidrio que ayudan en posteriores etapas de procesamiento que se utilizan para reducir el tamaño de las partículas de frita, La reducción del tamaño de partículas de frita es importante para que la mezcla de esmalte se puede mezclar, aplicar y calentar correctamente<sup>[6]</sup>.

## 4. PROCESO EXPERIMENTAL

### 4.1. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO USANDO MATERIA PRIMA VIRGEN.

Inicialmente para realizar la mezcla de vidrio, fundente y residuo de manganeso se partió de las materias primas que generan una matriz vítrea.

La proporción de las materias primas para la creación de la matriz vítrea fueron las siguientes:

**Tabla 1.**

*Cantidades de las materias primas para obtener una matriz vítrea.*

Componente	Porcentaje
SiO <sub>2</sub>	70
Na <sub>2</sub> O	13,4
K <sub>2</sub> O	2,4
CaO	10,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
SO <sub>3</sub>	0,1

Para la realización de la mezcla se mantuvo una base másica de 100 gr, donde el porcentaje de fundente se mantuvo fijo en un 15% y cantidad de residuo de manganeso varió en cuatro especímenes de la siguiente manera (1%,5%,10%,20%).

### 4.2. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO USANDO MATERIA PRIMA RECICLADA.

La matriz vítrea, la cual almacenó el residuo de manganeso, se obtuvo a partir del uso de vidrio reciclado, denominado cullet; el cual se obtuvo reuniendo 15 diferentes envases de vidrio

transparente (Mr te, Colcafe, compotas), que fueron trituradas de manera manual con un martillo. Seguidamente, este material triturado fue molido en el equipo RETSCH RM 200, durante 5 minutos, en el cual se logra un tamaño de vidrio apropiado (polvo) para homogeneizar todos los materiales y proceder a la fundición.

Inicialmente se establecieron cuatro tipos de vidrio, en especímenes con una base másica de 100 g cada uno, utilizando residuo de manganeso, el vidrio cullet molido y el porcentaje fijo de fundente, su composición se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla 2.**

*Porcentajes en peso de los componentes de los vidrios fabricados con porcentaje de fundente constante. El balance es el vidrio molido cullet.*

# Vidrio	% Residuo de manganeso	Fundente utilizado % Tetraborato de Litio [Li <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ]
1	1	15
2	5	15
3	10	15
4	20	15

Luego se estableció otra mezcla de otros 4 vidrios con la siguiente composición:

**Tabla 3.**

*Porcentajes en peso de los componentes de los vidrios fabricados con porcentaje de fundente variable. El balance es el vidrio molido cullet.*

# Vidrio	% Residuo de manganeso	Fundente utilizado % Tetraborato de Litio [Li <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ]
5	0	15
6	20	0
7	20	5

8	20	10
---	----	----

En la preparación de todas las muestras, en cada caso los componentes se mezclaron homogéneamente en sus respectivos crisoles cerámicos, se ingresaron en un horno (mufla) a temperatura ambiente, se fijó la temperatura a la cual se realizó la fusión 1050 °C, se mantuvo esta temperatura durante 60 minutos. Al finalizar la fundición, se realizó el proceso de colada el cual se llevó a cabo sobre una bandeja metálica que se encontraba dentro de un recipiente que contenía agua, favoreciendo la obtención de un vidrio frágil y quebradizo (frita). La figura (9) que muestra el proceso de vitrificación se encuentra en el anexo A pág. (45)

#### **4.3. MOLIENDA DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS.**

El proceso de colada de las fritas se realizó sobre un recipiente que contenía agua, por lo cual primeramente se retiró el exceso de agua, realizando posteriormente un secado a 100°C durante una hora en una plancha calefactora; con el fin de que el proceso de molienda se llevara a cabo correctamente. Estas se introdujeron en un equipo RETSCH RM 200, durante 5 minutos, donde se obtuvo como resultado polvo de vidrio coloreado, el cual varía su tonalidad dependiendo del porcentaje de manganeso contenido en él. Un tono claro (1% MnO<sub>2</sub>) hasta un tono oscuro (20% MnO<sub>2</sub>).

#### **4.4. PRUEBA DE LIXIVIACIÓN DE LOS VIDRIOS COLOREADOS**

Se llevaron a cabo pruebas de medición de conductividad y pH en todas las fritas obtenidas, cada una en 3 diferentes soluciones lixiviantes durante 1 hora mientras se agitaban en una plancha magnética.

#### **4.4.1. Medios de lixiviación utilizados para estudiar la estabilidad química de los vidrios producidos.**

Para la determinación de la estabilidad química para la lixiviación, se utilizaron 3 medios lixiviantes, seleccionados a partir de una adaptación de la norma del test de toxicidad para procedimientos de lixiviación (TCLP) de la agencia norteamericana de protección ambiental (EPA).

Estos medios son los siguientes:

- Medio 1: Agua Destilada.
- Medio 2: Agregar 5.7 ml de ácido acético glacial a 500 ml de agua y añadir 64,3 ml de NaOH 1N a esta solución.
- Medio 3: Diluir 5.7 ml de ácido acético con agua hasta 1 lt.

Durante la prueba se registraron tres mediciones cada una a determinado tiempo (15 minutos, 30 minutos y 60 minutos), los resultados de pH y la conductividad se graficaron para una mejor interpretación. En el caso del pH se comparó el pH inicial del medio lixivante junto con el pH después de agregar el vidrio, en cambio la conductividad se realizó directamente con los valores medidos. La figura (10) que muestra el montaje de la prueba se encuentra en el anexoA pág. (45)

### **Formula de obtención del delta pH:**

$$\Delta pH = pH_{muestra} - pH_{medio} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde,

$\Delta pH$  = Variación del pH causado por la liberación de iones del vidrio en contacto con el medio lixivante.

$pH_{muestra}$  = Valor del pH de la solución lixivante con la adición del vidrio.

$pH_{medio}$  = Valor del pH del medio lixivante.

Esta ecuación indica el grado de alcalinidad o acidez que tiene el medio de lixiviación luego de agregar la muestra de vidrio. Un ejemplo del cálculo de Delta Ph se encuentra en el anexo B pág. (45)

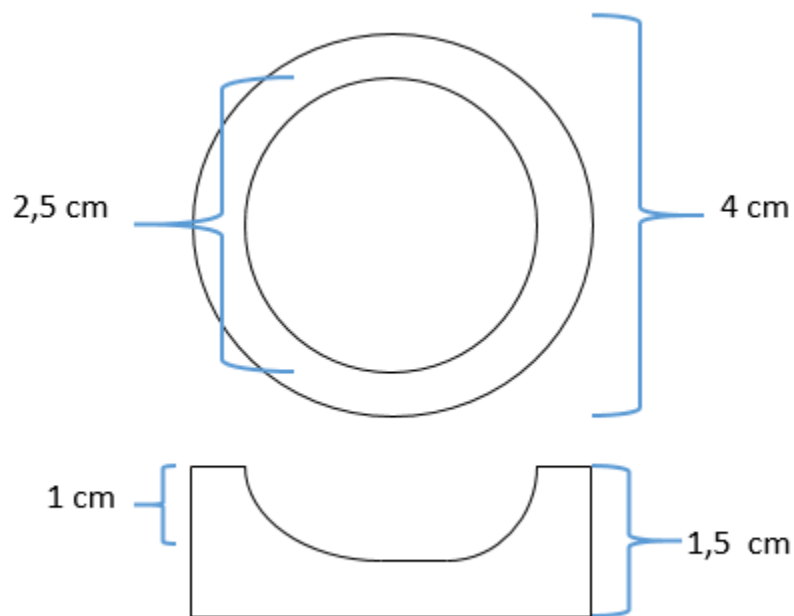
### **4.5. PRUEBA DE PIGMENTACIÓN A CERÁMICAS BLANCAS.**

La prueba consistió en agregar agua a 250 gr de caolín hasta obtener una pasta semidura, por medio de una moldeadora metálica se obtuvieron 8 moldes, estos se sometieron a un proceso de secado durante 24 horas a una temperatura de 60°C. Al terminar se introdujeron a la mufla desde temperatura ambiente incrementándola en intervalos de 100°C cada media hora hasta llegar a 600°C; posteriormente de 600°C se subió a 800°C y por ultimo de 800°C hasta 1050°C para evitar el agrietamiento de los moldes durante su cocción. La rampa de temperaturas de calentamiento se encuentra en el anexo A (pág. 45).

Al finalizar con el proceso de cocción de los moldes, se tomaron por separado agregando 1g de diferente muestra en cada uno, se introdujeron nuevamente al horno, y se aumentó su temperatura hasta 1050°C; la cual fue la temperatura usada para la vitrificación, manteniéndose a esta temperatura durante una hora, finalmente dejando enfriar dentro del horno.

#### 4.5.1. Geometría del molde cerámico a pigmentar con los vidrios obtenidos

**Figura 1.**  
*Forma geométrica de las cerámicas a pigmentar.*



## 5. RESULTADOS

### 5.1. VITRIFICACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO.

La prueba de vitrificación realizada con la materia prima virgen no funcionó debido a que el horno no alcanzó la temperatura suficiente para fundir completamente la mezcla, pero al momento de realizar la prueba de vitrificación con vidrios de botellas recicladas, si se obtuvo el resultado esperado, debido a eso las pruebas siguientes se les realizaron a los vidrios obtenidos en el segundo experimento.

### 5.2. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN A LOS VIDRIOS OBTENIDOS.

#### 5.2.1. Cambios de pH en los medios lixiviantes en contacto con los vidrios obtenidos.

Entre los resultados obtenidos tenemos la variación del pH, la cual se calculó mediante la diferencia del valor de pH de la solución con la adición del vidrio menos el valor de pH del medio.

Los pH de los medios para esta prueba fueron:

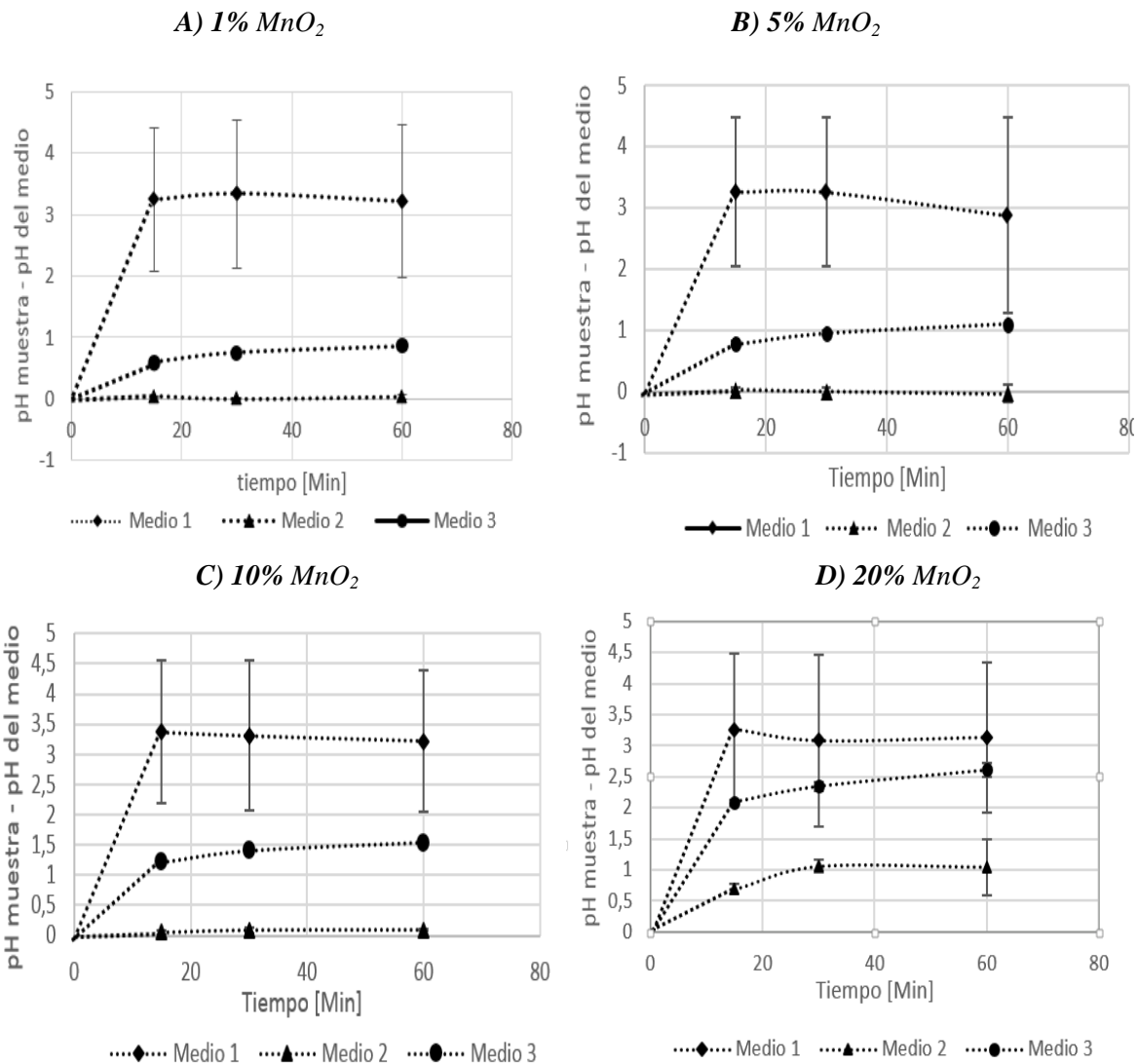
$$pH_{medio\ 1} = 6,49; pH_{medio\ 2} = 5,07; pH_{medio\ 1} = 2,91$$

La variación de pH en el medio 1 para los vidrios con porcentaje fijo de fundente (15% fundente), presenta valores iguales o superiores a 3 unidades, siendo este medio en donde los cambios en el pH son los más altos con respecto a los otros 2. Para el medio 2, las variaciones

del pH se encuentran en un rango de 0 y 0,3 unidades en casi todos los vidrios, excepto en el vidrio con 20% de  $MnO_2$  el cual se muestra en la Figura 2. (D), el cual presenta una variación de pH de aproximadamente 1 unidad. Por último, para el medio 3 se observa que las variaciones de pH en todas las gráficas mostradas en la Figura 4, arrojan valores entre 0,5 y 2,7 unidades. Adicionalmente en este medio, se observa un aumento progresivo en la variación del pH con respecto al tiempo en todas las muestras.

**Figura 2.**

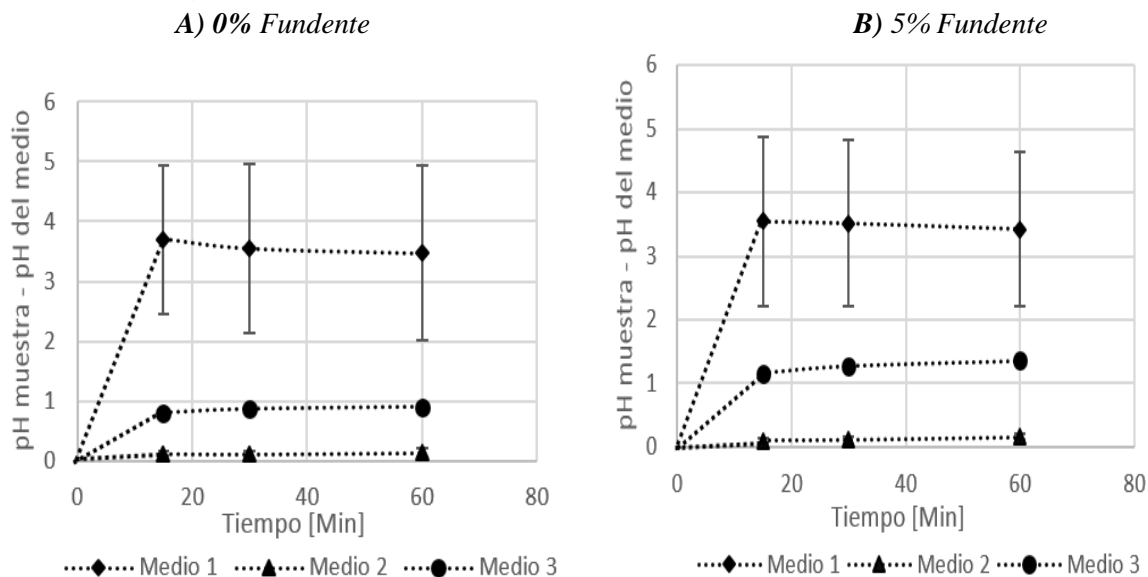
*Variación del Delta pH con respecto al Tiempo, para la muestra que contiene 1%, 5%, 10%, 20%  $MnO_2$  con una cantidad fija de fundente.*



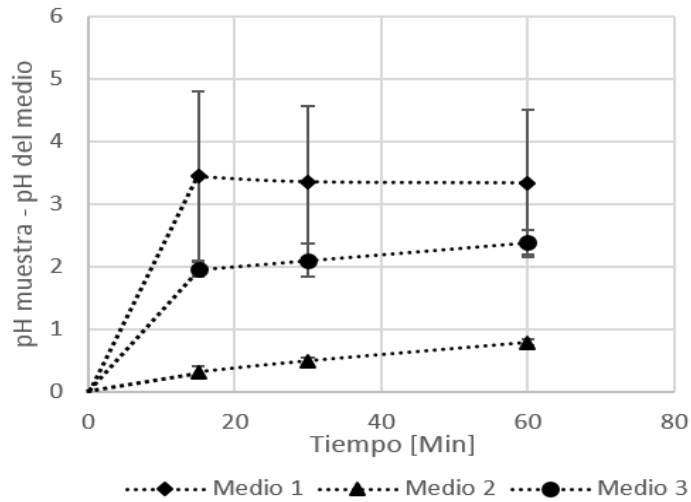
Para los vidrios con cantidad de  $MnO_2$  fija (20%  $MnO_2$ ), en el medio 1 todos presentan variaciones de pH en un rango entre 3 y 4 unidades; como ocurrió en los vidrios con porcentaje fijo de fundente (Figura 2.); es en este medio donde los resultados de variación de pH arrojan los valores más altos con respecto a los demás medios. En el medio 2, encontramos que para los vidrios con 0% y 5% de fundente, Figura 3. (A) y (B) respectivamente, la variación de pH es mínima ya que presenta valores cercanos a 0,3 unidades; sin embargo, el vidrio con 10% de fundente presenta variaciones de pH entre 0 y 1 con tendencia a aumentar con el transcurso del tiempo como se observa en la Figura 3. (C). Finalmente, en el medio 3, para el vidrio con 0% de fundente que se encuentra en la Figura 3 (A), vemos que el valor de la variación del pH es de aproximadamente 1 unidad, el cual se mantiene constante con el transcurso del tiempo a partir de 30 minutos de exposición en este medio. Por otro lado, los vidrios que se muestran en la Figura 3. (B) y (C), presentan un comportamiento similar a los vidrios mostrados en la Figura 2, con valores que oscilan entre 1 y 2,3 unidades.

**Figura 3.**

*Variación del Delta pH con respecto al Tiempo, para la muestra que contiene 0%, 5%, 10% De fundente con una cantidad fija de residuo de  $MnO_2$*



C) 10% Fundente



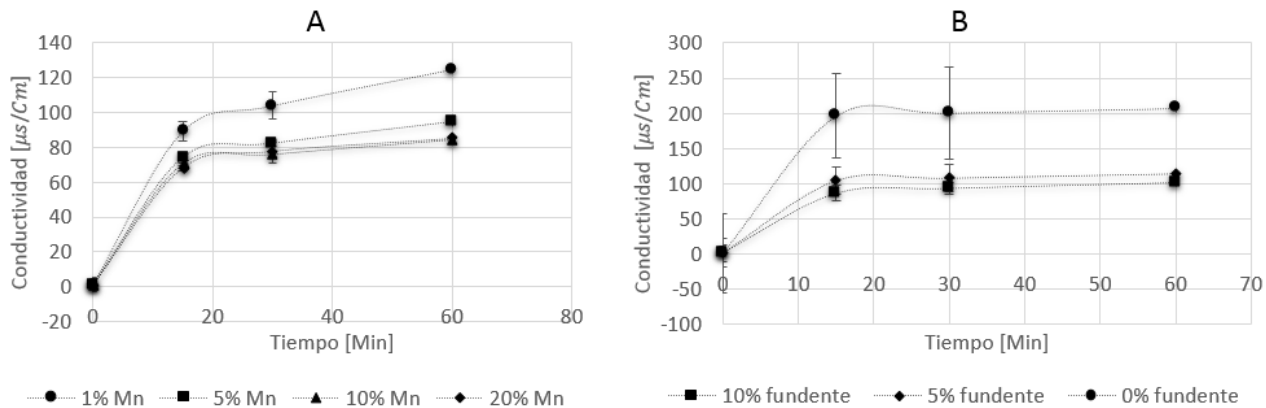
**5.2.2. Resultados de conductividad eléctrica de las soluciones obtenidas al lixiviar los vidrios en diferentes medios.**

**Medio 1:** Los resultados obtenidos en la medición indican que el vidrio del 20%  $MnO_2$  con una cantidad fija de fundente (15%) presenta los valores mínimos de conductividad, estando alrededor del orden de los  $75 \frac{\mu S}{cm}$ . Cabe resaltar que a medida que pasa el tiempo la conductividad para los siete vidrios aumenta; en donde los valores más altos se presentan en la muestra con 0% de fundente y cantidad fija de manganeso 20%.

**Figura 4.**

Curvas de conductividad en  $\frac{\mu S}{cm}$  de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 Minutos) en el medio 1, 4.A Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%), 4.B Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%).

\*Nota: Los datos registrados en esta prueba se encuentran en los anexos Tabla 11 (pág.49)

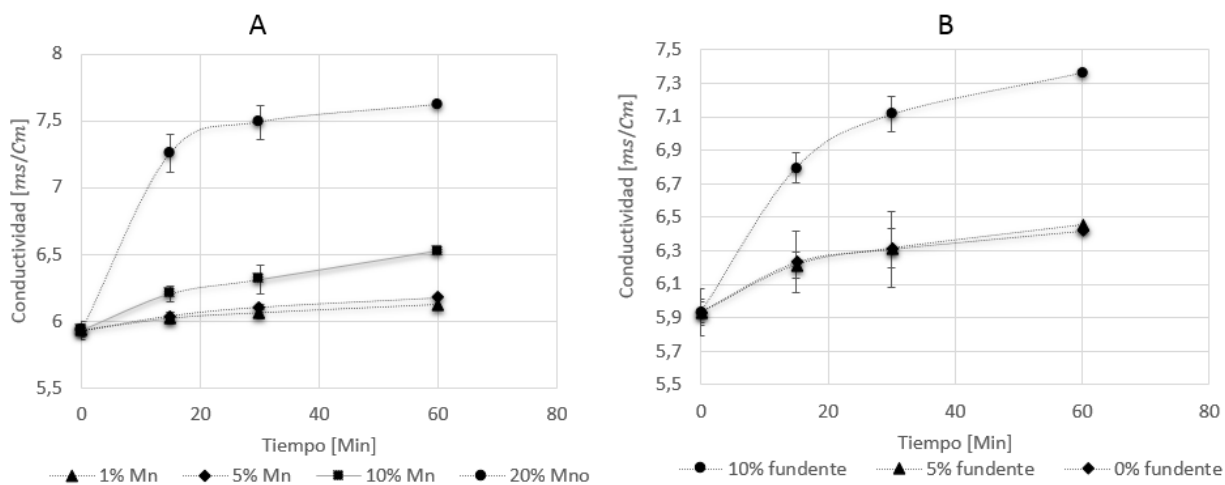


**Medio 2:** En este medio los resultados registrados fueron similares para las siete formulaciones de vidrios entre los 6 y 7  $\frac{ms}{cm}$ , además cercanos al valor de conductividad inicial del medio ( $5,93 \frac{ms}{cm}$ ), cabe resaltar que valores mínimos se obtuvieron para la muestra del 1%  $MnO_2$  con un porcentaje fijo de fundente (15%) y valores máximos en la muestra del 20%  $MnO_2$  con el mismo porcentaje de fundente.

**Figura 5.**

Curvas de conductividad en  $\frac{ms}{cm}$  de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 Minutos), en el medio 2. 5.A Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%), 5.B Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%).

\*Nota: Los datos registrados en esta prueba se encuentran en los anexos Tabla 12 (pág. 49)

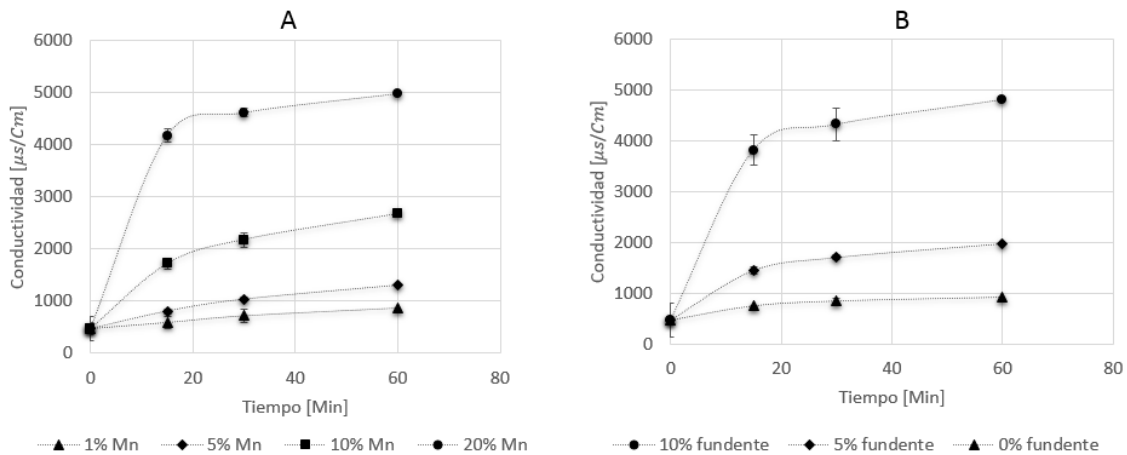


**Medio 3:** Las conductividades obtenidas para este medio fueron las altas en comparación a los otros, los valores mayores se registraron para el vidrio del 20%  $\text{MnO}_2$  próximos a los  $4500 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$  y los menores para el vidrio del 1%  $\text{MnO}_2$  cercanos a  $800 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ .

**Figura 6.**

Curvas de conductividad en  $\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$  de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 Minutos), en el medio 3. 6.A Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%), 6.B Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%).

\*Nota: Los datos registrados en esta prueba se encuentran en los anexos Tabla 13 (pág. 50)

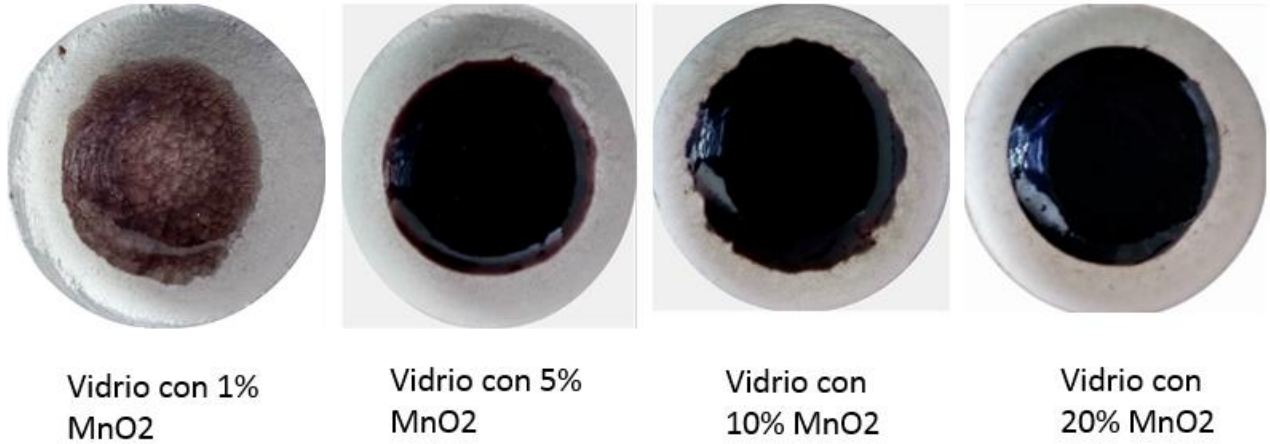


### 5.2.3. Cerámicas pigmentadas.

- Vidrios con porcentaje fijo de fundente (15%)

**Figura 7.**

Gama de colores obtenida en el proceso de pigmentación, vidrios del 1%, 5%, 10%, 20%  $\text{MnO}_2$  con un porcentaje de fundente del 15%.



- Vidrios con porcentaje fijo de manganeso (20%)

**Figura 8.**

*Gama de colores obtenida en el proceso de pigmentación, vidrios del 10%,5%,0% de Fundente con un porcentaje de manganeso del 20%.*



## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El pH es una de las medidas más importantes utilizadas frecuentemente en la química del agua, generalmente para mantener controlados aspectos que dependen del pH. En este proyecto, se realizaron pruebas de pH, con el fin de analizar cómo se afecta la acidificación y alcalinidad de las soluciones debido a reacciones químicas que se puedan producir, ya que este tipo de soluciones ácidas o muy alcalinas son indeseables debido a que son corrosivas o presentan dificultades en su tratamiento.<sup>[9]</sup>

En una vista general de todos los resultados de variación de pH, se determinó que la tendencia de los vidrios es a alcalinizar el medio en el que se encuentran inmersos. Como se menciona en la teoría, la alcalinidad de una sustancia depende de la presencia de carbonatos y boratos de metales alcalinos y alcalinotérreos, sílice libre, silicatos solubles, fosfatos, boratos y sales de bases orgánicas e inorgánicas débiles.<sup>[9]</sup> Teniendo esto en cuenta esto, se le atribuye la causa de este fenómeno de alcalinidad al fundente utilizado para la vitrificación, que en este caso fue Tetraborato de litio. Sin embargo, el vidrio con 0% de fundente mostrado en la Figura 5. (A), presenta valores equivalentes en alcalinidad en el medio 1 con respecto a todos los demás vidrios. Por lo tanto, se determinó que la base para la creación de los vidrios, la cual fue un lote de vidrio reciclado presenta iones de algunos de los compuestos mencionados anteriormente, los cuales se movilizan al momento de la lixiviación generando estos cambios en el pH.

Los procedimientos analíticos comunes utilizados para el análisis de metales pesados son bastante laboriosos. Por lo tanto, es bastante urgente el desarrollo de un nuevo procedimiento rápido y barato para determinar los iones metálicos en aguas residuales, basados en la medición de sus propiedades fisicoquímicas.<sup>[11]</sup>

La conductividad es la capacidad de lo bien que una solución puede conducir la electricidad. La medición de la conductividad es ampliamente utilizada en la detección de contaminantes en el agua y lógicamente una conductividad alta es el resultado de una alta concentración de iones.<sup>[10]</sup>

En el medio 1 se obtuvo como resultado la menor conductividad en el vidrio del 20% de  $\text{MnO}_2$  con un porcentaje de fundente fijo del 15%, indicando que en un medio neutro el encapsulamiento de los iones de manganeso dentro de la matriz vítrea es adecuado. Al ser este comparado con los valores de los otros vidrios con 15% de fundente, presenta los mejores resultados como se observa en la Tabla 10. La conductividad va aumentando con el porcentaje de manganeso agregado a la matriz justo hasta 20% de  $\text{MnO}_2$ , al disminuir el porcentaje de fundente observamos un aumento en este parámetro.

Una de las funciones del fundente es ayudar a bajar el punto de fusión para lograr la homogenización de la mezcla, en este caso como este porcentaje disminuyó, la cantidad de iones de  $\text{Mn}^{+2}$  libres aumentaron durante la prueba de lixiviación correspondiendo al aumento de la conductividad.

El medio 2, el vidrio con 20% de  $\text{MnO}_2$  y 15% de fundente tuvo la mayor conductividad inicial en comparación al medio 1 y 3 debido a que se trató de una solución buffer la cual debe contener una concentración relativamente grande de ácido para reaccionar con una base añadida ( $\text{OH}^-$ ) y también debe contener una concentración similar de base para reaccionar con el ácido añadido ( $\text{H}^+$ ).<sup>[12]</sup>

Los datos registrados para este medio indican una similitud entre la conductividad de los vidrios y la conductividad inicial del medio, esto señala la capacidad que tiene la matriz vítrea de encapsular los iones de manganeso y no permitir que afecten la solución durante un proceso de lixiviación, Existe una pequeña diferencia en el vidrio del 20%  $\text{MnO}_2$  con 15% fundente porque

registra los valores máximos de conductividad en la prueba, aunque es poco este comportamiento se atribuye a una posible liberación de iones de la matriz durante la lixiviación.

En el medio 3 al tratarse de un lixivante tipo ácido ocurre un intercambio iónico entre los iones alcalinos del vidrio y los  $H^+$  de la disolución <sup>[13]</sup> este intercambio permite a los iones de manganeso contenidos dentro de la matriz quedar libres y por tanto aumentar la conductividad, como se observa en la Tabla 12, este incremento sigue a medida que se agrega más contenido de manganeso en la matriz, pero decrece al disminuir el porcentaje de fundente.

De forma complementaria, en el presente trabajo se llevó a cabo un estudio adicional de toxicidad mediante pruebas de lixiviación (Test TCLP <sup>[8]</sup>), cuyo procedimiento y resultados se muestran extensamente en el anexo 5.

## 7. CONCLUSIONES

No fue posible realizar la vitrificación del material catódico extraído de pilas alcalinas en una matriz vítrea proveniente de materias primas vírgenes, debido a que las temperaturas necesarias para la fusión de todos los componentes de la mezcla hecha para generar un vidrio, no fueron alcanzadas con los equipos utilizados en el laboratorio.

Fue posible incorporar el residuo de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) extraído de las baterías alcalinas en una matriz vítrea proveniente de materiales reciclados como vidrios de botellas transparentes.

En un análisis detallado de los resultados de variación de pH, se determinó que la causa del fenómeno de alcalinidad generado por los vidrios sobre los medios en los que se sometieron, es debida al fundente utilizado ya sea, para la vitrificación durante este proyecto o el fundente utilizado para la creación de las botellas recicladas utilizadas como base vítrea, o incluso ambos.

Según las mediciones de conductividad, los vidrios más estables son el vidrio con 1% de  $\text{MnO}_2$  (15% fundente) en los medios 2 y 3, y el vidrio con 20% de  $\text{MnO}_2$  (15% fundente) en el medio 1, ya que la cantidad de iones libres que se movilizan en la solución durante la prueba fueron las menores con respecto a los demás vidrios en cada uno de los medios.

Se encontró viable la aplicación del residuo como pigmento cerámico, sin embargo, es de gran importancia saber bajo cuales condiciones se va a utilizar, ya que, a condiciones neutras, como por ejemplo agua destilada; los vidrios que incorporan 20% de  $\text{MnO}_2$ , mostraron el mejor

comportamiento, es decir, lixiviaron menos de acuerdo con la prueba de conductividad. En cambio, para situaciones donde las condiciones son acidas (medio3), el mejor comportamiento se observa para los vidrios con menor cantidad del residuo.

## **8. RECOMENDACIONES**

Se recomienda hacer un estudio de mercados sobre la demanda que tendría el pigmento cerámico en la industria, estableciendo los costos de producción (energía, tiempo, reactivos, etc.) para su posible comercialización y auge como resultado del reciclaje.

Realizar el proceso de vitrificación en hornos que permitan alcanzar las temperaturas necesarias para llegar a la fusión de todos los componentes de la mezcla, con el fin de disminuir la cantidad de fundente involucrada en este proceso.

## BIBLIOGRAFÍA

CAMARGO J. (s.f).PARAMETROS FÍSICO QUÍMICOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS. Guía de laboratorio químico de Consultas Industriales. [Pdf]. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Recuperado: <http://biblovirtual.minambiente.gov.co:3000/DOCS/MEMORIA/MMA-0034/MMA-0034-CAPITULO5>.

DÍAZ.J. VALORIZACIÓN HIDROMETALÚRGICA DEL MATERIAL ELECTRÓDICO DE LAS PILAS ALCALINAS DESGATADAS. (Tesis de grado). Coordinación de ingeniería de materiales. Decanato de estudios profesionales. Universidad Simón Bolívar. Caracas. (junio de 2013).

GREENPEACE. Gestión de residuos de pilas y baterías. Residuos de aparatos electrónicos y eléctricos (RAEE). Campaña contra la contaminación. (Junio 2010). [Pdf] Recuperado: <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2010/7/informe-gestion-pilas-baterias>.

KING. Wesley A. , STANTON. David L. , and STANTON. Raymond A. Enamel Frits for Glass and Ceramic Decorating. Ci Ceramic Industry. [Pdf]. (s.f). (02 de marzo de 2015) Recuperado: <http://www.ceramicindustry.com/articles/94543-enamel-frits-for-glass-and-ceramic-decorating>.

Resolución No 1297.COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 10 p. (08 de julio de 2010).

THE UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*. USA. (1992).

## REFERENCIAS

- [1] Resolución No 1297.COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47769. 10 p. (08 de julio de 2010).
- [2] Greenpeace. (Junio 2010). Gestión de residuos de pilas y baterías. Residuos de aparatos electrónicos y eléctricos (RAEE). Campaña contra la contaminación. [Pdf]  
Recuperado: <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2010/7/informe-gestion-pilas-baterias>.
- [3] Linden, D. “conceptos básicos”. En: Handbook of Batteries, capítulo 1. Linden D.; Redd, T. (Eds.). McGraw-Hill, Nueva York, 2002. Pp. 1.1-1.6.
- [4] Martínez J. (Septiembre 2005).Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos. [Pdf]  
Recuperado:  
[http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/centers/proj\\_activ/stp\\_projects/08-03](http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/centers/proj_activ/stp_projects/08-03).
- [5] Román, G. (2008). Determinación de peligrosidad de pilas usadas complementada con análisis de ciclo de vida. (Reporte), Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México. 56 pp.
- [6] Ci Ceramic Industry. Enamel Frits for Glass and Ceramic Decorating. [Pdf]. (s.f).  
Recuperado:  
<http://www.ceramicindustry.com/articles/94543-enamel-frits-for-glass-and-ceramic-decorating>.
- [7] Blackburn, W. B., Show, I. (1986). Collaborative Study of the Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). Draft Final Report, Contract No. 68-03-1958, S-cubed.
- [8] The United State Environmental Protection Agency (EPA). (1992). *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*. USA.
- [9] Camargo J. (s.f).PARAMETROS FÍSICO QUÍMICOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS. Guía de laboratorio químico de Consultas Industriales.[Pdf]. Universidad Industrial de Santander.  
Recuperado:

<http://biblovirtual.minambiente.gov.co:3000/DOCS/MEMORIA/MMA-0034/MMA-0034-CAPITULO5>.

- [10] Mi Liang. (2009). NEW POSSIBILITIES OF MAGNESIUM UTILIZATION IN WASTEWATER TREATMENT AND NUTRIENTS RECOVERY (Tesis de maestría). Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology (KTH) STOCKHOLM.
- [11] F. Prieto, E. Barrado, M. Vega, and L. Deban. (May 15, 2000). Measurement of Electrical Conductivity of Wastewater for Fast Determination of Metal Ion Concentration. University Autonoma del Estado de Idalgo, Mexico; University Valladolid, Spain.
- [12] Buffer Solutions. [Pdf]. (s.f)  
Recuperado de:  
<https://faculty.ncc.edu/LinkClick.aspx?fileticket=KBwHmVVpmUk%3D&tabid=1902>
- [13] J.A. Hernández Povedano y J.L. Oteo Mazo. (s.f). REACCIONES DE LA SUPERFICIE DEL VIDRIO CON SOLUCIONES ACUOSAS. [Pdf] Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C.  
Recuperado de:  
<http://boletines.secv.es/upload/198221081>.
- [14] Díaz.J.(Junio de 2013). VALORIZACIÓN HIDROMETALÚRGICA DEL MATERIAL ELECTRÓDICO DE LAS PILAS ALCALINAS DESGATADAS. (Tesis de grado). Coordinación de ingeniería de materiales. Decanato de estudios profesionales. Universidad Simón Bolívar. Caracas

## ANEXOS.

### Anexo A. Figuras

#### Figura 9.

*Proceso de vitrificación de los diferentes vidrios, desde la homogenizado de la mezcla (Figura 1. A), fusión (Figura 1. B) y fritas obtenido (Figura 1. C).*



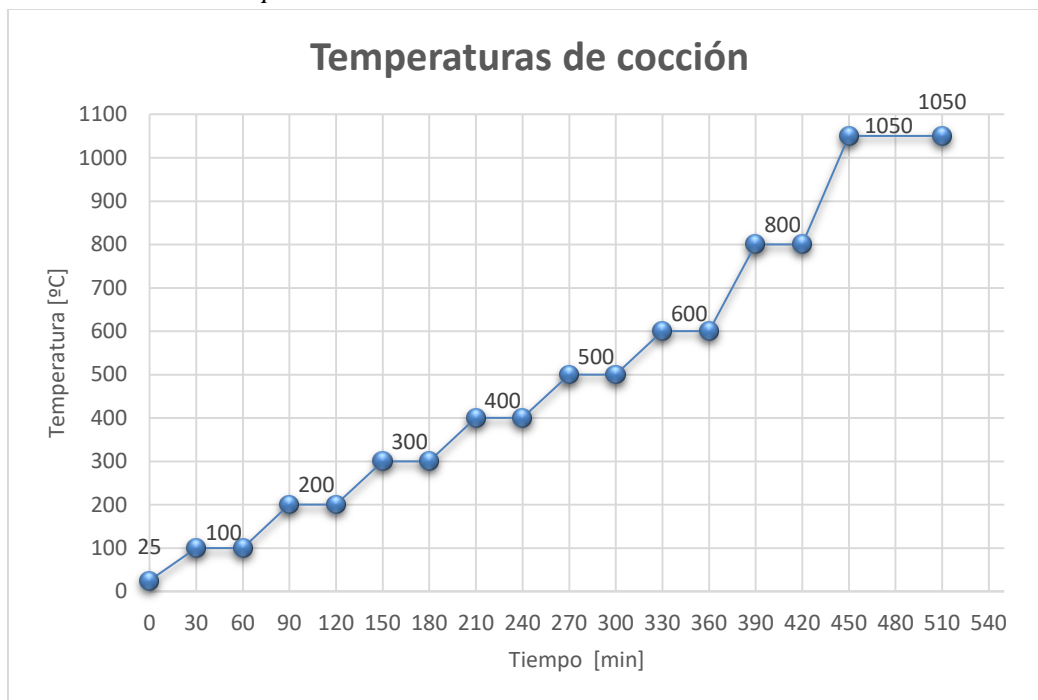
#### Figura 10.

*Montaje de la prueba de lixiviación para determinar la estabilidad química de los vidrios obtenidos.*



**Figura 11.**

*Rampa de calentamiento del proceso de cocción de los moldes cerámicos.*



### **Anexo B. Cálculo para determinar el delta pH.**

Cabe resaltar que este cálculo se realizó de igual forma para los 7 tipos de vidrios obtenidos anteriormente, a modo de ejemplo a continuación se especifica para la muestra del 1% MnO<sub>2</sub>.

MEDIO 1:

- **$pH_{medio\ 1} = 6,49$**

T1: 15 minutos, T2: 30 minutos, T3: 60 minutos

	T1	T2	T3
pH	9,745	9,835	9,725

$$\Delta pH = pH_{muestra} - pH_{medio}$$

- **Para T1:**  $\Delta pH = 9,745 - 6,495 = 3,25.$
- **Para T2:**  $\Delta pH = 9,835 - 6,495 = 3,34.$
- **Para T3:**  $\Delta pH = 9,725 - 6,495 = 3,23.$

MEDIO 2:

- $pH_{medio\ 2} = 5,07$

T1: 15 minutos, T2: 30 minutos, T3: 60 minutos

	T1	T2	T3
pH	5,11	5,075	5,1

$$\Delta pH = pH_{muestra} - pH_{medio}$$

- **Para T1:**  $\Delta pH = 5,11 - 5,07 = 0,04$ .
- **Para T2:**  $\Delta pH = 5,075 - 5,07 = 0,005$ .
- **Para T3:**  $\Delta pH = 5,1 - 5,07 = 0,03$ .

MEDIO 3:

- $pH_{medio\ 3} = 2,91$

T1: 15 minutos, T2: 30 minutos, T3: 60 minutos

	T1	T2	T3
pH	3,51	3,67	3,78

$$\Delta pH = pH_{muestra} - pH_{medio}$$

- **Para T1:**  $\Delta pH = 3,51 - 2,915 = 0,595$ .
- **Para T2:**  $\Delta pH = 3,67 - 2,915 = 0,755$ .
- **Para T3:**  $\Delta pH = 3,78 - 2,915 = 0,865$ .

### Anexo C. Tablas de variación de pH con respecto al tiempo para las diferentes formulaciones de vidrios obtenidas.

**Tabla 4.**

*Delta pH en la muestra que contiene 1% MnO<sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos).*

Delta pH( pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,25	3,34	3,23	0,04	0,005	0,03	0,595	0,755	0,865

**Tabla 5.**

*Delta pH en la muestra que contiene 5% MnO<sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos).*

Delta pH( pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
-------------------------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,265	3,26	2,885	0,035	0,01	-0,025	0,785	0,955	1,1

**Tabla 6.**

*Delta pH en la muestra que contiene 10% MnO<sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos).*

Delta pH( pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,375	3,31	3,215	0,055	0,09	0,095	1,22	1,4	1,53

**Tabla 7.**

*Delta pH en la muestra que contiene 20% MnO<sub>2</sub> a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos)*

Delta pH( pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,255	3,08	3,13	0,69	1,055	1,045	2,095	2,345	2,61

**Tabla 8.**

*Delta pH en la muestra que contiene 10% fundente a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos).*

Delta pH(pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,445	3,355	3,335	0,315	0,49	0,785	1,96	2,105	2,39

**Tabla 9.**

*Delta pH en la muestra que contiene 5% fundente a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos)*

Delta pH( pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,545	3,515	3,42	0,095	0,105	0,16	1,16	1,27	1,355

**Tabla 10.**

*Delta pH en la muestra que contiene 0% fundente a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos).*

Delta pH( pH de la muestra – pH del medio lixivante )								
Medio 1			Medio 2			Medio 3		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
3,695	3,55	3,475	0,115	0,105	0,135	0,805	0,865	0,9

#### **Anexo D. Tablas de conductividad con respecto al tiempo de las diferentes formulaciones de vidrio obtenidas**

**Tabla 11.**

*Valores de conductividad en  $\frac{\mu S}{cm}$  de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos), en el medio 1 (agua destilada).*

<b>Porcentaje de fundente Fijo (15%)</b>											
1% MnO <sub>2</sub>			5% MnO <sub>2</sub>			10% MnO <sub>2</sub>			20% MnO <sub>2</sub>		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
89	103,9	124,7	74,05	82,2	94,5	70,8	76,3	84,7	68,25	77,8	85,15
<b>Porcentaje de Manganeso Fija (20%)</b>											
10% Fundente			5% Fundente			0% Fundente					
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3			
86,4	93,35	101,55	104,7	108,2	114,5	196,3	200,4	207,05			

**Tabla 12.**

*Valores de conductividad en  $\frac{mS}{cm}$  de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos), en el medio 2 (solución lixivante #1).*

<b>Porcentaje de fundente Fijo (15%)</b>											
1% MnO <sub>2</sub>			5% MnO <sub>2</sub>			10% MnO <sub>2</sub>			20% MnO <sub>2</sub>		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
6,02	6,06	6,12	6,04	6,105	6,175	6,205	6,31	6,525	7,26	7,49	7,62
<b>Porcentaje de Manganeso Fija (20%)</b>											

10% Fundente			5% Fundente			0% Fundente		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
6,795	7,115	7,365	6,215	6,315	6,455	6,23	6,31	6,42

**Tabla 13.**

Valores de conductividad en  $\frac{\mu S}{cm}$  de las muestras vítreas a T1 (15 minutos), T2 (30 minutos) y T3: (60 minutos), en el medio 3 (solución lixivante #2).

<b>Porcentaje de fundente Fijo (15%)</b>											
1% MnO <sub>2</sub>			5% MnO <sub>2</sub>			10% MnO <sub>2</sub>			20% MnO <sub>2</sub>		
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
593,5	724,5	877	811	1039,5	1308,5	1720	2183	2677	4180	4620	4985
<b>Porcentaje de Manganeso Fija (20%)</b>											
10% Fundente			5% Fundente			0% Fundente					
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3			
3825	4335	4820	1452	1710,5	1983	755	851	928,5			

### **Anexo E. Test de toxicidad por lixiviación de metales pesados (TCLP).**

El procedimiento llamado “test TCLP” (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) se utiliza para conocer las características de toxicidad por lixiviación de un residuo, sin importar la fase en la cual se encuentra la muestra. El TCLP consiste en determinar la movilidad en el residuo de aquellas partes tóxicas, sin importar si son elementos o compuestos químicos, de origen orgánico o inorgánico<sup>[7]</sup>

#### **Procedimiento:**

Para la prueba de toxicidad se utilizó el test TCLP <sup>[8]</sup>, que consiste en: medición del pH para escoger el tipo de lixiviante, lixiviación, filtración, digestión y análisis por absorción atómica de los metales que pasan a disolución en el proceso.

- La prueba consiste en tomar 5 g de la muestra de cada frita y agregar 96,5 ml de agua destilada en un vaso de precipitado, agitar vigorosamente durante 5 minutos usando un agitador magnético. Medir y registrar el pH. Si este es menor que 5, se concluye que el lixiviante a utilizar es el #1, de lo contrario, se procede a agregar 3,5 ml de HCl a las mezclas anteriormente preparadas, se agita nuevamente por 5 minutos con un agitador magnético y a una temperatura de 50oC, finalmente se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Medir y registrar el pH; si este continúa siendo mayor que 5, se determina que el lixiviante a usar será el #2; de lo contrario se utilizará el lixiviante #1. <sup>[8]</sup>

Composición de los lixiviantes:

- Lixiviado #1: 5,7 ml de ácido acético glacial + 64,3 ml de NaOH 1 N + 500 ml de agua destilada.
- Lixivante #2: 5,7 ml de ácido acético glacial aforado a 1000 ml con agua destilada.

Es importante al realizar las pruebas para conocer el pH de cada una de las sustancias que componen los lixiviantes. El lixiviante#1, encuentra su pH alrededor de 4,93. Mientras que el lixiviante#2, es del orden de 2,88 unidades.

La prueba de lixiviación se realizó de la siguiente manera; se tomaron 2,5 g de muestra para la lixiviación y se agregaron en una botella con 50 ml de solución lixivante, dejando rotar dicha botella por 18 horas a 30 r.p.m. Una vez terminado el tiempo de rotación, la solución es filtrada.

Una vez filtrada la solución se llevó a un laboratorio para hacer el análisis por absorción atómica. Los elementos determinados en los lixiviados fueron: Bario (Ba), Zinc (Zn), Plomo (Pb), Manganeseo (Mn).

**Resultados:**

**LABORATORIO QUÍMICO DE CONSULTAS INDUSTRIALES**

**Informe de resultados No. I-17-027**

**Tabla 14.**

*Muestra filtrada con el residuo de Manganeseo*

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>% Inmovilización</b>
Zinc (mg Zn/L)	165,20	----
Manganeseo (mg Mn/L)	820	----
Plomo (mg Pb/L)	<0,01	----
Bario (mg Ba/L)	0,21	----

**Tabla 15.**

*Muestra filtrada con 1 % Manganeseo*

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>% Inmovilización</b>
Zinc (mg Zn/L)	5,56	0%
Manganeseo (mg Mn/L)	4,04	50,73 %
Plomo (mg Pb/L)	<0,01	----
Bario (mg Ba/L)	0,25	----

**Tabla 16.**

*Muestra filtrada con 20 % Manganeseo*

<b>Parámetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>% Inmovilización</b>
Zinc (mg Zn/L)	21,4	35,23 %
Manganeseo (mg Mn/L)	5,70	96,52
Plomo (mg Pb/L)	<0,01	----
Bario (mg Ba/L)	2,69	----

