

**PROPUESTA PARA LA MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS DE APARATOS
ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS (RAEE) MEDIANTE EL ANÁLISIS Y LA
SELECCIÓN DE UN TRATAMIENTO PARA PILAS USADAS DE ZINC-
CARBONO**

LENNIX ADRIANA MARTINEZ SOLANO
Ingeniera Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012

**PROPUESTA PARA LA MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS
Y ELECTRÓNICOS (RAEE) MEDIANTE EL ANÁLISIS Y LA SELECCIÓN DE UN
TRATAMIENTO PARA PILAS USADAS DE ZINC-CARBONO**

LENNIX ADRIANA MARTINEZ SOLANO

Ingeniera Química

**Monografía presentada como requisito para optar al título de
Especialista en Química Ambiental**

Director:

Luis Eduardo Lindarte Pedraza

Ingeniero Ambiental-Especialista en Gestión Ambiental

Codirector:

María Isabel Uribe Vargas

Ingeniera Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2012

A mis hermanos, que han estado en todas mis luchas, a mi milagro de vida, campeón de muchas batallas y motor de mi existencia y por supuesto a mi ángel salvador, quien me enseñó a amar libremente.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis agradecimientos a mis compañeros, que siempre tenían una palabra de aliento a pesar de los inconvenientes, que me enseñaron a ver que no hay lado malo cuando se hacen las cosas con amor.

Al grupo de docentes de la especialización que de una u otra forma contribuyeron y aportaron en mí, grandes dosis de conocimiento.

A mi director de proyecto, por acompañarme en este proceso de investigación.

CUADRO DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
2. JUSTIFICACIÓN	20
3. OBJETIVOS	21
3.1 OBJETIVO GENERAL	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4. MARCO TEÓRICO	22
4.1 LAS PILAS	22
4.2 CLASIFICACIÓN TECNICA DE LAS PILAS	23
4.2.1 Pilas Primarias Son aquellas que se agotan y son desechadas entre ellas se encuentran:	23
4.3 PILAS ZINC-CARBONO Y ALCALINAS	26
4.4.3 Tratamientos Bioquímicos	29
4.4.4 Exportación	29
5. SITUACIÓN ACTUAL EN COLOMBIA	31
6. CARACTERIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE PILAS DE ZINC-CARBONO	33
6.1 CARACTERIZACIÓN	33
6.1.1 Determinación del contenido metálico	33
6.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO	37
6.2.1 Hidrometalurgia	38
6.2.2 Pirometalurgia	58
6.2.3 Vitrificación	68
6.2.4 Encapsulamiento	79
7. SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO	85
7.1 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO	85
7.1.1 Criterio	85
7.1.2 Criterio Económico	87

7.1.3 Criterio técnico	91
CONCLUSIONES	97
RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFÍA	100
ANEXOS	105

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema de una Pila Zn-C.	27
Figura 2. Corte tangencial y transversal de la pila.	34
Figura 3. Extracción del ánodo de una pila Zinc-Carbono.	34
Figura 4. Etapas del proceso Hidrometalúrgico.	56
Figura 5. Horno rotatorio con sistema de enfriamiento.	60
Figura 6. Etapas del proceso pirometalúrgico.	65
Figura 7 .Etapas del proceso de vitrificación.	76
Figura 8. Proceso de encapsulamiento.	82

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Rangos de trabajo para la etapa de lixiviación.	44
Cuadro 2. Residuos generados en el proceso pirometalúrgico, tratamiento y disposición final.	64
Cuadro 3. Equipos utilizados en el proceso de pirometalurgia.	67
Cuadro 4. Tests de lixiviación más utilizados.	73
Cuadro 5. Equipos necesarios en el proceso de vitrificación.	77
Cuadro 6. Plantas de tratamiento en algunos países del mundo.	84
Cuadro 7. Equipos necesarios en las tecnologías de tratamiento de pilas zinc-carbono	89
Cuadro 8. Fuentes usadas para la calificación del costo de la aplicación del tratamiento en \$/ton.	90
Cuadro 9. Criterios de Selección de la Metodología de Recuperación	94

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Movilización de metales pesados	105
Anexo B. EPA SW-846, Método 1311126	108

GLOSARIO

ÁNODO: Electrodo en el que siempre hay generación de electrones, a él siempre llegan los iones negativos (aniones) la reacción siempre es oxidación.

CÁTODO: Electrodo en el que siempre hay consumo de electrones, a él siempre llegan los iones positivos (cationes), la reacción siempre es reducción.

CONDUCTOR ELÉCTRICO: cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de electricidad. La diferencia entre un conductor y un aislante, que es un mal conductor de electricidad o de calor, es de grado más que de tipo, ya que todas las sustancias conducen electricidad en mayor o en menor medida. Un buen conductor de electricidad, como la plata o el cobre, puede tener una conductividad mil millones de veces superior a la de un buen aislante, como el vidrio

DECANTACIÓN: Procedimiento de separación de un líquido y un sólido insoluble en él, o de dos líquidos no miscibles, aprovechando la acción de la gravedad. En la separación de dos líquidos no miscibles, como el agua y el aceite, se utiliza un embudo de decantación que consiste en un recipiente transparente provisto de una llave en su parte inferior. Al abrir la llave, pasa primero el líquido

DIFERENCIA DE POTENCIAL: También llamada tensión eléctrica, es el trabajo necesario para desplazar una carga positiva unidad de un punto a otro en el interior de un campo eléctrico; en realidad se habla de diferencia de potencial entre ambos puntos ($V_A - V_B$). La unidad de diferencia de potencial es el voltio (V)

ELECTRODO: Componente de un circuito eléctrico que conecta el cableado convencional del circuito a un medio conductor como un electrólito o un gas. El electrodo de carga positiva se denomina ánodo y el de carga negativa cátodo.

ELECTRÓLITO: Disolución o sustancia pura que posee iones de modo que puede efectuar una electrólisis

ELECTRÓLISIS: Disolución de compuestos químicos, líquidos o disueltos, mediante el paso de corriente eléctrica. La electrolisis se realiza en una cubeta electrolítica en cuyo interior se introduce el electrólito y dos barras metálicas conectadas a una pila que hacen de electrodos. Al establecer una diferencia de potencial entre ambos electrodos, los iones del electrólito se desplazan al ánodo o al cátodo, según sea su signo donde se neutralizaran cediendo o aceptando electrones y cerrando de este modo el circuito. Para las celdas galvánicas el ánodo es negativo y el cátodo es positivo, para las celdas electrolíticas se invierte el signo de los electrodos.

ENCAPSULAMIENTO: Retención de metales a partir de estabilizantes como polímeros, agentes que impidan que estos sean liberados al medio ambiente y almacenamiento en ladrillos o en bloques de hormigón.

HIDROMETALURGÍA: Extracción de metales a través de solventes, ejemplos de procesos hidrometalúrgicos son la lixiviación, la precipitación, la reducción electrolítica, el intercambio iónico, la separación por membranas y la extracción con disolventes. La primera etapa de los procesos hidrometalúrgicos es la lixiviación de los metales útiles a partir de materiales menos valiosos.

ION: Partícula que se forma cuando un átomo neutro o un grupo de átomos ganan o pierden uno o más electrones. Un átomo que pierde un electrón forma un ion de carga positiva, llamado catión; un átomo que gana un electrón forma un ion de carga negativa, llamado anión. Los átomos pueden transformarse en iones por radiación de ondas electromagnéticas con la suficiente energía. Este tipo de radiación recibe el nombre de radiación de ionización

LIXIVIACIÓN: Proceso de lavado que realiza el agua que se infiltra en el suelo. La disolución, movilización y precipitación de las moléculas e iones del suelo depende de varios factores, como el pH y la temperatura. El responsable último del tipo de lixiviación, como del tipo de suelo formado, es el clima. El horizonte o nivel A de un suelo se denomina, también, nivel de lixiviación, de eluviación o de lavado, porque es el que resulta empobrecido como resultado de este proceso. Por el contrario, el horizonte B se denomina nivel de iluviación o de acumulación, porque en él se produce el depósito de las sales procedentes del lavado del nivel superior. Se suelen acumular carbonatos, nitratos y sulfatos de hierro, calcio o aluminio.

PIROMETALURGÍA: Rama de metalurgia en que la obtención y refinación de los metales utilizando calor, como en el caso de la fundición. Prácticamente todos los metales como el hierro, níquel, estaño y la mayor parte del cobre, oro y plata son obtenidos desde el mineral o su concentrado por métodos pirometalúrgicos.

RELLENO SANITARIO: El relleno sanitario es un método diseñado para la disposición final de la basura. Este método consiste en depositar en el suelo los desechos sólidos, los cuales se esparcen y compactan reduciéndolos al menor volumen posible para que así ocupen un área pequeña. Luego se cubren con una capa de tierra y se compactan nuevamente al terminar el día.

VITRIFICACIÓN: Este proceso está basado en un calentamiento eléctrico en el que los residuos se funden en una matriz vítrea muy resistente, que impida la fuga de los lixiviados.

RESUMEN

TITULO: PROPUESTA PARA LA MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS (RAEE) MEDIANTE EL ANÁLISIS Y LA SELECCIÓN DE UN TRATAMIENTO PARA PILAS USADAS DE ZINC-CARBONO*

AUTOR: MARTINEZ SOLANO, Lennix Adriana**

PALABRAS CLAVES: Hidrometalurgia, pirometalurgia, vitrificación, pilas zinc-carbono

CONTENIDO

Este trabajo presenta la temática de algunos residuos electrónicos peligrosos como son las pilas de zinc-carbón, vistos como materia prima potencial, generando nuevos desarrollos que pueden resolver los problemas actuales de altos costos de materias primas debido a su escasez, y ayudar al plan de manejo de residuos peligrosos en varias empresas del país relacionado con las pilas zinc-carbono según lo estipulado en la resolución 1297 de 2010.

El trabajo se desarrolla en 11 capítulos, los capítulos 5 y 6 están dedicados al tema de las pilas en general, haciendo énfasis en las pilas de zinc-carbono, tecnologías aplicables para su tratamiento y la situación actual de ese tipo de residuos en Colombia. El capítulo 7 se dedica a la caracterización y tratamientos para las pilas de zinc-carbono, el capítulo 8 presenta una selección de una posible tecnología de tratamiento aplicable al Área Metropolitana de Bucaramanga en Santander-Colombia, de acuerdo a los criterios técnicos, económicos y ambientales.

El manejo de la gestión llevada a cabo en el país para la separación, clasificación, almacenamiento, recolección y transporte de pilas usadas, orientado más hacia la disposición final que a la prevención y el aprovechamiento.

Lo planteado lleva a la búsqueda de alternativas en cuanto a la gestión y tratamiento de pilas usadas, que permitan dar una adecuada disposición final a este tipo de residuos en el país.

En este trabajo de grado se analizaron las ventajas y desventajas a nivel ambiental, técnico y económico de los tratamientos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales. La alternativa seleccionada para el aprovechamiento de los residuos de pilas zinc-carbono fue la de hidrometalurgia, la cual presentó las mejores opciones ambientales, económicas y técnicas para ser desarrollada el Área Metropolitana de Bucaramanga, teniendo en cuenta el aprovechamiento de los productos generados y su fácil comercialización en el país.

* Monografía

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Especialización en Química Ambiental. Director: Ing. Esp. Luis Eduardo Lindarte Pedraza. Codirector: Ing. Maria Isabel Uribe

ABSTRACT

TITLE: PROPOSAL FOR THE MINIMIZATION OF WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT (WEE) BY SELECTION AND ANALYSIS OF A TREATMENT FOR ZINC-CARBON BATTERIES* .

AUTHOR: MARTINEZ SOLANO, Lennix Adriana**

KEYWORDS: Hydrometallurgical, pyrometallurgical, vitrification, zinc-carbon batteries

CONTENT

This paper presents the subject of some hazardous electronic waste such as the zinc-carbon batteries, seen as potential raw material, generating new developments which can solve the current problems of high cost of raw materials due to its scarcity, and help plan hazardous waste management in the country several companies related with zinc-carbon batteries as stipulated in resolution 1297 of 2010.

The work is divided into 11 chapters, Chapters 5 and 6 are devoted to the subject of the batteries in general, emphasizing the zinc-carbon batteries, applicable technologies for treatment and current status of such waste in Colombia. Chapter 7 is devoted to the characterization and treatment for zinc-carbon batteries, Chapter 8 presents a selection of possible treatment technology applicable to the Metropolitan Area of Bucaramanga in Santander, Colombia, according to the technical, economic and environmental.

The management of the management carried out in the country for separation, classification, storage, collection and transportation of used batteries, oriented more towards disposal than prevention and use.

I raised leads to search for alternatives in the management and treatment of used batteries that allow for proper disposal of this waste in the country.

In this paper grade analyzed the advantages and disadvantages at the environmental, technical and economic hydrometallurgical treatment for metal recovery. The selected alternative for the use of waste zinc-carbon battery was Hydrometallurgy, which presented the best environmental choices, economic and techniques to be developed Bucaramanga Metropolitan Area, taking into account the use of the products generated and easy marketing in the country.

* Monograph

**Science Faculty, School of Chemistry.Environmental Chemical Specialization. Director: Ing. Esp. Luis Eduardo Lindarte Pedraza. Codirector: Ing. Maria Isabel Uribe

INTRODUCCIÓN

El acelerado proceso de crecimiento de la industria basada en las tecnologías de información ha dado origen a un nuevo problema social y ambiental: el manejo y control de los volúmenes crecientes de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), también denominados e-scrap, e-trash o e-waste, debido a la toxicidad que generan; abordar estos problemas requiere el desarrollo de buenas prácticas de reciclaje y de métodos post-consumo que permitan estimar de forma cercana el volumen de desechos de RAEE generados en los hogares, universidades y empresas en el país¹.

Según la asociación de consumidores electrónicos², la razón principal del incremento de los aparatos eléctricos y electrónicos está dada por la disminución en el tamaño de dichos equipos, lo que implica la disminución en el consumo de potencia de estos. Las pilas de Zinc-Carbono resultan ser una de las mejores opciones en cuanto a la prestación de alto rendimiento para diferentes equipos.

Las pilas usadas representan un serio contaminante en términos de contenido de metales pesados, al ser descartado de una manera inadecuada. El costo para la eliminación segura de los este material peligroso es bastante alta debido a la cantidad de residuos producidos y la capacidad de almacenamiento limitada de los vertederos y / o vertederos de residuos.³

Entre 2002 y el 2008, en Colombia se han descargado al ambiente cerca de 14.000 toneladas de zinc, 13.000 toneladas de manganeso, 60 toneladas de

¹ BRETT H. Robinson. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. En: Science of The Total Environment Vol. 408, No 2 (Dic 2009) , p 183–191.,

² http://es.wikipedia.org/wiki/Electr%C3%B3nica_de_consumo

³ SALGADO, Aline L et al. Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. En: Journal of power sources. [En línea]. Belo Horizonte, Brazil. (2002). p.367-673. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 26 Mar de 2012].

cadmio, 15 toneladas de cromo, 100 toneladas de níquel, 30 toneladas de plomo, 350 kg de mercurio y 350 kg de litio, estos metales pueden ser recuperados evitando así la explotación intensiva de materias primas que contribuye al agotamiento de los recursos geológicos naturales⁴.

La producción minera de zinc en el mundo se incrementó de 2007 a 2008, un 3,9% a 11,6 millones de toneladas, la producción de metal refinado en un 5,1% a 11,9 millones de toneladas, y el consumo en un 3,8% a 11,8 millones de toneladas. Como consecuencia, muchas investigaciones se están dedicando a la recuperación de zinc a partir de fuentes secundarias que incluyen la escoria de zinc, ceniza de zinc, fundición de bronce; las baterías son una fuente valiosa de metales como el zinc y manganeso, y su recuperación podría representar un beneficio económico para los productores de pilas ya que pueden ser útiles en las empresas siderúrgicas, además de disminuir el nivel de contaminación a causa de este tipo de residuos.⁵

Con este proyecto se busca: Tener un punto de partida en la investigación sobre la gestión integral de pilas usadas teniendo en cuenta la recolección, tratamiento y disposición final de éstas. Desarrollar una recopilación del estado del arte de los tratamientos existentes para la valorización de las pilas Zinc - Carbono y plantear la solución que sea más factible de acuerdo a las condiciones del Área Metropolitana de Bucaramanga (Santander) y que aporte a minimizar los problemas de contaminación en el ambiente y ayudar a preservar los rellenos sanitarios lugares donde terminan ese tipo de residuos sin ningún tratamiento debido a la falta de estrategias para su disposición final.

⁴ COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297. Bogotá, D.C. 2010.

⁵ SAYILGAN E., T. KUKRER, CIVELEKOGLU G., FERELLA F., AKCIL A, VEGLIO F., KITIS M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. En: Hydrometallurgy. Vol. 97 (Mar. 2009) p. 158-166

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los años recientes, se ha observado un interés creciente en temas como el reciclado de pilas de zinc-carbono, alcalinas, de níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel-metal hidruro (NiMH), de botón y las baterías de automóviles, principalmente por razones ambientales. Las pilas usadas al ser descartadas de una manera inadecuada representan un serio contaminante por su alto contenido de metales pesados. El costo para la eliminación segura de estos materiales, considerados peligrosos, es alto debido a la cantidad de residuos producidos y la capacidad de almacenamiento limitada de los vertederos y/o vertederos de residuos.

Solamente en Colombia en promedio al año se generan 11.000 toneladas de residuos de pilas en el país, de las cuales 8.000 toneladas corresponden a pilas zinc-carbón, 2.000 toneladas a pilas alcalinas y el resto lo componen los residuos de pilas secundarias y de botón, los cuales se disponen en los rellenos sanitarios y botaderos a cielo abierto.

Teniendo en cuenta los datos de generación en Europa y el tipo de pilas que circula en el mercado Colombiano las pilas que en mayor cantidad se generan son las Alcalinas y las Zinc-Carbono.

De acuerdo al volumen generado se hace necesario plantear soluciones para la recolección, tratamiento y disposición final de las pilas, algunas empresas y entidades vienen trabajando en la búsqueda de alternativas no solo para pilas sino también para baterías.

Con el proyecto de investigación se busca desarrollar y evaluar técnicas metalúrgicas para la recuperación de materiales de las pilas usadas, que sean aplicables en el contexto local y nacional.

2. JUSTIFICACIÓN

A pesar de los avances tecnológicos en el tratamiento de residuos peligrosos y a los adelantos hechos por el Ministerio del Medio Ambiente en Colombia al tomar medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana, mediante la prevención de la generación o la reducción de los posibles impactos adversos de la generación y manejo inadecuado de los residuos de pilas y/o acumuladores y los residuos electrónicos en general, no se ha dado una solución para la puesta en marcha de proyectos que ayuden a cumplir con los objetivos propuestos

En Colombia, la mayoría de los municipios cuenta con un Plan de Gestión integral de Residuos Sólidos (PGIRS), el cual, en algunos casos aún no alcanza la etapa de implementación. Dado que actualmente la mayoría de empresas y universidades tienen políticas de economía circular como fundamento de una economía sostenible, han optado por minimizar costos y/o generar entradas económicas a sus procesos productivos, vendiendo los residuos que pueden generar valor a otras compañías, como es el caso del reciclaje.

De acuerdo al panorama de generación de residuos electrónicos peligrosos existe un distanciamiento entre el sector tecnológico y académico entre las empresas productoras y los usuarios de dichos residuos; pues mientras avanzan los desarrollos en tecnología de recuperación y reutilización de estos materiales, la población los sigue depositando en los rellenos sanitarios sin ninguna clasificación, desconociendo muchas veces el potencial que puedan tener dichos residuos en la recuperación de algunos de sus componentes para reintegrarlos al proceso de fabricación.

Este trabajo pretende dar un ejemplo de la aplicación de los conocimientos desarrollados para plantear una propuesta de aprovechamiento de los residuos de pilas y/o acumuladores en el Área metropolitana de Bucaramanga.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Proponer una alternativa para la reducción de basuras mediante la recuperación de metales básicos y pesados a partir de la valorización de pilas y baterías primarias de Zinc-Carbono y Alcalinas usadas mediante la aplicación de técnicas metalúrgicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compilar la información acerca de los procesos de recuperación de metales básicos y pesados mediante técnicas metalúrgicas
- Promover la gestión y manejo de residuos peligrosos generados.
- Proponer una técnica para la recuperación de zinc a partir de las pilas de zinc carbono utilizadas.
- Seleccionar técnicas metalúrgicas para la recuperación de materiales de las pilas usadas de zinc-carbono, que sean aplicables en el contexto local y nacional

4. MARCO TEÓRICO

4.1 LAS PILAS

Una pila galvánica es un sistema que permite obtener energía a partir de una reacción llamada oxido-reducción. Ésta es la resultante de dos reacciones parciales, en las cuales, un elemento químico es elevado a un estado de valencia superior (Reacción de oxidación), a la vez que otro elemento químico es reducido a un estado de valencia inferior (Reacción de reducción).

En su interior, contienen distintos metales pesados. La cápsula exterior que las recubre aísla las sustancias químicas y los compuestos químicos que se utilizan para generar electricidad dependen del tipo de pila. En su mayor parte se trata de metales pesados, como Mercurio, Litio, Cadmio, Níquel, entre otros.

Cada tipo de pilas tiene al menos dos metales presentes en dos formas químicas diferentes, como metales puros y como óxidos. Por lo tanto, aunque no todas las pilas son iguales ni tienen la misma peligrosidad, todas tienen altas concentraciones de metales lo que implica que sean consideradas elementos de cuidado.

Las pilas facilitan el uso de muchos de los aparatos que son necesarios en la vida diaria, pero una vez agotadas, normalmente, se descartan con el resto de los residuos, por lo que terminan en basureros o rellenos sanitarios, pudiendo quedar expuestas a incendios y a reacciones químicas incontroladas que afectan las fuentes de agua, el suelo y el aire.

4.2 CLASIFICACIÓN TÉCNICA DE LAS PILAS

Básicamente se clasifican en pilas primarias y secundarias.⁶

4.2.1 Pilas Primarias Son aquellas que se agotan y son desechadas entre ellas se encuentran:

Pilas ácidas, pilas salinas, tipo Leclanché, o de cinc/carbono (Zn/C), o “Pilas secas” basadas en la oxidación del cinc en medio ligeramente ácido, están compuestas por cinc metálico, cloruro de amonio y dióxido de manganeso. Son las llamadas pilas comunes. Sirven para aparatos sencillos y de poco consumo.

Pilas alcalinas o de cinc/dióxido de manganeso (Zn/MnO₂): la diferencia con la pila seca es el electrolito utilizado, en este caso, hidróxido de potasio, en vez de cloruro de amonio, y el cinc está en polvo. Son las de larga duración. Casi todas vienen blindadas, lo que dificulta el derramamiento de los constituyentes. Sin embargo, este blindaje no tiene duración ilimitada.

Pilas de litio: Producen tres veces más energía que las pilas alcalinas, considerando tamaños equivalentes, y poseen también mayor voltaje inicial que éstas (3 voltios). Se utilizan en relojes, calculadoras, flashes de cámaras fotográficas y memorias de computadoras.

Pilas de monofluoruro de litio-carbono: Estas han sido una de las pilas de litio más exitosas comercialmente, de larga vida, alta densidad energética, buena adaptación a temperaturas y con un voltaje de 3.2 volts. Sin embargo, el costo de monofluoruro de carbono es alto.

⁶ DIFERENTES TIPO DE PILAS Y BATERIAS COMERCIALES: Pilas Alcalinas y pilas Zinc-Carbono. [En línea]. Argentina. Facultad de agroindustria, 2003. <fai.unne.edu.ar/webquimica2/index.html>. [Consulta: Ago 17 de 2011].

Pilas de Litio-thionyl (lithium-thionyl): este tipo de pila provee la más alta densidad energética disponible comercialmente. El cloruro de thionyl no sirve solo como un solvente del electrolito sino que también como material del cátodo. Su funcionamiento es impresionante, ya sea a temperatura ambiente o hasta -54 grados Celsius, por muy debajo del punto donde sistemas líquidos dejan de funcionar. Se usa en equipos militares, vehículos aeroespaciales.

Pilas de dióxido de litio-sulfuro: Este tipo de pila ha sido extensivamente usado en los sistemas de energía de emergencia de muchos aviones entre otros usos. El cátodo consiste en un gas bajo presión con otro químico como electrodo salino; muy parecido al funcionamiento del sistema anterior.

Pilas primarias tipo botón y botón-alcálinas de magnesio: son llamadas así, las pilas de tamaño reducido, de forma chata y redonda. El mercado de artículos electrónicos requiere cada vez más de ellas. Son imprescindibles para audífonos, marcapasos, relojes, calculadoras y aparatos médicos de precisión. Su composición es variada.

4.2.2 Pilas Secundarias Son las que pueden recargarse, esta clase de pilas son llamadas baterías.

Baterías plomo/ácido: Normalmente utilizadas en automóviles, sus elementos constitutivos son pilas individualmente formadas por un ánodo de plomo, un cátodo de óxido de plomo y ácido sulfúrico como medio electrolítico. No deben ser descargadas totalmente.

Baterías herméticas de plomo: Son como las de arranque de automoción pero de menor peso y tamaño, para arranque de pequeñas maquinas.

Baterías de níquel/cadmio (Ni/Cd): están basadas en un sistema formado por hidróxido de níquel, hidróxido de potasio y cadmio metálico. Poseen ciclos de vida múltiples, presentando la desventaja de su relativamente baja tensión. Pueden ser recargadas hasta 1000 veces y alcanzan a durar decenas de años. No contienen mercurio, pero el cadmio es un metal con características tóxicas. Cada vez se usan menos, debido a su efecto memoria y al cadmio, muy contaminante. Sin embargo, tienen una mayor capacidad de corriente de las Ni/MH. Por el mencionado efecto memoria, deben ser descargadas completamente de vez en cuando para recuperar la carga total. Son las que se usaban en los primeros móviles.

Baterías de níquel/hidruro metálico (Ni/MH): Son pilas secundarias como las de níquel/cadmio, pero donde el cadmio ha sido reemplazado por una aleación metálica capaz de almacenar hidrógeno, que cumple el papel de ánodo. El cátodo es óxido de níquel y el electrolito hidróxido de potasio. La densidad de energía producida por las pilas Ni/MH es el doble de la producida por las Ni/Cd, a voltajes operativos similares, por lo que representan la nueva generación de pilas recargables que reemplazará a estas últimas. Son más caras que las de Ni-Cd, tienen aproximadamente un 50 % más de energía a igualdad de peso, pero al igual que éstas tienen efecto memoria, aunque menos importante. Se usan también en teléfonos móviles.

Baterías de litio: Emplean el litio como ánodo. Dentro de este tipo podemos hablar también de las pilas de ionlitio, que tienen un electrolito con sales de litio, además de que su ánodo es también de este material. Las baterías Li-Ion son baterías que no sufren el llamado efectomemoria y que cuentan con una gran capacidad específica. Actualmente se han extendido mucho en muchos aparatos electrónicos de consumo. No se deben descargar del todo habitualmente. Sí que se debe hacer una descarga completa una vez al mes. No hay que vaciarla completamente, con que estén muy vacías es suficiente. Aunque no tienen efecto

memoria, es mejor no cargarlas cuando tienen más de un 50% de carga. Cuando se vayan a almacenar mucho tiempo, se recomienda dejarlas con carga intermedia.

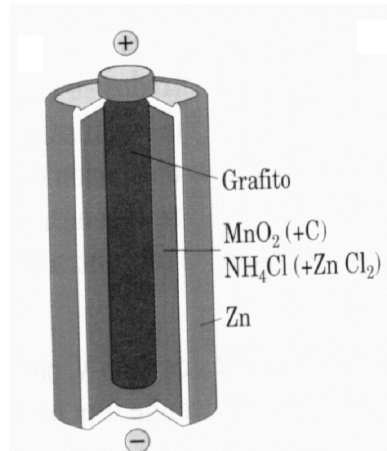
4.3 PILAS ZINC-CARBONO Y ALCALINAS

En la figura 1 se presenta un esquema general de pila Zinc-Carbono, la más popular y más utilizada. Para Wehner, Heinz⁷, el electrodo negativo es de Zinc (Zn) y el positivo de Carbón (C). El electrólito contiene Cloruro de Amonio (NH_4Cl), y Cloruro de Zinc (ZnCl_2). El electrodo negativo es de la forma del recipiente y contiene la totalidad de la pila, el elemento positivo tiene la forma de una barra de carbón y está colocada en el centro de la pila. Cuando el electrólito se seca, la pila deja de funcionar.

Alrededor del electrodo de Carbono se coloca una capa de Dióxido de Manganeso (MnO_2) finamente pulverizado que evita la adherencia de burbujas de Hidrógeno, generalmente por medio de una sustancia oxidante, esto se conoce también como despolarización. Cuando la pila trabaja correctamente, entre los terminales positivo y negativo aparece una diferencia de potencial (o voltaje) de 1,6 V. Cuando la pila se agota, ya sea porque se ha secado el electrólito o se ha consumido la cubierta de Zinc, la tensión entre los terminales disminuye alrededor de 1,1 V, este tipo de pila es inútil para la mayoría de las aplicaciones y debe ser descartada. Combinaciones diferentes de distintos metales y electrólitos pueden producir diferentes voltajes entre los terminales.

⁷ WEHNER, Heinz. Pilas secas. En: Pilas y baterías. Barcelona: Marcombo S.A, 1987. p.11-25.

Figura 1. Esquema de una Pila Zn-C.



Fuente: SEMINARIO SOBRE RECOLECCIÓN Y TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS EN COLOMBIA.

4.4 TECNOLOGÍAS APLICABLES

Algunas alternativas tecnológicas para el adecuado tratamiento y disposición de las baterías y pilas usadas se presentan a continuación:

4.4.1 Recuperación de componentes Según Padilla, Robert⁸ y Bernardes, Espinosa y Tenorio⁹, las dos tecnologías más utilizadas para recuperar metales son generalmente procesos pirometalúrgicos y los hidrometalúrgicos. En los primeros se utiliza calor para separar los metales deseados de otros materiales, se aprovechan las diferencias entre potenciales de oxidación, puntos de fusión, presiones de vapor, densidad y/o miscibilidad de los componentes del mineral cuando se funden. Las tecnologías hidrometalúrgicas se diferencian de los procesos pirometalúrgicos en que los metales deseados se separan de otros materiales utilizando técnicas que aprovechan las diferencias de solubilidad y/o

⁸ PADILLA, Robert. Tratamiento de micropilas agotadas (Experimentación a escala piloto). Departamento de metalurgia. Córdoba, Argentina: Universidad tecnológica nacional, 2003. 3p.

⁹ BERNARDES, A.M; ESPINOSA, D. y TENORIO, J. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. En: Journal of power sources. [En línea]. Sao Paulo, Brazil. (2003).p.291-298. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 13 Feb de 2006].

entre las propiedades electroquímicas de los constituyentes mientras se encuentran en solución acuosa.

Los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos se explican con más detalle en los numerales 7.2.1. y 7.2.2. respectivamente.

4.4.2 Tecnologías para la estabilización/solidificación de constituyentes peligrosos Las tecnologías de inmovilización están basadas en atrapar los metales pesados en membranas (plástico, vidrio, etc.) para evitar que estos sean liberados al medioambiente. El tratamiento de un residuo por medio de este procedimiento da como resultado un sólido con una peligrosidad mucho menor que la presentada por el residuo inicial.

La eficiencia de un tratamiento permanente de solidificación / estabilización para los residuos peligrosos depende de la forma en que el residuo esté presente en la matriz (la matriz es la que recubre el residuo). Según Maison Elena, existen dos opciones¹⁰:

1. Atrapamiento físico, donde las especies químicas no varían y el residuo es protegido de una percolación hacia el medio hídrico al estar confinado en la matriz.
2. Atrapamiento químico, donde el residuo reacciona con el agente fijador para formar una nueva fase estable.

Los procesos de solidificación encapsulan el residuo dentro de una matriz sólida. La solidificación viene determinada de acuerdo con la naturaleza del contacto entre el agente fijador y el residuo los procesos y pueden calificarse en vitrificación y encapsulación, los cuales se explican con más detalle en los numerales 7.2.3. y 7.2.4.

¹⁰ MAISON, Elena. Op.Cit.

4.4.3 Tratamientos Bioquímicos Todas las interacciones entre los microorganismos y los metales u otros elementos como carbono, nitrógeno, azufre y fósforo son componentes fundamentales de ciclos bioquímicos.

Las interacciones metal-microorganismos son estudiadas en profundidad en el contexto de la biotecnología ambiental, con el objeto de implementar métodos de remoción o recuperación de metales. Dependiendo del estado de oxidación que presente un metal y la especie que este conformando, un microorganismo puede realizar dos transformaciones posibles.

Para Vullo, Diana¹¹, corresponden a la movilización del metal y a la inmovilización del metal. (Ver Anexo I)

4.4.4 Exportación Esta variante implica el transporte de las pilas a países que cuenten con las técnicas para el tratamiento adecuado de las mismas como lo menciona Solórzano Ochoa, Gustavo¹². En Latinoamérica, Argentina es el único país que cuenta con una planta capaz de tratar y recuperar los metales de las pilas (especialmente se tratan pilas Zinc-Carbono, Níquel-Hidruro de metal y Níquel-Cadmio). Otras plantas se encuentran en Europa y Estados Unidos.

Para la exportación de baterías es importante tener en cuenta el precio que se debe pagar cuando se envía a otro país este tipo de residuos, enviar un kilo de pilas usadas a Europa o Estados Unidos tiene un valor aproximado US\$ de 0,45 a

¹¹ L.VULLO, Diana. Microorganismos y metales pesados una interacción en beneficio del medio ambiente. En: Revista Química viva. [En línea]. Argentina. Vol.2, No. 3. Octubre 30 de 2003. <www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/Actualizaciones/metales/metales.htm>. [Consulta: Ago 13 de 2011].

¹² SOLÓRZANO OCHOA, Gustavo. REPARMAR: Revisión y análisis de las experiencias de Argentina, Brasil, Colombia, Ecuador y México respecto de los cinco elementos claves para el manejo ambiental de pilas y baterías. México: Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. CENICA, 2001. 152p.

0,6 por kilo¹³, lo que quiere decir que el valor de una tonelada es alrededor de US\$ 600, esto sin tener en cuenta el cobro por el tratamiento, el cuál puede variar de acuerdo al tipo de técnica empleada y el tipo de pilas a tratar; para las Zinc-Carbono y las Alcalinas, Wiaux, J67¹⁴, menciona que va desde los US\$ 300 hasta los US\$ 1.700 por tonelada.

De acuerdo con el reporte de la Política Ambiental para la gestión integral de residuos o desechos peligrosos en Colombia, el país ha exportado 666 ton de residuos peligrosos de los cuales aproximadamente 30 ton corresponden a pilas usadas hacia países europeos a través de la aplicación del Convenio de Basilea en los últimos cinco años. La corriente de residuos peligrosos de mayor exportación corresponde a PCBs, sin embargo, en el año 2005, se inició la exportación de plaguicidas obsoletos y residuos de lámparas de mercurio. Existen 4 empresas que prestan el servicio de movimiento transfronterizo de desechos peligrosos desde el sitio de generación en Colombia hasta la planta de eliminación en el país de destino.

¹³ BATTERY RECYCLING IN NEED OF A RECHARGE: Recycling batteries. [En línea]. Taiwan. Taipei times, 2004. < www.taipeitimes.com/News/feat/archives>. [Consulta: 22 May de 2006].

¹⁴ WIAUX, J. Recycling zinc batteries: an economical challenge in consumer waste management. En Journal of power sources. [En línea]. Suiza. (1995). p.61-65. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 15 Abr de 2012].

5. SITUACIÓN ACTUAL EN COLOMBIA

En Colombia existen dos plantas de producción de pilas Zinc-Carbono como TronexBatteryCompany y Rayovac-Varta. Otras compañías importantes como Eveready, Gillette y Panasonic son importadoras y se dedican a la comercialización de todo tipo de pilas.

Varta S.A fue la empresa que realizó la mayor cantidad de importaciones durante el año 2010 y lo corrido del 2011¹⁵, con un total de 207 milde unidades importadas durante los dos años, le siguen EVEREADY de Colombia S.A y TronexBatteryCompany S.A que tuvieron una producción decerca de 87 y 65 millones de unidades respectivamente durante los dos años.¹⁶

Las otras dos empresas importantes que se dedican a la comercialización de pilas en el país, GILLETTE de Colombia S.A y Panasonic importaron durante 2010 y 2011alrededor de 15 y 10 millones de unidades respectivamente.

La información disponible sobre pilas y baterías usadas y en general de residuos peligrosos tanto a nivel público como privado en el país, está dispersa, no sistematizada y poca es de cubrimiento nacional; lo cual dificulta el establecimiento de un diagnóstico preciso que abarque todos los temas relacionados con su gestión y manejo, sin embargo, en términos generales puede decirse:

¹⁵ INFORMACIÓN SOBRE PROCESO DE RECICLAJE: Proceso de reciclaje en empresa Varta. [En línea]. Colombia. Vartaconsumer-Colombia, 2005. <www.varta.com/eng>. [Consulta: Mar 15 de 2012].

¹⁶ INFORMACIÓN SOBRE PRODUCTOS: Pilas Alcalinas y Zinc-Carbono. [En línea]. Colombia. Tronexbatterycompany, 2004. <www.pilastronex.com>. [Consulta: 04 Sep de 2011].

- La gestión de las pilas, baterías y residuos peligrosos en general no se realiza de forma planificada.
- Su manejo está orientado más hacia el tratamiento y disposición final que a la prevención y el aprovechamiento.
- La normatividad se encuentra dispersa.
- Existe desconocimiento por parte de generadores, gestores o receptores, autoridades y comunidad en general sobre el tema, lo cual agudiza la problemática.

6. CARACTERIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE PILAS DE ZINC-CARBONO

6.1 CARACTERIZACIÓN

Como se explicó en los capítulos anteriores, las pilas Zinc-Carbono están conformadas por un electrodo positivo de Carbón (denominado cátodo), un electrodo negativo de Zinc (denominado ánodo) y un medio electrolítico formado por Cloruro de Amonio (NH_4Cl), la composición metálica de estas pilas puede variar de acuerdo al tamaño y tipo de fabricante¹⁷, por ejemplo para el Manganeseo es de 23-30% W/W y para el Zinc de 5% W/W, otros metales como el Hierro tienen una variación del 0,1-1% W/W y el Níquel de 0,007% W/W.

6.1.1 Determinación del contenido metálico De acuerdo con la literatura, para llevar a cabo la determinación del contenido metálico se sigue la Norma Técnica Colombiana NTC 3934: Calidad del suelo. Determinación del contenido de Cadmio, Cromo, Cobalto, Cobre, Plomo, Manganeseo, Níquel y Zinc por métodos de espectrofotometría de absorción atómica por llama y horno de grafito.

La composición de las pilas Zinc-Carbono puede determinarse por ensayos de laboratorio teniendo en cuenta los siguientes pasos¹⁸:

✓ Lo primero que debe hacerse es desmantelar la pila, para efectos prácticos y de laboratorio, se hace un corte tangencial empleando una sierra. El corte debe estar desplazado del centro para no tocar el ánodo, igualmente se hace un corte

¹⁷ SILVA VELOSO, Leonardo Roger et al. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Belo Horizonte, Brazil. (2005). p.295-302. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 28 Mar de 2012].

¹⁸ MURIEL, Julián y QUINTERO R., Ricardo. Recuperación de Zinc a partir de pilas Alcalinas usadas. Medellín. 2005. 74p. Tesis (Ingeniero de procesos). Universidad EAFIT. Departamento de Ingeniería de procesos.

transversalcerca del extremo negativo para separar el recolector del ánodo. (Figura 2).

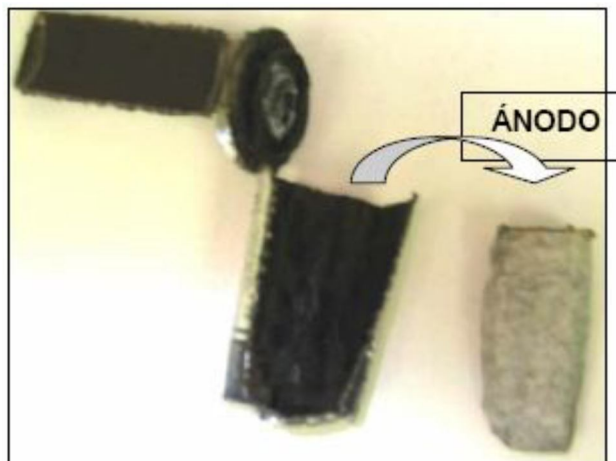
Figura 2. Corte tangencial y transversal de la pila.



Fuente: Laboratorio Instituto Universitario de la Paz. Barrancabermeja- Santander

✓ Luego se extrae el ánodo procurando que no se desprenda el papel que lo envuelve (figura 3).

Figura 3. Extracción del ánodo de una pila Zinc-Carbono.



Fuente: Laboratorio Instituto Universitario de la Paz. Barrancabermeja- Santander

Una vez extraído el ánodo y dependiendo del contenido de humedad, el cual varia de acuerdo al grado de descarga, se desprende el papel que lo recubre. Si no es posible separar el ánodo del papel sin evitar que este se deteriore entonces se seca durante 1 hora a 50 °C aproximadamente.

- ✓ Se separa el papel y se seca en una estufa durante 1 hora a 125°C.
- ✓ Se tritura el producto resultante en un mortero hasta llevarlo a un tamaño de partícula que pase por un tamiz de malla 100.
- ✓ Se lleva a cabo una disolución en medio ácido de la siguiente manera:
Un volumen de 250 mL de solución de ácido sulfúrico a una determinada concentración se adiciona a un erlenmeyer. Se tapa con un corcho de caucho que permita introducir un termómetro de mercurio.

Se calienta la solución en un calentador con agitación constante hasta que alcance la temperatura requerida (aprox. 80 °C), una vez alcanzada esta temperatura se adiciona la cantidad de polvo necesaria de acuerdo a la relación sólido-líquido establecida. El tiempo de extracción es de una 1 hora.

- ✓ Finalmente se filtra la solución resultante empleando papel filtro y luego se almacena. Se seca el papel filtro, con el sólido retenido durante 24 horas a temperatura ambiente en un lugar seco. Posteriormente se lleva al horno a una temperatura de 50°C durante 1 hora.

- ✓ Para determinar el contenido total de metales como elementos no compuestos, presentes en la pila Zinc-Carbono se puede utilizar Espectrofotometría de Absorción Atómica (E.A.A), obteniéndose la cantidad de Manganeso, Zinc y otros elementos.

- ✓ Para determinar el tipo de compuestos como MnO_2 presentes en la pila se utilizan equipos de análisis cromatográfico o rayos X.

6.1.2 Contenido de humedad. Otro análisis que puede llevarse a escala de laboratorio es el contenido de humedad, el cual varía de acuerdo al grado de descarga de la pila ya que hay presencia de remanentes del electrolito.

Los pasos son los siguientes

✓ Se repiten los 4 primeros pasos que se llevan a cabo para determinar el contenido metálico.

✓ Luego de llevar a cabo la trituración del ánodo se toman 10 g (se pesan en una balanza analítica).

✓ La muestra se lleva al horno a 105 °C durante dos horas y treinta minutos, luego se saca del horno y se lleva al desecador durante media hora y se procede a pesar en la balanza.

✓ La muestra se lleva de nuevo al horno durante 30 minutos y luego al desecador por 10 minutos, este procedimiento se repite hasta obtener un peso constante (aprox. 0.005 g de diferencia).

✓ Para calcular el contenido se aplica la siguiente relación:

$$\% \text{Humedad} = \frac{A}{B} \times 100\%$$

Dónde:

A = Peso perdido por el calentamiento en gramos

B = Peso original de la muestra

La norma ASTM D2216: Test Method for laboratory determination of water (Moisture) content of soil and rock, es la que se sigue normalmente como referencia para llevar a cabo los análisis de humedad a nivel de laboratorio.

6.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO

Bartolozzi, M¹⁹ indica, que desde finales de la década del 70 se han reportado patentes encaminadas a la recuperación de los componentes de las pilas. Los primeros procesos se basaron en el tratamiento pirometalúrgico donde el principal componente a recuperar, dada su toxicidad, era el mercurio presente en la gran mayoría de pilas.

Posteriormente surgieron los procesos hidrometalúrgicos donde la extracción se efectúa a partir de tratamientos químicos primarios con ácidos y bases, seguida de diversas técnicas de extracción con disolventes orgánicos, resinas de intercambio iónico y electrólisis entre otras.

Los procesos físico-químicos fueron estudiados con el fin de aplicarlos a las pilas usadas, la vitrificación, ceramización, estabilización, solidificación y encapsulamiento demostraron ser los más convenientes en la atenuación de la carga tóxica producto del contenido metálico de las pilas usadas.

Finalmente en los últimos años se ha investigado la acción de los microorganismos aplicada a la recuperación de metales como Hierro, Zinc, Níquel, Manganeso entre otros, demostrando ser muy efectiva no solo en pilas usadas sino también en residuos cenizas y escorias de incineración. El principio de funcionamiento se basa en la afinidad de ciertos microorganismos (bacterias, hongos) para transformar determinados metales y reducir su carga contaminante.

¹⁹ BARTOLOZZI, M. The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: A review of patent literature. En: Resources, conservation and recycling [En línea]. (1990). V.4.p.233-240. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 29 Abr de 2012].

Esta sección se centrará en la explicación de cada una de las etapas que comprenden algunos de los métodos más utilizados en la actualidad para el tratamiento de las pilas Zinc-Carbono.

6.2.1 Hidrometalurgia Según Urrutia, Alejandro²⁰, la hidrometalurgia consiste en la extracción y separación de una sustancia soluble de otra insoluble, usando un solvente inorgánico u orgánico, generalmente acuoso, a temperatura y presiones variables. En la hidrometalurgia se emplean soluciones acuosas para la obtención de los metales de interés. Como primera etapa se lleva a cabo una lixiviación ácida o básica dependiendo de los metales que se vayan a recuperar (para la recuperación de zinc la lixiviación que se lleva a cabo es ácida) con el fin de colocarlos en solución. Una vez en solución los metales pueden ser recuperados por precipitación, alterando el pH de la solución, añadiendo un agente reactante o por electrólisis.

Se puede señalar, según Bartolozzi, M²¹, que las técnicas hidrometalúrgicas son las técnicas analíticas por vía húmeda más económicas. La existencia de muchas posibilidades de trabajo dificulta el encontrar la opción más favorable, sin embargo la elección se clarifica en tanto que para un metal determinado solo son posibles dos o tres combinaciones económicamente rentables, en el caso de la recuperación del Zinc se proponen una lixiviación ácida y precipitación como técnica de recuperación final. El agente lixivante que debe usarse se selecciona teniendo en cuenta la composición mineralógica del concentrado así como su regeneración.

- **Etapas** En el proceso de hidrometalurgia se consideran las siguientes etapas:

²⁰ URRUTIA, Alejandro. Procesos de metalurgia. En: Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica: Minera, Metalúrgica y Geográfica Lima. Vol 2, No 2. (Ene 2005); p.14-26.

²¹ BARTOLOZZI, M. Op cit.

✓ **Pretratamiento o preparación:** En esta etapa se clasifican las pilas de acuerdo a su composición y tamaño (la clasificación por tamaño es la única que se lleva a cabo manualmente) con el fin de desmantelar y hacer una caracterización del contenido metálico. Los procedimientos que se utilizan para clasificar y desmantelar las pilas Zinc-Carbono son los siguientes:

✓ **Clasificación:** Lo primero que se hace es clasificar las pilas por tamaño, luego se clasifican de acuerdo a su composición química esto puede hacerse manualmente utilizando los siguientes métodos:

Método de Rayos X: Las pilas pasan a través de un sensor de rayos X el cual de acuerdo a una comparación química que realiza determina qué tipo de sistema electroquímico tiene la pila.

Método electromagnético: Se utiliza un sensor electrodinámico para determinar el tipo de electrodos que poseen las pilas.

✓ **Desmantelación:** Después de clasificar las pilas se procede a desmantelarlas, lo cual puede hacerse utilizando un molino de martillo o utilizando el método criogénico.

Molino de martillo: De acuerdo con el manual de Perry²², los molinos de martillos se componen de un juego de martillos fijos u oscilantes colocados sobre un eje rotatorio y rodeados de un tambor metálico perforado. Normalmente el eje gira a una velocidad de hasta 6.000 rpm, según el diseño y diámetro de los martillos, que generalmente se mueven a una velocidad de 75-100 m/s en su extremo. Las pilas

²² PERRY H, Robert. Operaciones líquido – sólido y equipos. En: Manual del ingeniero químico. Madrid: McGraw Hill, 2001. 4v.

se introducen en el recorrido de los martillos rotatorios a través de una ranura del tambor, y el material molido sale luego a través de los orificios del tambor.

Los datos de Silva Veloso, Leonardo Roger et al.²³, muestran que luego de aproximadamente 2 horas de molienda se obtiene una mezcla de un polvo que contiene grafito y óxidos metálicos (alrededor del 50% en peso de la batería original) con residuos de papel, plástico y hierro.

Método criogénico: Consiste en sumergir las pilas en nitrógeno líquido (aprox. se dejan 4 min), posteriormente se fragmentan por impacto en un molino de martillo o se puede hacer manualmente utilizando un martillo.

La ventaja de este método es que consume menos energía en el proceso de molienda ya que las pilas permanecen menor tiempo dentro del molino (aprox. 1 hora). Los fragmentos de hierro se retiran por separación magnética mientras que los restos de plástico y papel son separados por medio de un proceso de cribado en un tamiz con abertura de malla 10 (2,0 mm), estos quedan con un tamaño de partícula superior al polvo que contiene los metales de interés.

✓ **Secado:** El polvo es llevado posteriormente a un proceso de secado que consiste en la separación de un líquido de un sólido por evaporación. En cualquier proceso de secado, suponiendo un suministro adecuado de calor, la temperatura y la velocidad a las cuales se produce la vaporización del líquido depende de la concentración de vapor en la atmósfera circundante.

²³ SILVA VELOSO, Leonardo Roger et al. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Belo Horizonte, Brazil. (2005). p.295-302. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 28 Mar de 2012].

El secado de sólidos incluye dos procesos fundamentales y simultáneos²⁴: (1) se transmite calor para evaporar el líquido y (2) se transmite masa en forma de líquido a vapor dentro del sólido y como vapor desde la superficie. Los factores que regulan las velocidades de estos procesos determinan la rapidez o el índice de secado. El movimiento dentro del sólido se debe a un cambio de concentración que depende de las características del mismo. Un sólido a secar puede ser poroso o no poroso también puede ser higroscópico o no.

Según Tenorio y Souza²⁵, el polvo obtenido se seca durante 24 horas a una temperatura de 60°C, con el fin de eliminar la humedad presente en el contenido metálico. La humedad varía de acuerdo a la edad de la pila y el grado de descarga ya que quedan remanentes del electrolito, lo que genera un contenido de humedad (si la pila está descargada totalmente el contenido de humedad es menor ya que el electrolito está seco). Es una variable que no puede ser controlada, sin embargo se encuentran porcentajes de humedad desde el 5% hasta el 15%.

✓ **Trituración:** Con la reducción de tamaño se busca obtener partículas de un diámetro menor al inicial con el fin de que la lixiviación tenga una eficiente extracción y un menor costo, ya que para tamaños de partícula mayores se requiere más tiempo de contacto con el agente lixivante lo que implica más consumo de energía, altas concentraciones del reactivo de lixiviación, tasas de extracción menores y equipos de mayor capacidad.

El molino de bolas es el equipo que comúnmente se utiliza para llevar a cabo la reducción de tamaño, el cual consta de una carcasa cónica o cilíndrica que gira sobre un eje horizontal, y se carga con unas bolas de acero como medio de

²⁴ PERRY H, Robert. Op. Cit.

²⁵ SILVA VELOSO, Leonardo Roger et al. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Belo Horizonte, Brazil. (2005). p.295-302. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 28 Mar de 2012].

molienda(también se pueden usar bolas de porcelana o de óxido de circonio dependiendo del material a moler).La mayor parte de los molinos de bolas operan con una razón de reducción de 20 a 200:1.

El tamaño usual de las bolas más grandes es de 13 cm (5 pulgadas) de diámetro. El material se tritura por 3 h aproximadamente resultando así un fino polvo.El polvo se caracteriza en términos del contenido metálico, la humedad y la distribución de tamaño de partícula, la cual se lleva a cabo usando un sistema estándar de vibración con tamices dispuestos en una serie Tyler de 35 # a # 400(0,420 – 0,037 mm). Se ha encontrado, de acuerdo a los estudios de Silva Veloso, Leonardo Roger et al²⁶, que casi el 40% (%w/w) del polvo tiene tamaños de partículas por debajo de 0,037 mm lo que indica que es muy fino.

✓ **Lixiviación:** El polvo fino obtenido en la etapa anterior es sometido al proceso de lixiviación, con esta etapa se busca que los valores metálicos contenidos en el polvo sean transferidos selectiva y completamente, tanto como sea posible, del estado sólido al líquido. En esta etapa se obtiene una suspensión la cual contiene concentraciones de Zinc y Manganeseo. Aproximadamente un 37 %w/w para ambos metales siendo el Manganeseo el de mayor concentración (aprox. 32 %w/w según los ensayos realizados).

La selección del reactivo para la lixiviación está controlada principalmente por los factores de selectividad y costo. Aunque las condiciones para lixiviar un mineral son determinadas por experimentación, ciertos factores son comunes en la lixiviación bajo condiciones normales de presión, como son el tamaño de partícula, composición y concentración del solvente, tiempo de contacto, temperatura, agitación, etc.

²⁶ SILVA VELOSO. Op. Cit.

Temperatura, tiempo de contacto o extracción, relación sólido/líquido: Son variables a controlar y tener en cuenta en la mayoría de procesos de disolución.

Concentración del solvente: Se encuentra en proporción directa con variables como el pH y la conductividad, se sugiere evaluar un intervalo.

Agitación: Se trabaja la agitación magnética en un intervalo que va desde 140 a 200 rpm, teniendo en cuenta que el objetivo es lograr el contacto permanente de las partículas contenidas en el polvo con el solvente y garantizar la homogeneidad de la temperatura en todo el recipiente.

Tipo de solvente: De acuerdo con Muriel, Julián y Quintero, Ricardo²⁷, el tipo de solvente seleccionado para realizar la extracción del Zinc es el ácido sulfúrico ya que es el solvente que reporta una energía de activación menor lo que permite una alta eficiencia de transformación de Zinc del estado sólido al líquido. Además es el solvente para el cual se encuentran reportados la mayor cantidad de resultados en investigaciones de lixiviación relacionados.

Tamaño de partícula: Según Bartolozzi, M²⁸, tamaños de partícula por debajo de los 0.108 mm son los utilizados para el proceso esto se hace con el fin de que la lixiviación tenga una eficiente extracción y un menor costo, ya que para tamaños de partículas mayores se requiere más tiempo de contacto con el agente lixivante lo que implica más consumo de energía, altas concentraciones del reactivo de lixiviación, tasas de extracción menores y equipos de mayor capacidad.

En los estudios realizados por Muriel, Julián y Quintero, Ricardo²⁹, la etapa de lixiviación normalmente se lleva a cabo en un reactor tipo tanque agitado continuo (CSTR) en el que la concentración de la corriente de salida coincide con la

²⁷ MURIEL, Julián y QUINTERO R., Ricardo. Op. Cit.

²⁸ BARTOLOZZI, M. Op cit.

²⁹ MURIEL, Julián y QUINTERO R., Ricardo. Op. Cit.

concentración en cualquier punto del reactor, siendo esta uniforme (de 1L para pruebas de laboratorio; a nivel industrial se utilizan reactores de más de 20 L). El reactor debe estar provisto de un sistema de control de temperatura, pH metro y sistema de agitación mecánico con un impeler de aspas o paletas.

Los rangos óptimos de trabajo que se han encontrado en la literatura para obtener una óptima lixiviación se muestran en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Rangos de trabajo para la etapa de lixiviación.

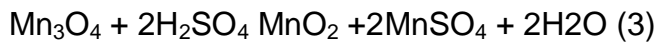
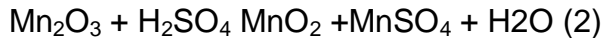
PARÁMETRO	RANGO DE TRABAJO	UNIDADES
Tamaño de partícula	0,108-0,03	mm
Concentración del solvente (H ₂ SO ₄)	0,13-1	M
Concentración del solvente (H ₂ O ₂)	2-3.5	% (V/V)
Tiempo de contacto	1-4	h
Temperatura	35-70	°C
Velocidad de agitación	140-250	rpm
pH	4,5-5,5	
Relación sólido/líquido	1/30-1/50	
Sedimentación	2-4	horas
Secado	120	°C

Fuente: ALLEVATO, Hugo. Reciclaje de pilas y baterías – Aspectos tecnológicos.

Para la lixiviación de las pilas Zinc-Carbono el agente que se utiliza como lixivante comúnmente es el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con concentraciones de 1 M y 2,2 % v/v respectivamente (Estos agentes se adicionan al polvo de pila obtenido durante la etapa de pre-tratamiento).

El Óxido de Zinc (ZnO) puede ser disuelto totalmente con el ácido sulfúrico, mientras que el H₂O₂ se utiliza debido a que cuando se da la reacción del Mn₂O₃ y

Mn₃O₄ con el ácido sulfúrico esta es parcial ya que el MnO₂ formado es insoluble como se presenta a continuación:



Esto hace que la lixiviación del Mn no sea del 100% y por esta razón se hace necesaria la utilización de dicho agente. Con la adición de H₂O₂ el MnO₂ formado en (2) y (3) presenta la siguiente reacción:



✓ **Separación sólido-líquido** En la etapa de lixiviación se forma una suspensión (sólido-líquido) que contiene Zinc, Manganeso, grafito y otros metales. De acuerdo con las reacciones (1), (2), (3) y (4) los metales que serán transferidos del estado sólido al líquido con la adición de la solución de ácido sulfúrico son el Zinc y el Manganeso, por esta razón se debe separar la fase sólida que contiene los residuos lixiviados como el grafito, el Manganeso en forma de MnO₂ y otras trazas de metales (como Hierro, Níquel y Plomo) de la fase líquida.

Para separar el líquido de los sólidos de acuerdo con lo encontrado en la literatura la filtración es el método más utilizado y el más económico comparado con otros procesos de separación sólido-líquido, para llevar a cabo este proceso el filtro continuo más utilizado es el filtro de tambor giratorio debido a su bajo costo y consumo de energía.

La filtración es la separación de una mezcla de sólidos y fluidos que incluye el paso de la mayor parte del fluido a través de un medio poroso, que retiene la mayor

parte de las partículas sólidas contenidas en la mezcla³⁰. La filtración y los filtros pueden clasificarse de varias formas:

1) Por la fuerza impulsora: El flujo de filtrado es inducido por el medio filtrante mediante la carga hidrostática (gravedad), presión aplicada corriente arriba del medio filtrante, vacío o presión reducida aplicada corriente abajo del citado medio o fuerza centrífuga aplicada al medio.

2) Por el mecanismo de filtración: Aunque el mecanismo para la separación y acumulación de sólidos no está lo suficientemente claro, se suelen considerar dos modelos que constituyen la base para la aplicación de la teoría al proceso de filtración. Cuando los sólidos quedan retenidos en la superficie de un medio de filtración y se acumulan uno sobre otros para formar una torta de espesor creciente, la separación es conocida como filtración de torta.

Cuando los sólidos quedan atrapados dentro de los poros o cuerpo del medio filtrante, se le denomina medio filtrante de profundidad o filtración con clarificación. Como se mencionó anteriormente los filtros de tambor son los más utilizados para esta etapa. Consta de un tambor montado sobre un eje horizontal, cubierto en la porción cilíndrica por un medio filtrante, sobre una estructura de apoyo constituida por una rejilla que permite el drenado hacia los colectores. Los materiales básicos de construcción pueden ser metálicos o de plástico.

Todos los filtros de tambor (salvo el de un solo compartimento) utilizan disposición de válvula giratoria en el apoyo del eje del tambor, para facilitar la eliminación del filtrado y del líquido de lavado y permitir la entrada de aire o gas.

Este equipo puede operar como filtro de vacío o de presión. La principal diferencia entre los dos diseños está en la técnica para la descarga de los sólidos. Después de la filtración, el residuo sólido queda retenido en el medio filtrante, su

³⁰ PERRY H, Robert. Op. Cit.

composición es de Dióxido de Manganeso (MnO_2) grafito y otros metales, mientras que el filtrado es un líquido que contiene concentraciones de Zn (soluble en forma de Sulfato de Zinc, $ZnSO_4$) y Mn.

✓ **Purificación y clarificación** En esta etapa lo que se busca es la remoción de las impurezas de la solución líquida que contiene el Mn y Zn, ya que el grafito u otros metales durante el proceso de filtración pueden haber sido transferidos del residuo lixiviado a la solución líquida lo cual puede generar problemas en la etapa de recuperación final del metal.

El compuesto más utilizado en el retiro de impurezas es el carbón activado aunque existen otros compuestos como los absorbentes y precipitantes. El más económico y el de mayor uso comparado con otros es el carbón activado. (Los absorbentes y precipitantes pueden ser utilizados pero desde el punto de vista económico son poco favorables)³¹.

✓ **Recuperación final** La recuperación del zinc de la solución purificada se puede hacer en general de dos maneras, por electrodeposición o por precipitación, si el material recuperado se desea para recubrir superficies o para protección de estas puede emplearse la electrodeposición, si por el contrario el material se requiere con un mayor grado de pureza y para la utilización directa en la industria siderúrgica como materia prima para la elaboración de acero u otros materiales se utiliza el método de precipitación.

A continuación se explica cada una de las técnicas de recuperación final:

Electrodeposición: La etapa de electrólisis o electrodeposición constituye a menudo la etapa final de un proceso hidrometalúrgico ya que permite la recuperación de los metales de interés en forma pura.

³¹ URRUTIA, Alejandro. Op. Cit.

La teoría del proceso de electrodeposición fue postulada inicialmente por Faraday y es uno de los tratamientos más utilizados, para superficies metálicas para protegerlas de la corrosión, brindarles acabados decorativos según el metal empleado y para revestir.

El fenómeno de electrólisis, procede cuando se hace pasar una corriente directa de electricidad entre electrodos sumergidos en una solución que contiene sales metálicas. Como resultado se tiene que los metales en su forma iónica migrarán hacia el cátodo. La parte no metálica del electrolito en forma de iones, migrará a su vez hacia el ánodo. Basado en este principio es posible, en teoría, recubrir con una capa de espesor uniforme de cualquier metal una superficie metálica, pero existen restricciones de tipo químico, electroquímico, metalúrgico y económico que reducen el número de metales que es posible emplear. Los recubrimientos más comunes son de Aluminio, Cobre, Zinc, Níquel, Cromo, Bronce, Estaño, Oro y Plata entre otros, y las sales de las que se compone el electrolito varían entre cloruros, sulfatos y cianuros.

El proceso de recubrimiento electrolítico se rige por las dos leyes de Faraday que establecen:

1era Ley: El metal se depositará proporcionalmente en peso a la corriente usada. Así entre mayor sea la densidad de corriente alcanzada, mayor será el grosor del depósito dentro de una medida de tiempo dada. (Ecuación 1)

$$W = Z \times i \times t \quad (1)$$

Dónde:

W = Cantidad de elemento liberado en electrólisis [=] mg o g

i = Corriente [=] Amperios

t = Tiempo [=] seg o h

Z = Equivalente electroquímico del metal [=] mg/C o g*A/h

Nota: El producto $i \cdot t$ expresa la cantidad de Columbios que han circulado.

2da Ley: La velocidad de deposición estará controlada por el equivalente químico del metal que se deposita. Para las mismas condiciones del proceso la cantidad en peso de un metal depositado será diferente cuando varíe dicho equivalente, pues para una misma cantidad eléctrica el peso de un elemento liberado es proporcional a este. La representación matemática de esta ley se observa en la ecuación 2.

$$W = \frac{i \times t \times M}{n \times F} \quad (2)$$

Dónde:

M = Peso atómico

n = Número de cargas que intervienen por átomo-gramo

F = Número de Faraday = 96.493 C/ equiv. = 26.8 A*h

Los aspectos más importantes a controlar durante un proceso de electrodeposición son³²:

- Limpieza de la superficie.
- Concentración de las soluciones electrolíticas.
- Temperatura.
- Densidad de corriente aplicada (entendida como la relación: corriente directa/ área superficial a recubrir).

Existen diversos equipos para la electrodeposición y su elección depende del tamaño y la geometría de las piezas a recubrir, del resultado buscado y del metal que proporciona el recubrimiento. Los métodos principales son:

³² SETTLE, Frank A. Electrolysis. En: Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. New York: Prentice-Hall, 1997. p.10-25.

1) Deposición en tambor: Se realiza en tambores rotatorios orientados en forma horizontal o en un ángulo oblicuo (35°). El método es conveniente para el recubrimiento de partes pequeñas en lote. El contacto eléctrico se mantiene a través de la acción de frotado de las partes y mediante un conductor conectado externamente que se proyecta dentro del tambor.

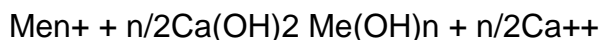
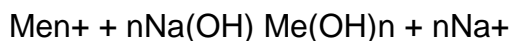
2) Deposición en estantes: Se usa para partes que son demasiado grandes, pesadas o complejas para la deposición en tambores. Los estantes están hechos de alambre de cobre de calibre pesado con formas adecuadas para contener las partes y conducir la corriente a través de ellas.

3) Deposición en tiras: Es un método de alta producción, en el cual el trabajo consiste en una tira continua que se hala a través de una solución mediante un riel de alimentación.

- *Precipitación*: Según Maison Elena³³, se basa en modificar el equilibrio químico existente disminuyendo el producto de solubilidad de las especies. Se trata de un proceso físico-químico en el cual un contaminante disuelto se transforma en un sólido insoluble que se separa de la disolución fácilmente.

El proceso requiere normalmente de un ajuste de pH para desplazar el equilibrio químico a un punto donde la solubilidad sea mínima. La precipitación química se puede clasificar de acuerdo con el agente precipitante en:

a) Precipitación alcalina: Los metales se precipitan generalmente como hidróxidos mediante la adición de hidróxido sódico o cálcico hasta alcanzar el pH de solubilidad más bajo. Las reacciones que se presentan son:



³³ MAISON, Elena. Op.Cit.

b) Precipitación con carbonatos: La precipitación mediante la adición de carbonato sódico presenta ciertas ventajas con respecto a la precipitación alcalina. Se produce a un pH inferior y los precipitados de los carbonatos metálicos son, en general, más densos que los de los hidróxidos con los que se favorece la separación del sólido.

c) Precipitación con sulfuros: La precipitación mediante la adición de sulfuros suele utilizarse en la eliminación de mercurio y en aquellos casos en que la precipitación con hidróxidos no resulte eficaz debido a la presencia de agentes complejantes como el amoníaco, cianuro u otros. Los sulfuros tienen como ventajas sobre los hidróxidos su menor solubilidad, por lo que la eficacia de recuperación es menor, por otra parte pueden utilizarse para precipitar metales en presencia de agentes complejantes y en un amplio margen de pH. Se utilizan como agentes precipitantes sulfuro sódico soluble o sulfuroferroso insoluble.

d) Precipitación con fosfatos: El agente precipitante es el fosfato trisódico, utilizándose solo o conjuntamente con hidróxido sódico, hidróxido cálcico o carbonato sódico. Se ha empleado para la eliminación de plomo. También en este caso el efecto precipitante depende del pH, presentando como ventaja la formación de aglomerados de gran tamaño.

La técnica más utilizada para la recuperación de metales es la precipitación debido a que es mucho más económica comparada con la reducción electrolítica.

Según Silva Veloso, Leonardo Roger et al.³⁴, para la recuperación del zinc puede utilizarse como agente precipitante KOH, NaOH o CaO, luego de la adición del agente precipitante la solución líquida se lleva a un sedimentador con un tiempo de residencia de 2 a 4 horas con el fin de obtener el Zinc en estado sólido separado de la solución líquida.

³⁴SILVA VELOSO. Op. Cit.

Finalmente el sólido obtenido se lleva a un filtro prensa para eliminar el líquido que queda impregnado en el Zinc y luego se seca durante 12 horas a una temperatura aproximada de 120 °C.

Con la etapa de sedimentación se busca la concentración de partículas sólidas suspendidas en el líquido luego de la adición del agente precipitante, mediante asentamiento por gravedad³⁵. Este campo se puede dividir en las operaciones funcionales de espesamiento y clarificación. El objetivo principal del espesamiento es incrementar la concentración de los sólidos en suspensión, en tanto que el de la clarificación es eliminar una cantidad relativamente pequeña de partículas suspendidas y obtener un efluente claro. Estas dos funciones son similares y ocurren en forma simultánea.

Para la filtración final de los sólidos, se utiliza un filtro prensa de placas huecas, el cual presenta un montaje alternado de placas cubiertas en ambos lados con un medio filtrante, que por lo general es tela, y unos bastidores que proporcionan el espacio necesario para la acumulación de los sólidos durante la operación de filtración. La forma de cerrar la prensa puede ser manual, hidráulica o mediante un motor.

- **Residuos generados** En las etapas descritas anteriormente se generan residuos sólidos, líquidos y gaseosos que deben tener un adecuado tratamiento y disposición final.

Los gases se generan principalmente durante la etapa de lixiviación por la reacción del ácido sulfúrico con el polvo de pila, en esta etapa se genera Zinc y Manganese gaseoso en pequeñas concentraciones, junto con restos de otros metales y SO₄.³⁶ También durante las etapas de purificación y recuperación final si se

³⁵ PERRY H, Robert. Op. Cit.

³⁶ URRUTIA, Alejandro. Op. Cit.

utiliza electrodeposición se genera Zinc y Manganese gaseoso en concentraciones que no se consideran contaminantes para el medio ambiente. Lo anterior implica que los gases generados pueden ser emitidos a la atmósfera sin ningún tratamiento especial. Los residuos sólidos y líquidos generados durante cada etapa del proceso deben tener un tratamiento especial, estos se muestran a continuación:

✓ Pre-tratamiento: En esta etapa se generan residuos por la desmantelación de las pilas como restos de plástico, papel y hierro. El papel y plástico se disponen en relleno sanitario, no se reciclan por estar en contacto con metales que se consideran tóxicos, perdiendo su valor reciclable, esto según el decreto 4741 del 2005. El hierro y los restos de latón recuperados se utilizan en empresas siderúrgicas en la elaboración de otros productos.

Durante la trituración y caracterización de tamaño de partícula se generan polvos que contienen principalmente restos metálicos de hierro, níquel y grafito; este residuo se recoge y posteriormente se envía a otros procesos hidrometalúrgicos para recuperar metales como níquel y hierro o se utiliza en empresas siderúrgicas.

Para evitar reacciones químicas y la emisión de componentes volátiles el proceso de trituración suele realizarse en atmósfera inerte (nitrógeno y baja temperatura). Los gases y polvos de esta etapa, compuestos de trazas de Zinc y otros metales se conducen a una unidad de tratamiento formada por filtro de mangas, filtro de carbón activo y torre de lavado.

En la etapa de pre-tratamiento se generan aguas residuales por el lavado de equipos y arrastre de polvos principalmente. El residuo hídrico generado para el lavado de gases y polvos requiere ser tratado, normalmente se utiliza el proceso de filtración.

✓ Lixiviación y separación sólido-líquido: Durante la lixiviación se generan principalmente aguas residuales con contenido de ácido sulfúrico y restos de metales.

Esta agua se trata normalmente por neutralización química con el fin de disminuir el contenido de ácido, adicionando una base para lograr un pH entre 6-9 y por oxidación para oxidar los metales presentes como Zinc, Manganeseo y otros metales para obtener otros menos contaminantes. El SO₂ presente puede recuperarse para la elaboración de ácido sulfúrico.

En la separación sólido-líquido se genera un lodo producto de la filtración del líquido que contiene los metales de interés (Zn y Mn), estos lodos contienen grafito, óxidos metálicos como MnO₂ y restos de otros metales.

Según Castells, Xavier³⁷, este tipo de residuos en ocasiones se someten a un proceso pirometalúrgico para recuperar restos de otros metales; la estabilización y la solidificación (Vitrificación o encapsulación) pueden ser otra alternativa para tratar este tipo de lodos con el fin de hacer una fijación química de los contaminantes.

✓ Purificación: En esta etapa se generan aguas residuales con composición ácida, restos de metales pesados que se extraen de la solución que contiene Zinc-Manganeseo y restos del agente utilizado para la purificación.

Esta agua se trata normalmente por neutralización química con el fin de disminuir el contenido de ácido, adicionando una base para lograr un pH entre 6-9 y por oxidación para oxidar los metales presentes como Zinc, Manganeseo y otros metales para obtener otros menos contaminantes. También puede ser tratada por reducción química con el fin de convertir los contaminantes a formas menos oxidadas generalmente para lograr otros menos tóxicos. Se generan óxidos

³⁷ CASTELLS, Xavier. Op. Cit.

metálicos los cuales se someten a procesos de encapsulamiento o estabilización y solidificación.

✓ Recuperación final: Los residuos generados dependen de la técnica que se seleccione. En el proceso de electrólisis se generan aguas residuales por limpieza de ánodos y cátodos los cuales tienen una alta composición metálica, lo que implica que el agua debe ser tratada sea por reducción u oxidación química.

Otra alternativa de tratamiento para las aguas residuales generadas durante cada una de las etapas del proceso de hidrometalurgia puede ser la filtración para la recuperación de metales y la reincorporación de estos en el proceso.

Se generan lodos y electrodos agotados. Los lodos se someten a procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para recuperar metales, otras técnicas que pueden ser empleadas son la vitrificación o solidificación. Los electrodos agotados se someten generalmente a procesos de incineración.

Durante la precipitación se generan aguas residuales ácidas con restos de agente precipitante que como ya se mencionó puede ser NaOH, KOH o CaO, esta agua se trata mediante filtración para separar el contenido de ácido y de agente precipitante.

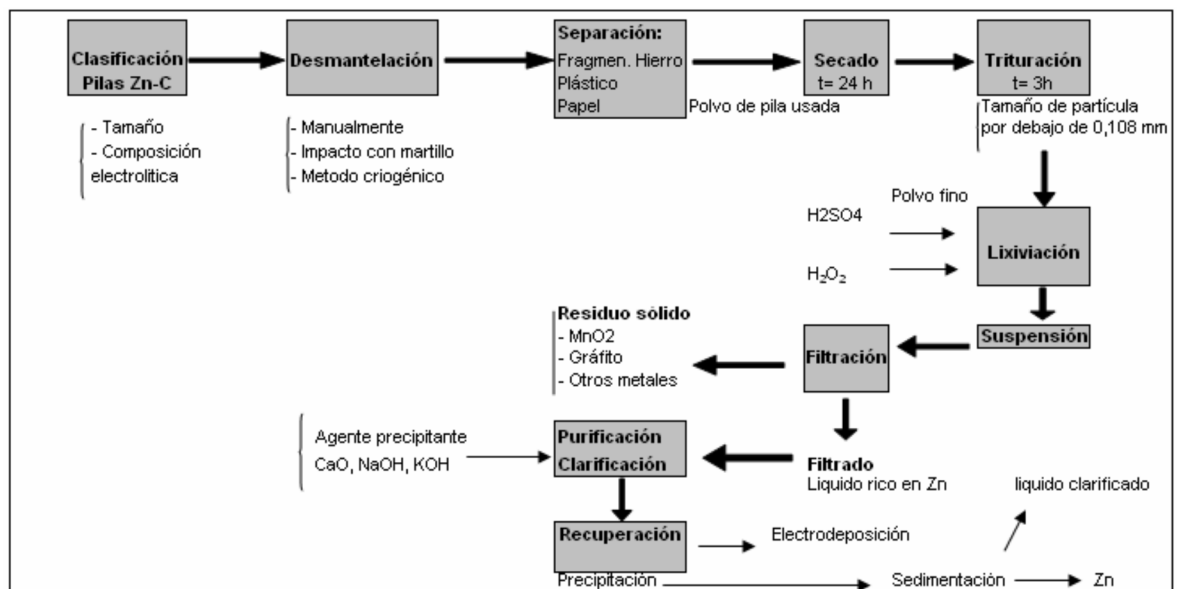
Luego de la sedimentación, el líquido clarificado que se obtiene puede ser reincorporado al proceso para recuperar otros metales como el Manganeseo, o se somete a un proceso de tratamiento (puede ser intercambio iónico) para separar el metal y restos de agente precipitante y luego ser vertido a un efluente líquido.

La solución obtenida durante la separación sólido-líquido contiene Zn y Mn; el metal que se busca recuperar es el Zinc pero con la adición del agente precipitante parte del Manganeseo también se recupera, este puede ser utilizado principalmente

en la formación de aleaciones de acero, también en pinturas y barnices, construcción de maquinaria, etc.

- **Diagrama de etapas** La figura 4 muestra cada una de las etapas que conforman el proceso de Hidrometalurgia para la recuperación de pilas Zinc-Carbono. El método escogido para la selección y desmantelamiento, para la separación sólido-líquido y para la recuperación final del metal depende de las ventajas económicas, la forma y porcentaje de pureza en que se requiere el metal y el nivel de eficiencia que presente cada uno de estos.

Figura 4. Etapas del proceso Hidrometalúrgico.



Fuente: ALVAREZ, Jesús. Residuos: Transporte, vertido, incineración, reciclaje, etc.

Ventajas ambientales y económicas La principal ventaja económica de este método comparado con el proceso pirometalúrgico está basado en el consumo de energía. En la hidrometalurgia las únicas etapas que requieren un consumo elevado de energía son el secado y la recuperación final del metal deseado si se utiliza electrólisis, por esta razón se recomienda la precipitación ya que es mucho

más económica y tienen iguales resultados de recuperación y menos costos de energía.

Otra ventaja económica importante está relacionada con el grado de eficiencia que tiene el método según el estudio de Silva Veloso, Leonardo Roger et al.³⁸ especialmente en la obtención de Zinc y Manganese ya que se pueden obtener, con un grado de recuperación hasta de un 95%. Según Wiaux, J.³⁹, esta ruta es una de las más económicas para el reciclaje de Zinc comparada con el proceso de pirometalurgia, ya que el costo por tratamiento para pilas Zinc-Carbono o Alcalinas está entre los 300 y 1.200 US\$/ton. Gracias al alto grado de recuperación, los metales tienen una mejor valorización en el mercado, ya que las empresas siderúrgicas buscan metales con el mayor grado de pureza posible.

Los compuestos químicos requeridos son el ácido sulfúrico y el H₂O₂ (para la lixiviación), el agente purificador y el agente precipitante, por lo que la inversión en reactivos y materias primas no es muy elevada. En cuanto a las ventajas ambientales, este proceso puede aplicarse a todo tipo de pilas por lo que pueden recuperarse una gran variedad de metales que son perjudiciales para el medio ambiente y que pueden ser necesarios en otro tipo de procesos.

Es un proceso que tiene variantes tecnológicas para la recuperación de metales como precipitación, electrodeposición y separación por membranas. No es necesario hacer una alta inversión en equipos y tratamientos especiales para los gases generados durante el proceso, comparado con el proceso pirometalúrgico.

- **Desventajas ambientales y económicas** Es un proceso que requiere una alta inversión en equipos, especialmente en la etapa de lixiviación y precipitación

³⁸SILVA VELOSO. Op. Cit.

³⁹ WIAUX, J. Op. Cit.

ya que se hace necesario implementar un control de temperatura y pH para mantener las condiciones de operación en el reactor. Otros equipos de alta inversión son los molinos de martillos y de bolas, los equipos para la selección como el de rayos X o electromagnético y el filtro prensa.

Se generan residuos por trituración, desmantelación y otras etapas, lo que hace necesario invertir en procesos para tratamiento de lodos y restos de otros metales que se producen, además de residuos por el uso de solventes y soluciones que contienen otro tipo de metales que si no se reincorporan al proceso de recuperación deben ser tratados en otros procesos para que puedan tener un disposición final.

Se generan corrientes de aguas residuales contaminadas con restos de ácido, agente precipitante y metales pesados que quedan como remanentes, las cuales deben ser tratadas.

6.2.2 Pirometalurgia En el caso de los procesos pirometalúrgicos aplicados al tratamiento de pilas, hay dos posibilidades: procesos secundarios de metalurgia, en el que se usan las baterías como materia básica para otras aplicaciones y procesos creados específicamente para baterías en la recuperación de metales.

Las pilas con contenido de Mercurio y Cadmio no pueden ser tratadas en estas plantas ya que las mismas no están preparadas para tratar las emisiones de dichos metales y también contaminarían el producto. Por lo tanto, este tipo de uso sólo es posible para pilas Alcalinas, Zinc-Carbono y aireado de Zinc. También las pilas de Níquel Metal Hídrico pueden usarse como materia prima en la producción de acero.

Los procesos creados específicamente para baterías en la recuperación de metales se explican a continuación.

- **Etapas** Los procesos creados específicamente para la recuperación de metales en pilas incluyen diferentes técnicas pirometalúrgicas:

✓ **Pirólisis:** Esta es la primera etapa de recuperación. La pirólisis se puede definir como la degradación térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante. Esta degradación se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor. La pirólisis también aparece como paso previo a la gasificación y la combustión.

Las pilas Zinc-Carbono son alimentadas en un horno para la pirólisis sin ningún pre-tratamiento, la temperatura en este es de aproximadamente 650°C a 800°C. Las pilas permanecen en el horno 4 horas, durante este periodo de tiempo, se genera un gas que contiene además de Mercurio en baja concentración (algunas pilas Zinc-Carbono contienen pequeñas trazas de Hg), productos de la combustión del material orgánico (básicamente papel y plástico), cloruros y una fracción sólida la cual se lleva a un proceso de molienda (Molino de bolas), esta fracción está compuesta básicamente de grafito, zinc y hierro.

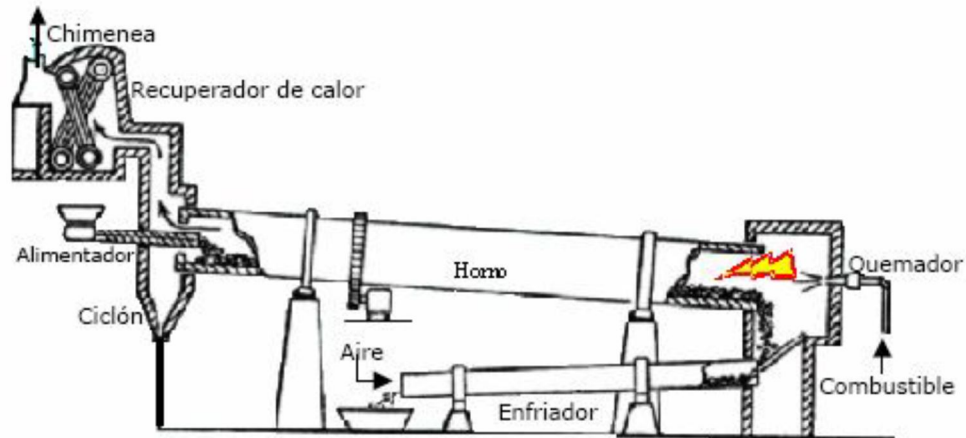
El hierro y fragmentos de acero son separados por separación magnética, mientras que el grafito es separado de la fracción no magnética por un separador inductivo, los otros metales (como el Manganeso y el Zinc) se envían a un tratamiento térmico llamado reducción.

Generalmente se utilizan dos tipos de hornos para esta etapa del proceso y un separador magnético e inductivo, los cuales se explican a continuación:

Horno rotatorio: Los hornos rotatorios constan de un cilindro largo de acero que gira alrededor de su eje. En el caso de trabajo a altas temperaturas hay que recubrir el cilindro con ladrillo refractario en su interior. Ya sea para aislarlo del

exterior o para proteger el acero. En la figura 5 se muestra un horno rotatorio con sistema de enfriamiento.

Figura 5. Horno rotatorio con sistema de enfriamiento.



Fuente: BERNARDES, A.M; ESPINOSA, D. y TENORIO, J. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. En: Journal of power sources. [En línea]. Sao Paulo, Brazil. (2003).p.291-298. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 13 Feb de 2012].

Horno de cuba: Posee una cámara vertical llamada cuba, la cual puede ser cilíndrica o cónica. En su interior puede estar cubierta por un refractario según la temperatura de trabajo.

La carga se alimenta por la parte superior llamada tragante. El producto se evacua por la parte inferior. Los gases que calientan la carga entran a la cuba por la parte inferior y se encuentran con la carga en contracorriente.

Dentro de los hornos de cuba se encuentran los hornos para cal, alto horno para obtener arrabio (hierro de primera fundición), hornos de guijas para calentar aire, hidrógeno, metano, vapor de agua, o en algunos casos como recuperador de calor y el termoform que se usa para pirolizar (crackear) petróleo y producir oleofinas, gasolinas y aromáticos.

Separador magnético: Estos son utilizados en la separación de partículas ferromagnéticas: limaduras tornillos, tuercas, etc. Están elaborados de una cubierta tubular en acero antioxidable-antimagnético, en su interior se encuentra un cilindro magnético permanente de alta densidad. Al pasar por la zona central del separador, las partículas ferrosas son atraídas y quedan retenidas en el conjunto magnético.

Separador inductivo: Se utiliza en la recuperación de metales no férricos fundamentalmente aluminio y grafito, este equipo induce campos magnéticos variables lo que permite separar los restos de grafito de los de hierro.

✓ Reducción: La fracción metálica de Zinc, Manganeso y restos de otros metales que permanecen en el horno después de la pirólisis se trata por reducción a temperaturas alrededor de los 1500°C. Luego de 12 horas se obtienen los Óxidos de Manganeso y Zinc en forma de vapor el cual luego es condensado. También se obtiene un gas (residual) con trazas de Óxido de Zinc, Óxido de Manganeso, restos de Níquel y Hierro los cuales tienen un tratamiento especial debido a su carga tóxica.

Luego de la condensación se obtiene una solución que contiene Manganeso y Zinc en forma de óxidos, los cuales pueden separarse por precipitación o por electrodeposición. Según Bernardes, Espinosa y Tenorio⁴⁰, también se utiliza la evaporación aunque es poco viable económicamente debido al consumo de energía ya que es necesario un proceso de secado.

Lo que se busca con esta técnica de recuperación final es evaporar el contenido líquido y obtener restos sólidos de Zinc y Manganeso. El horno utilizado normalmente en el proceso de reducción es el de inducción electromagnética,

⁴⁰ BERNARDES, A.M.; ESPINOSA, D. y TENORIO, J. Op. Cit.

estos son hornos eléctricos de corriente alterna que se caracterizan por la ausencia de electrodos. Están constituidos por un hilo enrollado sobre un núcleo de hierro por el cual circula una corriente alterna y un baño metálico. La corriente secundaria, que actúa como resistencia en el circuito, de baja tensión y gran intensidad, actúa sobre el metal calentándolo hasta fundirlo. Estos hornos pueden tener capacidades desde unos pocos kilogramos hasta 12 toneladas con potencias que alcanzan los 2000 kW y frecuencias de 500-600 Hz. Se usan para la fundición de Bronce, Cobre, Aluminio, Zinc y aleaciones derivadas.

✓ Incineración: Según Romero, Rafael⁴¹, los gases generados en la pirólisis con contenido de Mercurio, restos de otros metales y de la combustión del material orgánico se tratan en un proceso de condensación y combustión (temperatura alrededor de 850°C, en hornorrotatorio) con carbón activado, esto hace que se generen unos lodos con contenido de mercurio los cuales se tratan por lixiviación, luego por filtración se obtiene un sólido que contiene metales como Manganeso, Zinc y Hierro los cuales se reincorporan al proceso con el fin de recuperarlos totalmente, el líquido residual contiene, mercurio y trazas de otros compuestos, este debe ser tratado para separar los compuestos tóxicos de la solución líquida. El agua residual del gas enjuagado del proceso debe ser tratada en una planta de tratamiento de efluente.

• **Residuos generados** Durante la etapa de pirólisis debido a la degradación térmica de las pilas se generan gases que pueden contener Mercurio, Cloruros (por el contenido del electrolito) y restos de otros metales. De acuerdo con Romano, Bernardes y Tenorio⁴², estos se someten primero a un proceso de condensación con carbón activado para separar de la corriente gaseosa parte del

⁴¹ ROMERO ALETA, Rafael. Recuperación de cobre y Zinc de cenizas de pirita. En: Ingeniería Química Madrid. Sevilla. Vol. 20, No. 235 (oct 1988); p.293-297.

⁴² ROMANO ESPINOSA, Denise Crocche; BERNARDES, Andrea y TENORIO, J. An overview on the current processes for recycling of batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Sao Paulo, Brazil. (2004). p.311-319. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 05 Mar de 2012].

Mercurio, Cloruros, metales como Hierro, Níquel, Cadmio y otros que estén presentes.

Luego de la condensación se obtiene una suspensión y unos remanentes gaseosos que no alcanzan a condensar, estos se llevan a un proceso de combustión con carbón activado para purificarlos y así poder ser emitidos a la atmósfera (en esta etapa se generan unos lodos con contenido de Mercurio y Cloruros, que se someten a un proceso de lixiviación y filtración para luego ser reincorporados al tratamiento pirometalúrgico).

La suspensión es enviada a un proceso de separación sólido-líquido, donde se generan unos lodos que se someten a un proceso de lixiviación con el fin de separar el Mercurio (Según Romero, Rafael⁴³, aprox. 54% en peso) de los otros metales presentes, posteriormente los lodos pueden ser reincorporados al proceso con el fin de recuperar los metales que quedan.

En esta etapa también se generan restos de hierro y grafito debido a la separación magnética e inducida que se hace con el fin de separarlos del Zinc y el Manganeseo. Los restos de grafito y de hierro pueden usarse en la fabricación de acero y en otras aleaciones.

La corriente líquida contiene el resto del Mercurio y residuos metálicos los cuales se recuperan por destilación. En la etapa de reducción se generan gases que contienen restos de Óxido de Zinc, Manganeseo y otros metales que se someten a condensación con el fin de separar los residuos metálicos, luego se conducen a una unidad de tratamiento formada por filtro de mangas, filtro de carbón activo y torre de lavado. El Cuadro 2 presenta un resumen con los residuos generados durante cada etapa del proceso.

⁴³ ROMERO ALETA, Rafael. Op. Cit.

Cuadro2. Residuos generados en el proceso pirometalúrgico, tratamiento y disposición final.

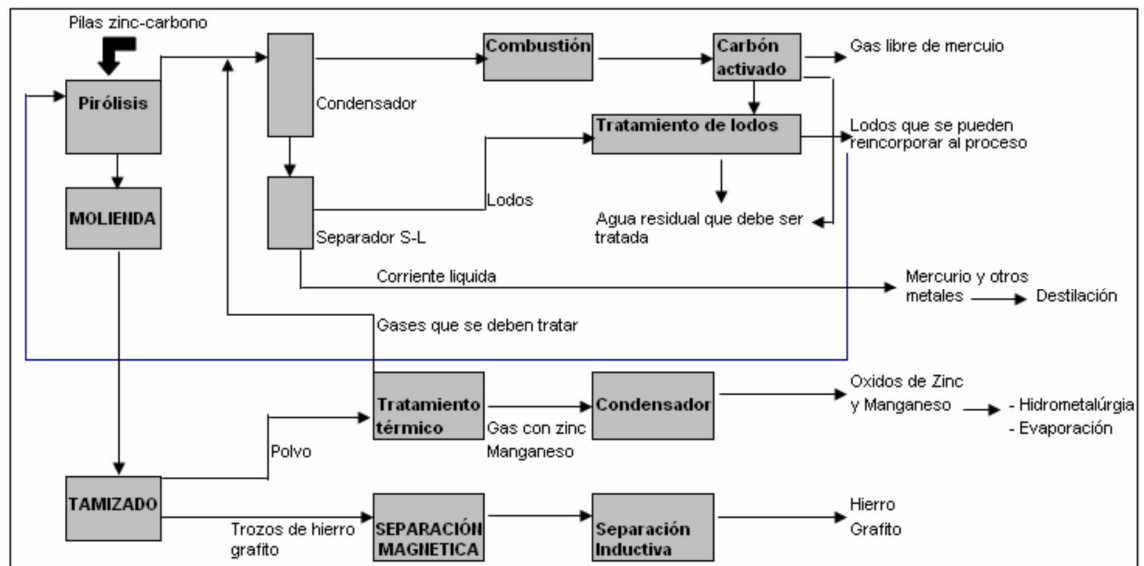
Problemática Medio Ambiental				
Etapa	Hídrica	Atmosférica	Residuos sólidos	Tratamiento o disposición final
Pirólisis	Aguas residuales con restos de condensado, Mercurio, Cloruros y otros metales	Gases que contienen: - Cloruros - Metales - Cenizas	- Hierro - Grafito - Lodos	- Las aguas residuales se tratan para recuperar el Mercurio y otros metales por medio de destilación. - Los gases se tratan por combustión y carbón activado para eliminar el Mercurio y cloruro que quedan como remanentes. - El hierro y el grafito pueden comercializarse en la industria de acero. - Los lodos se reincorporan al proceso luego de ser tratados por lixiviación. - El agua residual del tratamiento de los lodos se envía a una planta para un tratamiento posterior junto con el agua residual del enjuague de los gases. Generalmente estas aguas se tratan por destilación. - Las cenizas se encapsulan y luego se envían al relleno sanitario.
Reducción	Aguas residuales con restos de condensado, Óxido de Zinc y Manganeso	Gases	- Restos de metales - Cenizas	

Fuente: ALVAREZ, Jesús. Residuos: Transporte, vertido, incineración, reciclaje, etc.

- **Diagrama de etapas** En el diagrama 2 se muestran cada una de las etapas del proceso de pirometalurgia para la recuperación de pilas Zinc-Carbono.

Actualmente lo que se hace en algunas plantas que emplean este proceso es combinarlo con hidrometalurgia para llevar a cabo la recuperación de metales de interés como Zinc, Níquel, Cadmio y Plomo entre otros.

Figura 6. Etapas del proceso pirometalúrgico.



Fuente: ALVAREZ, Jesús. Residuos: Transporte, vertido, incineración, reciclaje, etc.

- **Ventajas ambientales y económicas** Aunque este proceso no es tan eficiente como el hidrometalúrgico, también se obtiene un rendimiento de recuperación alto (Según Urrutia, Alejandro⁴⁴ alrededor del 85 – 90 %), lo que permite también reutilizar metales en la industria metalúrgica y siderúrgica.

Para la recuperación del Zinc no es necesario hacer una alta inversión en reactivos químicos comparado con el proceso hidrometalúrgico que requiere de varios compuestos para la obtención de los metales que se desea recuperar.

Es un proceso que puede ser usado en cualquier tipo de pilas, el mercurio que se recupera de estas se obtiene por destilación y luego se lleva a un proceso posterior para ser tratado.

⁴⁴ URRUTIA, Alejandro. Op. Cit.

- **Desventajas ambientales y económicas** Es un proceso que requiere un elevado consumo de energía ya que todas las etapas requieren de tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (aproximadamente temperaturas de 800 a 1000 °C).

La inversión en equipos es elevada ya que en cada etapa se hace necesario un horno con características diferentes, se requieren equipos de condensación y separación sólido-líquido para tratar los gases que se generan en la etapa de pirólisis y reducción además de los equipos y agentes químicos (en la combustión, purificación de gases, y proceso de lixiviación) necesarios para el tratamiento de los gases y lodos que se generan. La Cuadro 3 presenta un resumen de los equipos necesarios para el proceso de pirometalurgia

Cuadro 3. Equipos utilizados en el proceso de pirometalúrgia.

Etapa	Equipos requeridos	Características
Pirólisis	- Horno rotatorio	Consta de un cilindro largo de acero que gira alrededor de su propio eje.
	- Molino de bolas	Consta de una carcasa cónica o cilíndrica que gira sobre un eje horizontal, se carga con bolas de acero como medio de molienda
Reducción	- Separador magnético	Elaborado de una cubierta tubular, en su interior se encuentra un cilindro magnético permanente de alta densidad.
	- Separador inductivo	Emite campos magnéticos variables para separar los restos no férricos como el grafito.
	- Horno de inducción electromagnética	Están constituidos por un hilo enrollado sobre un núcleo de hierro por el cual circula corriente alterna y un baño metálico.
	- Condensador	Los gases circulan por unos tubos y en contracorriente circula agua de enfriamiento o aceite térmico.
	- Horno rotatorio	Consta de un cilindro largo de acero que gira alrededor de su propio eje.
	- Condensador	Los gases circulan por unos tubos y en contracorriente circula agua de enfriamiento o aceite térmico.
Incineración	- Reactor para el control de lodos por lixiviación	Reactor CSTR, con agitación constante, control de temperatura y pH.
	- Separador S-L: El equipo de filtración seleccionado es el filtro de tambor.	Consta de un tambor montado sobre un eje horizontal, cubierto en la porción cilíndrica por un medio filtrante, sobre una estructura de apoyo constituida por una rejilla que deja llevar el drenado hacia los colectores.

Fuente: ALVAREZ, Jesús. Residuos: Transporte, vertido, incineración, reciclaje, etc.

Según Wiaux, J⁴⁵, esta técnica comparada con el proceso de hidrometalurgia puede resultar más costosa, ya que para el tratamiento de pilas Zinc-Carbono y Alcalinas esta entre los 900 y 1.800 US\$/ton.

Desde el punto de vista ambiental debe haber un control de las cenizas, aguas residuales, gases y lodos que se producen durante las etapas de separación y condensación, lo que implica invertir en plantas de tratamiento de aguas, equipos de tratamiento y reactivos químicos para gases y lodos.

6.2.3 Vitrificación De acuerdo con Castells, Xavier⁴⁶, consiste en confinar óxidos metálicos dentro de una matriz vítrea cuya cantidad no debe ser fija, como acontece en un cristal. Así muchos minerales naturales como las ferritas, cromitas, espinelas, etc. contienen en su estructura cristalina una cierta cantidad de elementos metálicos (metales pesados).

Los metales pesados, en el proceso de vitrificación quedan insertos en la matriz vítrea formando parte de ella y los diversos óxidos establecen unos enlaces entre ellos que constituyen la esencia de la naturaleza vítrea⁴⁷. Cuanto más resistentes sean estos enlaces, más resistencia a la lixiviación presentará el vitrificado. Por estos motivos, la inmensa mayoría de autores están de acuerdo en que la vitrificación es la tecnología más segura para inertización de residuos inorgánicos peligrosos.

Cuando se aplica el método para las pilas Zinc-Carbono y Alcalinas los residuos que son separados de la envoltura conformada por plástico, papel, hierro y latón, calcinados, molidos, mezclados con polvo de vidrio y sinterizados, quedan en

⁴⁵ WIAUX, J. Op. Cit.

⁴⁶ CASTELLS, Xavier. Tecnologías aplicables para el tratamiento de residuos. En: Reciclaje de residuos industriales: Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Madrid: Ediciones Díaz de Santos S.A, 2002. p.60-99, 298-299.

⁴⁷ Ibid

bloques vitrocerámicos que dadas sus propiedades, pueden tener algunas aplicaciones: materiales de construcción (baldosas), adornos decorativos, fabricación de cemento, fibras minerales, obra civil o alguna otra aplicación que se encuentre en el futuro.

Este procedimiento no es aplicable, en principio, a las tipo botón, ya que para materiales mucho más peligrosos (debido al contenido de mercurio) hay procedimientos de inmovilización con coeficientes de lixiviación muy bajos, pero tales procedimientos resultan antieconómicos debido a que se utilizan vidrios especialmente formulados en los que no deben aparecer fases cristalinas pues daría lugar a discontinuidades o interfaces.

- **Etapas** El procedimiento para inmovilizar residuos de pilas eléctricas en desuso es aplicable a pilas del tipo que presentan una cubierta de metal y cartón, papel y/o plástico, y un relleno ordenado que comprende distintos Hidróxidos, sales de Zinc, Manganeso, Cadmio y otros metales, generalmente solubles en agua, y óxidos de los mismos metales generalmente no solubles en agua, y está caracterizado por comprender las siguientes etapas, de acuerdo con la división de materiales nucleares⁴⁸:

- ✓ **Preparación del polvo de vidrio** Se toma vidrio de desecho y se efectúa una trituración gruesa hasta obtener partículas de diámetros menores a 4 centímetros, luego estas se muelen hasta obtener material pulverizado con partículas de diámetros menores a 250 micrómetros (es necesario tamizar para llevar a cabo la caracterización de partículas).

⁴⁸ PROCESO DE VITRIFICADO EN PILAS USADAS ZN-C: Procedimiento para inmovilizar residuos de pilas eléctricas en desuso y los bloques vitrocerámicos obtenidos. [En línea]. Argentina. División de materiales nucleares, 2003. <www.cab.cnea.gov.ar/tecnología/matnuc.htm>. [Consulta: 10 Feb de 2012].

En esta etapa del proceso se requiere un molino de discos para llevar a cabo una trituración primaria, es decir, para hacer una reducción de tamaño inicial del vidrio (partículas menores de 4 cm), luego se utiliza el molino de bolas, para hacer una trituración secundaria y obtener un polvo fino (partículas menores de 250 micrómetros). De acuerdo con Perry⁴⁹, los molinos de discos o de fricción son un equivalente moderno de los antiguos molinos de piedra, estas se sustituyen por discos de acero junto con unas placas de molienda intercambiables, ya sean metálicas o abrasivas, que giran a velocidades mucho mayores, permitiendo con ello una gama más amplia de aplicaciones.

La molienda se lleva a cabo entre las placas, que pueden operar en plano vertical u horizontal; uno o los dos discos giran, y cuando los dos lo hacen, la rotación se efectúa en direcciones opuestas.

✓ **Preparación del polvo de pila usada** Primero las pilas Zinc-Carbono se someten a una etapa de clasificación ya que como se mencionó anteriormente este procedimiento no es aplicable para pilas tipo botón. Para la obtención del polvo se desarrollan las siguientes etapas:

Las pilas son enviadas a un tratamiento térmico de calcinación manteniendo la temperatura entre 600°C y 800°C por dos horas aproximadamente, en un horno que posea un dispositivo de lavado de humos de barrera de agua (para evitar la contaminación ambiental). El material obtenido consiste en una mezcla de hierro, grafito, Zinc, Manganeso, restos de plástico y papel calcinados. El Zinc y el Manganeso se separan por tamizado y vibración con el fin de descartar los restos de hierro y grafito de las partículas calcinadas (para esto se utiliza una malla de 250 micrómetros) de esta manera se obtiene material tamizado calcinado y, por otro lado, partes metálicas limpias.

⁴⁹ PERRY H, Robert. Op. Cit.

✓ **Preparación del bloque Vitrocerámico** Se mezcla el material pulverizado de vidrio con hasta un 20 % en peso del material calcinado tamizado (de las pilas usadas), después se mezclan estos materiales con un agente ligante como alcohol o cera se conforma por prensado (Se puede usar una prensa hidráulica, la cual se explica más adelante) a temperatura ambiente con una presión entre 200 y 500 kg./cm², por último el material comprimido, se calienta a una temperatura entre 800°C y 1600°C con el fin de aumentar la movilidad atómica y facilitar la unión entre las partículas del polvo para incrementar la resistencia mecánica del comprimido (Se conoce con el nombre de sinterización por tratamiento térmico), el calentamiento se lleva a cabo aproximadamente durante una hora obteniéndose al final bloques vitrocerámicos.

En la conformación de los bloques vitrocerámicos el uso de una prensa hidráulica y un horno para calentar el bloque se utilizan con el fin de aumentar la movilidad atómica y facilitar la unión de las partículas.

Prensa hidráulica: Sirve para comprimir materiales gracias a una bomba y un motor quedan la velocidad a un embolo el cual es el que finalmente conforma los cuerpos. En este tipo de equipos la velocidad es máxima cuando la presión es mínima o nula y es mínima cuando la presión es máxima. Es decir el embolo desciende rápidamente en vacío sin ejercer ninguna presión. Al empezar a ejercer presión sobre el cuerpo a comprimir la velocidad disminuye.

Para llevar a cabo la preparación del polvo de pila usada y el bloque vitrocerámico pueden utilizarse hornos rotatorios.

Los bloques vitrocerámicos que se obtienen al final, antes de cualquier aplicación deben someterse a un test de lixiviación para garantizar que no se generen problemas de lixiviados de metales pesados. Esta prueba se conoce como TCLP (Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad).

- **Procedimiento de lixiviación característico de toxicidad TCLP**

Según Castells, Xavier⁵⁰, la lixiviación se define como la capacidad de arrastre de partículas contaminantes por el agua. A partir de este punto la contaminación se multiplicará, de ahí la importancia de los tests de lixiviación.

La incógnita que presenta un material al que se ha aplicado un proceso de reciclado, es saber cómo se comportará cuando sea reutilizado. La situación más corriente es el contacto del nuevo material con el agua, ya sea de lluvia o de escorrentía. Por eso una vez inerte el residuo, o reciclado en forma de material para la construcción es preciso someter el producto al test de lixiviación para conocer si libera sustancias tóxicas al medio y en qué cantidad. La lixiviación consiste en un ataque ácido y se debe ir comprobando la acidez del líquido una vez se ha puesto en contacto con el residuo. El ataque depende de los siguientes factores:

- Las condiciones ambientales.
- Mecanismos químicos: pH, redox, formación de sales, temperatura, etc.
- Mecanismos físicos: geometría y presentación del residuo (materiales granulares o monolíticos).

El comportamiento de un material frente a un medio agresor dependerá, lógicamente de la naturaleza mutua. Así, si el agresor es agua con ácido el comportamiento será diferente si el material es un carbonato o una aleación metálica, que lo atacará y destruirá, o si es un granito, una cerámica o un vidrio que, con mucha probabilidad soportará la agresión sin disminución de sus propiedades. Ello se produce porque el ácido destruye el enlace, llevando a cabo una sustitución del hidrógeno por el metal y/o descompone el material. La probabilidad de que esto ocurra es, en definitiva, lo que demuestra que la

⁵⁰ CASTELLS, Xavier. Op. Cit.

lixiviación dependerá de la resistencia relativa del enlace y de la capacidad agresora del ácido.

Lo anterior implica la búsqueda de vidrios con enlaces mucho más resistentes, esto se consigue a elevadas temperaturas, los vidrios generados a altas temperaturas son más resistentes que los de baja.

Según Castells, Xavier⁵¹, existen numerosos tests de lixiviación estandarizados o en vías de normalización y, en la actualidad, se tiende a una especialización, esto es a usar el test que mejor se ajusta a la solicitud de toda índole a que puede verse sometido un residuo, el residuo estabilizado o bien una vez ya reciclado.

Solo en Norteamérica existen unas 16 clases de tests. La Cuadro4 expone algunos de los más importantes y usados.

Cuadro4. Tests de lixiviación más utilizados.

Método	Propósito	Aplicación material
EPA SW-846, Método 1311	Comparar el nivel de toxicidad con los lixiviados de vertederos de residuos	- Residuos estabilizados. - Productos reciclados.
EPA SW-846, Método 1310	Evaluar la concentración de lixiviados en comparación con vertederos	Residuos estabilizados.
EPA SW-846, Método 1312	Para los residuos expuestos a la lluvia ácida.	Caracterización de residuos peligrosos.
SW-924	Para residuos depositados en zonas saturadas de baja	Residuos monolíticos y/o triturados.
ASTM D 3987-85	Suministrar medio para una rápida obtención de lixiviado.	Compuestos inorgánicos.

Fuente: CASTELLS, Xavier. Tecnologías aplicables para el tratamiento de residuos. Reciclaje de residuos industriales: Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Madrid:

⁵¹ CASTELLS, Xavier. Op. Cit.

De acuerdo a lo encontrado en la literatura, el test de lixiviación utilizado para analizar los residuos estabilizados por vitrificación es el EPA SW-846, Método 1311, el cual se explica en el Anexo II.

- **Propiedades químicas:** Desde el punto de vista de la inertización de residuos las propiedades químicas son las más importantes ya que de ellas deriva la posibilidad de lixiviación frente a los diversos ataques. Los agentes atmosféricos en general y el agua en particular, ejercen una hidrólisis sobre los vidrios que puede llegar a disolver o descomponer parte de ellos. La composición del vidrio es la parte más importante. Los óxidos alcalinotérreos, los metales tri y tetravalentes refuerzan la resistencia a la agresión del agua.

- Resistencia a la acción de los ácidos: A diferencia de lo que sucede con la inertización de metales en matrices de cemento o carbonatadas, los vidrios, en general, son resistentes al ataque de los ácidos.

- Resistencia a la acción de las bases: El ataque por bases es más complejo. De manera simplificada, las bases liberan iones OH⁻ que puede llegar a disolver los vidrios.

En general los vidrios ricos en SiO₂ son resistentes a la acción alcalina, sin embargo los vitrificados ricos en sílice presentan un punto de fusión alto. Los álcalis favorecen la absorción del agua, con los consiguientes problemas de una hidrólisis.

- **Propiedades mecánicas:** Las propiedades mecánicas de un vitrificado son las que mejor determinan la idoneidad para la valorización. Las principales propiedades que deben tener son elasticidad, resistencia a la abrasión, compresión, impacto, etc.

- **Residuos generados** Durante la etapa de preparación del polvo de vidrio se generan residuos de vidrio los cuales pueden ser reincorporados al proceso de molienda.

En la etapa de preparación del polvo de pila usada se generan gases por la calcinación de las pilas los cuales se tratan mediante un dispositivo de lavado de humos de barrera de agua en el cual se condensan los gases que contienen cloruros restos de Zinc,

Manganeso, Níquel, Hierro, grafito y trazas de otros metales, luego el remanente líquido se trata por oxidación química con el fin de oxidar los contaminantes y lograr otros menos peligrosos. En esta etapa se generan restos de hierro y polvos con contenido metálico los cuales pueden utilizarse en procesos de elaboración de acero u otras aleaciones.

Finalmente después de la elaboración del bloque vitrocerámico se generan polvos residuales de la mezcla del polvo de vidrio con el polvo de pila usada, estos residuos se reincorporan al proceso. Los residuos que quedan después del conformado por prensado también pueden reutilizarse en el proceso ya que contienen polvo de vidrio y de pila usada con agente ligante. Según Maison, Elena⁵², en esta etapa el vidrio está compuesto por cloruros, sales de halógenos en general, y ciertos sulfatos. Durante la etapa de calentamiento para el conformado del bloque vitrocerámico estos son liberados como gases. Estos compuestos en estado gaseoso son tóxicos y requieren de un tratamiento especial. Deben pasar por un sistema de lavado de gases para ser condensados y precipitados y reducir su nivel de toxicidad.

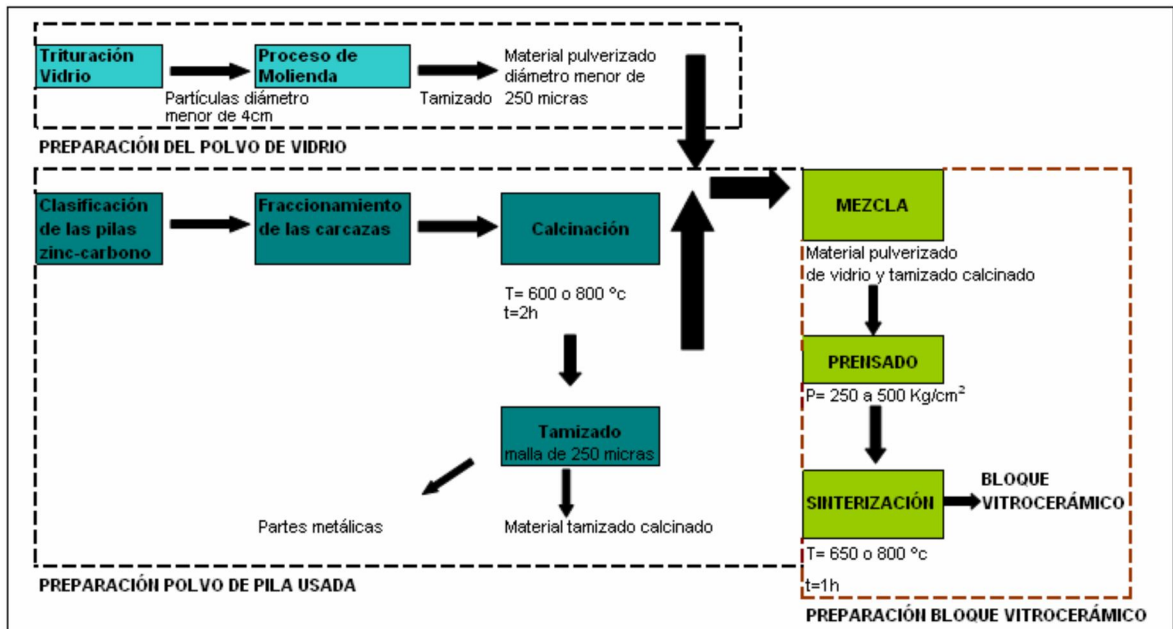
- **Diagrama de etapas** El fraccionamiento de las pilas en desuso, se realiza yasea por trituración, cizallado o desgarramiento.

⁵² MAISON, Elena. Op.Cit.

Para obtener mejores piezas es recomendable la utilización de ligantes cuando se mezcla el material pulverizado de vidrio con el material calcinado tamizado, tal como alcohol o cera, también es preferencial el agregado de lubricantes.

La figura 7 presenta las etapas que conforman el proceso de vitrificación para la recuperación de pilas Zinc-Carbono.

Figura 7 .Etapas del proceso de vitrificación.



Fuente: SILVA VELOSO, Leonardo Roger et al. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Belo Horizonte, Brazil. (2005). p.295-302. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 28 Mar de 2012].

- **Ventajas ambientales y económicas** El material obtenido por medio de este procedimiento puede ser utilizado como materia prima en la elaboración de cemento y fibras minerales, pueden utilizarse en obras civiles, materiales de construcción, adornos decorativos, vitrales en construcciones (baldosas) y otras aplicaciones.

Se requiere menos inversión en equipos comparado con los procesos de hidrometalurgia y pirometalurgia (Cuadro 5).

Cuadro5. Equipos necesarios en el proceso de vitrificación.

Etapas	Equipos requeridos	Características
Preparación de polvo de vidrio	<ul style="list-style-type: none"> - Molino de discos - Molino de bolas 	<p>Está formado por discos de acero, con placas de molienda intercambiables pueden ser metálicas o abrasivas, que giran a altas velocidades.</p> <p>Consta de una carcasa cónica o cilíndrica que gira sobre un eje horizontal y se carga con bolas de acero como medio de molienda.</p>
Preparación del polvo de pila usada	<ul style="list-style-type: none"> - Horno rotatorio 	<p>Consta de un cilindro largo de acero que gira alrededor de su eje. A este horno se le debe implementar un sistema de lavado de gases de barrera de agua.</p>
Preparación del bloque Vitrocerámico	<ul style="list-style-type: none"> - Prensa hidráulica - Horno rotatorio 	<p>Consta de una bomba y un motor los cuales mueven un embolo que finalmente comprime los materiales.</p> <p>Consta de un cilindro largo de acero que gira alrededor de su eje. A este horno se le debe implementar un sistema de lavado de gases de barrera de agua.</p>

Se generan residuos por los tratamientos térmicos de las pilas, como gases, restos de metales, plástico y papel, también restos de vidrio en la etapa de molienda y residuos con contenido de agente ligante, polvo de vidrio y polvo de pila usada en la conformación del bloque vitrocerámico. Esto quiere decir que se generan menos residuos con un nivel de toxicidad menor comparado con los producidos en hidrometalurgia y pirometalurgia, lo que implica menos inversión en equipos para tratamiento de residuos.

- **Desventajas ambientales y económicas** Es un proceso que requiere de dos tratamientos térmicos lo que hace que el consumo energético sea considerable, pero comparado con el proceso de pirometalurgia es mucho menor. La vitrificación aplicada al tratamiento de pilas usadas está en desarrollo e investigación por lo que las características físicas y mecánicas del material no son siempre las mismas.

Según Díaz, J⁵³, este proceso no aplica para pilas tipo botón debido a su alto contenido de mercurio ya que se obtienen vidrios con coeficientes de lixiviación muy bajos generados por la poca adherencia de las partículas vítreas con materiales tan tóxicos.

Los vitrificados que presentan mayor resistencia a la lixiviación son los producidos a altas temperaturas, esto implica, que para obtener vidrios con mayor resistencia, se requiere un alto consumo de energía (temperaturas alrededor de los 1.600°C). Se debe tener un control de las emisiones de gases como cloruros, sulfatos, sales de halógenos y ciertos sulfatos que se generan en los procesos térmicos.

⁵³ DÍAZ OLIVARES, J Carlos. Vitrificado de cenizas de plantas incineradoras. En: Ingeniería Química Madrid. Madrid. Vol. 28, No. 325 (Abr 1994); p. 32

6.2.4 Encapsulamiento Según Lemke, Astrid⁵⁴, este tratamiento consiste en almacenar las pilas con un material que neutralice, atrape e inhiba mediante reacciones químicas, y retenga posteriormente por solidificación, los productos metálicos originados y transportados por el lixiviado. Para la encapsulación se introducen aproximadamente 2 kg de pilas junto con sustancias estabilizadoras en bolsas (preferiblemente de nylon) que deben ser polímeros de alta calidad y resistencia para impedir que el lixiviado pase.

La estabilización es un proceso donde se utilizan aditivos que son mezclados con el residuo para obtener un producto más estable física y químicamente, reduciendo la naturaleza peligrosa del mismo. La fijación química de residuos, que a menudo se emplea como sinónimo de estabilización, no cambia necesariamente el estado físico del residuo.

Los objetivos que se persiguen con la estabilización⁵⁵ son:

- Mejorar el manejo y las características físicas del residuo.
- Minimizar la velocidad de migración de los contaminantes al medio ambiente.
- Reducir la toxicidad.

La solidificación es un proceso que implica uniones con el aditivo por el que se cambia la naturaleza física del residuo, transformándolo en un sólido. En la solidificación se aumenta la resistencia, disminuye la compresibilidad y disminuye la permeabilidad del residuo.

Según Maison, Elena⁵⁶, por lo general, los compuestos inorgánicos, son los de uso más extendido en la estabilización de pilas usadas como el Sulfuro de Sodio

⁵⁴ LEMKE, Astrid. Clasificación y posible tratamiento de pilas usadas: Opciones para las 5 comunas del proyecto girasol. Santiago de Chile: ERM, 2004. 39p.

⁵⁵ MAISON, Elena. Op.Cit.

⁵⁶ Ibid.

(Na₂S), Hidróxido de Sodio (NaOH) y Carbonato de Sodio (Na₂CO₃). El Carbonato de Sodio en el caso de las pilas Zinc-Carbono actúa como neutralizador del Zinc, la reacción que ocurre es la siguiente:



De esta manera el Zinc que es un componente tóxico se inhibe formando carbonato de Zinc (ZnCO₃) que es un compuesto no peligroso.

En este tipo de proceso de estabilización / solidificación puede hablarse de dos tipos de encapsulación, según Stancich, Elba⁵⁷:

- Macroencapsulación: Es el mecanismo por el cual los constituyentes del residuo son retenidos en poros/huecos del medio en el cual se disponen para la confinación luego de que solidifican.

- Microencapsulación: Los constituyentes de los residuos peligrosos son atrapados en la estructura cristalina de la matriz solidificada a nivel microscópico con lo que se consigue una mayor eficacia que en la macroencapsulación.

• **Etapas** El proceso consiste en la formación de cinco barreras de seguridad que garantizan la inmovilización y aglutinación de metales pesados para que no sean liberados al medio ambiente. Las barreras están compuestas de:

✓ Compuesto químico que neutraliza, inhibe y aglutina posibles pérdidas de los metales pesados que contienen las pilas (denominado agente químico estabilizador, normalmente para pilas Zinc-Carbono se utiliza Carbonato de Sodio).

✓ Bolsas de polietileno de alta densidad, termoselladas con extracción de aire.

⁵⁷ STANCICH, Elba. Quinto Informe Técnico de la Campaña "Ponte las Pilas en el Taller Ecologista". En: Residuos tóxicos domiciliarios. Rosario-Argentina: Taller ecológico, 2004. p.12-26.

✓ Medio receptor para la confinación (bloque de hormigón o cemento)

Se toma una cantidad aproximada de cincuenta pilas y se introducen en una bolsapequeña, luego se adiciona el agente estabilizador.

El agente estabilizador se adiciona en cantidad suficiente para que las pilas quedencubiertas totalmente. (Agente aglutinante primera barrera-bolsa termosellada segundabarrera).

Se colocan tres o cinco bolsas pequeñas en una bolsa de mayor tamaño, repitiendo laadición de agente estabilizador en su interior y realizando el posterior termosellado conextracción de aire de la bolsa grande. (Agente estabilizador tercera barrera-bolsatermosellada cuarta barrera).

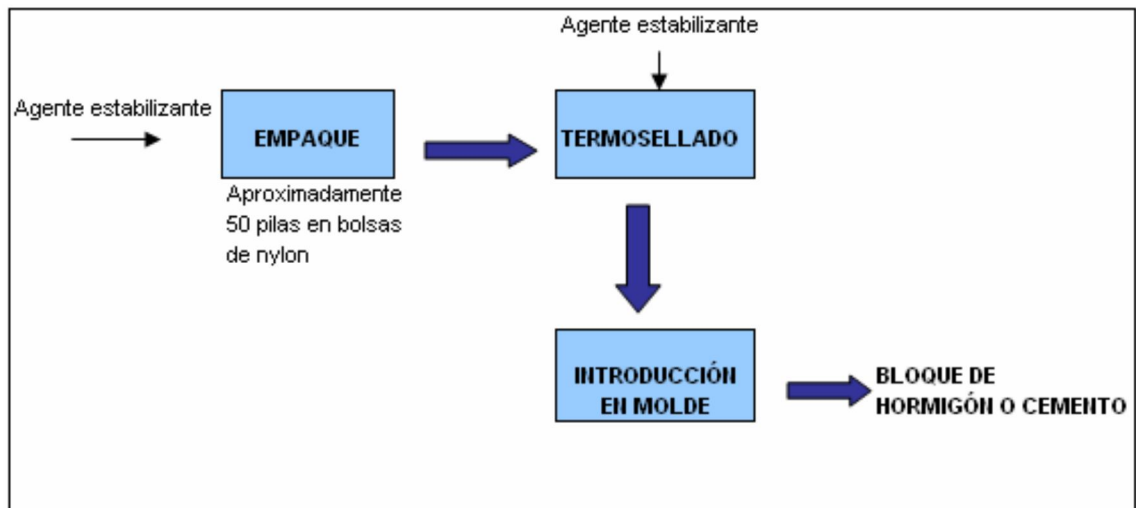
La bolsa grande se introduce en un molde, que puede ser un bloque de hormigón,ladrillo o cemento, previniendo que mantenga una distancia apropiada de sus carassuperior e inferior como también de sus laterales, recomendándose que sea como mínimode cinco centímetros la distancia con el exterior del bloque terminado (Bloque quintabarrera).

- **Residuos generados** Los residuos que se generan son pocos comparados conlos otros métodos mencionados anteriormente. No se generan gases ya que no haytratamientos térmicos ni reacciones químicas que generen compuestos gaseosos.

Solo se generan residuos por restos de agente estabilizante, el cual puede ser reutilizado.

- **Diagrama de etapas** El proceso de encapsulamiento se muestra en la figura 8.

Figura 8. Proceso de encapsulamiento.



Fuente: DÍAZ OLIVARES, J Carlos. Vitrificado de cenizas de plantas incineradoras. En: Ingeniería Química Madrid. Madrid. Vol. 28, No. 325 (Abr 1994); p. 32

- **Ventajas ambientales y económicas** Es un proceso económico comparado con los métodos mencionados ya que la inversión se hace en los bloques, las bolsas y el agente aglutinante, no son necesarios equipos adicionales.

Es un método que puede aplicarse a cualquier tipo de pilas, no genera residuos sólidos o gaseosos que deban ser tratados. Los bloques generados pueden ser utilizados en construcción, pero es necesario hacer pruebas mecánicas y químicas antes de darles tal utilidad.

- **Desventajas ambientales y económicas** Es un proceso que está en desarrollo aun no se ha tecnificado, actualmente se realiza manualmente, lo que implica poca eficiencia de producción.

Ensayos realizados para los bloques de cemento, hormigón y ladrillo, han mostrado que cada 4 bloques de hormigón solo uno cumple con las

características mecánicas para ser empleado en construcción, igual ocurre con los otros bloques.

Esto implica que la valorización de residuos por esta técnica es menor comparada con hidrometalurgia, vitrificación y pirometalurgia.

Los bloques que no puedan utilizarse en construcción, deben disponerse en rellenos de seguridad, lo que genera:

- La búsqueda de lugares para construir los rellenos y analizar las condiciones donde vana ser construidos.
- Construir rellenos con una gran capacidad para almacenar los bloques generados, con lo cual se incurre en una mayor inversión.

6.2.5 Plantas de tratamiento de pilas usadas a nivel mundial Como ya se ha mencionado, varios países han invertido en plantas de tratamiento con el fin de recuperar metales de las pilas usadas y darles una disposición final adecuada.

Cuadro6. Plantas de tratamiento en algunos países del mundo.

Planta de tratamiento	País	Capacidad Ton/año	Metales recuperados	Procesos aplicados para recuperación
PILAGEST S.L	España	2.000 todo tipo pilas. 1.500 pilas botón	- Zinc - Cadmio - Cobre - Níquel - Mercurio	- Las pilas botón se tratan por pirometalúrgia - Los otros tipo de pilas por hidrometalúrgia
GRS Batterien	Alemania	33.000	- Zinc - Cadmio - Níquel	Combinación de procesos de piro e hidrometalúrgia
S.N.AM	Francia	4.000	- Níquel - Cadmio	Pirometalúrgia
Batrec AG, Wimmis	Suiza	3.000 - Zinc	- Ferromanganeso - Mercurio - Escorias	- Pirometalúrgia - Lixiviación
INMETCO	Estados Unidos	3.000	- Níquel - Cromo - Molibdeno - Hierro - Cadmio	Pirometalúrgia
IDM	Argentina	1.500	- Níquel - Cadmio	- Hidrometalúrgia - Vitrificación

7. SELECCIÓN DE TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO

Ya presentadas las características económicas, ambientales y técnicas para los tratamientos nombrados en los capítulos anteriores para el aprovechamiento de pilas de Zinc-Carbono que pueden llegar a ser importantes con posibilidad de implantarse en el Área Metropolitana de Bucaramanga, teniendo en cuenta la información contenida en los artículos científicos, libros y toda la información disponible de los estudios llevados a cabo sobre los métodos expuestos. Se evalúa la técnica mediante tres criterios explicados a continuación:

7.1 CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO

Se tuvieron en cuenta tres criterios para seleccionar la tecnología de tratamiento más adecuada, los cuales se explican detalladamente a continuación:

7.1.1 Criterio Ambiental Hace referencia a los elementos generados durante la aplicación de cada una de las alternativas de tratamiento analizadas, los cuáles pueden interactuar con el medio ambiente y de acuerdo a la normatividad deben tener un control para ser descargados, ya sea al agua, al suelo o al aire.

El análisis ambiental permite identificar cuales alternativas requieren mayor tecnología para controlar el impacto que genera su aplicación lo que implica una mayor inversión económica en equipos e infraestructura para el tratamiento de los residuos generados.

Dentro de este criterio se consideraron los siguientes parámetros:

- **Residuos sólidos y líquidos generados.** Se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos:

✓ Cantidad: Se define como la cantidad de residuos sólidos generados por mes en cada una de las etapas de los procesos analizados, normalmente se reporta en ton/mes. Se presentaron los tipos de residuos sólidos que se generan en cada proceso descrito.

✓ Nivel de toxicidad: Debido a la composición metálica de las pilas, las aguas residuales generadas y corrientes líquidas tienen composición de metales que en alto contenido pueden llegar a ser muy contaminantes para el medio ambiente, con este criterio se busca analizar qué tan elevada puede ser la carga contaminante de las corrientes líquidas que se generan en cada proceso. Con este criterio se busca determinar el nivel de contaminación que presentan los residuos generados, con el fin de analizar tratamientos previos antes de que tengan una disposición final.

En el caso de los residuos sólidos se tuvo en cuenta la composición y el contenido de metales pesados, la normatividad vigente en Colombia, en especial el Decreto 4741 del 30 de Diciembre de 2005, su clasificación con el fin de determinar los tratamientos y disposición final que se deben realizar.

Para el caso de los procesos pirometalúrgicos, los residuos generados pueden ser lodos y electrodos Agotados, restos de metales Pesados en las aguas residuales que se pueden tratar por filtración con el fin de separar el contenido de ácido y agente precipitante, por su parte, los restos de metales se pueden reincorporar al proceso, además el líquido clarificado obtenido durante la sedimentación puede ser reincorporado al proceso o se trata por filtración para separar restos metálicos y agente precipitado, los restos metálicos obtenidos pueden ser utilizados en procesos metalúrgicos.

El proceso de pirometalurgia, es una de las alternativas con emisiones atmosféricas y residuos líquidos más contaminantes, por esta razón no es escogida como una técnica viable en el departamento, a pesar de que su aporte para la recuperación de metales es alto.

- **Beneficio ambiental.** Se define como el porcentaje de metales que se recuperan debido a la aplicación de los métodos de recuperación de metales analizados o como el porcentaje de metales que se neutralizan y no tienen problemas de lixiviación por la aplicación de tecnologías para la estabilización/solidificación de constituyentes peligrosos.

Desde el punto de vista ambiental la mejor alternativa es la de encapsulamiento, esto se debe principalmente a que la generación de residuos sólidos, líquidos y emisiones atmosféricas es mínima a pesar de tener la menor calificación en cuanto a la neutralización de residuos.

7.1.2 Criterio Económico Este criterio hace referencia a la inversión que requiere cada alternativa no solo en equipos e infraestructura sino también en mano de obra, consumo de energía y servicios industriales, materia prima e inversión en tratamientos y disposición final de residuos generados.

Otro aspecto importante considerado es el beneficio económico, de acuerdo con la demanda en el mercado, es decir, el costo por tratamiento (\$/ton) y la comercialización posterior de los productos obtenidos según la alternativa implementada. Los parámetros analizados son:

- **Consumo de energía y servicios industriales.** El consumo de energía hace referencia a los hornos, calderas, bombas y equipos que requieren de combustibles o energía eléctrica para su funcionamiento. Incluye las instalaciones de almacenamiento, carga y descarga de materias primas y productos, todos los

equipos necesarios para el suministro de los servicios industriales del proceso, (Calderas, torres de enfriamiento, unidades de secado, sistemas de distribución de combustible, energía, aire para instrumentos), instalaciones para el tratamiento de residuos (tratamiento de agua, incineradores, antorchas, etc.) y sistemas de protección contra incendios (rociadores, hidrantes, etc.). De acuerdo a lo mencionado en los capítulos anteriores, los procesos de Hidrometalurgia y encapsulamiento son los que tienen menor consumo energético debido al bajo número de equipos de tratamiento.

- **Equipos requeridos**

- Cantidad: Se define como el número de equipos necesarios para cada uno de los procesos analizados.

- Mantenimiento: corresponde al periodo de mantenimiento, es decir cada cuanto tiempo (en este caso se mide para un año) los equipos requieren mantenimiento y el costo en mano de obra y materiales necesarios. El rango de valores para la calificación de este parámetro se seleccionó teniendo en cuenta lo encontrado en la literatura, el número de equipos y las características de cada uno de ellos aplicado a cada proceso de tratamiento.

- Inversión: Corresponde al valor de todos los equipos necesarios para que la planta opere.

El cuadro 7 explica los equipos requeridos de acuerdo a las etapas vistas en el capítulo anterior:

Cuadro 7. Equipos necesarios en las tecnologías de tratamiento de pilas zinc-carbono

	Etapa	Equipos Requeridos
Vitrificación	Preparación de polvo de Vidrio	-Molino de discos - Molino de bolas
	Preparación del polvo de pila usada	-Horno rotatorio
	Preparación del bloque Vitrocerámico	-Prensa hidráulica -Horno rotatorio
	Pirometalurgia	Pirólisis
	Reducción	-Separador magnético - Separador inductivo -Horno de inducción Electromagnética -Condensador -Horno rotatorio
	Incineración	Reactor para el control de lodos por lixiviación Separador S-L:
Hidrometalurgia	Clasificación por sistema electroquímico	- Equipo de rayos X -Electromagnético
	Desmantelación	- Molino de martillo - Método criogénico
	Secado	Horno
	Trituración	Molino de bolas
	Lixiviación, purificación y recuperación final	Reactor
	Separación Sólido-líquido Filtración	Filtros de tambor
	Sedimentación	Sedimentador
	Filtración	Filtro prensa
Encapsulamiento	Termosellado	Termoseladora Molde

- **Costo de la aplicación del tratamiento en \$/ton.**Corresponde al precio que deberán pagar las empresas o entidades que generan pilas usadas por su tratamiento. De acuerdo al tipo de tratamiento seleccionado el precio varía.

Los rangos para la calificación de este parámetro se seleccionaron teniendo en cuenta lo encontrado en la literatura para cada uno de los procesos analizados. Las fuentes de información para la calificación de este criterio se presentan en la Cuadro 8.

Cuadro 8. Fuentes usadas para la calificación del costo de la aplicación del tratamiento en \$/ton.

Alternativa	Bibliografía Encontrada	Costo del tratamiento en \$/ton
Hidrometalurgia y pirometalurgia	- Wiaux, J, Suiza 1995.	630.000-3.600.000
	- Battery recycling in need of a recharge, Taiwan,	2006. 700.000
	- Consumo de pilas en Europa, 2004.	500.000-900.000
Vitrificación	- Díaz Olivares, J, Madrid 1994.	350.000
	- Kozmiensky, Cincinnati, 1991.	400.000
Encapsulamiento	- Cay, Nancy, Argentina 2003.	150.000
	- Lemke, Astrid, Santiago de Chile 2004.	200.000

- **Nivel de comercialización de los productos obtenidos.**De acuerdo al tipo de tratamiento se pueden recuperar metales u obtener productos vítreos o bloques para la construcción. Con este criterio se busca analizar cual tratamiento tiene una mayor demanda en el mercado y cuáles son los productos obtenidos por el tratamiento de pilas que más se comercializan a un alto precio, de acuerdo con la calidad, condiciones de elaboración y porcentaje (%) de recuperación.

En el caso de los métodos de recuperación de metales el porcentaje de recuperación hace referencia a la cantidad y pureza de ciertos elementos que son muy utilizados en otros procesos, como la industria metalúrgica en la elaboración de hierro.

En el caso de la recuperación de Zinc, es importante mencionar que a principios del siglo veinte este elemento tenía un consumo de 500.000 toneladas/año. La demanda de Zinc para realizar aleaciones de latón y de bronce no ha aumentado mucho en la última década.

En el caso de Colombia el Zinc recuperado de las pilas usadas puede tener una alta demanda debido a la presencia de empresas siderúrgicas como Paz del Río, ACESCO, entre otras, que utilizan este elemento para llevar a cabo aleaciones, recubrimientos y elaboración de acero (se usa principalmente para ajustar la composición de este compuesto).

Por otro lado son pocos los yacimientos que existen en Colombia para la explotación de Zinc por lo que se generaría una fuente más para la obtención de este producto y su distribución en empresas que requieren de este como son las del sector metalúrgico, siderúrgico, automotriz, construcción, etc.

Desde el punto de vista de los métodos de neutralización (encapsulamiento y vitrificación) los productos obtenidos también podrían tener un nivel de comercialización en el sector de la construcción en el país, dependiendo de la calidad de los productos obtenidos, pero no tan amplio como los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos.

7.1.3 Criterio técnico Hace referencia no solo a los avances tecnológicos que han tenido cada una de las alternativas mencionadas con el fin de mejorar las condiciones ambientales, productivas y de eficiencia del proceso, sino también a

los parámetros que se deben controlar durante cada una de las etapas que requiere cada alternativa de tratamiento.

Con este criterio se busca seleccionar la alternativa que permita generar mejores niveles ya sea de recuperación o neutralización y productos de alta calidad, esto permitirá aumentar las expectativas económicas en lo referente a la comercialización.

- **Investigación y desarrollo.** Corresponde a las investigaciones encaminadas al mejoramiento o al diseño de nuevos procesos y productos, en la alternativa de tratamiento analizada, es decir si la forma en que se realizan los procesos actualmente pueden sufrir transformaciones y realizarse mejoras constantemente, con el fin de obtener productos nuevos, de mejor calidad, etc.

- **Calidad de los productos obtenidos.** Para las tecnologías de recuperación de metales se define como el porcentaje de pureza de los metales obtenidos. El término pureza se refiere a la obtención de metales (como el Zinc) con trazas de otros compuestos o elementos que no alteran la calidad del producto.

Para Martha de Souza, et al., Salgado Aline L, et al, Silva Veloso, et al, Soares Tenorio y Burri, Roger, en los procesos de recuperación hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos se obtiene zinc en un porcentaje del 98%, 95%, 99% 90-95% y 75-85% respectivamente, éstos productos pueden ser de fácil comercialización en el país.

Los procesos de vitrificación y encapsulamiento no obtienen productos de muy buena calidad, ya que algunos bloques no cumplen los rangos de calidad establecidos⁵⁸, muy pocos bloques se usan en procesos de construcción⁵⁹, y para

⁵⁸ ALLEVATO, Hugo. Reciclaje de pilas y baterías – Aspectos tecnológicos. Buenos Aires: Nativa, 2001.8p.

el caso de encapsulamiento de 3 bloques producidos solo se comercializa 1⁶⁰, generando otro problema de residuos a la nueva alternativa de tratamiento.

- **Parámetros de operación del proceso**

- Capacidad de tratamiento: Se define como las toneladas de pilas usadas/día que de acuerdo con las características del proceso pueden ser tratadas.

El proceso de encapsulamiento de acuerdo con Lemke, Astrid⁶¹, permite tratarse diariamente 5000 pilas/día lo que equivale aproximadamente a 170 kg/día. Mientras que según lo descrito en el cuadro 6, en una planta hidrometalúrgica se pueden tratar hasta 90 ton/día como es el caso de Alemania.

Para la elección de la tecnología aplicada se muestra en la Cuadro9:

⁵⁹ - Castells, Xavier, Madrid 2002

⁶⁰ Cay Nancy, Argentina 2003.

⁶¹ LEMKE, Astrid. Op. Cit.

Cuadro 9. Criterios de Selección de la Metodología de Recuperación

Ventajas	Proceso			
	Hidrometalurgia	Pirometalurgia	Vitrificación	Encapsulamiento
- El proceso puede utilizarse para cualquier sistema químico.	X	X		X
-Pueden recuperarse toda clase de metales.	X	X		X
-No se generan gases contaminantes que pueden afectar el medio ambiente.	X			X
-La generación de residuos sólidos, líquidos y gaseosos es mínima.			X	X
-No requiere inversión en equipos y tratamientos para los residuos sólidos y líquidos generados.				X
-No requiere inversión en equipos y tratamientos para los gases generados.				
	X			X
Económicas				
-Bajo consumo energético.	X			X
-Alto grado de eficiencia en la recuperación de metales.	X	X		
-Alto grado de valorización para los metales recuperados o productos obtenidos.	X	X	X	
-Baja inversión en compuestos químicos.		X		
-Bajo costo de tratamiento				X
-Baja inversión en equipos			X	X
-Baja inversión en materias primas			X	X
Desventajas				
Ambientales				
-Generación de aguas residuales y lodos con alta carga contaminante que requieren tratamientos posteriores.	X	X	X	
-Generación de gases contaminantes.				
-El proceso no puede aplicarse para pilas con contenido de Mercurio.		X	X	
-Construcción de rellenos de seguridad para el almacenamiento de los productos obtenidos.			X	
				X
Económicas				
-Alta inversión en equipos	X	X		
-Inversión en equipos y tratamientos para residuos líquidos y sólidos.	X	X	X	
-Inversión en equipos y tratamientos para los gases generados.		X	X	
-Alto consumo energético				
-Alta inversión en materias primas				
-Baja calidad y valorización de los productos obtenidos	X	X	X	
				X

De acuerdo a la revisión bibliográfica y a la Cuadro 8 que resume las ventajas y desventajas tanto ambientales como económicas para cada uno de los métodos utilizados para el tratamiento de pilas zinc-carbono, los procesos que tienen menores desventajas a nivel ambiental son la hidrometalurgia y el encapsulamiento, aunque el encapsulamiento tiene menor desventaja tanto ambiental como económica, no es una opción viable en el Área Metropolitana de Bucaramanga en el país ya que no hay un alto grado de recuperación de los metales y además, éstos, no tienen un alto grado de valorización, y lo haría un proceso no sostenible.

El proceso de Hidrometalurgia es el más documentado, hay mayor información basada en artículos científicos y libros, además de ensayos de laboratorio y la información disponible de los estudios que se han llevado a cabo, lo cual le permite ser una técnica con mayor proyección de estudios encaminados a mejorar los procesos y equipos.

La capacidad de tratamiento y el tiempo de recuperación de metales con la Hidrometalurgia es alta, lo que permite que estas puedan implementarse en el país que presenta una producción de pilas Zinc-Carbono para tratamiento de aproximadamente

99,7 ton/año. Para el caso del área metropolitana de Bucaramanga la planta tendría una capacidad de 4 Ton/ mes debido a que en el Área Metropolitana de Bucaramanga se generan aproximadamente 23,5 Ton de residuos de los cuales el 15% corresponden a pilas de zinc-carbono y pilas de botón ⁶², lo dicho anteriormente se puede expresar de la siguiente forma:

$$R \times 15\% = 23,5 \frac{\text{Ton}}{\text{mes}} \times 0,15 \frac{\text{Ton pilas}}{\text{Ton}} = 3,5 \text{ Ton pilas/mes}$$

Dónde:

R= Residuos generados en el área metropolitana de Bucaramanga

⁶²EMAB.

La hidrometalurgia es una alternativa con un alta controlabilidad ya que involucra gran cantidad de variables, lo que implica calidad de los productos y mayor producción.

El proceso de hidrometalurgia a pesar de tener una elevada infraestructura y equipos, es una alternativa que presenta buenas expectativas en cuanto a la rentabilidad y retorno de la inversión, desde el punto de vista ambiental a pesar de la gran cantidad de residuos sólidos y líquidos que se generan, es la alternativa con el más alto nivel de recuperación de metales.

CONCLUSIONES

- La información encontrada en cuanto a la generación, separación, manejo, almacenamiento, transporte, aprovechamiento y valorización de pilas usadas en Colombia permite concluir que se debe trabajar y planificar estrategias en el tema con el fin de implementar campañas de educación en el reciclaje de pilas y concientización de generadores frente a la responsabilidad en la gestión y manejo de este tipo de dispositivos, sistemas de recolección, sitios de acopio adecuados que cumplan con las condiciones exigidas por la ley y medios de transporte para darles un tratamiento adecuado. Además es importante pensar en alternativas de recuperación de otro tipo de pilas ya que actualmente solo se cuenta con plantas para la recuperación de baterías de plomo-ácido.
- De acuerdo a lo encontrado en la literatura, los tratamientos bioquímicos han sido utilizados especialmente en la recuperación de pilas Níquel-Cadmio. Para pilas Zinc-Carbono no se encontraron estudios o ensayos realizados mediante el uso de esta técnica de recuperación de metales, por esta razón no fue tomada en cuenta.
- La alternativa seleccionada para el tratamiento y recuperación de las pilas Zinc-Carbono fue el proceso de hidrometalurgia debido a que presenta una buena calidad en los productos obtenidos, permite tratar un gran volumen de pilas en poco tiempo y es un proceso que viene siendo tecnificado en equipos, control de las diferentes variables involucradas, estudios e investigaciones en cuanto al uso de materias primas, residuos, operaciones de separación sólido-líquido y líquido-líquido y productos obtenidos.
- Desde el punto de vista económico, la hidrometalurgia demanda una elevada inversión en materias primas, infraestructura y equipos, pero presenta buenas

expectativas encuentro a la rentabilidad y retorno de la inversión, por la calidad y cantidad de los productos que pueden obtenerse en el proceso, y aunque se generan al ambiente residuos sólidos y líquidos, es la alternativa con el más alto nivel de recuperación de metales.

➤ La hidrometalurgia permite llevar a cabo el tratamiento, recuperación y disposición final de pilas usadas con el fin de recuperar metales como el Zinc con un alto grado de pureza para que sea comercializado y utilizado en aplicaciones como elaboración de acero, construcción, galvanización, maquinaria, etc. Ambientalmente permite disminuir la contaminación debido a la recuperación de metales que en determinadas concentraciones deterioran los suelos, recursos hídricos y rellenos sanitarios

➤ De las alternativas analizadas el proceso de vitrificación es el menos recomendado para el tratamiento de pilas ya que es una alternativa que no permite recuperar metales, solo los neutraliza en una matriz vítrea, las emisiones atmosféricas generadas presentan alto nivel de contaminación, económicamente requiere de un elevado consumo de energía y es un proceso que viene en desarrollo.

➤ El consumo de energía anual requerido para la planta es mínimo comparado con otros procesos de hidrometalurgia con recuperación final por electrodeposición, o procesos de pirometalurgia que requieren consumos de energía anuales de hasta 300.000 Kw-h lo cual implica mayores costos operativos.

RECOMENDACIONES

- El proyecto llevado a cabo está basado en ensayos y pruebas de laboratorio encontradas en la literatura que han permitido determinar las variables más influyentes dentro del proceso y sus intervalos de variación buscando las condiciones óptimas de la hidrometalurgia para la recuperación de Zinc en pilas usadas Zinc-Carbono, el paso a seguir es realizar pruebas experimentales.
- Se recomienda realizar primero la caracterización de las pilas antes de cualquier ensayo que las etapas en el proceso de extracción poseen un número determinado de variables que influyen sobre el mismo y deben ser identificadas para la planeación de pruebas de laboratorio.
- Es importante llevar a cabo un estudio detallado de la recuperación de materias primas como el H_2SO_4 y $NaOH$, ya que si estos compuestos no se reincorporan al proceso el proyecto no sería rentable desde el punto de vista económico debido a que la inversión en materias primas sería mayor que los ingresos de la planta.
- Se podría evaluar la rentabilidad del proyecto y verificar qué tan atractivo puede ser para el inversionista, calculando los valores VPN, TIR y TMR.

BIBLIOGRAFÍA

ALLEVATO, Hugo. Reciclaje de pilas y baterías – Aspectos tecnológicos. Buenos Aires:Nativa, 2001.8p.

ASTM. Test Method for laboratory determination of water (Moisture) content of soil and rock, Estados Unidos: ASTM, 2005 (Norma ASTM, No D 2216)

BATTERY RECYCLING IN NEED OF A RECHARGE: Recycling batteries. [En línea].Taiwan. Taipei times, 2004. < www.taipeitimes.com/News/feat/archives>. [Consulta: 22May de 2011].

BERNARDES, A.M; ESPINOSA, D. y TENORIO, J. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. En: Journal of power sources. [En línea]. Sao Paulo,Brazil. (2003).p.291-298. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 13 Feb de 2012].

BRETT H. Robinson. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. En: Science of The Total Environment Vol. 408, No 2 (Dic 2009) , p 183–191.

BUFFLE, John y SCOTT A., Robert. Interpretation of Metal Complexation by heterogeneous Complexants en Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle -Water Interface. New York: W. Stumm. John Wiley & Sons editors, 1987. 112p.

CASTELLS, Xavier. Tecnologías aplicables para el tratamiento de residuos.

En: Reciclaje de residuos industriales: Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción. Madrid: Ediciones Díaz de Santos S.A, 2002. p.60-99, 298-299.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297. Bogotá, 2010, 10 p.

DIAZ OLIVARES, J Carlos. Vitrificado de cenizas de plantas incineradoras. En: Ingeniería Química Madrid. Madrid. Vol. 28, No. 325 (Abr 1994); p. 30-33.

DIFERENTES TIPO DE PILAS Y BATERIAS COMERCIALES: Pilas Alcalinas y pilas Zinc-Carbono. [En línea]. Argentina. Facultad de agroindustria, 2003.< fai.unne.edu.ar/webquimica2/index.html>. [Consulta: Ago 17 de 2011].

ECOPOL: Matriz de alta resistencia para ser utilizado en el proceso de encapsulamiento.[En línea]. Colombia. ASEI Ltdaltagú-Antioquia, 2006. <<http://www.cga.gov.co>>.[Consulta: 05 Ene de 2012].

EPA. Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Washington D.C: EPA, 1992. 27p. (EPASW-846; Método 1311).

GUÍA MINERO AMBIENTAL: Beneficio y transformación. [En línea]. Colombia. Ministerio de minas y energía-Ministerio del medio ambiente, 2003.<www.minambiente.gov.co/prensa/publicaciones/guias_ambientales.htm>. [Consulta: 07Mar de 2012].

ICONTEC. Norma oficial obligatoria de resolución No 1298 para pilas, Bogotá: ICONTEC,1977. 10p. (Norma ICONTEC; No. 830).

INDICADORES DE SOSTENIBILIDAD: Manejo de pilas y baterías en Smurfit Cartón de Colombia. [En línea]. Colombia. Cecodes, Consejo empresarial Colombiano para el desarrollo sostenible, 2004. cecodes.org.co/indicadores/smurfit/ecoeficiencia.htm. [Consulta: Ago 08 de 2011].

INFORMACIÓN SOBRE PROCESO DE RECICLAJE: Proceso de reciclaje en empresa Varta. [En línea]. Colombia. Varta consumer-Colombia, 2005. www.varta.com/eng. [Consulta: Mar 15 de 2012].

INFORMACIÓN SOBRE PRODUCTOS: Pilas Alcalinas y Zinc-Carbono. [En línea]. Colombia. Tronex battery company, 2004. www.pilastronex.com. [Consulta: 04 Sep de 2011].

INFORME DE PILAS IMPORTADAS POR ARGENTINA: Consumo de pilas en Argentina año 2001. [En línea]. Argentina. INDEC, Instituto Nacional de estadística y censos de Argentina, 2002. www.indec.mecon.ar. [Consulta: 22 Abr de 2012].

L.VULLO, Diana. Microorganismos y metales pesados una interacción en beneficio del medio ambiente. En: Revista Química viva. [En línea]. Argentina. Vol.2, No. 3. Octubre 30 de 2003. www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/Actualizaciones/metales/metales.htm. [Consulta: Ago 13 de 2011].

MAISON, Elena. Tratamientos físicoquímicos de residuos industriales. En: Residuos industriales y suelos contaminados. Gijón: Universidad de Oviedo, 2001, p.121-191.

MARTHA DE SOUZA, Cleusa Cristina; OLIVEIRA, Denise y TENORIO, J. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery

by acidleaching. . En: Journal of power sources. [En línea]. Sao Paulo, Brazil. (2001). p.120-126.<www.sciencedirect.com>. [Consulta: 25 Feb de 2012].

MURIEL, Julián y QUINTERO R., Ricardo. Recuperación de Zinc a partir de pilas Alcalinas usadas. Medellín. 2005. 74p. Tesis (Ingeniero de procesos). Universidad EAFIT. Departamento de Ingeniería de procesos.

PADILLA, Robert. Tratamiento de micropilas agotadas (Experimentación a escala piloto). Departamento de metalurgia. Córdoba, Argentina: Universidad tecnológica nacional, 2003.3p.

POLÍTICA AMBIENTAL PARA LA GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS O DESECHOS PELIGROSOS: Diagnostico de manejo de residuos peligrosos en Colombia. [En línea]. Colombia. Dirección de desarrollo sostenible. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005. <www.minambiente.gov.co>. [Consulta: Ago 11 de 2011].

PROCESO DE VITRIFICADO EN PILAS USADAS ZN-C: Procedimiento para inmovilizar residuos de pilas eléctricas en desuso y los bloques vitrocerámicos obtenidos. [En línea]. Argentina. División de materiales nucleares, 2003. <www.cab.cnea.gov.ar/tecnología/matnuc.htm>. [Consulta: 10 Feb de 2012].

RECICLAJE DE BATERIAS DE DESECHO: Tratamiento actual que se le da a baterías usadas. [En línea]. Colombia. Baterías MAC SA, 2002. <www.tecnologiaslimpias.org/html/archivos/casos/Caso%20ID21.doc>. [Consulta: Jul 26 de 2011].

REPORTE DE EXPORTACIONES E IMPORTACIONES HECHAS POR COLOMBIA: Exportaciones e importaciones realizadas durante los años 2008 al

2010. [En línea]. Colombia. Dirección de impuestos y aduanas nacionales DIAN, 2003. <www.dian.gov.co>. [Consulta: 15 Feb de 2012].

ROMANO ESPINOSA, Denise Croce; BERNARDES, Andrea y TENORIO, J. An overview on the current processes for recycling of batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Sao Paulo, Brazil. (2004). p.311-319. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 05 Mar de 2012].

SILVA VELOSO, Leonardo Roger et al. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. En: Journal of power sources. [En línea]. Belo Horizonte, Brazil. (2005). p.295-302. <www.sciencedirect.com>. [Consulta: 28 Mar de 2012].

SOLÓRZANO OCHOA, Gustavo. REPARMAR: Revisión y análisis de las experiencias de Argentina, Brasil, Colombia, Ecuador y México respecto de los cinco elementos claves para el manejo ambiental de pilas y baterías. México: Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. CENICA, 2001. 152p.

TRATAMIENTO DE PILAS EN ARGENTINA.: Pilas dispuestas para tratamiento en el año 2002. [En línea]. Argentina. Ecositio, 2001. <www.eco-sitio.com.ar>. [Consulta: 13 Ene de 2012].

URRUTIA, Alejandro. Procesos de metalurgia. En: Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica: Minera, Metalúrgica y Geográfica Lima. Vol 2, No2. (Ene 2005); p.14-26.

ANEXOS

Anexo A. Movilización de metales pesados

De acuerdo con C., Cerruti; G., Curuchtecht y G., Donati⁶³, la biolixiviación es un mecanismo de solubilización microbiana basado en la extracción de metales presentes en fase acuosa.

Se ha aplicado con éxito utilizando bacterias oxidadoras de hierro o sulfuros, como *Thiobacillusferrooxidans* o *Thiobacillusthiooxidans*, respectivamente, en la recuperación de Cobre, Níquel, Zinc y Cadmio, tanto en condiciones aerobias como anaerobias, ya que estos microorganismos pueden utilizar el catión Fe^{3+} como último receptor de electrones en lugar del O_2 .

Las bacterias del género *Thiobacillus* son microorganismos acidófilos, es decir, requieren un pH = 2,5 para crecer en condiciones óptimas, lo cual resulta adecuado para mantener los metales en solución, sobre todo al Fe^{3+} . Con valores de pH mayores a 5,5, estos microorganismos no se desarrollan y por lo tanto la lixiviación no se hace efectiva. Aunque existen otros microorganismos en la naturaleza capaces de lograr una solubilización efectiva de metales tales como Manganeso, Hierro, Zinc, Cadmio y Plomo a pH mayores a través de un mecanismo diferente.

Algunos hongos como *TrichodermaHarzianum* pueden solubilizar MnO_2 , Fe_2O_3 y Zn metálico, *RalstoniaEutropha* (*AlcaligenesEutrophus*) es una bacteria capaz de acumular metales pesados, previa solubilización de los mismos mediante la liberación de sideróforos.

⁶³ C., Cerruti; G., Curuchtecht y G., Donati. Bio-Disolution of spent Nickel – Cadmium batteries using *Thiobacillusferrooxidans*. En: *Journal of biotechnology*. Vol. 62, No. 3 (Julsep. 1998); p. 209-219.

Otro caso interesante resulta en la utilización de una combinación de la solubilización microbiana del Pb de la piromorfita, $Pb_5(PO_4)_3Cl$, mediada por el hongo *Aspergillus Niger* con la acumulación del metal disuelto por parte de plantas que crecen en suelos contaminados con dicho mineral.

Inmovilización de metales pesados. Dentro de la amplia diversidad microbiana, existen microorganismos resistentes y microorganismos tolerantes a metales. La resistencia o tolerancia experimentada por los microorganismos es posible gracias a la acción de diferentes mecanismos. Estos fenómenos son⁶⁴: biosorción, bioacumulación, biomineralización, biotransformación y quimiosorción mediada por microorganismos:

✓ Biosorción: Es un fenómeno ampliamente estudiado en la biorremediación de diversos metales pesados como el Cadmio, Cromo, Plomo, Níquel, Zinc y Cobre. Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados en intervalos de tiempo relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos metales.

Los fenómenos de biosorción se caracterizan por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con la superficie celular. Esta interacción se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes de las paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo.

✓ Bioacumulación: Este mecanismo celular involucra un sistema de transporte de membrana que internaliza al metal pesado presente en el entorno celular con gasto de energía.

⁶⁴BUFFLE, John y SCOTT A., Robert. Interpretation of Metal Complexation by heterogeneous Complexants en *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle -Water Interface*. New York: W. Stumm. John Wiley & Sons editors, 1987. 112p.

Una vez incorporado el metal pesado al citoplasma, éste es atrapado por la presencia de proteínas ricas en grupos sulfhidrilos llamados metalotioneínas⁶⁵.

✓ Biomineralización: Los microorganismos son capaces de precipitar metales mediante un mecanismo de resistencia codificado. Este mecanismo aparece por el funcionamiento de una bomba que expulsa el metal tóxico presente en el citoplasma hacia el exterior celular en contracorriente a un flujo de H⁺ hacia el interior celular.

Esto produce una alcalinización localizada sobre la superficie celular externa y por lo tanto la precipitación del metal pesado.

✓ Biotransformación: Este es un proceso que involucra un cambio químico sobre el metal pesado, como por ejemplo en el estado de oxidación o metilación. Esta transformación biológica de los metales pesados que resultan tóxicos tratados por enzimas microbianas pueden dar como resultado compuestos poco solubles en agua o bien compuestos volátiles.

El ejemplo más claro es el ciclo del Hg en la naturaleza, donde la bacteria *Pseudomonasaeruginosa* puede reducir el catión Hg²⁺ a Hg⁰, y otros organismos pueden luego metilarlo como CH₃Hg⁺ y (CH₃)₂Hg.

✓ Quimiosorción medida por microorganismos: dentro de este término se pueden describir aquella clase de reacciones en donde los microorganismos biomineralizan un metal, formando un depósito primario. Este depósito primario funciona como núcleo de cristalización, siguiendo con la deposición del metal de interés.⁶⁶

⁶⁵ BUFFLE, John y SCOTT A., Robert. Interpretation of Metal Complexation by heterogeneous Complexants en *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle -Water Interface*. New York: W. Stumm. John Wiley & Sons editors, 1987. 112p.

⁶⁶ Ibid

Anexo B. EPA SW-846, Método 1311126

Ámbito y aplicabilidad: Este procedimiento ha sido diseñado para determinar la característica de toxicidad por lixiviación de un residuo sea este líquido, sólido o una mezcla de estas fases, a partir de un análisis practicado a una muestra de lixiviado o extracto del mismo obtenido bajo ciertas condiciones estándar. El Método consiste en determinar la movilidad en el residuo de determinados constituyentes tóxicos, sean estos elementos o compuestos químicos, tanto de origen orgánico como inorgánico.

Resumen del test TCLP: En el caso de los residuos líquidos, es decir, aquellos con contenido de material sólido (en base seca) inferior al 0,5% en peso, se entenderá por lixiviado o extracto del residuo (en adelante, lixiviado del test TCLP) a la fase líquida que resulte de la filtración del residuo a través de un filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro de 0,6 a 0,8 micrones.

Para los residuos que contienen un porcentaje de sólidos superior o igual al 0,5% en peso, se debe proceder a realizar, si corresponde, una separación de la fase sólida y líquida. Esta última, si existe, se almacena para un análisis posterior. La fase sólida, por otra parte, es sometida a una reducción de tamaño, en el caso que sea necesario, y posteriormente a un proceso de extracción. La fase sólida, dependiendo de su alcalinidad, es puesta en contacto, durante un determinado periodo y con agitación, con una solución ácida o básica (solución lixivante). La cantidad empleada de solución lixivante equivale a 20 veces el peso de la muestra de fase sólida analizada. Luego de la extracción, la solución resultante es filtrada a través de un filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro de 0,6 a 0,8 micrones. Esta última solución constituye el lixiviado del test TCLP. Los sólidos resultantes de la filtración son descartados.

Si existe compatibilidad entre la fase líquida del residuo y la solución resultante de la extracción de la fase sólida del mismo residuo (es decir si al mezclarse no

existen problemas de inmiscibilidad), esto líquidos pueden ser mezclados y analizados en forma conjunta. Tal mezcla constituirá el lixiviado del test TCLP.

Por el contrario, si existe incompatibilidad, ambos líquidos se deben analizar en forma separada y los resultados se deben combinar matemáticamente para obtener una concentración promedio que represente al conjunto.

Luego de realizada esta prueba, los bloques pueden tener varios usos, como materia prima en la elaboración de cemento y fibras minerales, pueden utilizarse en obras civiles, materiales de construcción y adornos decorativos como vitrales. Los elementos vítreos que se obtienen deben tener las siguientes características, según Castells, Xavier⁶⁷:

⁶⁷ CASTELLS, Xavier. Op. Cit.