

**OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ZINC A PARTIR DEL PROCESAMIENTO
HIDROMETALÚRGICO DE PILAS ALCALINAS DESECHADAS**

**CRISTHIAN ANDRÉS NIÑO AVENDAÑO
IVÁN FERNANDO MORENO ACOSTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2016**

**OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ZINC A PARTIR DEL PROCESAMIENTO
HIDROMETALÚRGICO DE PILAS ALCALINAS DESECHADAS**

**CRISTHIAN ANDRÉS NIÑO AVENDAÑO
IVÁN FERNANDO MORENO ACOSTA**

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

**DIRECTOR
PROF. PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA**

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

2016

DEDICATORIA

Primeramente agradecerle a Dios por las bendiciones brindadas a lo largo de mi vida.

A mis padres Arturo Niño y Rossmery Avendaño por ser el ejemplo de amor, perseverancia y dedicación.

A mis hermanos Andrés Mauricio y Jhon Anderson por enseñarme lo importancia del esfuerzo y emprendimiento a la hora de cumplir nuestras metas.

A Sara Lucia, mi sobrina, por alegrar cada instante de mi vida.

Al amor de mi vida, Jessica Gómez, por siempre estar a mi lado dándome ánimos de fuerza y valor para seguir adelante.

Por último a mis amigos por brindarme su amistad y apoyo incondicional

Cristhian Andrés Niño Avendaño

DEDICATORIA

Primero que todo darle gracias a Dios por tanta bendiciones en mi vida, por las personas que puso en mi camino y por la fortaleza de seguir adelante.

A mis padres Hortencia Acosta y Saúl Moreno porque siempre me apoyaron en lo que necesité, por brindarme el amor e inculcarme los valores para formarme.

A mi hermano Juan Pablo Moreno por siempre estar pendiente de mí y aconsejándome para hacer mejor las cosas.

A mis amigos y compañeros por la amistad forjada y los consejos brindados a lo largo de la carrera

Iván Fernando Moreno Acosta

AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros y humildes agradecimientos:

A la Universidad Industrial de Santander por ser el alma mater que nos brindó una formación profesional con alta calidad humana y académica

Al Profesor Pedro Delvasto, director del presente proyecto de investigación, por brindarnos su apoyo incondicional, experiencia y amistad.

A los técnicos Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán por su apoyo y colaboración en la investigación.

Al Laboratorio de Microscopía y al laboratorio de Difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander -Parque Tecnológico de Guatiguará –por facilitar los equipos para el desarrollo de las pruebas de microscopía en esta investigación.

A los docentes de la escuela de Ingeniería Metalúrgica por su formación rica en valores y alta calidad profesional durante el pregrado.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	18
2.1 PILAS Y TIPOS DE PILAS	18
2.2 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA	18
2.3 DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS ALCALINAS DE ZINC-DIÓXIDO DE MANGANESO	19
2.4 OTROS COMPONENTES QUÍMICOS DE LAS PILAS ALCALINAS	20
2.4.1 Composición del cátodo	20
2.4.2 Composición del ánodo.....	20
2.5 DISTRIBUCIÓN INTERNA DE LAS PILAS ALCALINAS TIPO BASTÓN.....	22
2.6 RECICLAJE DE PILAS	22
2.7 PROCESOS PIROMETALÚRGICOS	22
2.8 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS.....	23
2.9 POSIBLES USOS DE LAS SALES Y COMPUESTOS DE ZINC QUE SE PUEDEN OBTENER A PARTIR DEL PROCESAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE LAS PILAS ALCALINAS.	23
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1 ADQUISICIÓN DEL LOTE DE PILAS	26
3.2 CLASIFICACIÓN Y SELECCIÓN DE PILAS ALCALINAS	26
3.3 DESENSAMBLAJE MANUAL	27
3.4 CUARTEO	28
3.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO.....	29
3.5.1 Espectroscopía de absorción atómica	29
3.5.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energías dispersas	30
3.5.3 Difracción de rayos X	30
3.5.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	30

3.6	LIXIVIACIÓN CON ÁCIDOS ORGÁNICOS.....	30
3.7	FILTRACIÓN	32
3.8	CRISTALIZACIÓN POR EVAPORACIÓN.....	32
3.9	CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES ORGÁNICAS	32
3.10	CALCINACIÓN DE LAS SALES ORGÁNICAS DE ZN.	33
3.11	CARACTERIZACIÓN DE LOS CALCINADOS.....	33
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1	CLASIFICACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL CONTENIDO EN LAS PILAS ALCALINAS DESECHADAS.....	34
4.2	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO CONTENIDO EN LAS PILAS ALCALINAS DESECHADAS	35
4.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES ORGÁNICAS	39
4.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS CALCINADOS.....	46
4.5	IMPLICACIONES DE ESTOS RESULTADOS RESPECTO A LA POSIBILIDAD DE VALORIZAR PILAS ALCALINAS MEDIANTE LIXIVIACIÓN CON ÁCIDOS ORGÁNICOS	53
5.	CONCLUSIONES	54
6.	RECOMENDACIONES	55
	BIBLIOGRAFÍA.....	56
	ANEXOS	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Funcionamiento de una celda en descarga.	15
Figura 2. Diseño ingenieril de la sección transversal cilíndrica de una batería alcalina.	18
Figura 3. Procedimiento experimental llevado a cabo en el estudio.	21
Figura 4. Contenedor de pilas del sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander.	22
Figura 5. Clasificación de las pilas alcalinas según su configuración (AA, AAA y tipo D).	23
Figura 6. Secuencia de imágenes que ilustran el proceso del desensamblaje manual de una pila alcalina.	24
Figura 7. a) Aspecto del material anódico de las pilas alcalinas durante el primer cuarteo b) esquema general.	25
Figura 8. Porcentaje en peso promedio de cada uno de los componentes de una pila alcalina desechada de tamaño AA.	30
Figura 9. Imagen SEM del material anódico. Magnificación original 500X. Las circunferencias 1,2 y 3 indican los lugares donde se realizaron los EDS.	31
Figura 10. Características del material anódico de las pilas alcalinas.	32
Figura 11. Difractograma de los polvos de zinc proveniente del material anódico contenido en las pilas.	33
Figura 12. Imagen SEM del material anódico. Magnificación original 10000x	34
Figura 13. Espectro FTIR del material anódico	35

	Pág.
Figura 14. Sales de citrato de zinc obtenidas de lixiviación: a) subestequiométrica 50% b) estequiométrica c) supraestequiométrica 115% d) supraestequiométrica 200%	36
Figura 15. Sales de acetato de zinc obtenidas de lixiviación: a) subestequiométrica 50% b) estequiométrica c) supraestequiométrica 115% d) supraestequiométrica 200%	37
Figura 16. Imagen SEM de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético. Magnificación original de 500X.	38
Figura 17. Imagen SEM de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico. Magnificación original de 500X.	39
Figura 18. Difractograma de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético.	40
Figura 19. Difractograma de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico.	40
Figura 20. Espectro FTIR obtenido para los lixiviados con ácido cítrico: a) subestequiométrico b) estequiométrico c) supraestequiométrico 115% d) supraestequiométrico 200%.	41
Figura 21. Espectro FTIR obtenido para los lixiviados con ácido acético: a) subestequiométrico b) estequiométrico c) supraestequiométrico 115% d) supraestequiométrico 200%.	42
Figura 22. Calcinación de las sales orgánicas estequiométricas a 300°C durante 1 hora: a) con ácido cítrico b) con ácido acético.	43
Figura 23. Calcinación de las sales orgánicas estequiométricas a 850°C durante 1 hora: a) con ácido cítrico b) con ácido acético.	43
Figura 24. Imagen SEM de los productos de calcinación a 300°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido acético. Magnificación original de 500X.	45
Figura 25. Imagen SEM de los productos de calcinación a 850°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido acético. Magnificación original de 500X.	45

	Pág.
Figura 26. Imagen SEM de los productos de calcinación a 300°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico. Magnificación original de 500X.	45
Figura 27. Imagen SEM de los productos de calcinación a 850°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico. Magnificación original de 500X.	46
Figura 28. Espectro FTIR obtenido de los calcinados estequiométricos con ácido cítrico.	47
Figura 29. Espectro FTIR obtenido de los calcinados estequiométricos con ácido acético	48

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Análisis típico del dióxido de manganeso electrolítico (DME).	16
Tabla 2. Composición típica del ánodo de una pila alcalina.	17
Tabla 3. Contenido de impurezas en el polvo de zinc usado para fabricar baterías.	17
Tabla 4. Características de los agentes lixiviantes utilizados y su relación molar estequiométrica con el Zn.	27
Tabla 5. Condiciones de preparación de las soluciones lixiviantes basadas en ácido cítrico utilizadas en este trabajo.	27
Tabla 6. Condiciones de preparación de las soluciones lixiviantes basadas en ácido acético utilizadas en este trabajo	28
Tabla 7. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS (%peso) realizadas en las zonas mostradas para la muestra de material anódico.	32
Tabla 8. Porcentaje en peso de zinc para los cristales con ácido cítrico obtenido mediante absorción atómica	36
Tabla 9. Porcentaje en peso de zinc para los cristales con ácido acético obtenido mediante absorción atómica	37
Tabla 10. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS (%peso) realizado dentro del recuadro mostrado sobre las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético en la figura 16, y con ácido cítrico en la figura 17.	38
Tabla 11. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS (%peso) realizado dentro del recuadro mostrado sobre los productos de calcinación de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica de la figura 24, figura 25, figura 26 y figura 27.	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Cálculos correspondientes a las lixiviaciones.	55

INTRODUCCIÓN

Estudios técnicos realizados por el ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial en el año 2008, sobre la generación y gestión de residuos de pilas primarias y secundarias concluyeron que, en promedio, al año se genera 11.000 toneladas de residuos de pilas en el país, de las cuales 2.000 toneladas corresponden a pilas alcalinas. Además entre el 2002 y el 2008, se han descargado al ambiente, especialmente a los rellenos sanitarios y botaderos a cielo abierto, cerca de 14.000 toneladas de zinc, y 13.000 toneladas de manganeso, provenientes de las pilas que desechan los consumidores [1]. Diversos procesos de reciclaje se han propuesto y algunos de ellos están operando, pero por lo general, se enfocan en la recuperación de metales de alto costo contenidos en buena parte de las pilas recargables, tales como: el níquel y el cobalto contenidos en pilas Ni-Cd, Ni-metal hidruro, y litio-ión. Los procesos de reciclaje prestan menos atención a las pilas alcalinas, las cuales contienen metales de menor valor, como lo son el zinc y el manganeso [2].

Con base a la realidad anterior, estudios como el que aquí se presenta resultan de vital importancia para fortalecer los sistemas de recolección de pilas alcalinas desechadas y su posterior tratamiento hidrometalúrgico proporcionando productos de zinc con mayor valor agregado. De esta manera el presente trabajo establece un procedimiento constituido por ocho partes primordiales, a saber: desensamble manual de las pilas alcalinas desechadas, extracción del material anódico contenido en ellas, caracterización de la muestra de trabajo, lixiviación del material con ácido cítrico y ácido acético de manera independiente, cristalización por evaporación, caracterización de los productos obtenidos, calcinación de las sales y finalmente la caracterización de sus respectivos calcinados.

La finalidad es generar información sobre las características fisicoquímicas del compartimiento anódico de las pilas alcalinas desechadas y de los productos de zinc que es posible obtener a partir de su procesamiento hidrometalúrgico, aplicando para ello técnicas de: espectroscopía de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de energías dispersivas (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La información levantada por esta investigación se espera facilite procesos de toma de decisiones concernientes al aprovechamiento, investigación, reacondicionamiento, valorización o disposición final apropiada de este tipo de residuos, orientadas a una futura gestión post consumo de las pilas alcalinas en Colombia y otros países.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Obtener productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas desechadas utilizando ácido cítrico y ácido acético.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener disoluciones ricas en Zn a partir de la lixiviación del material anódico extraído de pilas alcalinas gastadas, en medios que contienen por separado ácido cítrico y ácido acético a diferentes concentraciones.
- Establecer las características químicas y estructurales de las sales orgánicas de zinc que se obtienen al cristalizar por evaporación las disoluciones obtenidas.
- Analizar los cambios morfológicos y estructurales que se producen en las sales orgánicas de zinc obtenidas en el proceso, al calcinarlas a 300°C y 850°C.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 PILAS Y TIPOS DE PILAS

Una pila es un dispositivo que genera energía eléctrica a partir de las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción, debido al intercambio de electrones entre los materiales que contiene en su interior, entre sus principales componentes se encuentran:

1. El ánodo que cede electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo que acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.
3. El electrolito que proporciona el medio para la transferencia de la carga entre el ánodo y el cátodo.

2.2 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA

Como menciona Linden [3], la reacción de descarga se puede escribir, suponiendo un metal como el material de ánodo y un material de cátodo (ver figura 1) como el cloro (Cl_2), Como sigue:

Electrodo negativo: reacción anódica (oxidación, pérdida de electrones)



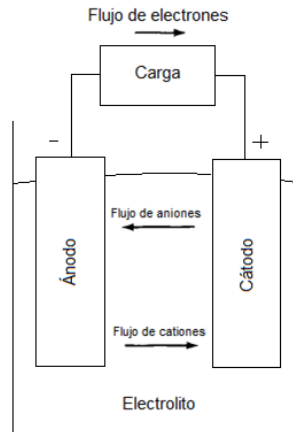
Electrodo positivo: reacción catódica (reducción, ganancia de electrones)



Reacción general (descarga): viene de sumar (1) y (2).



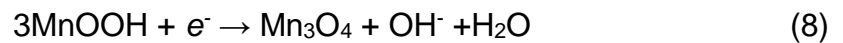
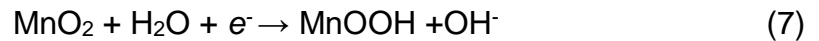
Figura 1 Funcionamiento de una celda en descarga. Adaptada de [3].



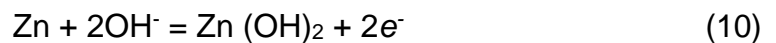
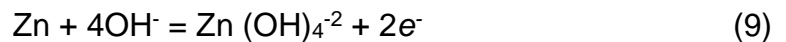
2.3 DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS ALCALINAS DE ZINC-DIÓXIDO DE MANGANESO

Los materiales activos en la celda alcalina Zn- MnO₂ son: dióxido de manganeso (grado electrolítico), un electrolito alcalino acuoso y zinc metálico en polvo, el electrolito es una solución acuosa concentrada de hidróxido de potasio, KOH. El zinc en polvo se utiliza en el ánodo para proporcionar un área superficial grande, para reducir la densidad de corriente y para distribuir las fases sólida y líquida más homogéneamente, con el fin de minimizar la polarización por transporte de masa de reactivo a producto. De acuerdo con Scarr *et al* [4], las reacciones involucradas durante el proceso de descarga son las siguientes:

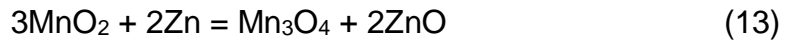
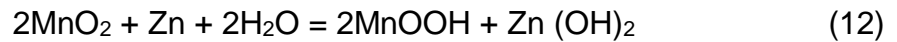
Para el cátodo:



Para el ánodo:



Reacción total de la celda en descarga continúa:



2.4 OTROS COMPONENTES QUÍMICOS DE LAS PILAS ALCALINAS

2.4.1 Composición del cátodo

Está formado por una mezcla de dióxido de manganeso (MnO_2) y carbón, también se añaden pequeñas cantidades de aglutinantes (esto ayuda al cátodo a mantenerse unido) y una solución electrolítica, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis del dióxido de manganeso electrolítico (DME). Adaptado de [4].

Análisis típico del dióxido de manganeso electrolítico (DME)			
Componente	Valores típicos*	Componente	Valores típicos*
MnO_2	91.70%	Fe	72 ppm
Mn	60.50%	Ti	<2 ppm
Peroxidación	95.70%	Cr	6 ppm
H_2O , 120°C	1.30%	Ni	2 ppm
H_2O , 120-400°C	3.20%	Co	1 ppm
Densidad real	4.46% g/cm^3	Cu	3 ppm
SO_4^{2-}	0.85%	V	0.5 ppm
C	0.07%	Mo	0.6 ppm
Na	2550 ppm	As	< 0.5 ppm
K	235 ppm	Sb	< 0.5 ppm

*Basado en un análisis de 10 muestras de pilas tipo alcalina con DME de cinco productores

2.4.2 Composición del ánodo

La composición de una pila alcalina típica se muestra en la tabla 2. Los últimos 3 componentes de ésta son opcionales y los valores de amalgamación para el zinc pueden ir desde cercanos a 0 hasta el 6 %, pero la mayoría de las pilas producidas en países industrializados no añaden mercurio a la mezcla. Las impurezas contenidas en el polvo de zinc se enlistan en la tabla 3 y su porcentaje depende del fabricante.

Tabla 2. Composición típica del ánodo de una pila alcalina. Adaptado de [4].

Composición típica del ánodo de una pila alcalina		
Componente	Rango, %	Función
Polvo de zinc	55-70	Reactante, conductor electrónico
35-52% KOH acuoso	25-35	Reactante, conductor iónico
Agente gelificante	0.4-2	Distribución electrolítica e inmovilización
ZnO	0-2	Supresor de gases,
Inhibidor	0-0.05	Supresor de gases
Mercurio	0-4	Supresor de gases, conductor electrónico, acelerador de descarga

Tabla 3. Contenido de impurezas en el polvo de zinc usado para fabricar baterías. Adaptado de [4].

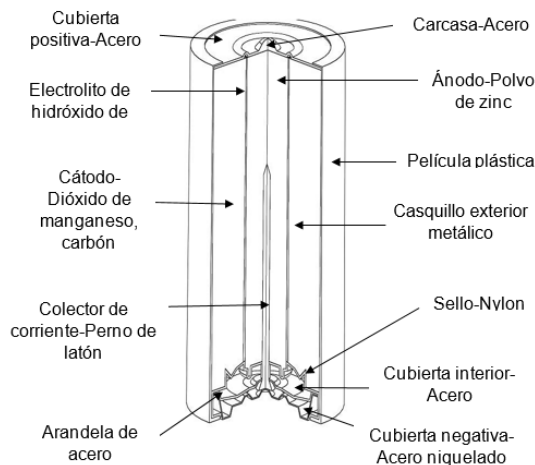
Contenido de impurezas de una batería de polvo de zinc					
Elemento	Nivel típico,*ppm	Nivel máximo, ppm	Elemento	Nivel típico,*ppm	Nivel máximo, † ppm
Cd	4.4	21	Sn	0.1	0.44
Fe	4.2	14	Sb	0.09	0.26
Ag	1.6	5.4	Co	0.058	0.18
Cu	1.5	4.3	Mo	0.037	0.13
Ca	0.21	0.85	Mg	0.03	0.12
Si	0.21	0.73	As	0.01	0.044
Ni	0.2	0.58	Hg	0.007	0.025
Al	0.15	0.66	V	0.001	0.0025
Cr	0.12	0.48			

*Basado en un análisis de 25 muestras de siete proveedores (datos 1990)
 †Basado en un nivel de confianza de 99,7% (3σ)

2.5 DISTRIBUCIÓN INTERNA DE LAS PILAS ALCALINAS TIPO BASTÓN

La figura 2 presenta una distribución de los componentes que conforman las baterías alcalinas de zinc- dióxido de manganeso.

Figura 2. Diseño ingenieril de la sección transversal cilíndrica de una batería alcalina. Adaptado de [4].



2.6 RECICLAJE DE PILAS

Entre los principales métodos de reciclaje de pilas desechadas se encuentran dos importantes vías que alcanzan más del 50% del volumen de recuperación de los materiales: procesos hidrometalúrgicos, donde los metales se recuperan por métodos químicos acuosos y los procesos pirometalúrgicos, donde se usan hornos a alta temperatura para recuperar los metales.

2.7 PROCESOS PIROMETALÚRGICOS

No hay establecido un proceso generalizado para recuperar elementos de las pilas, por lo que los procesos descritos son únicos y están patentados. A continuación se presentan los más conocidos:

La compañía Citron, ubicada en Francia, utiliza el proceso Oxyreducer™ para recuperar el zinc de las pilas alcalinas desechadas. El objetivo del proceso es la extracción de metales a partir de desechos que contengan metales pesados, para

esto, las pilas descargadas son sometidas a altas temperaturas en un horno rotatorio que evapora el zinc, el mercurio y demás materiales orgánicos. Seguidamente los gases son sometidos a tratamientos residuales, para el caso del zinc, este es concentrado por gravedad en un compartimiento como hidróxido de zinc.

La compañía Valdi en Francia, recupera el zinc empleando el proceso con su mismo nombre. Consiste en moler y secar previamente las pilas, antes de ser añadidas a un horno de arco eléctrico a elevada temperatura. Los elementos con mayor punto de fusión son tratados y aprovechados para obtener ferromanganeso, mientras que los gases de zinc en forma de óxido se recuperan mediante filtros de carbón activado [5] [6].

2.8 PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

Dentro de los procesos hidrometalúrgicos conocidos para recuperar los elementos de las pilas se destaca el proceso Recupyl por su alta aplicabilidad entre los tipos de pilas, aunque existen otros procesos, estos contienen pequeñas diferencias con el primeramente mencionado.

Inicialmente las pilas se trituran de acuerdo a su tamaño, donde los componentes metálicos son extraídos usando separación magnética y los demás componentes (papel, plástico, ánodo y cátodo) forman un aglomerado denominado “masa negra”. Esta masa es sometida a procesos hidrometalúrgicos como la electrólisis o la lixiviación con ácidos para obtener diferentes productos de amplia aplicación.

2.9 POSIBLES USOS DE LAS SALES Y COMPUESTOS DE ZINC QUE SE PUEDEN OBTENER A PARTIR DEL PROCESAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE LAS PILAS ALCALINAS.

El zinc es un elemento químico esencial para los seres humanos, ya que interviene en el metabolismo celular, estimula la actividad de aproximadamente 100 enzimas, interviene en las percepciones del gusto, el olfato y en la síntesis de proteínas y del propio ADN [7], de esta manera el zinc se hace indispensable en el funcionamiento del cuerpo humano.

Una de las ventajas que brinda el procesamiento hidrometalúrgico de las pilas y baterías gastadas, es que puede dar paso a la obtención de compuestos químicos de amplio uso industrial. Es el caso de las sales y óxidos de zinc. Estos compuestos, las cuales poseen un alto valor agregado y tienen potencial aplicabilidad tanto en la industria química, agrícola de alimentos y en la farmacéutica [8]. Particularmente en los tres últimos casos, se sabe que las sales de zinc aumentan la biodisponibilidad del dicho metal para los seres vivos, lo que lo convierte en agente atractivo para la

elaboración de suplementos que sirvan para combatir, por ejemplo, el déficit dietético de zinc. Es bien conocido, además que una de las formas de zinc mejor absorbidas por el organismo es a través de suplementos en forma de citrato de zinc, razón por la cual resulta conveniente investigar procesos hidrometalúrgicos que utilicen ácidos orgánicos para lixiviar el zinc contenido en las pilas alcalinas.

En el mismo orden de ideas, el zinc hace parte de los nutrientes esenciales para las plantas, por lo que debe proporcionarse a los cultivos bajo la forma de fertilizantes de acetato de zinc. En las plantas, el zinc es un componente clave de muchas enzimas y proteínas vegetales, por lo que se requiere para fomentar el crecimiento del tejido vegetal [7].

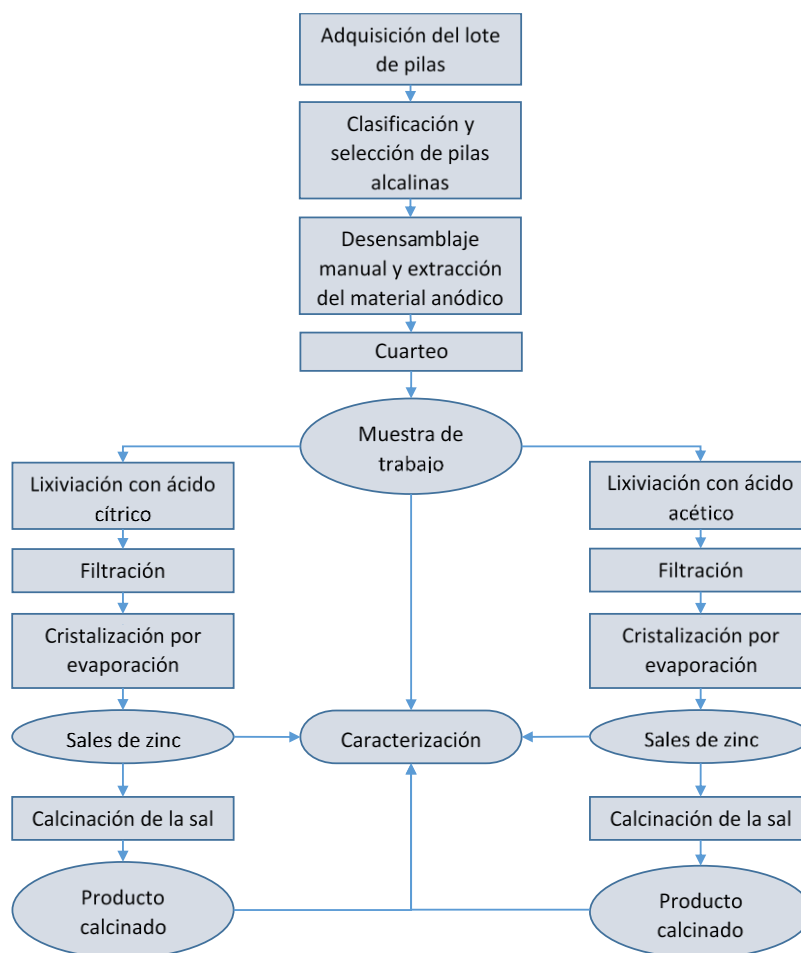
Por otra parte, la zincita (ZnO), es desde una perspectiva tecnológica, un importante material semiconductor, el cual ha ganado una gran cantidad de atención en la última década, debido a su amplia gama de usos y numerosas aplicaciones entre las cuales incluye, diodos emisores de luz, interruptores ópticos y celdas solares [9].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental del presente estudio está constituido por ocho partes primordiales: desensamble manual de las pilas alcalinas desechadas, extracción del material anódico contenido en ellas, caracterización de la muestra de trabajo, lixiviación del material con ácido cítrico y ácido acético de manera independiente, cristalización por evaporación, caracterización de los productos obtenidos, calcinación de las sales y finalmente la caracterización de sus respectivos calcinados.

La metodología empleada para la obtención y caracterización de los productos de Zn se describe de manera detallada en la figura 3.

Figura 3. Procedimiento experimental llevado a cabo en el estudio.



3.1 ADQUISICIÓN DEL LOTE DE PILAS

La recolección de las pilas se realizó por medio del centro de acopio del sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander, situado en la biblioteca de la misma (ver figura 4), entre agosto y septiembre de 2015. Las pilas se separaron de los demás elementos contenidos en el recipiente (baterías de Li-ion, celulares, pilas tipo botón, etc.), y se almacenaron en botellas plásticas de aceite con capacidad de 5L, limpiadas y secadas con anterioridad.

Figura 4. Contenedor de pilas del sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander.



3.2 CLASIFICACIÓN Y SELECCIÓN DE PILAS ALCALINAS

Seguidamente las pilas se clasificaron de acuerdo a su tipo, entre las cuales se pueden enunciar las siguientes: alcalinas, níquel-metal hidruro, cloruro de zinc, recargables, manganeso-carbono. Para el actual trabajo se seleccionaron las pilas de tipo alcalinas, presentes en gran proporción en las siguientes marcas: Duracell, Energizer, y Varta, seguidas de otras tales como Tronex, Panasonic, Eveready, y Sony. Luego se clasificaron de acuerdo a su configuración: AA, AAA, y escasamente tipo D (ver Figura 5).

Figura 5. Clasificación de las pilas alcalinas según su configuración (AA, AAA y tipo D).



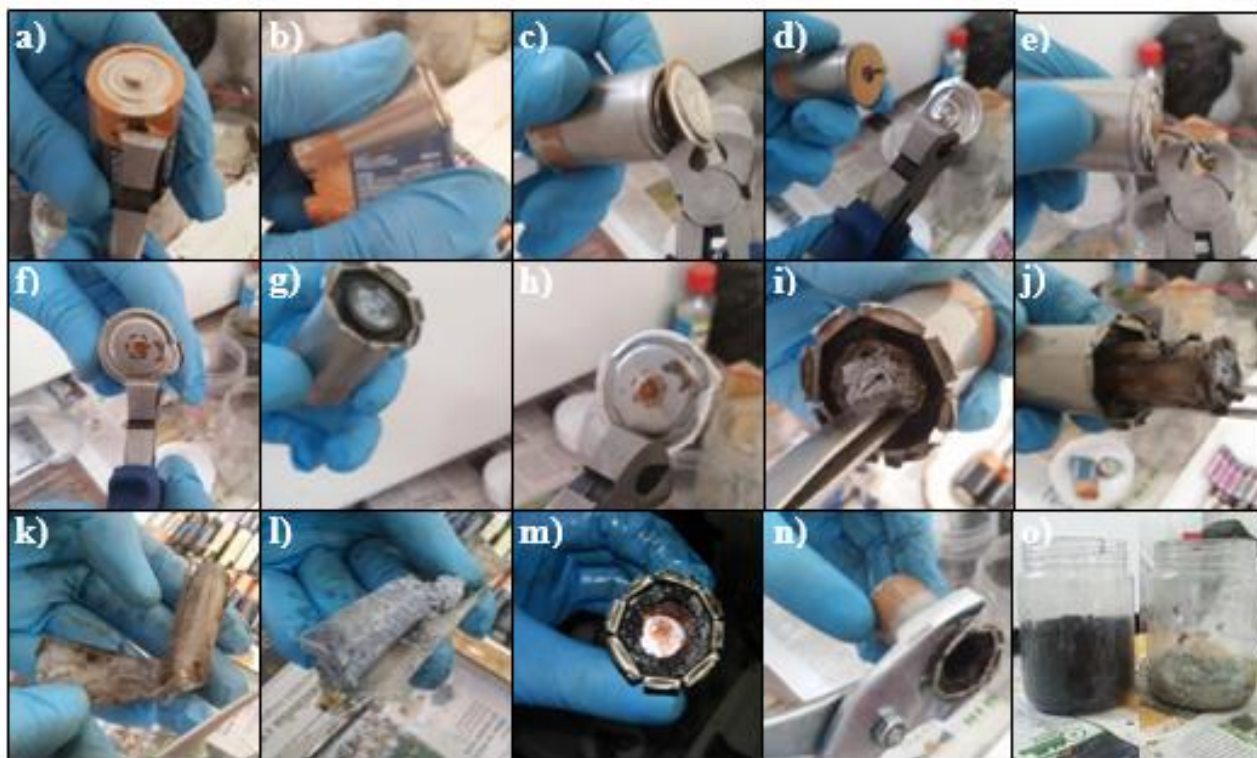
Posteriormente se pesaron las pilas en una balanza METTLER PM460 DeltaRange con una incertidumbre de $\pm 0,2$ g con el fin de determinar el número de pilas necesario en el estudio para conseguir 900 gr de material anódico (320 pilas). Sólo se tuvo en cuenta las pilas con configuración tipo AA debido a su gran abundancia en el lote adquirido.

3.3 DESENSAMBLAJE MANUAL

Una vez clasificadas las pilas, se seleccionaron de manera aleatoria y su desarme se realizó de forma manual con las herramientas apropiadas como se muestra en la figura 6, siguiendo un procedimiento similar al descrito por Díaz [10] el cual consistió en retirar la cubierta plástica de la pila con pinzas metálicas (figuras 6a y 6b), remover el contacto negativo (figuras 6c y 6d), seguidamente el clavo colector de corriente (figura 6e), abrir el contenedor metálico (figura 6f) y de este se separa la cubierta interior (figuras 6g y 6h), con pinzas rectas metálicas se extrae el ánodo compuesto por zinc e hidróxido de potasio (figuras 6i y 6j), se retira el material anódico del plástico de seguridad (figuras 6k y 6l), por último se extrae el material catódico deformando la carcasa con unas pinzas mecánicas (figuras 6m y 6n), finalmente el contenido del compartimiento anódico y del compartimiento catódico son depositados en contenedores plásticos (figura 6o).

El presente estudio empleó un lote de pilas alcalinas de tamaño estándar AA, para examinar la cantidad y la distribución en peso fueron desarmadas 10 pilas y sus componentes se agruparon en 5 clasificaciones: cátodo (MnO_2), ánodo (rico en zinc), papel o cartón, plástico y material metálico. Cuando se obtuvo toda la masa del componente anódico necesaria, se secó (4% de humedad) durante 24 horas a 100°C en una estufa marca memmert modelo UN100, después fue triturada en un mortero de porcelana para asegurar su homogeneización.

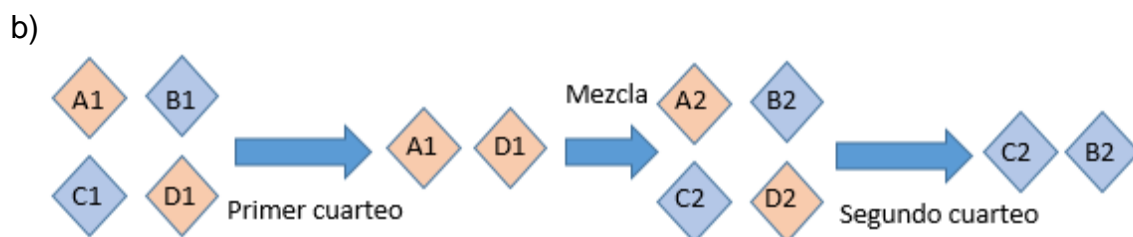
Figura 6. Secuencia de imágenes que ilustran el proceso del desensamblaje manual de una pila alcalina.



3.4 CUARTEO

El material anódico se sometió a un cuarteo sucesivo manual para seleccionar una muestra representativa que se usaría en los ensayos de lixiviación. Se forma un cono que se divide en 4 secciones (A1, B1, C1, D1) como se ve en la figura 7, seguidamente se descartan dos partes opuestas por el vértice y se agrupan las restantes (A1, y D1) mezclándolas nuevamente y realizando la misma operación hasta obtener la cantidad requerida (aproximadamente 23,5 g) para su caracterización.

Figura 7. a) Aspecto del material anódico de las pilas alcalinas durante el primer cuarteo b) Esquema general



3.5 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO

3.5.1 Espectroscopía de absorción atómica

El material anódico extraído de las pilas fue analizado mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica utilizando un espectrómetro AAS6000 Skyray Instrument con el objetivo de cuantificar la cantidad de Zn, para esto, se disolvió aproximadamente 0,25 de material anódico en 100 mL de mezcla para digerir (5 mL de HNO₃, 25 mL de HCL y 75 mL de agua destilada) y calentada sin hervir a 70°C.

La preparación de las alícuotas fueron obtenidas a partir de la solución descrita en el párrafo anterior aforadas en un balón de 250 mL con agua destilada para obtener una concentración aproximada de 800 ppm. Se sacó de este 250 μ L y se depositó en un nuevo balón de 250 mL antes de medir por absorción atómica, con el fin de poder situarse en el rango establecido por la técnica (0,5-1,5 ppm), para la elaboración de los patrones de Zn.

3.5.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energías dispersas

A modo preparativo las muestras fueron llevadas al equipo de recubrimiento con carbono mediante *sputtering*, quorum *Q150R ES* antes de su inserción en un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo QUANTA FEG 650, el cual se operó a un voltaje de aceleración de 30 kV. El equipo permitió la observación morfológica de los polvos y el análisis microquímico elemental semicuantitativo por EDS.

3.5.3 Difracción de rayos X

Para establecer las fases mineralógicas (cristalinas) presentes en los productos de zinc estudiados en este trabajo se empleó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci, usando una longitud de onda incidente correspondiente a la radiación $k\text{-}\alpha\text{-}1$ del cobre (1,540600 Å), un voltaje de 40 kV, una corriente de 30 mA, un barrido desde $2\theta=3,5^\circ$ hasta $2\theta=70^\circ$, y un tiempo de muestreo igual a 0,4 segundos. Para establecer las fases mineralógicas que conforman los productos obtenidos fue necesario una comparación directa de los difractogramas con las fichas estándar correspondientes, disponibles en la base de datos del software Match! 3.1.0 (versión de demostración disponible en <http://www.crystalimpact.com>).

3.5.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Como complemento para la identificación de las fases presentes en los productos, las muestras fueron trituradas en un mortero de porcelana, y colocadas en un atenuador BRUKER Platinum ATR del equipo de espectroscopía BRUKER TENSOR 27 para obtener sus respectivos espectros infrarrojos, las condiciones de operación fueron las siguientes: 32 barridos sucesivos con una resolución espectral de 2 cm^{-1} , y una velocidad de escaneo de 10 KHz. Finalmente, los espectros infrarrojos fueron interpretados por comparación con la literatura [11] [12].

3.6 LIXIVIACIÓN CON ÁCIDOS ORGÁNICOS

Se usaron como agentes lixiviantes el ácido cítrico comercial ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5% pureza Laboratorios León Bucaramanga) y el ácido acético comercial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 99% pureza Laboratorios León Bucaramanga) para comparar y determinar la mejor obtención de cristales de zinc en cada caso. El cálculo de la relación molar usada en la lixiviación con ácido cítrico fue de 3:2 con respecto al Zn, y para el ácido acético fue de 1:2 con relación al Zn (Ver ANEXO A), los valores se registran en la tabla 4. Se efectuaron cálculos a diferentes concentraciones a partir de la relación estequiométrica para evaluar el proceso de lixiviación a diferentes condiciones y determinar la recuperación de Zn. Estos se denominaron: lixiviación

subestequeométrica 50%, supraestequiométrica 115% y finalmente supraestequeométrica 200%.

Tabla 4. Características de los agentes lixiviantes utilizados y su relación molar estequiométrica con el Zn.

Nombre ácido	Pureza ácido	Masa molar ácido [g/mol]	Moles ácido	Moles de Zn
Cítrico	99.50%	192,13	0,035	0,053
Acético	99%	60,02	0,11	0,053

A continuación, se describirá el procedimiento llevado a cabo con el ácido cítrico: Se pesaron $5,004 \pm 0,002$ g de material anódico y se añadieron a un vaso de precipitado de 250 mL junto con 100 mL de solución lixiviante, esta solución lixiviante está compuesta por ácido cítrico aforado con agua destilada hasta el volumen descrito anteriormente, los valores para cada tipo de lixiviación se resumen en la tabla 5. Posteriormente, la mezcla se llevó a un agitador magnético IKA C MAG HS7 a 300 RPM, una temperatura ambiente aproximada de 27°C durante 1 hora. Las pruebas se realizaron por triplicado.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento para el ácido acético, sin embargo, la cantidad de ácido empleada fue un poco diferente debido a que la masa molar del ácido acético es menor que la masa molar del ácido cítrico. Los valores se enlistan en la tabla 6 y las pruebas se realizaron por triplicado.

Tabla 5. Condiciones de preparación de las soluciones lixiviantes basadas en ácido cítrico utilizadas en este trabajo.

Tipo de lixiviación	Vol. H ₂ O aforo [mL]	Masa de ácido [g]	Concentración [Molaridad]
Subestequiométrica 50%	100	3,42	17,80
Estequiométrica	100	6,84	35,61
Supraestequiométrica 115%	100	7,87	40,96
Supraestequiométrica 200%	100	13,69	71,25

Tabla 6. Condiciones de preparación de las soluciones lixiviantes basadas en ácido acético utilizadas en este trabajo.

Tipo de lixiviación	Vol. H ₂ O aforo [mL]	Masa de ácido [g]	Concentración [Molaridad]
Subestequiométrica 50%	100	3,22	53,48
Estequiométrica	100	6,45	107,13
Supraestequiométrica 115%	100	7,41	123,07
Supraestequiométrica 200%	100	12,9	214,25

3.7 FILTRACIÓN

Una vez finalizado el tiempo de reacción los lixiviados obtenidos fueron filtrados por gravedad usando un embudo y papel filtro MUNKTELL 1291. Realizando lavados con agua destilada (por triplicado) de éste último para asegurar el arrastre de los cristales que pudieron quedarse en las paredes y así minimizar el error por pérdidas.

Los licores (solución rica en sal de Zn) se depositaron en vasos de precipitados para la siguiente etapa del proceso, mientras que el papel filtro con las colas (material sólido remanente durante la lixiviación) se secó en una estufa memmert UN100 a 80°C durante 24 horas, aunque en este trabajo dichas fracciones no fueron estudiadas.

3.8 CRISTALIZACIÓN POR EVAPORACIÓN

En vasos de precipitados las soluciones ricas en Zn se secaron en una estufa a 80°C durante al menos 72 horas, con el fin de obtener la mejor formación de cristales de sal orgánica de Zn. Los cristales fueron removidos con una espátula de laboratorio, seguidamente se pesaron y clasificaron de acuerdo al ácido empleado, finalmente se almacenaron en recipientes plásticos sellados.

3.9 CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES ORGÁNICAS

Los cristales obtenidos luego de la lixiviación y la cristalización, se analizaron por espectroscopía de absorción atómica, a fin de cuantificar la cantidad de Zn presente en estos productos y poder determinar, como primera instancia, cuál procedimiento produce el mayor contenido en zinc entre los cristales obtenidos luego de cada tipo de ensayo de lixiviación realizado de acuerdo con las tablas 5 y 6.

Todas las sales fueron disueltas en agua destilada, agregando cuatro gotas de ácido clorhídrico para aumentar la solubilidad. De estas disoluciones se extrajo una alícuota, la cual se aforó con agua destilada, hasta obtener una concentración que se situase en el rango establecido por los patrones de Zn usados para AAS (sección 2.5.1).

Como se mencionó anteriormente, se seleccionaron las mejores sales obtenidas para cada tipo de ácido en base a los siguientes factores: el comportamiento del producto al cristalizar (cristales homogéneos y distribuidos, cristales aglomerados, cristales higroscópicos o pastosos) y la cantidad de zinc presente en ellos (mediante AAS). Posteriormente, con el fin de estudiar sus características fisicoquímicas se emplearon las técnicas XRD, FTIR y SEM con EDS, siguiendo los procedimientos antes descritos en la sección 2.5.

3.10 CALCINACIÓN DE LAS SALES ORGÁNICAS DE ZN.

Una vez establecidas las sales con mayor cantidad de zinc, se llevaron a cabo calcinaciones de baja temperatura (300°C) y de alta temperatura (850°C). Se calcinaron a 300°C durante 1 hora en un horno memmert UN110 para eliminar el agua y demás elementos volátiles presentes, obteniendo el primer producto de calcinación, seguido de esto el material se sometió a 850°C en una mufla terrígeno D8 durante 1 hora y se obtuvo el segundo producto de calcinación.

3.11 CARACTERIZACIÓN DE LOS CALCINADOS

Las siguientes fueron las técnicas empleadas para la caracterización de los calcinados (citrato calcinado a 300°C y a 850°C como a los acetatos calcinados a 300°C y a 850°C): XRD, FTIR y SEM con EDS, Las condiciones de trabajo son las mismas que las enunciadas en la caracterización del material anódico extraído de las pilas alcalinas (sección 2.5).

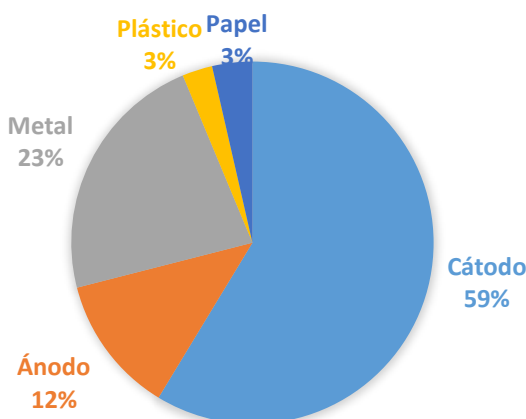
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan a continuación de la siguiente manera: en la primera etapa se muestra los resultados de la caracterización del material anódico original extraído de las pilas zinc-dióxido de manganeso, en la segunda parte una vez que esa sustancia ha sido lixiviada con ácido cítrico y con ácido acético, y las sales que se producen han sido precipitadas se muestran los resultados de caracterización de esas sales que se obtuvieron y finalmente el tercer grupo de resultados consisten en la caracterización de los productos de calcinación de la sales obtenidas anteriormente en condiciones estequiométricas para cada uno de los ácidos orgánicos.

4.1 CLASIFICACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DEL MATERIAL CONTENIDO EN LAS PILAS ALCALINAS DESECHADAS

El promedio en peso de una pila alcalina AA, calculado usando una muestra de 10 pilas fue de 22,73 g, el peso de cada componente es el promedio calculado proveniente de las 10 piezas del mismo tipo, así mismo, el porcentaje en peso que estos representan en relación a la masa total de la pila se resume en la figura 8, el compartimiento catódico pesó más de la mitad de la pila (59%) y el componente anódico representa 12% de la pila, la muestra total estuvo conformada por aproximadamente 300 pilas.

Figura 8. Porcentaje en peso promedio de cada uno de los componentes de una pila alcalina desechada de tamaño AA.



En los componentes metálicos se incluye la carcasa, cubierta de contacto negativa, parte de la cubierta interior, arandelas, clavo colector de corriente y la cubierta de contacto positivo, para los componentes plásticos se tienen empacaduras plásticas internas y la película plástica que recubre la parte externa de la pila, el cátodo está constituido por dióxido de manganeso, mientras que el ánodo por una pasta azulosa que contiene al elemento de interés, el zinc, junto con hidróxido de potasio,

finalmente las empaquetaduras de cartón interna y papeles de protección entre el material anódico y catódico hacen parte de los componentes de papel. Comparando con los resultados obtenidos por Cleusa [13], Díaz [10] y Nuñez [14] correspondientes al porcentaje en peso promedio del componente anódico de las pilas alcalinas desechadas, siendo estos de 11-16%, 14% y 15% respectivamente, y con relación al 12% obtenido en el presente trabajo, es posible que las diferencias se deban a que los estudios previos se realizaron con pilas de tamaño AA, AAA, C, D y 9V sacando una muestra compuesta, y este estudio se focalizó, únicamente en el tamaño AA.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO CONTENIDO EN LAS PILAS ALCALINAS DESECHADAS

Con el fin de establecer las características morfológicas del material anódico contenido en las pilas alcalinas desechadas y un análisis microquímico elemental semicuantitativo aproximado de los elementos presentes, se realizaron los análisis con SEM y EDS presentados en la figura 9 y la tabla 7. La morfología del material anódico observado al SEM (Figura 9) presenta una distribución de tamaño de partícula entre 50 y 200 μm , además, las partículas presentan superficies con mucha rugosidad.

Figura 9. Imagen SEM del material anódico. Magnificación original 500X. Las circunferencias 1,2 y 3 indican los lugares donde se realizaron los EDS.

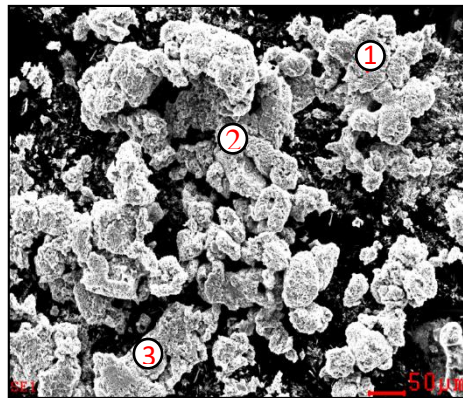


Tabla 7. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS (%peso) realizadas en las zonas mostradas para la muestra de material anódico.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3
C	7,38	10,72	11,81
O	10,34	22,73	19,01
K	10,43	4,75	6,65
Mn	0,36	---	0,35
Zn	71,49	61,80	62,18

Se aprecia la presencia del Zn como elemento mayoritario en los tres puntos donde se realizó el análisis, seguido de la existencia de K, O, y C en proporciones similares, corroborando la composición típica del ánodo de una pila alcalina mencionada en la sección 1.4.2 , finalmente se observa la presencia de Mn en pequeñas cantidades, debido a que durante el proceso de descarga de la pila el manganeso difunde hacia el ánodo o que durante la extracción y manipulación de la muestra se contaminó con el material catódico de la pila (MnO_2).

Para determinar de manera cuantitativa el elemento mayoritario que conforma el material anódico extraído de las pilas fue necesario analizarlo mediante AAS con el objetivo particular de cuantificar la cantidad de Zn, los resultados en porcentaje en peso de este elemento analizado en tres muestras fueron 72,54%, 68,16%, y 68,02% respectivamente (promedio 69,57%), además se observa que los porcentajes en peso no varían mucho entre las tres muestras aleatoriamente tomada del lote muestreado, lo que infiere que el material es relativamente homogéneo químicamente.

La figura 10 muestra el aspecto visual inicial del material anódico que se sometió a lixiviación con los ácidos orgánicos cítrico y acético, se observa coloración caqui resultado del secado y homogeneización previa , también se aprecia la tendencia a formar aglomerados debido a su característica higroscópica.

Figura 10. Características del material anódico de las pilas alcalinas.



Luego de conocer la composición química elemental del material, fue necesario establecer las fases mineralógicas (cristalinas) presentes en la muestra de trabajo empleando la técnica XRD. La figura 11 revela el difractograma de los polvos de zinc proveniente del material anódico contenido en las pilas, mediante la comparación con la ficha 96-900-4180 de la base de datos COD REV140301 señalando la presencia de zincita (ZnO) para cada pico de intensidad correspondiente al ángulo 2θ . Como estipula Belardi [15] refiriéndose a la batería alcalina, la zincita (ZnO) está presente en el ánodo como producto de descarga de la batería, su imagen SEM en aumentos superiores (aproximadamente 10000x) muestra prismas hexagonales con terminaciones euhedrales como se ve en la figura 12. Esta micrografía es coincidente con la mostrada por Belardi [15].

Figura 11. Difractograma de los polvos de zinc proveniente del material anódico contenido en las pilas.

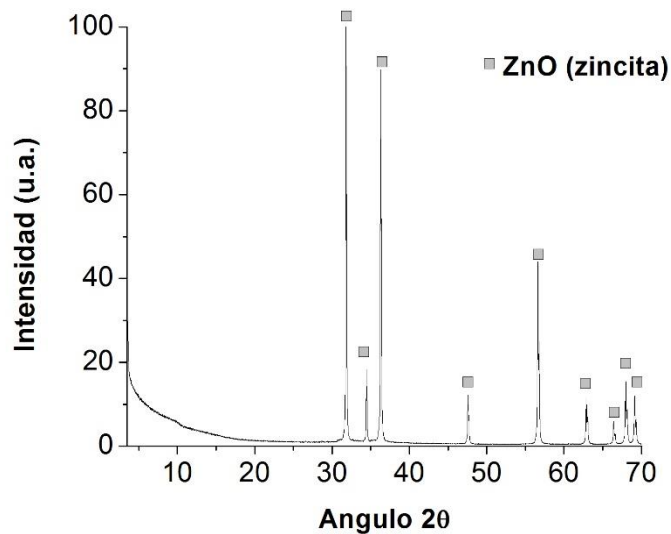
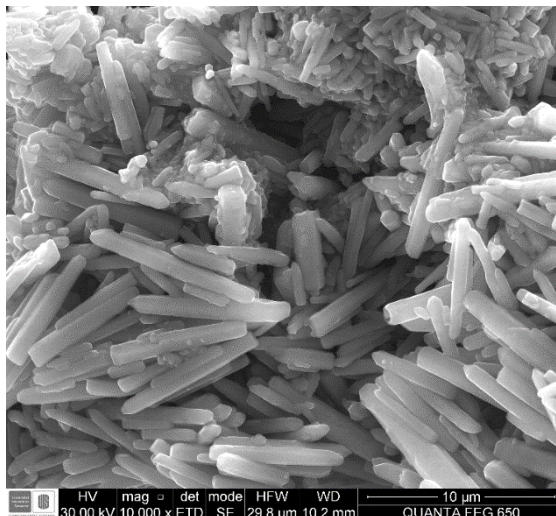


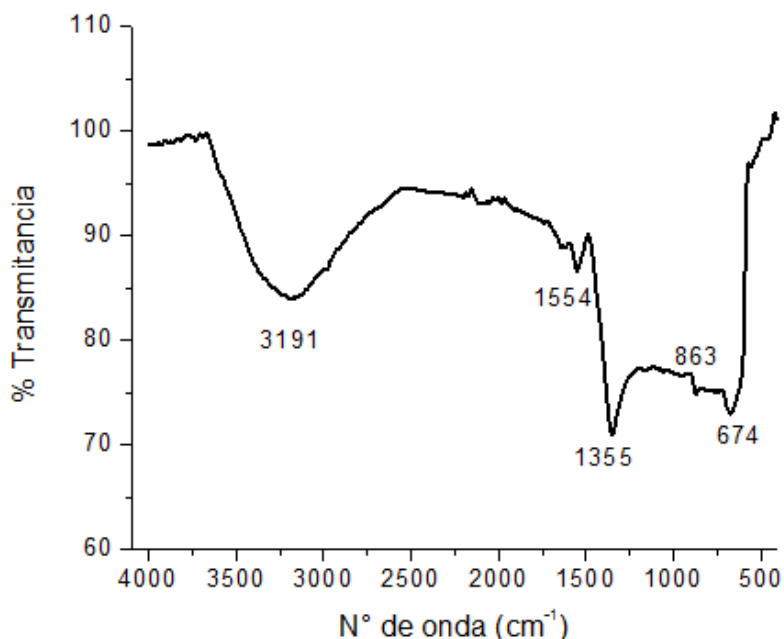
Figura 12. Imagen SEM del material anódico. Magnificación original 10000x.



Se hizo una búsqueda en la base de datos para corroborar la presencia de hidróxido de potasio (KOH), ya que el potasio se encuentra en el electrolito de la pila [4], pero no fue detectado. Eso no quiere decir que no estén presentes sino que están en una proporción tal que el difractograma de rayos X no lo detectó en forma de fase cristalina. También, como explica Diaz [10], puede deberse a que estas fases generan picos de intensidad baja que podrían quedar solapados con el ruido de la señal de fondo. Cabe destacar que, el análisis SEM/EDS si muestra la presencia de potasio (K) como se observa en la tabla 7.

Adicionalmente se empleó la técnica de FTIR para complementar los resultados de las fases presentes y determinar los grupos funcionales de la muestra. El espectro correspondiente se ilustra en la figura 13, se identifican cinco picos principales. El valor de 3191 cm^{-1} y de 863 cm^{-1} son característicos del estiramiento O-H (grupo hidroxilo). Los valores de 1554 cm^{-1} y 1355 cm^{-1} corresponden a vibraciones C=O (carbonilos) y se asocia al agente polimérico gelificante empleado en la manufactura del ánodo [4] que no se cuantificó por AAS. Estudios anteriores confirman la presencia de este tipo de sustrato en el material anódico de las pilas [10] Las bandas en 863 cm^{-1} y 674 cm^{-1} hacen parte del grupo C=O que vibra en el plano en forma de tijereteo. Los valores menores a 500 cm^{-1} se asocian a las vibraciones del enlace M-O que hacen parte de este mineral, en cuyo caso M puede ser Zn o K. También se observa una posible saturación entre bandas a partir de 500 cm^{-1} .

Figura 13. Espectro FTIR del material anódico



4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES ORGÁNICAS

Igual que en el apartado 3.2, sólo se evaluó el porcentaje en peso de zinc para las sales obtenidas del proceso de lixiviación. En la tabla 8 se presentan los resultados con ácido cítrico, se observa que los cristales producto de la lixiviación estequiométrica arrojan el valor más alto, seguidos de la lixiviación subestequiométrica 50%, lixiviación supraestequiométrica 115% y lixiviación supraestequiométrica 200%.

En la figura 14 se aprecian el aspecto físico de los cristales para cada tipo de lixiviación. Los cristales de la figura 14a, 14b y 14c, subestequiométricos, estequiométricos y supraestequiométricos 115% respectivamente, presentan una tonalidad más clara, además, los dos primeros mencionados tienden a fracturarse con facilidad durante la homogeneización en el mortero. Caso contrario presenta la figura 14d (cristales supraestequiométricos 200%) que poseen aspecto pastoso, tendencia a deformarse y olor a azúcar, asociado a la caramelización durante la cristalización por evaporación.

Tabla 8. Porcentaje en peso de zinc para los cristales con ácido cítrico obtenido mediante absorción atómica

Tipo de lixiviación	%Zn
Subestequiométrica (50%)	26,24
Estequiométrica	27,39
Supraestequiométrica (115%)	20,97
Supraestequiométrica (200%)	9,67

Figura 14. Sales de citrato de zinc obtenidas de lixiviación: a) subestequiométrica 50% b) estequiométrica c) supraestequiométrica 115% d) supraestequiométrica 200%

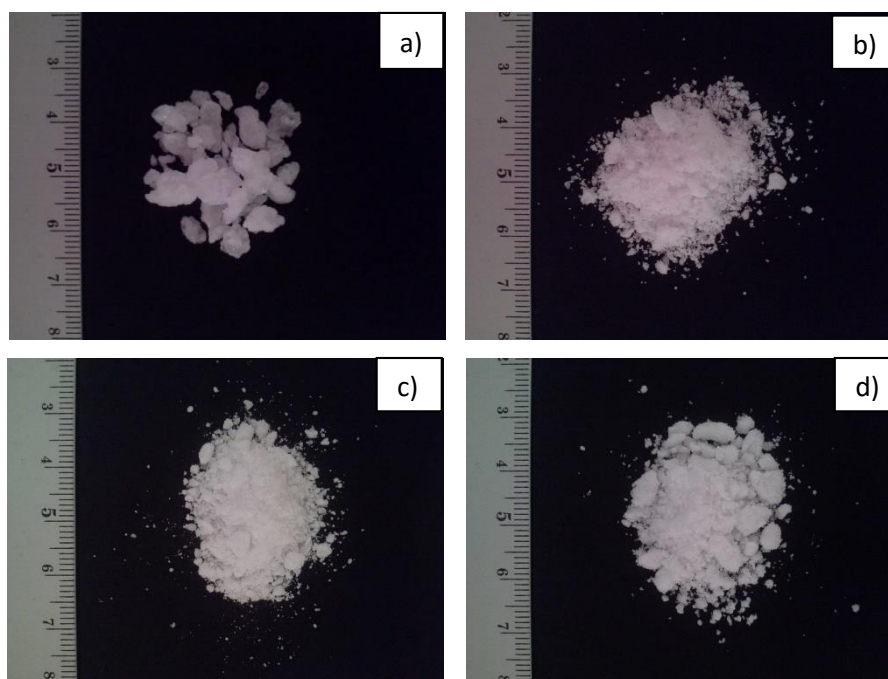


Por otro lado, los resultados con ácido acético se aprecian en la tabla 9, nuevamente el elemento de importancia cuantificado fue el zinc. La figura 15 presenta la misma coloración blanquecina, sin embargo las figuras 15b y 15d se fracturan con mayor facilidad en comparación con la figuras 15c y 15d cuando son homogeneizadas en el mortero. Para todos los cristales se apreció la formación de aglomerados, sin embargo, en ninguno de ellos se presentó caramelización ni olor durante el proceso.

Tabla 9. Porcentaje en peso de zinc para los cristales con ácido acético obtenido mediante absorción atómica

Tipo de lixiviación	%Zn
Subestequiométrica (50%)	62,58
Estequiométrica	61,33
Supraestequiométrica (115%)	54,17
Supraestequiométrica (200%)	48,33

Figura 15 Sales de acetato de zinc obtenidas de lixiviación: a) subestequiométrica 50% b) estequiométrica c) supraestequiométrica 115% d) supraestequiométrica 200%



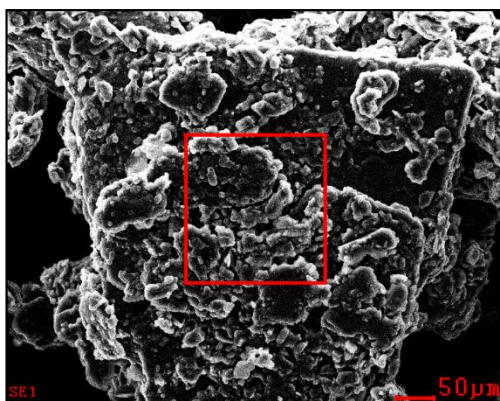
Luego de seleccionar las sales orgánicas que presentaron el mejor comportamiento al momento de cristalizar y que obtuvieron los mayores valores de porcentaje en peso del elemento de interés (sales de citrato de zinc obtenidas de lixiviación estequiométrica y sales de acetato de zinc obtenidas de lixiviación estequiométrica), estas se sometieron a SEM-EDS para obtener las características microquímicas y morfológicas de los productos obtenidos.

En la micrografía SEM de la sal de zinc obtenida con una magnificación original de 500x como se ve en la figura 16, se observa la formación de un aglomerado con

aspecto casi trapezoidal, el cual está conformado por pequeñas partículas en forma de placas de aproximadamente 50 μm de diámetro.

Zn, C, O, y K están presentes en la sal de zinc resultante del proceso de cristalización luego de la lixiviación estequiométrica con ácido acético, el análisis semicuantitativo de esta parte, mostrado en la tabla 10 indica la presencia de Zn como elemento mayoritario, mientras que el Mn no se encuentra presente, lo cual puede deberse al tratamiento de lixiviación y a su posterior filtrado, que garantizó una separación eficiente del líquido preñado en Zn [14].

Figura 16. Imagen SEM de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético. Magnificación original de 500X.



b)

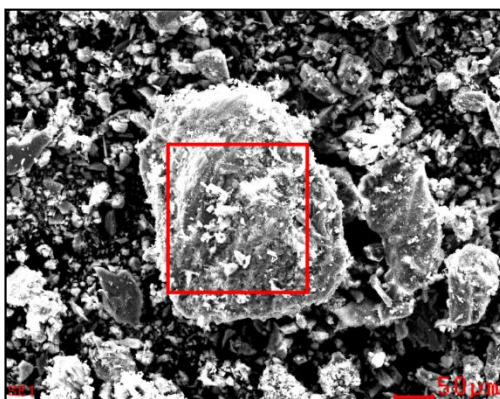
Tabla 10. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS (%peso) realizado dentro del recuadro mostrado sobre las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético en la figura 16, y con ácido cítrico en la figura 17.

Elemento	Figura 16	Figura 17
C	24,57	22,33
O	28,02	26,83
K	4,61	4,67
Zn	42,80	46,18

Por otra parte las sales de zinc resultantes del proceso de cristalización luego de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico, fueron sometidas de igual manera al análisis SEM-EDS (figura 17) indicando una gran similitud en el microanálisis químico elemental semicuantitativo de las sales de zinc proveniente del ácido acético, como primera instancia la presencia de Zn como elemento mayoritario, seguido de la aparición de O y C (tabla 10) en cantidades similares, y por último la desaparición del Mn, debido a un posible efecto de lixiviación selectiva del Zn frente al Mn de acuerdo con Nuñez [14].

En la micrografía de la figura 17, con 500x de magnificación original, se observa en el centro la formación de un aglomerado de 200 μm aproximadamente con partículas finas depositadas en éste con un tamaño aproximado de 20 μm , a su vez, está rodeado por partículas con superficies fracturadas y distribución irregular en tamaño.

Figura 17. Imagen SEM de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico. Magnificación original de 500X.



El espectro de difracción de rayos X de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético presenta picos de difracción que corresponden al acetato de zinc dihidratado ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn}$) como se muestra en la figura 18, identificado mediante comparación con las fichas 96-200-6421 de la base de datos COD REV140301.

El espectro DRX fue usado para explorar las fases de la estructura cristalina de la muestra, la difracción de rayos X de la sal de zinc resultante del proceso de cristalización luego de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico estudiado se ve en la figura 19 y mediante la comparación con las fichas 96-450-4575 de la base de datos COD REV140301, se determinó que el compuesto químico presente en la muestra es citrato de zinc dihidratado ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{Zn}_3$). Al conseguir producir citrato de zinc dihidratado y acetato de zinc dihidratado como se mencionó en los apartados anteriores, se logra el objetivo de cristalizar sales orgánicas de zinc con el ácido orgánico correspondiente que fue empleado como agente lixivante.

Figura 18. Difractograma de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido acético.

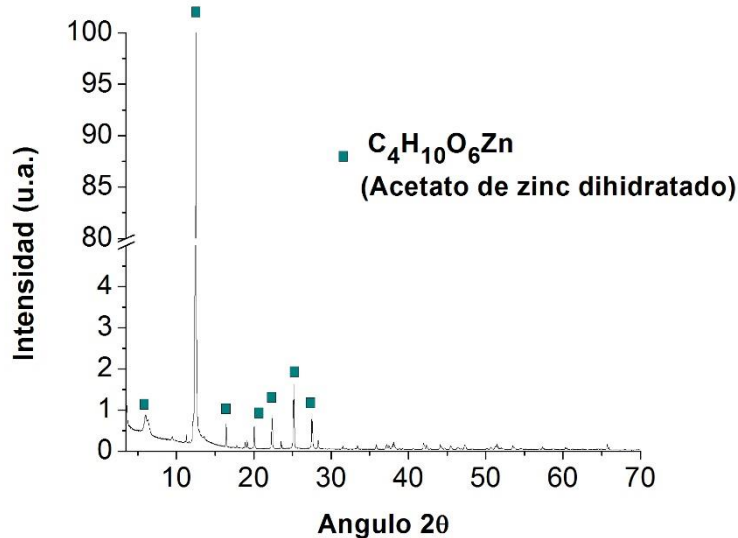
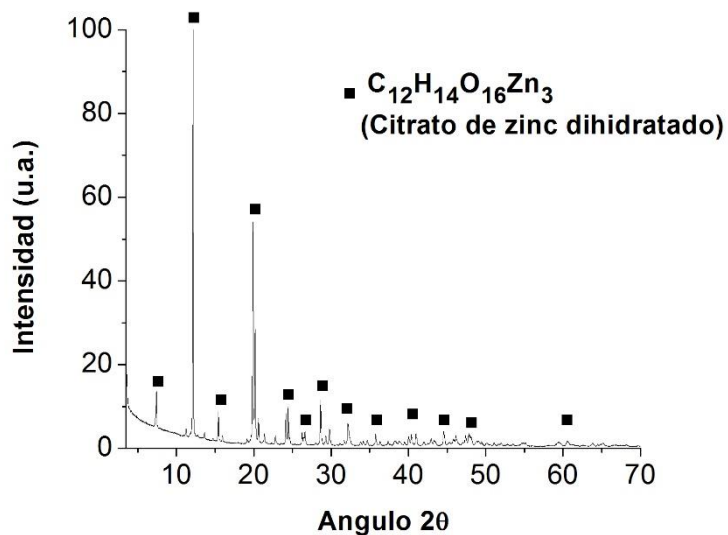


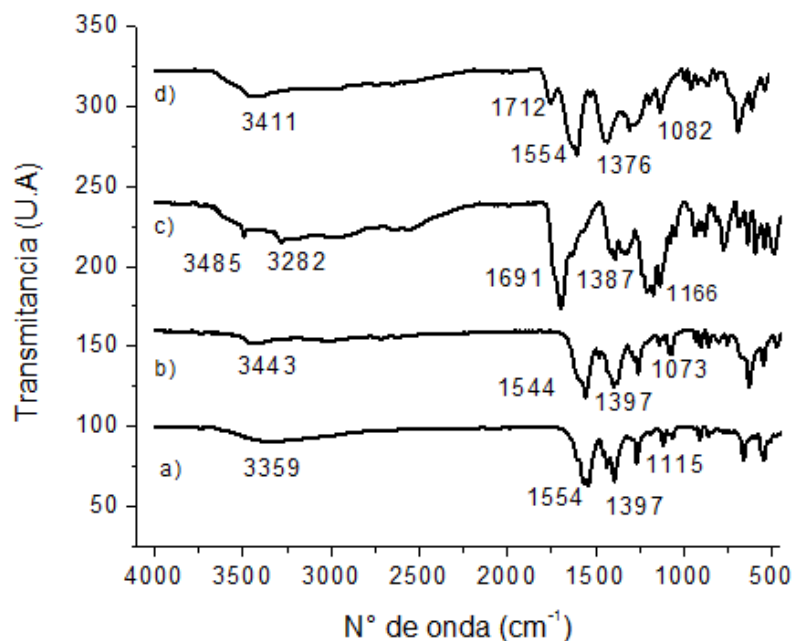
Figura 19. Difractograma de las sales precipitadas producto de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico.



Los resultados de los espectros FTIR para las sales obtenidas mediante lixiviación con ácido cítrico son representados en la figura 20. Como se aprecia, los espectros guardan similitud entre sí, con ligeras variaciones en algunos rangos de número de onda, se señalan los picos de mayor importancia. Se identifica la banda de vibraciones O-H entre $3570-3200\text{ cm}^{-1}$ característico del grupo hidroxilo. El valor de

1691 cm^{-1} de la figura 20d (supraestequiométrico 200%) corresponde a la banda característica del grupo carboxilo (COO^-) protonado, indicativo de ácido orgánico libre, es decir sin complejar con el Zn o el K de la muestra lixiviada, lo que sugiere un exceso de ácido cítrico en la muestra, mientras que los valores 1554 cm^{-1} /1397-1376 cm^{-1} de las figuras 20a, 20b y 20c indica la liberación del protón H^+ del COO^- y la unión de este último con el Zn [16] El resto de valores a partir de 1166 cm^{-1} hacia abajo, corresponden a la huella dactilar del compuesto y no se identificaron debido a la complejidad para encontrar el enlace exacto.

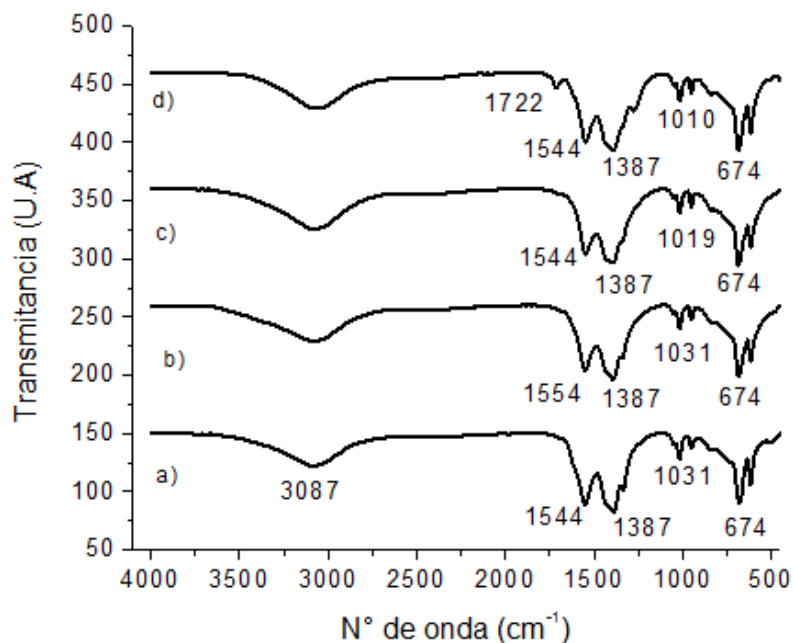
Figura 20. Espectro FTIR obtenido de los lixiviados con ácido cítrico: a) subestequiométrico b) estequiométrico c) supraestequiométrico 115% d) supraestequiométrico 200%



En la figura 21 se presentan los espectros FTIR para los cristales obtenidos de la lixiviación con ácido acético según su tipo de lixiviación. Se identifica la banda del enlace O-H presente desde 3570 a 3200 cm^{-1} , un pico a 1722 cm^{-1} que corresponde a la banda del grupo carboxilo (COO^-) protonado libre (exceso de ácido acético) para la figura 21d, los valores desde 1554 a 1544 cm^{-1} son representativos del enlace COO^- vibrando de manera asimétrica y el valor de 1387 cm^{-1} corresponde al mismo enlace pero vibrando de manera simétrica. Los valores a partir de 1031 cm^{-1} hacen parte de la huella dactilar del compuesto. Se aprecia una gran similitud en

todos los espectros, en estos casos la no identificación de enlaces COO^- (H) libres obedece a que el ácido acético es una sustancia volátil, no así sus sales.

Figura 21. Espectro FTIR obtenido de los lixiviados con ácido acético: a) subestequiométrico b) estequiométrico c) supraestequiométrico 115% d) supraestequiométrico 200%



4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CALCINADOS

Una vez establecidas las sales con mayor cantidad de zinc, se calcinaron a 300°C durante 1 hora para eliminar el agua y demás elementos volátiles presentes, obteniendo el primer producto de calcinación, pasado el tiempo se retiraron las sales y se analizaron los cambios físicos evidentes (color y textura) como se muestra en la figura 22. La sal orgánica obtenida por lixiviación estequiométrica con ácido cítrico se tornó negra con aspecto carbonoso (figura 22a), mientras que la sal obtenida por lixiviación estequiométrica con ácido acético se mostró de un color gris-crema con aspecto arcilloso (figura 22b). Luego se calcinaron a 850°C por otra hora, obteniendo de este modo el segundo producto de calcinación para cada ácido como se ve en la figura 23. Se aprecian tonalidades blancas en forma de polvos con una menor cantidad de aglomerados que se fracturaban con facilidad, si se comparan estas figuras (23a y 23b) con el material anódico inicial (figura 10) se observan cambios drásticos deduciéndose que la calcinación fue completa.

Figura 22. Calcinación de las sales orgánicas estequiométricas a 300°C durante 1 hora: a) con ácido cítrico b) con ácido acético.

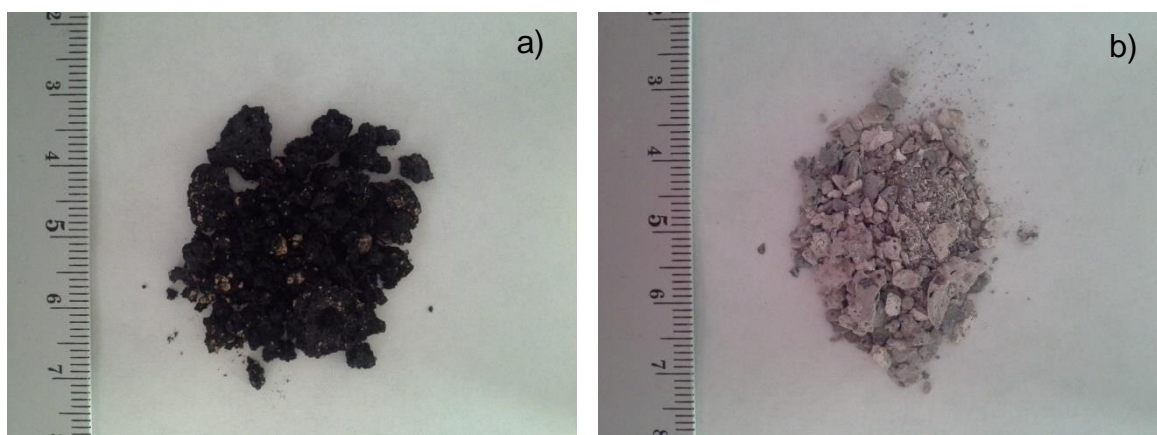
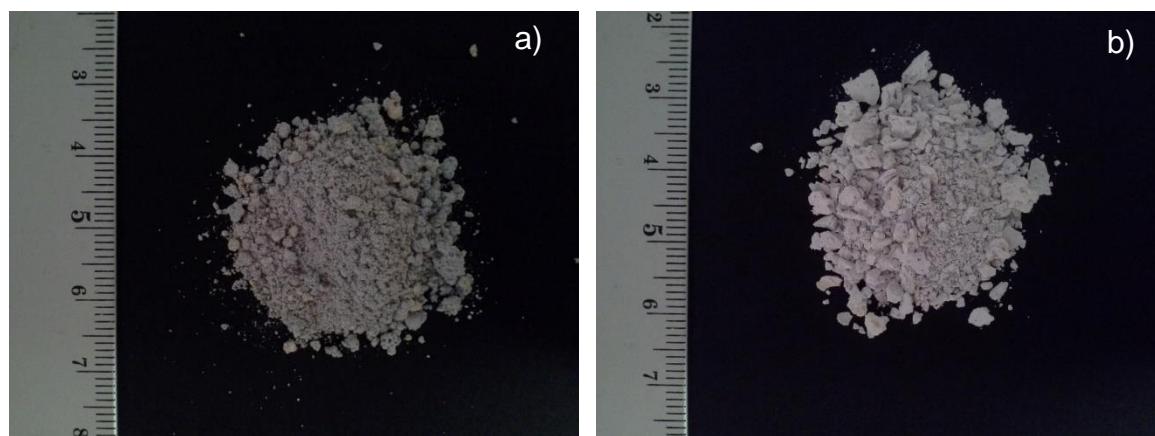


Figura 23. Calcinación de las sales orgánicas estequiométricas a 850°C durante 1 hora: a) con ácido cítrico b) con ácido acético.



El análisis SEM-EDS que se muestra en la figura 24 es el correspondiente al primer producto de calcinación del acetato de zinc a 300°C. Los principales elementos identificados en el microanálisis químico de este producto son Zn, C, O, K, indicados en la tabla 11.

La morfología para el primer producto de calcinación del acetato de zinc se encuentra en la figura 24. Se identifican aglomerados con un tamaño aproximado entre 10 y 20 μm , otros de mayor tamaño comprendidos entre 50 a 70 μm y unos más pequeños que no son medibles a la magnificación original (500X).

Figura 24. Imagen SEM los productos de calcinación a 300°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido acético. Magnificación original de 500X..

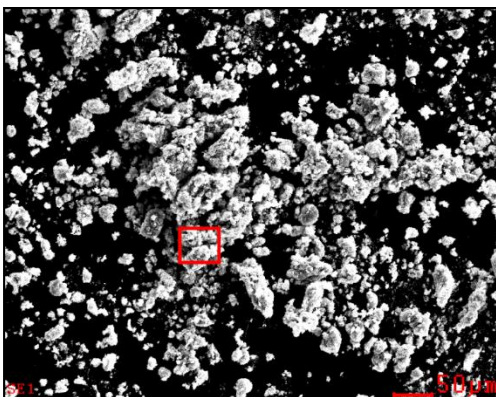
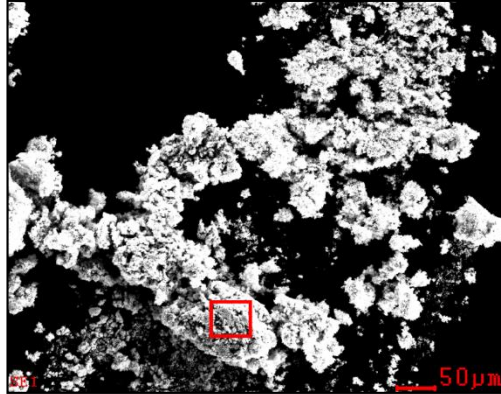


Tabla 11. Microanálisis químico elemental semicuantitativo por EDS (%peso) realizado dentro del recuadro mostrado sobre los productos de calcinación de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica de la figura 24, figura 25, figura 26 y figura 27.

Elemento	Figura 24	Figura 25	Figura 26		Figura 27
			Punto 1	Punto 2	
C	12,54	10,39	20,65	15,89	6,32
O	16,01	13,56	26,11	7,24	10,28
K	6,40	5,83	13,00	0,61	5,88
Zn	65,05	70,21	40,23	76,26	77,53

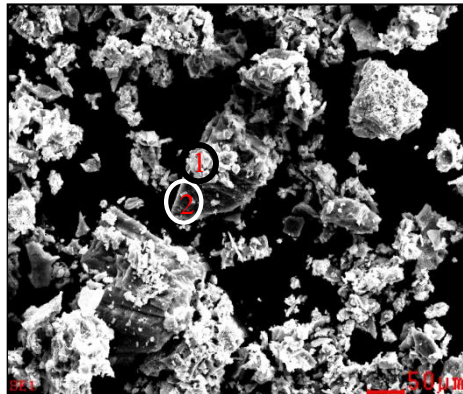
La micrografía SEM y el espectro EDS del segundo producto de calcinación proveniente del acetato de zinc se presentan en la figura 25, la información resultante del microanálisis químico se enlista en la tabla 11 indicando la presencia de Zn, C, O y K. Como se aprecia en la figura 25 la morfología es casi igual comparada con la figura 24 a la misma magnificación, sin embargo existe un cambio en el tamaño del aglomerado con promedio de 50 μm y una distribución menos dispersa, cabe aclarar que, esta distribución no representa la totalidad de la muestra pues sólo es un análisis particular.

Figura 25. Imagen SEM los productos de calcinación a 850°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido acético. Magnificación original de 500X.



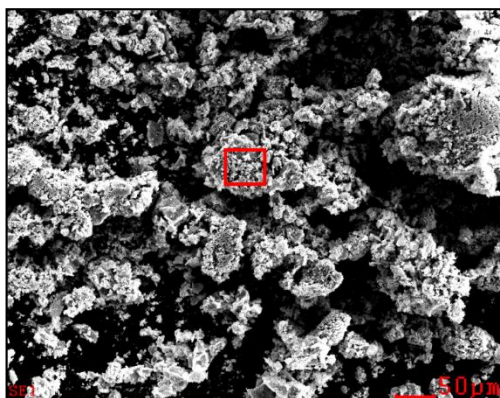
Se prosiguió al estudio morfológico mediante SEM-EDS de los productos de calcinación del citrato de zinc. Como se observa en la figura 26 la imagen SEM obtenida del primer producto de calcinación del citrato de zinc a 300°C, las zonas enumeradas indican la presencia de Zn, C, O, y K y sus respectivos porcentajes en peso ilustrados en la tabla 11. Además se distingue la presencia de dos fases de diferente tonalidad. El punto uno es la fase clara que presenta menor proporción y aspecto aglomerado con un tamaño aproximado 50 a 70 μm medible a esta magnificación (500X), el punto dos corresponde a la fase oscura de cristales idiomorfos con mayor proporción y un tamaño aproximado de 150 μm, sobre los cuales se depositan los de fase clara. . El análisis indica (tabla 11) que hay variación química entre los dos puntos, sugiriendo que el punto dos corresponde a un cristal de ZnO.

Figura 26. Imagen SEM de los productos de calcinación a 300°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico. Magnificación original de 500X.



De igual manera se establecieron las características morfológicas del segundo producto de calcinación del citrato de zinc (850°C) identificando los siguientes elementos: Zn, O, C, K como se en la figura 27 y la tabla 11. La figura 27 presenta zonas de gran aglomeración con tamaños variables y desaparición de cristales en comparación con la figura 26.

Figura 27. Imagen SEM de los productos de calcinación a 850°C de las sales precipitadas de la lixiviación estequiométrica con ácido cítrico. Magnificación original de 500X.

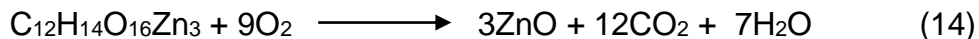


Luego de conocer la composición química elemental de los calcinados de acetato de zinc a 300°C y a 850°C, y los calcinados de citrato de zinc a 300°C y a 850°C, fue necesario establecer las fases estructurales presentes en cada una de las muestras usando la técnica XRD, mediante la comparación con la base de datos COD REV140301 señalando la presencia de ZnO como único compuesto de zinc encontrado en los polvos secos, teniendo diferencias de las intensidades más no en las posiciones del ángulo 2θ .

En la figura 28 se aprecian dos curvas para el calcinado de sales estequiométricas con ácido cítrico a 300°C y 850°C. Para la curva a 300°C se identifican tres picos importantes: el primero de ellos a 3338 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del grupo OH, el segundo pico a 1544 cm^{-1} que de acuerdo a Coates [11] hace parte de las vibraciones asimétricas del grupo funcional COO^- ligado a un metal y el tercer pico situado en 1376 cm^{-1} es el mismo grupo funcional COO^- ligado a un metal pero vibrando de manera simétrica.

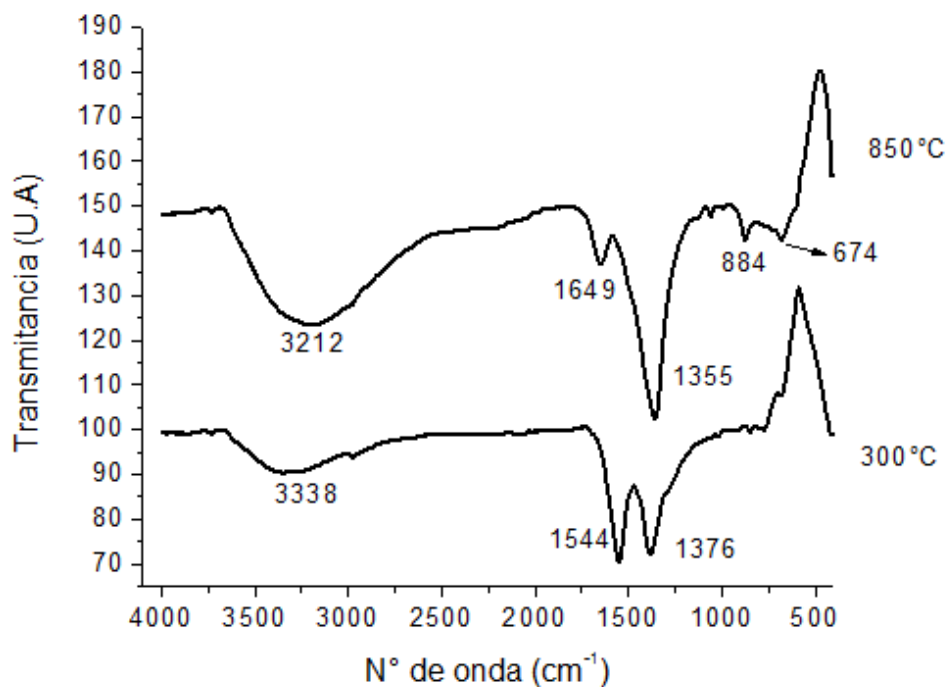
En la curva a 850°C se aprecian cambios a simple vista, un aumento del ancho de banda para el grupo OH a un valor de 3212 cm^{-1} (tensión) y la aparición de una banda a 1649 cm^{-1} vibrando en flexión del mismo grupo, sugiere para el primer pico que la muestra presenta un comportamiento higroscópico, absorbiendo agua del ambiente una vez se retira del horno y evitando la liberación del grupo OH para el

segundo pico [17] [18] [19], no obstante, la presencia de estas dos bandas no afecta la estructura cristalina. Los valores de 1355, 884 y 674 cm^{-1} se asocian al ion carbonato (CO_3^{2-}) [20] atrapado en la muestra durante la calcinación, por lo que se presume una reacción como se describe a continuación:



Pero la reacción es topoquímica, es decir transcurre de la superficie externa al interior de la partícula, siguiendo un modelo de núcleo sin reaccionar con difusión a través de la capa de sólido [21] por lo que al formarse ZnO inicialmente en la superficie de la sal orgánica durante la calcinación, este constituiría una barrera para la difusión del dióxido de carbono y del agua, lo que explicaría la identificación en los espectros FTIR de grupos funcionales carbonato (CO_3^{2-}) e hidroxilo (OH^-) remanentes dentro de la estructura cristalina de la zincita (ZnO), muy probablemente como sustituyentes de los aniones O^{2-} en dicha estructura.

Figura 28. Espectro FTIR obtenido de los calcinados estequiométricos con ácido cítrico

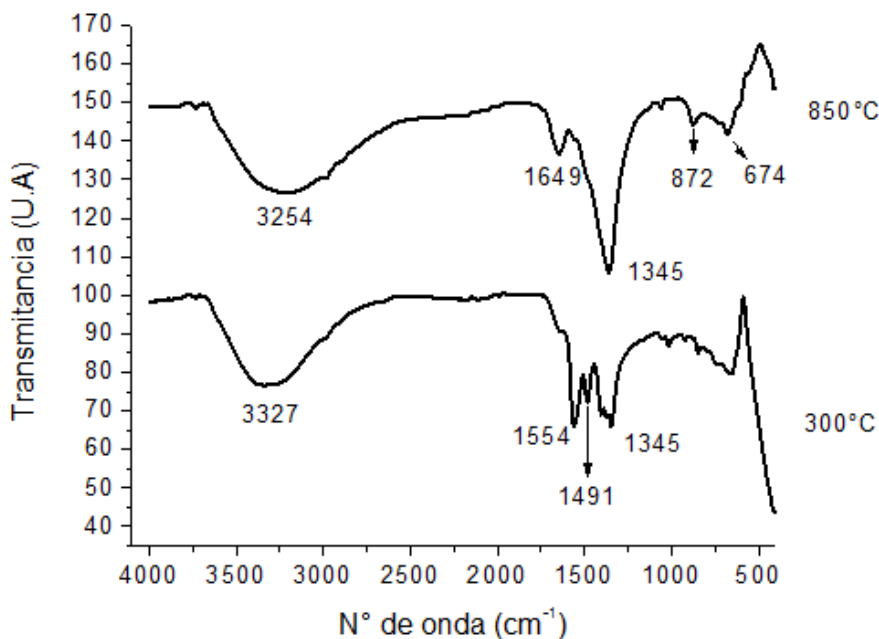


Los espectros de los calcinados para el ácido acético presentan un comportamiento similar como se ilustra en la figura 29 a los obtenidos en la figura 28. Una banda ancha entre los 3570-3200 cm^{-1} corresponde a los estiramientos del enlace hidroxilo (OH) [10] y según lo reportado en otros estudios [17] [18] [19] la banda de 1649 cm^{-1} pertenece a este mismo grupo vibrando en tipo flexión, igualmente a lo mencionado en el espectro del calcinado con ácido cítrico a 850°C estas no afectan la estructura cristalina. Las bandas identificadas en 1554 cm^{-1} y 1491-1345 se asocian a las vibraciones del grupo carboxilo (C=O) de manera asimétrica y simétrica respectivamente [22].

Para la curva a 850°C, los resultados ya reportados [20] indican la presencia del ion carbonato (CO_3^{2-}) en 1345, 872 y 674 cm^{-1} , al igual que se mencionó en el análisis de la figura 28, se sugiere la siguiente reacción topoquímica:



Figura 29. Espectro FTIR obtenido de los calcinados estequiométricos con ácido acético



4.5 IMPLICACIONES DE ESTOS RESULTADOS RESPECTO A LA POSIBILIDAD DE VALORIZAR PILAS ALCALINAS MEDIANTE LIXIVIACIÓN CON ÁCIDOS ORGÁNICOS

Los resultados de caracterización confirman que a partir de la lixiviación, con ácido acético y con ácido cítrico, de los ánodos de las pilas alcalinas desechadas es posible producir acetatos y citratos de zinc, los cuales pueden, en principio, encontrar cabida en industrias como la alimenticia, farmacéutica y de fertilizantes [7]. No obstante, para garantizar el uso real de estas sustancias en tales aplicaciones es necesario conducir estudios subsiguientes, que permitan establecer aspectos de índole de seguridad sanitaria y purificación, para consolidar esta ruta de procesamiento post consumo de las pilas alcalinas.

Por otra parte, el presente trabajo también confirmó que al someter dichas sales a una calcinación de 850 °C, pueden dar lugar a óxido de zinc, el cual es un compuesto que también cuenta con aplicabilidad, tanto industrial como tecnológica. En el caso de las calcinaciones, se encontraron diferencias de comportamiento entre los citratos y los acetatos de zinc obtenidos. El citrato se tornó negro, con aspecto carbonoso, luego de su calcinación a 350 °C, indicativo de un proceso incompleto de conversión hasta ZnO (ver figura 22a), el cual desaconseja el uso de esta ruta para producir ZnO de alta calidad. Por su parte, la ruta del acetato funcionó mejor pues a 850 °C proporcionó un ZnO calcinado de color intensamente blanco, más atractivo desde un punto de vista comercial. En cualquier caso, no obstante, se hace necesario estudiar mejor la presencia de potasio en las muestras, de modo que se consideren, durante las etapas de lixiviación, mecanismos para impedir su presencia en los productos finales sintetizados, por ejemplo, mediante un lavado exhaustivo del material anódico de la pila antes de su lixiviación con ácidos orgánicos.

Estos ejemplos de aplicación de productos de zinc que pueden obtenerse al procesar pilas alcalinas gastadas abren la posibilidad de dar viabilidad a futuro a los procesos de reciclaje como el planteado en el presente trabajo, orientados a una gestión post consumo de las pilas alcalinas en Colombia y otros países.

5. CONCLUSIONES

- A partir del análisis de resultados del presente trabajo se estableció que el uso de ácido cítrico y ácido acético es viable y constituye una ruta válida para transformar los desechos de los ánodos de las pilas alcalinas gastadas en productos que pueden ser de utilidad tales como citrato de zinc y acetato de zinc.
- La calcinación a 850°C de los citratos y los acetatos de zinc obtenidos, permitió la conversión de estas sales orgánicas en ZnO, sin embargo se observa que en esta ruta el acetato de zinc genera un ZnO de mejor aspecto visual frente al que se obtiene mediante el citrato de zinc.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda que en una investigación futura se realicen análisis a los demás elementos que están presentes en las pilas alcalinas desechadas, y a posteriores tratamientos hidrometalúrgicos que proporcionen productos con mayor valor agregado con el fin de obtener mayor información que facilite procesos de toma de decisiones concernientes a la valorización de este tipo de residuos.
- Es importante estudiar el efecto de la temperatura de calcinación de las sales orgánicas de zinc de cara a la industrialización del proceso, con el fin de determinar la temperatura adecuada de calcinación y evitar un gasto energético innecesario que conlleven a un alza en los costos de producción.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] BARRETT, Heather; BORKIEWICZ, Olaf y KREKELER, Mark. An investigation of zincite from spent anodic portions of alkaline batteries: An industrial mineral approach for evaluating stock material for recycling potential. En: Journal of Power Sources. Julio, 2011. Volumen 196, p. 508-513.
- [15] BELARDI, G., *et al.* Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. En: Thermochemica Acta. Septiembre, 2011. Volumen 526, p. 169-177.
- [13] BUENO, Cleusa; CORREA, Denise y SOARES, Jorge. Characterization of Use Alkaline Batteries Powder and Analysis of Zinc Recovery by Acid Leaching. En: Journal of power sources. Mayo, 2001. Volumen 103, p. 120-126.
- [8] CASAL, Julio; DOMINGUEZ, José y DELVASTO, Pedro. Valorización de un residuo proveniente de la industria de galvanizado en caliente mediante la síntesis hidrometalúrgica de sales de zinc. En: Avances en Química. Septiembre, 2011. Volumen 6, no. 2, p. 47-54.
- [11] COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. En: Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 10815-10837.
- [1] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución No 1297. (08 de julio de 2010). 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.
- [7] DAS, Soumitra y GREEN, Andrew. Importance of zinc in crops and human health. En: Journal of SAT Agricultural Research. Diciembre, 2013. Volumen 11, 8 p.
- [10] DÍAZ, Jeaniscar. Valorización Hidrometalúrgica del Material Electrónico de las Pilas Alcalinas Gastadas. Trabajo de Grado Ingeniería de materiales. Sartenejas, Venezuela. Universidad Simón Bolívar, Decanato de Estudios Profesionales. Coordinación de Ingeniería de Materiales. 2013. 70 p.
- [18] DIKO, Makia; EKOSSE, Georges y OGOLA, Jason. Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermal Analyses of Kaolinitic Clays South Africa and Cameroon. En: Acta Geodynamica Et Geomaterialia. Diciembre, 2015. Volumen 13, no. 2, p. 1-10.
- [19] FROST, Ray y BAHFENNE, Silmarilly. Raman spectroscopic study of the multi-anion mineral dixenite $\text{CuMn}_2+14\text{Fe}_3+(\text{AsO}_3)_5(\text{SiO}_4)_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$. En: Journal of Raman Spectroscopy. 2010. Volumen 41, no. 4, p. 465-468.

- [20] KLOPPROGGE, Theo, *et al.* Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite. *En: American Mineralogist*. 2002. Volumen 87, p. 623-629.
- [21] LEVENSPIEL, Octave. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Traducido por Juana Conesa. Tercera edición. México: Limusa Wiley, 2004. 669 p.
- [16] LIN, Wei-Chen, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Zinc Citrate Complex. *En: Chinese journal of structural chemistry*. 2014. Volumen 33, no. 4, p. 591-596.
- [3] LINDEN, David. Basic Concepts. *En: Handbook of Batteries*. Tercera edición. Nueva York: McGraw-Hill. 2002. Capítulo 1.
- [5] MOCCIA, Alberto. *Caracterización y recuperación sustentable de materiales contenidos en las pilas gastadas del tipo Ni-Cd*. Tesis de grado ingeniería de materiales. Sartenejas, Venezuela: Universidad Simón Bolívar, Decanato de Estudios Profesionales. Coordinación de Ingeniería de Materiales, 2013. 121 p.
- [14] NUÑEZ, Edgin. *Diseño de una planta piloto para la recuperación de zinc y otros metales en pilas alcalinas gastadas*. Trabajo de Grado Ingeniería Mecánica. Sartenejas, Venezuela. Universidad Simón Bolívar, Decanato de Estudios Profesionales. Coordinación de Ingeniería de Materiales. 2014. 135 p.
- [12] PRETSCH, Ernoe, *et al.* *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Barcelona: Elsevier España, 2002. 500 p.
- [6] ROMÁN, Guillermo. *Determinación de peligrosidad de pilas usadas complementada con análisis de ciclo de vida*. Reporte Asociación Mexicana de Pilas. Ciudad de México, México. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional. 2008. 56 p.
- [17] SAVIUC, Ana, *et al.* Obtaining and Characterization of Ceramic Pigments for Polychrome Artistic Elements. I. Synthesis and SEM-EDX and μ -FTIR Analysis. *En: Revista de Chimie*. 2012. Volumen 63, no 1, p. 40-48.
- [4] SCARR, R.; HUNTER, J. y SLEZAK, P. *alkaline-manganese dioxide batteries*. *En: Handbook of Batteries*. Tercera edición. Nueva York: McGraw-Hill, 2002. Capítulo 10.
- [22] SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. Tercera edición. London: John Wiley & Sons, 2001. 347 p.
- [2] VATISTA, Nikos y BARTOLOZZI, Mauro. Zn contamination in the cathodic material of exhausted alkaline manganese dioxide batteries. *En: Journal of Power Sources*. Enero, 1999. Volumen 79, p. 199-204.

ANEXOS

ANEXO A Cálculos correspondientes a las lixiviaciones.

Tabla A.1. Consideraciones para el cálculo de las relaciones molares usadas en la lixiviación.

Nombre ácido	Cantidad de material anódico a usar [g]	Cantidad de Zn en material anódico[g]	Moles de Zn	Factor de relación	Moles ácido
Cítrico	5	3,48	0,05	2/3	0,03
Acético	5	3,48	0,05	2	0,10

Tabla A.2. Consideraciones para el cálculo de la cantidad de ácido a agregar en cada tipo de lixiviación

Nombre ácido	Pureza ácido [% en peso]	Masa molar ácido [g/mol]	Moles ácido	Tipo de lixiviación	Cantidad ácido para tipo lixiviación [g]
Cítrico	99,50	192,13	0,03	Subestequiométrica (50%)	3,42
				Estequiométrica	6,85
				Supraestequiométrica (115%)	7,87
				Supraestequiométrica (200%)	13,7
Acético	99	60,02	0,10	Subestequiométrica (50%)	3,22
				Estequiométrica	6,45
				Supraestequiométrica (115%)	7,41
				Supraestequiométrica (200%)	12,90