

**INERTIZACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO DE PILAS ALCALINAS
GASTADAS EMPLEANDO FUNDICIÓN REACTIVA**

JUAN SEBASTIAN MOLINA SILVA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

**INERTIZACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO DE PILAS ALCALINAS
GASTADAS EMPLEANDO FUNDICIÓN REACTIVA**

JUAN SEBASTIAN MOLINA SILVA

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

DIRECTOR

PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA

Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

AGRADECIMIENTOS

A Dios en primer lugar.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y todo su personal docente por todos los conocimientos brindados.

Al profesor Pedro Luis Delvasto, por la confianza, orientación y dedicación en el desarrollo de presente trabajo de grado.

Al laboratorio de espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander parque tecnológico Guatiguara por el aporte, al facilitar los equipos para el desarrollo de las pruebas de análisis elemental por espectroscopia de emisión óptica en el presente trabajo de investigación.

A los técnicos del laboratorio de pirometalurgia y metalografía, Ambrosio Carrillo y Juan Domingo por su colaboración y amabilidad.

A familiares, amigos y toda persona que directa o indirectamente fueron de gran apoyo a lo largo del desarrollo del presente trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. MARCO TEÓRICO Y REVISIÓN DE ANTECEDENTES.....	17
3. METODOLOGÍA.....	19
3.1 MATERIAS PRIMAS.....	19
3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	19
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS FUNDIDAS.....	21
3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS LINGOTES POR OES.....	22
4. RESULTADOS.....	23
4.1 ASPECTO VISUAL DE LAS ALEACIONES.....	23
4.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS QUÍMICOS OBTENIDOS POR EL ENSAYO DE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR CHISPA (OES) A LAS ALEACIONES PRODUCIDAS.....	24
4.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO DE LAS ALEACIONES ALUMINIO- MANGANESO OBTENIDAS.....	26

4.4 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES AL-MN POR SEM-EDS	27
5. DISCUSION DE RESULTADOS.....	31
6. CONCLUSIONES	36
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
BIBLIOGRAFÍA.....	41
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Mezclas de fusión.	20
Tabla 2. Composición química elemental promedio del ensayo de espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), para las fusiones con adición de material catódico rico en Mn de pilas alcalinas gastadas.	24
Tabla 3. Composición química elemental promedio de los ensayos en blanco por espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), para las fusiones sin adición de material catódico rico en Mn.	25
Tabla 4. Resultados de análisis micro químico por SEM-EDS para muestra n°4 de Al+Bórax(20g)+PCRM.	28
Tabla 5. Resultados de análisis micro químico por SEM-EDS para muestra n°8 de Al+Bórax(20g)+Coque+PCRM.....	30
Tabla 6. Tabla promedio de los ensayos realizados para la determinación del porcentaje de carbono fijo del coque.	45
Tabla 7. Composición química elemental promedio del ensayo de espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), para el ensayo preliminar con adición de PCRM y el agente escorificante (bórax).	47
Tabla 8. Resultados de análisis micro químico por SEM-EDS para muestra n°9 Al-referencia (1100).....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tratamiento de fusión	21
Figura 2. Muestras en forma de botón obtenidas del proceso de fusión.....	23
Figura 3. Comparación respecto al tratamiento de control (Al 1100 referencia) mediante el método Dunnet 95%.....	26
Figura 4. Esquema del lingote de las aleaciones y zona que se va a analizar de las muestras.	27
Figura 5. A) Micrografía del ensayo (4) Al+Bórax(20g)+PCRM, a magnificación original de 500x, sin ataque. B) Micrografía del ensayo Al+Coque+Bórax(20g)+PCRM, a magnificación original de 200x, sin ataque.	27
Figura 6. Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la intercara escoria-metal correspondiente a la muestra n°4 de Al+Bórax(20g)+PCRM, a magnificación original de 1000x.....	29
Figura 7. Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la intercara escoria-metal, correspondiente a la muestra n°8 de Al+Bórax(20g)+Coque+PCRM, a magnificación original de 1000x.....	30
Figura 8. Esquema representativo de contacto del polvo catódico alcalino gastado con el aluminio [20].	31
Figura 9. Esquema representativo del contacto solido-liquido con la adición del agente surfactante (bórax) y PCRM.....	34
Figura 10. Diagrama de fases Al-Mn.	35
Figura 11. Tratamiento de fusión para el ensayo preliminar.	46

Figura 12. Pasos del procedimiento de fusión a seguir para cada ensayo (tabla 1).	50
Figura 13. Comparación de tratamientos con resultados favorables mediante el método Tukey.	51
Figura 14. Promedio de los tratamientos (ensayos 2, 4 y 8).	52
Figura 15. Diagrama de Ellingham.....	53
Figura 16. Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra n°9 de Al-referencia (1100), a magnificación original de 1000x.	54

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CARBONO FIJO EN EL COQUE.....	45
ANEXO B. ENSAYO PRELIMINAR DE FUSIÓN.....	46
ANEXO C. CÁLCULO DE LAS CANTIDADES DE MEZCLAS REACTIVAS QUE SE USARON EN LOS ENSAYOS (TABLA 1).....	48
ANEXO D. MEMORIA FOTOGRÁFICA DE LOS PASOS DE FUSIÓN.....	50
ANEXO E. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ENSAYO OES.	51
ANEXO F. DIAGRAMA DE ELLINGHAM.	53
ANEXO G. ANÁLISIS SEM-EDS AL ALUMINIO DE REFERENCIA (1100).	54

RESUMEN

TÍTULO: INERTIZACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO DE PILAS ALCALINAS GASTADAS EMPLEANDO FUNDICIÓN REACTIVA

AUTOR: JUAN SEBASTIAN MOLINA SILVA**

PALABRAS CLAVES: Aleación Al-Mn, reciclaje, pilas alcalinas gastadas, reducción aluminotérmica, reducción carbotérmica.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo se realizó una evaluación del comportamiento y cambios químicos que se generan al poner en contacto con aluminio (serie 1100), una mezcla reactiva que contiene polvo de óxidos catódicos de pilas alcalinas gastadas ricas en Mn (PCRM), junto con la adición o no de un agente surfactante (bórax) y material carbotérmico (coque metalúrgico), y, mediante uno de los procesos pirometalúrgicos como lo es la fundición del aluminio, lograr obtener la reducción de polvos de óxidos catódicos ricos en manganeso de pilas alcalinas gastadas, mediante la reacción aluminotérmica. En el procedimiento experimental, el tratamiento de fusión se realizó en crisoles de arcilla refractaria y en un horno de resistencia tipo mufla, la temperatura de fusión del proceso fue de 1000°C durante una hora de sostenimiento, y se realizó de la misma manera para todos los ensayos finales, los cuales fueron caracterizados mediante ensayos de espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía (EDS) y análisis metalográfico. También se realizó un análisis estadístico de los resultados de composición química (OES), donde se determina que para los tratamientos con adición de agente surfactante se favorece la reducción aluminotérmica, llegando a obtener aleaciones Al-Mn de 1,3%, 1,6% y 1,8% de Mn.

* Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, Doctor en Ciencias y Tecnología de Materiales.

ABSTRACT

TITLE: INERTIZATION OF CATHODIC MATERIAL OF EXPENDED ALKALINE BATTERIES EMPLOYING REACTIVE CASTING

AUTHOR: JUAN SEBASTIAN MOLINA SILVA **

KEY WORDS: Al-Mn alloy, recycling, spent alkaline batteries, aluminothermic reduction, carbothermal reduction.

DESCRIPTION: In the present work was made an evaluation of the behavior and chemical changes generated when it is in contact aluminum (1100), a reactive mixture containing spent alkaline alkaline oxide cathode oxide powders (PCRM), together with the addition or not of a surfactant agent (borax) and carbothermic material (metallurgical coke), and, using one of the pyrometallurgical processes as it is the smelting of the aluminum, to obtain the reduction of manganese-rich cathode oxide powders of spent alkaline batteries, through the aluminothermic reaction. In the experimental procedure, the melting treatment was carried out in refractory clay crucibles and in a muffle type resistance furnace, the melting temperature of the process was 1000 ° C during one hour of support, and was carried out in the same way for all the final essays, which were characterized by Optical Emission Spectrometry by spark (OES), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and metallographic analysis. Moreover, and statistical analysis was made with the chemical composition results (OES), where it is determined that the treatments with the addition of a surfactant agent the aluminothermic reduction is favored, obtaining Al – Mn alloys of 1.3, 1.6 and 1.8 % Mn.

* Degree project

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD in Materials Science and Technology.

INTRODUCCIÓN

Con el constante aumento de la población y la creciente demanda de dispositivos electrónicos, uno de los inconvenientes que están teniendo los países latinoamericanos es la disposición final de las pilas gastadas que se utilizan en los dispositivos electrónicos [1]. Si bien las pilas gastadas son recolectadas por los sistemas de gestión ambiental locales, es muy importante gestionar bien estos residuos porque algunos de los componentes generan gran contaminación y no son fáciles de descomponer. Esto es particularmente crítico cuando las baterías sufren la corrosión de sus carcasas, produciendo derrames internos de electrolitos y liberando así en suelos, aguas superficiales y subterráneas, metales tóxicos para los seres humanos como Hg, Cd, Mn, Zn, entre otros [2].

Debido a la modificación de la legislación ambiental en Colombia en el 2010, los desechos de pilas y baterías deben ser objeto de recolección, gestión y valorización, con el objetivo de prevenir y controlar la degradación del ambiente [3]. Una ventaja del reciclaje de pilas gastadas es la disminución de su impacto en el medio ambiente, pero el principal problema para estandarizar procesos de reciclaje en Colombia es que el tonelaje de baterías que se recolectan es aun relativamente pequeño, por lo que no se justifica la construcción de plantas de reciclaje de última generación y a gran escala. La industria metalúrgica ofrece varios sistemas que se pueden usar para reciclar las baterías gastadas, tales como los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. El método hidrometalúrgico somete los componentes recuperables de las pilas a tratamientos de trituración y separación, para su posterior lixiviación y recuperación de metales. Los procesos pirometalúrgicos, por su parte, trabajan a altas temperaturas con el objetivo de realizar una volatilización y condensación de los metales de bajo punto de ebullición [4-5].

Las pilas alcalinas contienen una gran cantidad de zinc y manganeso que pueden ser reutilizables, por lo que el método pirometalúrgico es una gran opción. Entre todos los procesos pirometalúrgicos disponibles, la industria de la fundición de aluminio ofrece una ventaja interesante, ya que el aluminio es un metal activo, que puede usarse como agente reductor de los óxidos de metales pesados contenidos en los materiales de los electrodos de las baterías gastadas [6]. La fabricación de materiales a partir de desechos reciclados reduce el consumo de energía y contaminación que se generaría en la extracción y refinado de materiales vírgenes [7]. Por estas razones, en este proyecto de investigación se estudiará la incorporación directa de la fracción portadora de manganeso de las baterías alcalinas gastadas en aluminio fundido, para obtener aleaciones de Al-Mn, con el fin de darle una nueva aplicación a este tipo de desechos tóxicos contenidos dentro de las baterías gastadas y lograr así su inertización.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar los cambios químicos que se producen en una aleación líquida de aluminio, con bajo contenido en aleantes, al ponerla en contacto con una mezcla reactiva que contiene coque, cátodos de pilas alcalinas gastadas y un agente escorificante.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar, a partir de cálculos estequiométricos, una mezcla reactiva que contenga coque, cátodos de pilas alcalinas gastadas y fundentes.
- Determinar el efecto que tiene la temperatura de fundición sobre la composición química de la aleación de aluminio cuando ésta última se pone en contacto con la mezcla reactiva diseñada.

2. MARCO TEÓRICO Y REVISIÓN DE ANTECEDENTES

Las pilas son dispositivos eléctricos que convierten energía química en eléctrica, mediante reacciones de óxido/reducción [2-8], se clasifican como primarias (no recargables) y secundarias (recargables) [9], dentro de las no recargables se encuentran las alcalinas Zn/MnO₂, que son de larga duración comparadas con otro tipo de pilas primarias. Estas están compuestas por un 15% de polvo de Zn (ánodo), 35% de MnO₂ (cátodo), 2% de grafito, 8% de hidróxido de potasio (como electrolito) y 40% de plástico y chapa de acero. El sistema usado es electroquímico, en donde el zinc y el dióxido de manganeso son el ánodo y el cátodo respectivamente. Al descargarse, los productos que se generan en el ánodo y el cátodo son respectivamente ZnO y Mn₂O₃, de acuerdo con la reacción 1 [6].



El gran volumen generado en las últimas décadas de desechos eléctricos y electrónicos comienza a generar impactos ambientales, por lo que comenzar a aprovechar estos desperdicios es necesario.

Uno de los procesos pirometalúrgicos existentes para recuperar metales de baterías gastadas es la reducción metalotérmica. Esta técnica fue empleada en el año 2015 en Coahuila México por investigadores con el fin de obtener aleaciones de Al-Zn-Mg (7075) por reducción aluminotérmica utilizando latas de bebidas de aluminio (agente reductor) y el material anódico (ZnO) de las pilas alcalinas gastadas, trabajando a varias temperaturas de fusión (1023, 1048 y 1073 K) en un horno de crisol, con un sistema de agitación (180 rpm) obteniendo resultados de aleaciones Al-Zn-Mg con un contenido de hasta 2,47% de Zn a 1073 K [10]. Estos mismos investigadores obtuvieron aleaciones de Al-Mn mediante la reducción aluminotérmica de polvos catódicos obtenidos de pilas alcalinas gastadas (polvos malla 325 de Mn₂O₃) y latas de bebidas de aluminio (agente reductor), querían

analizar la concentración de manganeso (1-1.5%), con un tiempo de tratamiento de (0-240 minutos), realizando fusión a 1073 K en horno de inducción sin adición de fundentes, con una agitación del baño a 200 rpm, y finalmente colada en moldes metálicos. Los resultados que obtuvieron por medio de la caracterización fue que a medida que aumenta el tiempo del tratamiento el contenido de manganeso en el metal fundido aumenta, llegando a obtener una concentración máxima de 1.5%wt de Mn a los 240 minutos de la fusión [6].

En la Universidad Industrial de Santander, en el año 2016, se realizó una tesis, en la que se buscaba establecer la distribución del manganeso en el sistema metal escoria, de una aleación Al-Mn, al adicionar polvos catódicos de pilas alcalinas gastadas sobre aluminio líquido con bajo porcentaje de aleantes. La fusión se realizó en horno de crisol, variando el modo de adición de los polvos catódicos, y sin añadir fundentes, cambiando solo las velocidades de agitación del baño y finalizando con una colada en lingotera. Estos autores [11], obtuvieron un cierto aumento de Mn, pero no significativo, lo cual se atribuyó a una baja velocidad de reacción química y transporte de masa, causadas posiblemente por la poca mojabilidad entre el aluminio fundido y los óxidos de manganeso, impidiendo reducción completa de los óxidos para obtener la aleación binaria de Al-Mn.

Finalmente, en el año 2018, también se desarrolló una tesis en la Universidad Industrial de Santander realizando la fusión de aluminio con polvos anódicos de zinc de pilas alcalinas gastadas, la fusión en horno de resistencia a 800°C, haciendo variación de fundentes en las diferentes fusiones, y obteniendo aleaciones de aluminio con contenidos de hasta 1.638% en peso de zinc [12], demostrando que el proceso metalotérmico requiere de la adición de agentes fundentes para mejorar la mojabilidad en el sistema, e incrementar así la capacidad de formación de aleaciones, a este proceso se le denomina fundición reactiva.

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIAS PRIMAS

El aluminio en forma de lingotes (Al-1100) se obtuvo de la fusión de alambres de aluminio realizada en la investigación de John Entralgo [11] y los polvos catódicos ricos en manganeso de las pilas alcalinas gastadas se obtuvieron del respectivo desarme de una investigación desarrollada anteriormente [13]. Los lingotes fueron cortados con una tronzadora con disco de carburo de silicio, con el objetivo de obtener 9 muestras de aproximadamente 50 g para cada ensayo. Por otra parte, se utilizaron como materias primas adicionales el bórax como fundente $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y el coque metalúrgico como agente carbotérmico cuya determinación del porcentaje de carbono fijo se muestra en el anexo A.

3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se diseñaron 9 experimentos variando la presencia del fundente (bórax), la presencia del residuo de manganeso de la pila, y la adición o no de material carbotérmico (coque metalúrgico). Las cantidades de PCRM (polvo catódico rico en manganeso) y de coque añadidas se estimaron mediante cálculos estequiométricos teóricos y añadiendo un exceso que se estableció de forma empírica, mediante pruebas preliminares de ensayo y error. Este procedimiento detallado se muestra en el anexo B y C. Finalmente, las condiciones específicas de cada ensayo se muestran en la tabla 1.

Para garantizar una homogeneidad superficial en todos los ensayos, los 50 gramos de aluminio se fundieron a 860°C durante una hora, dentro de crisoles de arcilla refractaria de 440 cm^3 , con el objeto de obtener un botón de aluminio

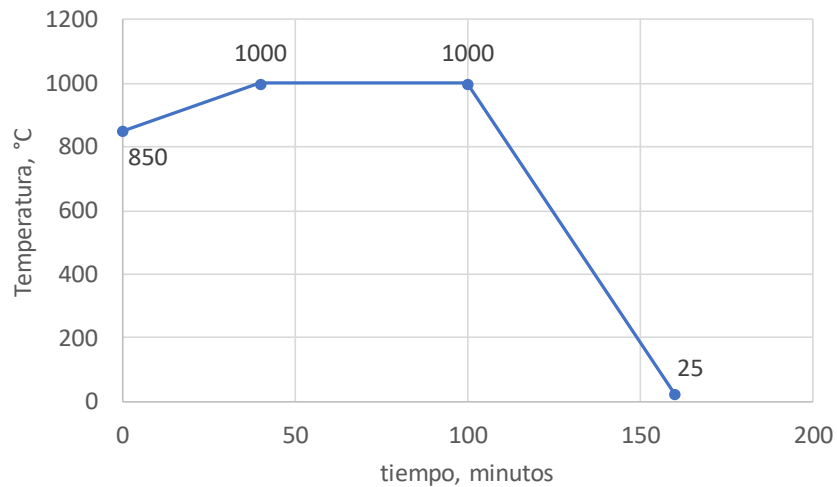
metálico, homogéneo en masa y dimensiones, muy similar en todos los ensayos (aproximadamente 19 cm³).

Tabla 1. Mezclas de fusión.

Mezclas	Ensayos	Cantidad de polvo catódico rico en Mn (g)	Cantidad de bórax (g)	Cantidad de coque (g)	Cantidad de aluminio (g)
Al+Bórax	1	-	10	-	50
Al+Bórax+PCRM	2	10	10	-	50
Al+Bórax	3	-	20	-	50
Al+Bórax+PCRM	4	10	20	-	50
Al+Coque	5	-	0	2	50
Al+Coque+PCRM	6	10	0	2	50
Al+Bórax+Coque	7	-	20	2	50
Al+Bórax+Coque+PCRM	8	10	20	2	50
Al-1100	9	-	-	-	50

Se agregaron sobre la superficie del botón de aluminio las mezclas reactivas maceradas previamente en un mortero de porcelana, con las proporciones mostradas en la tabla 1. El tratamiento de fusión se efectuó de igual manera en todos los ensayos, colocando los crisoles con la mezcla dentro del horno, el cual se encuentra aproximadamente a 850°C. Luego se eleva la temperatura durante aproximadamente 40 minutos hasta alcanzar los 1000°C, sosteniéndose a esa temperatura durante una hora. Terminado este tiempo, los crisoles se extraen del horno y se dejan solidificar a aire quieto a temperatura ambiente. Este tratamiento se resume en la figura 1. Una memoria fotográfica detallada de los pasos de la fusión se muestra en el anexo D.

Figura 1. Tratamiento de fusión



3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS FUNDIDAS

La caracterización de los lingotes obtenidos mediante la fundición reactiva se realizó por medio de las siguientes técnicas: Espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía (EDS), análisis metalográfico. Para todos estos ensayos el botón de aluminio metálico se cortó transversalmente con una tronzadora con disco de carburo de silicio.

Para el análisis químico por OES, las muestras metálicas se desbastaron hasta lija 600. Se tomaron 3 quemas a cada muestra y se presentan en los resultados los valores promedio con su respectiva desviación estándar. Este ensayo se realizó empleando un espectrómetro de emisión óptica Bruker Magellan Q8 con atmosfera de argón.

Para el análisis metalográfico los botones de aluminio metálico se montaron en caliente a 150°C con baquelita (método de compresión), la preparación se realizó bajo la norma ASTM E3-01 (*Standard Practice for Preparation of Metallographic*

Specimens). La microestructura de las muestras se reveló usando reactivo de Keller (compuesto por 2 ml HF, 3 ml HCl, 5 ml HNO₃ y 190 ml de agua), mediante impregnación con algodón. Una vez preparadas las muestras, el análisis microestructural se realizó mediante la técnica de microscopía óptica, utilizando un microscopio metalúrgico invertido OLIMPUS GX 41 con cámara incorporada y poder de amplificación de hasta 1500X, lo cual permitió identificar la microestructura de las distintas muestras fundidas.

Las probetas preparadas metalográficamente se llevaron luego al microscopio electrónico de barrio Quanta FEG 650, con las siguientes condiciones de operación: Alto vacío, voltaje de aceleración 30 kV, bajo el modo de electrones retro dispersados (BSE), usando un detector tipo SSD. Las condiciones para el microanálisis químico (EDS) fueron las siguientes: voltaje de aceleración 30Kv, detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV. Software EDX Genesis, con información semi-cuantitativa de los elementos químicos.

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS LINGOTES POR OES

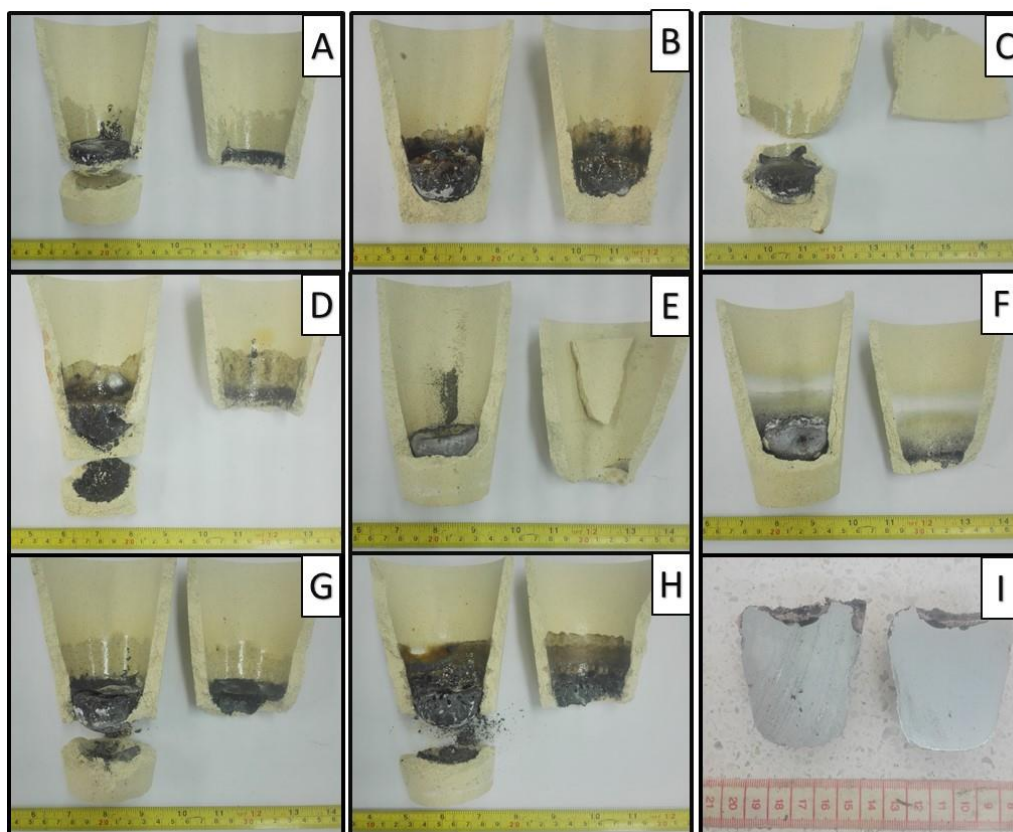
Los resultados de composición química (OES) fueron analizados estadísticamente utilizando el método de Dunnet 95 %, mediante el programa Minitab®, con el fin de determinar si hubo cambios estadísticamente significativos en los diferentes tratamientos realizados al adicionar o no material recuperado de la baterías, con respecto a la aleación de aluminio de referencia (Al 1100) y cuál de los tratamientos realizados fue el más efectivo para incrementar el contenido de manganeso de la aleación y cuál proceso no cumplió con ese objetivo. El análisis estadístico complementario que se realizó a los resultados del ensayo de composición química OES se muestra en el anexo E.

4. RESULTADOS

4.1 ASPECTO VISUAL DE LAS ALEACIONES

Luego de realizar las fusiones con las respectivas variaciones de parámetros mencionados en la tabla 1, se obtuvieron 9 muestras en forma de botón, que se muestran en la figura 2.

Figura 2. Muestras en forma de botón obtenidas del proceso de fusión.



A) Al+Bórax(10g). B) Al+Bórax(10g)+PCRM. C) Al+Bórax(20g). D) Al+Bórax(20g)+PCRM. E) Al+Coque. F) Al+Coque+PCRM. G) Al+Coque+Bórax(20g). H) Al+Coque+Bórax(20g)+PCRM. I) Aluminio-Referencia (1100).

4.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS QUÍMICOS OBTENIDOS POR EL ENSAYO DE ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR CHISPA (OES) A LAS ALEACIONES PRODUCIDAS

El análisis químico de cada lingote producido se muestra en la tabla 2 en la misma se destaca el promedio de 3 mediciones y su correspondiente desviación estándar. Con el fin de establecer comparaciones con dichos resultados, también se realizaron experimentos en blanco, en los cuales se añadieron todos los aditivos fundentes y reductores sin la adición de polvo catódico rico en manganeso tal como se muestra en la tabla 3. Por su parte, se obtuvieron aleaciones de aluminio-manganeso de hasta 1,855 % en Mn para el ensayo 4 (Al+Bórax(20g)+PCRM), de 1,624 % en Mn para el ensayo 2 de (Al+Bórax(10g)+PCRM) y de 1,341 % en Mn para el ensayo 8 de (Al+Coque+Bórax(20g)+PCRM). El ensayo 6 de (Al+Coque+PCRM) logró un leve aumento del porcentaje de Mn, también hubo un aumento en la cantidad de Fe y Si, debido a que el coque pudiera estar contaminando el baño de aluminio, en vista de que estos elementos (Fe, Si) se encuentran contenidos dentro de las cenizas que forma el coque [14].

Tabla 2. Composición química elemental promedio del ensayo de espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), para las fusiones con adición de material catódico rico en Mn de pilas alcalinas gastadas.

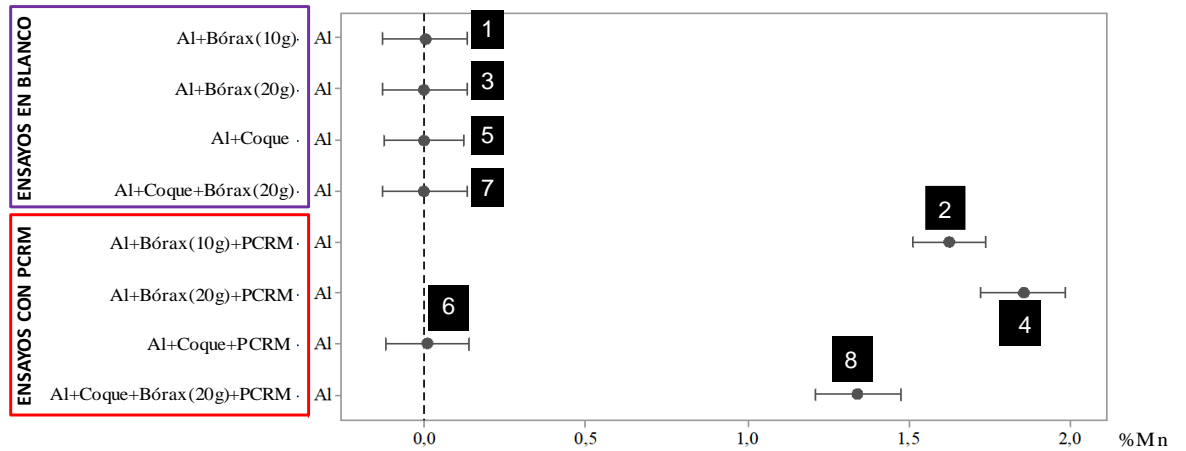
Elementos	MUESTRAS							
	(2) Al+Bórax(10g)+PCRM		(4) Al+Bórax(20g)+PCRM		(6) Al+Coque+PCRM		(8) Al+Bórax(20g)+Coque+PCRM	
	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv
Si	1,383	0,381	0,63	0,039	0,495	0,114	0,278	0,014
Fe	0,183	0,02	0,142	0,009	0,236	0,173	0,169	0,007
Cu	<0,0005	0,002	<0,0005	0,0003	0,0051	0,012	<0,0005	0,0006
Mn	1,624	0,109	1,855	0,018	0,01	0,014	1,341	0,066
Zn	0,984	0,312	1,232	0,01	0,105	0,012	0,235	0,089
Al	94,72	1,56	96,06	0,04	99,03	0,514	97,78	0,396
Otros	1,106	-	0,081	-	0,1189	-	0,197	-

Tabla 3. Composición química elemental promedio de los ensayos en blanco por espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), para las fusiones sin adición de material catódico rico en Mn.

Elementos	MUESTRAS									
	(1) Al+Bórax (10g)		(3) Al+Bórax (20g)		(5) Al+Coque		(7) Al+Coque+Bórax (20g)		(9) Aluminio 1100	
	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv	Promedio	Desv
Si	0,572	0,12	0,649	0,019	0,078	0,021	1,415	0,054	0,135	0,043
Fe	0,197	0,094	0,156	0,014	0,137	0,03	0,192	0,023	0,125	0,031
Cu	0,001	0,0014	<0,0005	0,0012	0,0013	0,0049	<0,0005	0,0036	<0,0005	0,0014
Mn	0,0022	0,0012	<0,0010	0,0002	<0,0010	0,0009	<0,0010	0,0008	<0,0010	0,0001
Zn	0,0087	0,0011	0,0064	0,0006	0,0081	0,0006	0,0086	0,001	0,0074	0,0009
Al	98,93	0,176	98,86	0,175	99,77	0,065	98,16	0,189	99,72	0,067
Otros	0,2891	-	0,3286	-	0,0056	-	0,2244	-	0,0126	-

Se realizó una comparación estadística de composición química entre los ensayos y el aluminio de referencia (1100) mediante el método Dunnett 95%, que consiste en la comparación estadística entre tratamientos y control, en el caso los tratamientos son cada uno de los ensayos en los cuales se añadió una mezcla reactiva al metal base y el control es Al 1100 de referencia usado en todos los ensayos [15], cuyo resultado se muestra en la figura 3. En esta se realiza la comparación de la cantidad de Mn (%) en la aleación a partir de la respuesta del tratamiento de control (Al-1100). Donde se observa que los tratamientos Al+Bórax(20g)-PCRM, Al+Bórax(10)+PCRM y Al+Coque+Bórax+PCRM existe una diferencia significativa respecto a Al 1100. Dichos tratamientos coinciden con aquellos en los cuales se adicionó polvo catódico rico en manganeso (PCRM) y bórax juntos, por lo que se establece una relación entre las diferencias del %Mn con respecto al tratamiento Al 1100 y el uso de estas sustancias en conjunto; De igual manera se realizaron ensayos en blanco (ensayos 1, 3, 5, 7), es decir ensayos en los cuales a la mezcla reactiva no se añadió el polvo catódico rico en manganeso (PCRM) con el fin de corroborar que el aumento del porcentaje de Mn en el metal base (Al 1100) es ocasionado por la adición del PCRM y no por la adición del fundente o el coque en las mezclas reactivas, y como se observa en la figura 3 estos tratamientos no son estadísticamente diferentes al control (Al 1100).

Figura 3. Comparación respecto al tratamiento de control (Al 1100 referencia) mediante el método Dunnet 95%.



4.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO DE LAS ALEACIONES ALUMINIO-MANGANESO OBTENIDAS

Se realizó metalografía a las muestras 4 y 8, que son los ensayos que evidenciaron presencia significativa de manganeso en el ensayo OES (tabla 2).

En la figura 5 se observan las microestructuras correspondientes a cada muestra, en ambas se logra apreciar en su interfaz escoria-metal, el comienzo de la formación de precipitados que van difundiendo hacia la parte interna de la aleación, también se observa la presencia de poros y rechupes en la matriz de aluminio, generados en la solidificación ya que este proceso se realizó sin ningún tipo de desgasificador [16].

Figura 4. Esquema del lingote de las aleaciones y zona que se va a analizar de las muestras.

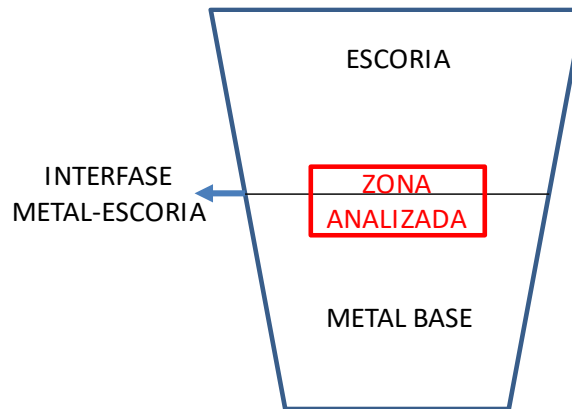
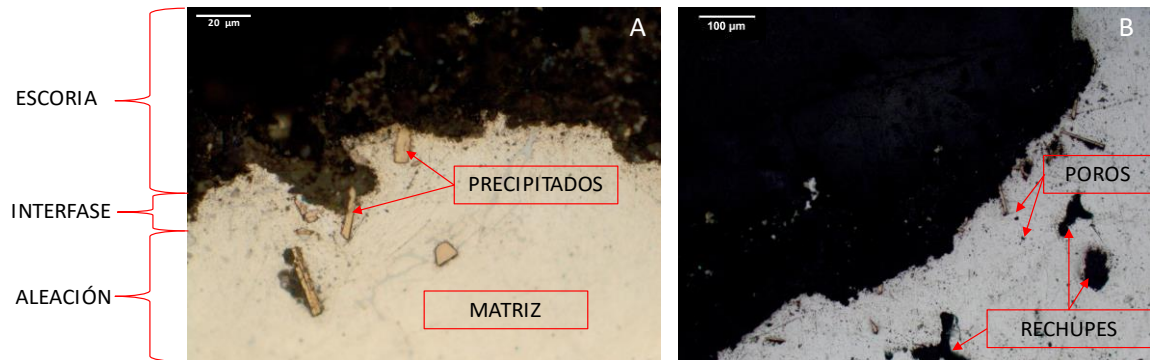


Figura 5. A) Micrografía del ensayo n°4 Al+Bórax(20g)+PCRM, a magnificación original de 500x, sin ataque. B) Micrografía del ensayo n°8 de Al+Coque+Bórax(20g)+PCRM, a magnificación original de 200x, sin ataque.



4.4 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES AL-MN POR SEM-EDS

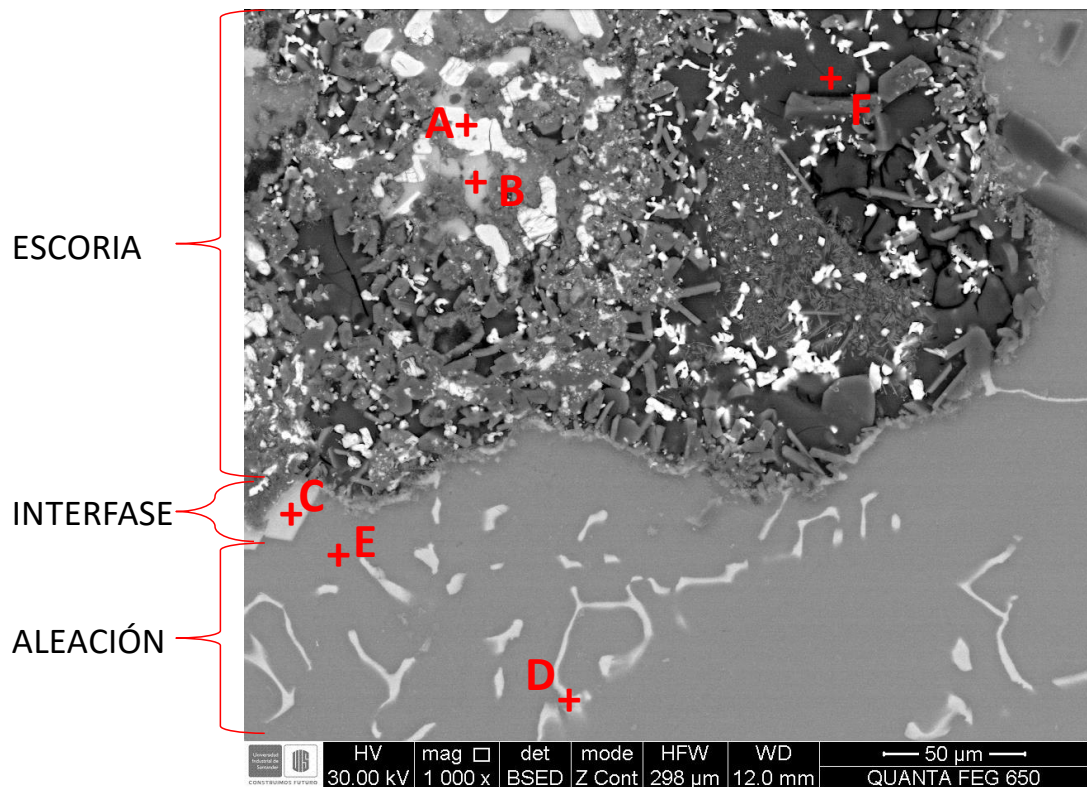
Para establecer la composición química de las fases presentes en las muestras de la aleación, se tomaron diferentes puntos de composición micro-química tanto en la escoria como en el metal base del lingote.

En la figura 6, correspondiente al lingote del ensayo 4 (Al+Bórax(20g)+PCRM), se observa la formación de diferentes fases en la escoria, los puntos A y B corresponden a dos fases metálicas $Al_{11}Mn$ y Al_6Mn respectivamente, y que se forman por la reducción de los polvos catódicos ricos en Mn de las pilas gastadas, las cuales quedaron atrapadas en la escoria y no pudieron seguir reaccionando, el punto F corresponde a óxidos de aluminio y manganeso; el punto C, tomado en el precipitado de la interfaz escoria-metal, correspondería a una fase con composición química compleja $Al_{83}Mn_{11}Si_3Fe$, al igual que el punto D corresponde a una fase cuya composición es compleja, y corresponde con $Al_{89}Mn_6Si_3Fe$, y el punto E tomado en la matriz corresponde a la matriz de aluminio (cuerpo de la fase primaria, correspondiente a las dendritas de la fase rica en aluminio) [17-18]. El porcentaje en peso de los distintos puntos de composición micro-química tomados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de análisis micro químico por SEM-EDS para muestra n°4 de Al+Bórax(20g)+PCRM.

MUESTRA	PUNTO	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS (%Wt)						
		Al	Mn	C	O	Fe	Si	Otros
4-Al+Borax (20g)+PCRM	A	45,69	43,21	2,17	7,55	-	0,39	0,99
	B	63,74	23,24	1,80	8,78	0,53	0,84	1,07
	C	67,09	18,01	2,23	6,12	2,32	3,06	1,17
	D	80,06	11,50	-	2,91	1,95	2,83	0,75
	E	86,19	4,60	2,12	5,68	-	0,34	1,07
	F	44,45	6,30	2,33	29,92	-	2,37	14,63

Figura 6. Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la intercara escoria-metal, correspondiente a la muestra n°4 de Al+Bórax(20g)+PCRM, a magnificación original de 1000x.



La figura 7 corresponde al ensayo 8 (Al+Coque+Bórax(20g)+PCRM), en la escoria se ve la formación de agujas con tonalidad blanca punto A que son fases presentes que corresponden a óxidos, la matriz de aluminio punto B, y el comienzo de la formación de precipitados C y D son fases ricas en manganeso correspondientes al diagrama de fases de la figura 10. El porcentaje en peso de los distintos puntos de composición micro-química tomados se presentan en la tabla 5.

Figura 7. Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la intercara escoria-metal, correspondiente a la muestra n°8 de Al+Bórax(20g)+Coque+PCRM, a magnificación original de 1000x.

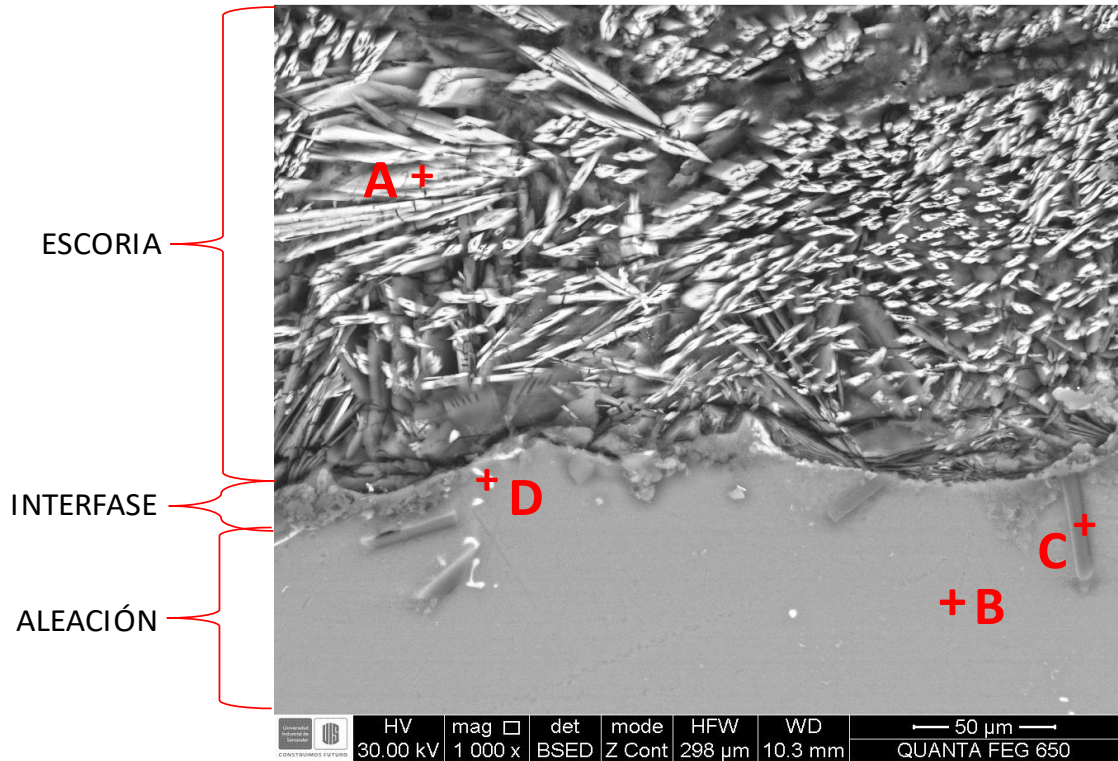


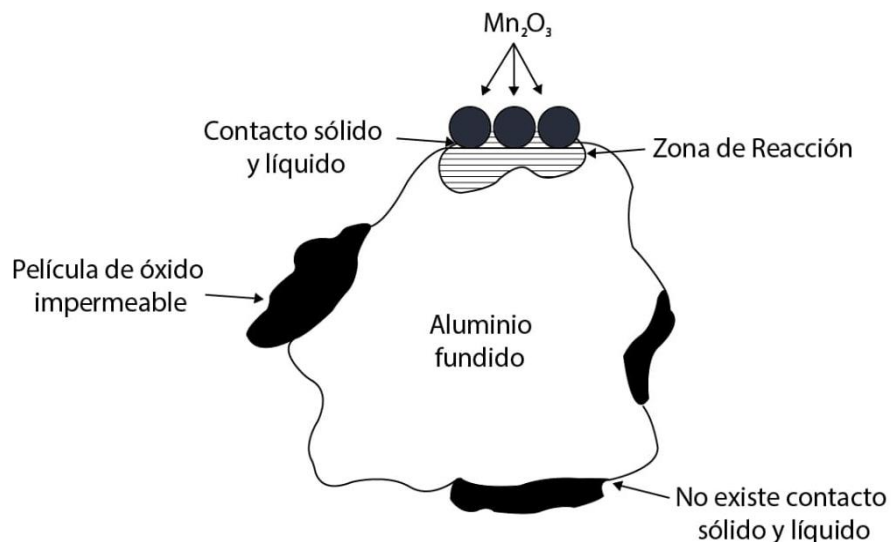
Tabla 5. Resultados de análisis micro químico por SEM-EDS para muestra n°8 de Al+Bórax(20g)+Coque+PCRM.

MUESTRA	PUNTO	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS (%Wt)						
		Al	Mn	C	O	Si	Fe	Otros
8-Al+Coque+Borax (20g)+MnO ₂	A	21,58	35,25	4,55	36,38	0,50	-	1,74
	B	92,78	2,79	-	4,43	-	-	-
	C	81,76	4,22	5,04	8,38	-	-	0,60
	D	74,33	7,34	4,86	7,41	2,40	2,67	0,99

5. DISCUSION DE RESULTADOS

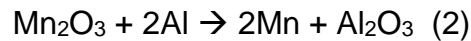
Los resultados mostrados anteriormente se realizaron con el fin de caracterizar y poder determinar la viabilidad de los ensayos, el ensayo de composición química OES evidencia que hubo algunos resultados favorables, para los tratamientos 2, 4 y 8 con adición de un agente escorificante como el bórax, el cual tiene la capacidad de disolver los óxidos metálicos [19], permitiendo así que el contacto entre las partículas de los óxidos catódicos alcalinos con el aluminio sea más efectivo, para que la reducción aluminotérmica se pudiera llevar a cabo. De acuerdo con Flores y colaboradores [20], un esquema representativo del mecanismo inherente a este proceso involucra el contacto entre el polvo catódico rico en manganeso y el aluminio líquido, tal y como se presenta en la figura 8.

Figura 8. Esquema representativo de contacto del polvo catódico alcalino gastado con el aluminio [20].

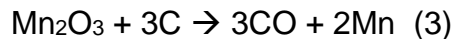


Fuente: Adaptado de Flores y colaboradores [20]

La reducción aluminotérmica es posible debido a que la energía libre de Gibbs para la oxidación del aluminio es menor (más negativa) que la de los óxidos de manganeso que están contenidos en los polvos catódicos de las pilas alcalinas (PCRM), por lo que el aluminio tenderá a formar el óxido, como se observa en el diagrama de Ellingham (Anexo F), permitiendo así que ocurra la siguiente reacción de reducción (2) [20].



Por su parte, en el ensayo 6 (tabla 1) se intentó incrementar la acción reductora del sistema, incorporando carbono, en forma de coque, para fomentar una reducción carbotérmica adicional y, así, intentar favorecer la reducción de los óxidos presentes en el PCRM en contacto con el aluminio fundido. Las reacciones que se buscaban obtener son las presentadas en las ecuaciones (2) y (3):



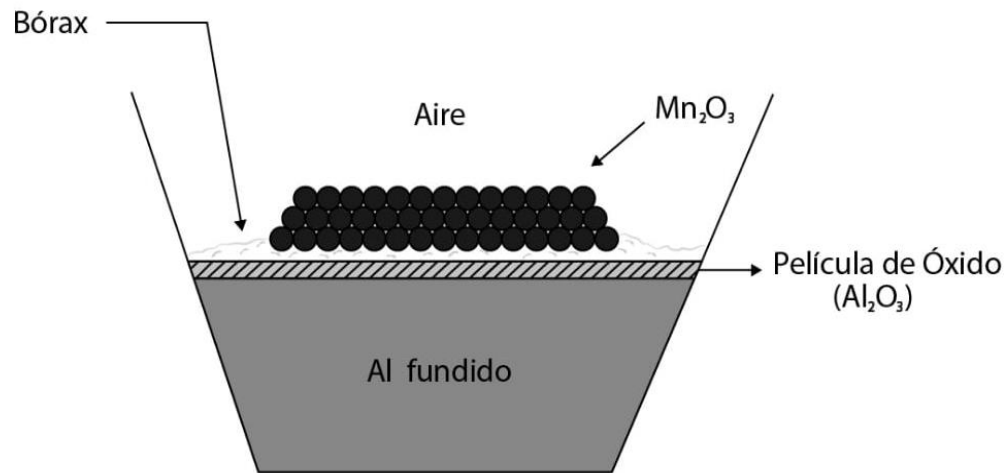
Los resultados que se obtuvieron no fueron satisfactorios, ya que tan solo hubo un mínimo aumento del porcentaje de Mn, apenas 0,01% (tabla 2), esto pudo ocurrir por varias razones, una de ellas pudo deberse a que la temperatura de fusión para la reducción carbotérmica fuera insuficiente, como se puede ver en el diagrama de Ellingham (anexo F) la temperatura requerida para que la reducción carbotérmica ocurriera eficientemente es superior a los 1400°C y se trabajó a 1000°C, por lo que la energía libre de Gibbs será mayor a cero ($\Delta G > 0$) y para que la reacción ocurra de manera espontánea esta energía debe ser negativa ($\Delta G < 0$) [21]. Sin embargo, la reacción aluminotérmica debió estar presente puesto que ésta si es posible termodinámicamente a la temperatura que se trabajó, pero los resultados

demuestran lo contrario por lo que al parecer el contacto entre el sólido y líquido como se mostró en la figura 8 no se produjo como para que ocurriera la reducción.

Ochoa y colaboradores [10] se enfocan en la tensión superficial del metal y plantean que el proceso de reducción metalotérmica con aluminio se ve favorecido con la adición de magnesio, porque el valor de la tensión superficial que tiene el aluminio es muy alto ($\gamma_{Al}=914\text{dyn/cm}$) e intentan reducirla haciendo uso del magnesio como agente surfactante, ya que éste tiene una menor tensión superficial que el aluminio de $\gamma_{Mg}= 559\text{ dyn/cm}$, por lo que la tensión superficial del baño metálico se vería reducida, ocasionando un aumento de la humectabilidad entre el sólido y el líquido, favoreciendo así la reducción aluminotérmica. Sin embargo, estos autores no se enfocan en la capa de óxido (Al_2O_3) que se forma en la superficie del aluminio, ya que hay que tener en cuenta que cuando se está fundiendo el aluminio entra en contacto con el aire y este se recubre de una pequeña capa de óxido que lo protege [22].

Por lo que para el ensayo 6 (tabla 1) al añadir solo el PCRM no hubo manera que la reacción ocurra eficientemente ya que el contacto del PCRM con el aluminio no es posible debido a esta fina capa de óxido que se forma entre ellos. A diferencia de los ensayos 2, 4 y 8 en los cuales si se tuvo en cuenta que la formación de esta capa de oxido estaría presente, se enfocó en añadir un agente surfactante como el bórax que afecta la estabilidad de la capa de oxido disolviéndola [19], permitiendo así que el PCRM entrara en contacto con el aluminio y así poder dar comienzo a la reducción aluminotérmica. Un esquema representativo del contacto entre el sólido líquido de los ensayos con adición del agente surfactante (Bórax) se muestra en la figura 9.

Figura 9. Esquema representativo del contacto sólido-líquido con la adición del agente surfactante (bórax) y PCRM.

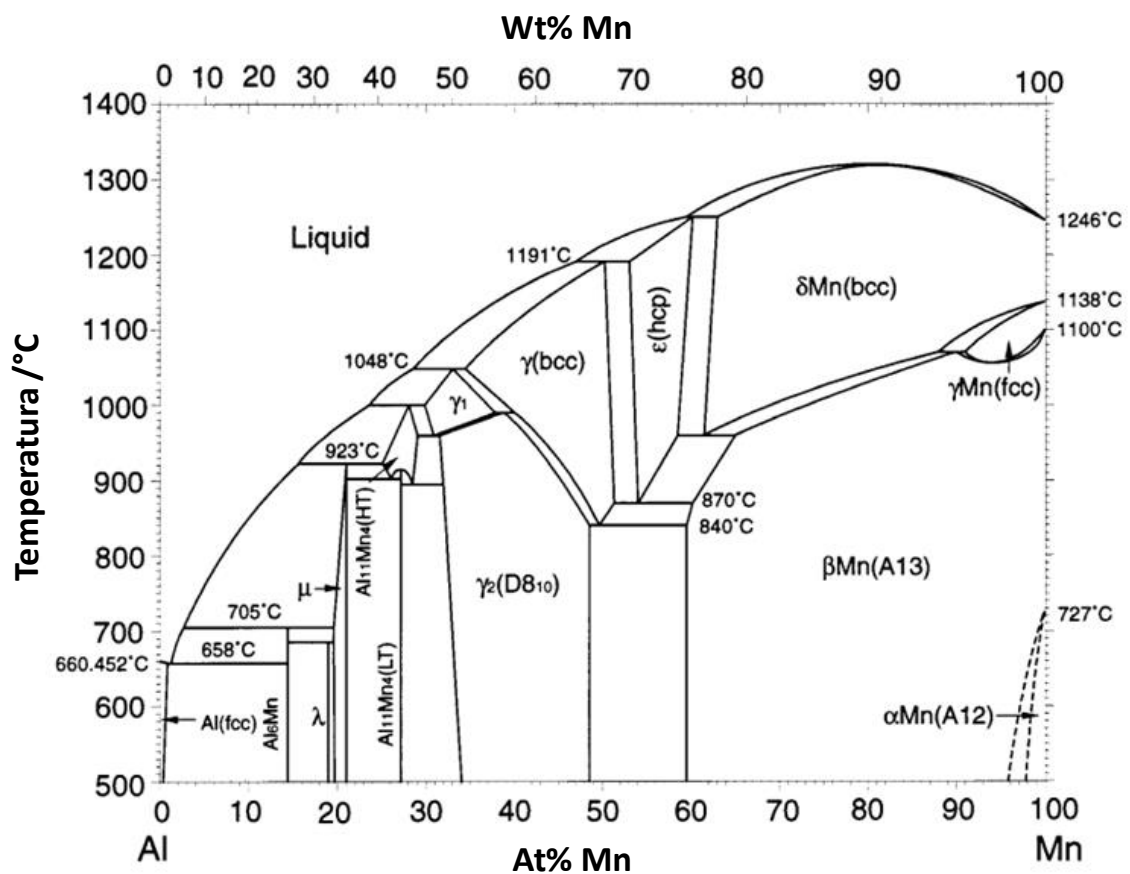


La caracterización metalográfica y el microanálisis SEM-EDS que se les realizaron a los ensayos 4 y 8 permiten observar la formación de precipitados al interior de la matriz de aluminio. Para la muestra 4 con el microanálisis SEM-EDS se encontró la presencia de Si y Fe característicos del tipo de aleaciones Al-Mn serie 3xxx [17]. Como el aluminio disuelve muy poco manganeso cualquier exceso de manganeso en el aluminio por encima de la máxima solubilidad (658°C y 1,95% de Mn) formará uno de los compuestos intermetálicos del diagrama de fases (figura 10), y la presencia de esos intermetalicos es evidencia de que el manganeso penetró dentro de la aleación.

En la escoria se encontraron fases presentes como Al₆Mn la cual forma eutéctico con el aluminio a una temperatura de 658°C según el diagrama de fases (figura 10).

Para el ensayo 8 con adición de agente reductor, se aprecia la formación de agujas en la escoria correspondientes a óxidos que no han podido ser reducidos en su totalidad debido posiblemente a la falta de tiempo en la fusión para que se llevara por completo su reducción. Por su parte en el metal base la presencia de precipitados de fase $Al_{12}Mn$ está presente (punto C figura 7), junto con la formación de otra fase de composición compleja $Al_{91}Mn_4Si_2Fe$ (punto D figura 7).

Figura 10. Diagrama de fases Al-Mn.



Fuente: ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams. Volume 3 ASM international. 1992 [18].

6. CONCLUSIONES

- El efecto de la temperatura en la reducción aluminotérmica de los óxidos catódicos es esencial, en el ensayo preliminar no hubo evidencias de que el proceso de reducción se viera favorecido a la temperatura que se trabajó (770°C), sin embargo, para los ensayos en los cuales se elevó la temperatura hasta los 1000°C el rendimiento del proceso de reducción se vio favorecido, esto se comprobó en los distintos resultados de caracterización que se realizaron.
- Bajo las condiciones experimentales estudiadas, los resultados obtenidos mostraron que es posible obtener aleaciones Al-Mn con la adición de polvos catódicos alcalinos, al añadirse a la mezcla un agente surfactante como el bórax, que favorece las condiciones de interacción sólido-líquido para que la reducción aluminotérmica se produzca, permitiendo así obtener aleaciones de hasta 1,8% de Mn.
- En los ensayos con la adición de un agente carbotérmico, no se evidenciaron aportes significativos en la reducción y esto se explica porque de acuerdo con el Diagrama de Ellingham se requeriría de una mayor temperatura en el proceso y mayor tiempo de fusión para poder aportar en la reducción de los óxidos catódicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Fermín, Carlos. El reciclaje de la basura electrónica en Latinoamérica. [En línea]. 2014 (revisado 13 octubre 2018). Disponible en: https://www.ecoportat.net/temas-especiales/basura-residuos/el_reciclaje_de_la_basura_electronica_en_latinoamerica/.

[2] CANCHARI, Godelia, ORTIZ, Oswaldo. Sistema de gestión de residuos peligrosos (pilas y baterías) en la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. En: Investigación. Julio-Diciembre, 2010, Vol. 13, no. 26, p. 103-109.

[3] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297 de 2010. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Bogotá D.C.: El Ministerio, 2010. 10 p.

[4] CHEN W, LIAO C, LIN K, Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route, Energy Procedia. 107 (2017) 167 – 174.

[5] BERNARDES A, ESPINOSA D, TENÓRIO J, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, Journal of Power Sources. 130 (2004) 291–298.

[6] TORRES J, FLÓREZ A, ALMANZA J, Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of Mn₂O₃, Materials Today: Proceedings. 2 (2015) 4963 – 4970.

- [7] LEWIS, Helen. Battery Waste and Recycling. En: ISSUES. Septiembre, 2010. Vol. 92, p. 24-27.
- [8] CAMACHO K, Importancia del Tratamiento de las Pilas Descartadas, Conciencia Tecnológica. (2006) ISSN 1405 – 5597.
- [9] LINDEN, David y REDDY, Thomas. Handbook of Batteries. Third edition. New York: McGraw-Hill, 2002. 1.2 p. ISBN 0-07- 135978-8.
- [10] OCHOA R, FLOREZ A, TORRES J, ESCOBEDO J, Manufacture of Al-Zn-Mg alloys using spent alkaline batteries and cans, Materials Today: Proceedings 2 (2015) 4971 – 4977.
- [11] ENTRALGO, John. Estudio de la incorporación en aluminio líquido del polvo catódico de pilas alcalinas desechadas. Trabajo de grado Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2016.
- [12] CABALLERO, John. incorporación en aleaciones de aluminio de polvos anódicos de zinc recuperados de pilas alcalinas gastadas. Trabajo de grado Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2018.
- [13] Moreno, I. y Niño, C, Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas desechadas. Trabajo de grado Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de

Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2016.

[14] ASTM D3174 – 12 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.

[15] GUTIERREZ, Humberto y VARA, Román. Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición. New York: McGraw-Hill, 2008. 3 p. ISBN-10: 970-10-6526-3.

[16] LOIZAGA, Aitor. SERTUCHA, Jon. Y SUÁREZ, Ramón. Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido. En: An. Quim, 2008. 104(2). p. 111-119.

[17] ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials (10 Edition). Volume 2. ASM international. 1990.

[18] ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams. Volume 3. ASM international. 1992.

[19] DAINTITH, John. Oxford Dictionary of Chemistry. Sixth edition. Oxford University Press, 2008. p. 78-79. ISBN 978-0-19-920463-2.

[20] FLORES A, VALDÉS, TORRES J, OCHOA R, Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃, [en línea]. En: AHMAD, Zaki. Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications. InTech, 2012. 301 p. [Revisado 28 de marzo de 2018]. Disponible en internet: <http://dx.doi.org/10.5772/50682>. ISBN 978-953-51-0861-0.

[21] HASEGAWA M, Ellingham Diagram. En: Treatise on Process Metallurgy Volume 1: Process Fundamentals. Elsevier, 2014. 3.3 p. 507-516. ISBN 978-0-08-096986-2.

[22] Bergsmark, E. Simensen, C y Kofstad, P. The oxidation of molten aluminum. En: Materials Science and Engineering A. Noviembre, 1989. Vol. 120-121, p. 91-95. ISSN: 0921-5093.

[23] BHOI, B. MURTHY, B. DATTA, P. RAJEEV y JOUHARI, A. Studies on Aluminothermic Reduction of Manganese ore for Ferro-Manganese Making. En: Ferro alloy industries in the liberalised economy. Agosto 1996. p. 66-70. ISBN 8187053275.

[24] DELVASTO, P. NIÑO, C y MORENO, I. Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. En: CIM 2015 - VIII congreso internacional de materiales (28–30, Octubre: Paipa – Colombia). Memorias. ISSN: 2500-6452, 2015.

BIBLIOGRAFÍA

ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams. Volume 3. ASM international. 1992.

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials (10 Edition). Volume 2. ASM international. 1990.

ASTM D3174 – 12 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.

Bergsmark, E. Simensen, C y Kofstad, P. The oxidation of molten aluminum. En: Materials Science and Engineering A. Noviembre, 1989. Vol. 120-121, p. 91-95. ISSN: 0921-5093.

BERNARDES A, ESPINOSA D, TENÓRIO J, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, Journal of Power Sources. 130 (2004) 291–298.

BHOI, B. MURTHY, B. DATTA, P. RAJEEV y JOUHARI, A. Studies on Aluminothermic Reduction of Manganese ore for Ferro-Manganese Making. En: Ferro alloy industries in the liberalised economy. Agosto 1996. p. 66-70. ISBN 8187053275.

CABALLERO, John. incorporación en aleaciones de aluminio de polvos anódicos de zinc recuperados de pilas alcalinas gastadas. Trabajo de grado Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2018.

CHEN W, LIAO C, LIN K, Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route, Energy Procedia. 107 (2017) 167 – 174.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297 de 2010. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Bogotá D.C.: El Ministerio, 2010. 10 p.

CAMACHO K, Importancia del Tratamiento de las Pilas Descartadas, Conciencia Tecnológica. (2006) ISSN 1405 – 5597.

CANCHARI, Godelia, ORTIZ, Oswaldo. Sistema de gestión de residuos peligrosos (pilas y baterías) en la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. En: Investigación. Julio-Diciembre, 2010, Vol. 13, no. 26, p. 103-109.

DAINTITH, John. Oxford Dictionary of Chemistry. Sixth edition. Oxford University Press, 2008. p. 78-79. ISBN 978-0-19-920463-2.

DELVASTO, P. NIÑO, C y MORENO, I. Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. En: CIM 2015 - VIII congreso internacional de materiales (28-30, Octubre: Paipa – Colombia). Memorias. ISSN: 2500-6452, 2015.

ENTRALGO, John. Estudio de la incorporación en aluminio líquido del polvo catódico de pilas alcalinas desechadas. Trabajo de grado Ingeniería metalúrgica. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2016.

Fermín, Carlos. El reciclaje de la basura electrónica en Latinoamérica. [En línea]. 2014 (revisado 13 octubre 2018). Disponible en: https://www.ecoportal.net/temas-especiales/basura-residuos/el_reciclaje_de_la_basura_electronica_en_latinoamerica/.

FLORES A, VALDÉS, TORRES J, OCHOA R, Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃, [en línea]. En: AHMAD, Zaki. Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications. InTech, 2012. 301 p. [Revisado 28 de marzo de 2018]. Disponible en internet: <http://dx.doi.org/10.5772/50682>. ISBN 978-953-51-0861-0.

GUTIERREZ, Humberto y VARA, Román. Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición. New York: McGraw-Hill, 2008. 3 p. ISBN-10: 970-10-6526-3.

HASEGAWA M, Ellingham Diagram. En: Treatise on Process Metallurgy Volume 1: Process Fundamentals. Elsevier, 2014. 3.3 p. 507-516. ISBN 978-0-08-096986-2.

LEWIS, Helen. Battery Waste and Recycling. En: ISSUES. Septiembre, 2010. Vol. 92, p. 24-27.

LINDEN, David y REDDY, Thomas. Handbook of Batteries. Third edition. New York: McGraw-Hill, 2002. 1.2 p. ISBN 0-07- 135978-8.

LOIZAGA, Aitor. SERTUCHA, Jon. Y SUÁREZ, Ramón. Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido. En: An. Quim, 2008. 104(2). p. 111-119.

Moreno, I. y Niño, C, Obtención de productos de zinc a partir del procesamiento hidrometalúrgico de pilas alcalinas desechadas. Trabajo de grado Ingeniería

metalúrgica. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de los materiales, 2016.

OCHOA R, FLOREZ A, TORRES J, ESCOBEDO J, Manufacture of Al-Zn-Mg alloys using spent alkaline batteries and cans, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 4971 – 4977.

TORRES J, FLÓREZ A, ALMANZA J, Elaboration of Al-Mn alloys by aluminothermic reduction of Mn_2O_3 , *Materials Today: Proceedings*. 2 (2015) 4963 – 4970.

ANEXOS

ANEXO A. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CARBONO FIJO EN EL COQUE.

Para la respectiva determinación del carbono fijo (FC) del coque se llevaron a cabo los respectivos ensayos bajo las normas ASTM D-3173, D-3173, D-3175, D-3177. los valores promedio de cada ensayo realizado se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Tabla promedio de los ensayos realizados para la determinación del porcentaje de carbono fijo del coque.

Ensayo	% prom	Desv	Normas ASTM
Humedad	1,0298	0,3349	D-3173
Cenizas	10,8479	0,1993	D-3174
Materia volátil	1,8063	0,2234	D-3175
Azufre	0,4138	0,0111	D-3177

La determinación final del porcentaje de carbono fijo contenido en el coque es (ASTM D388):

$$FC = \frac{100x\{CF - (0,15(\%S))\}}{100 - (\%H + (1,08(\%CENIZA)) + (0,55(\%S)))}$$

CF: Carbono fijo %S: Porcentaje de azufre %H: Porcentaje de humedad

$$CF = 100 - (\%Ceniza + \%H + \%MV)$$

$$CF = 100 - (10,8479 + 1,0298 + 1,8063)$$

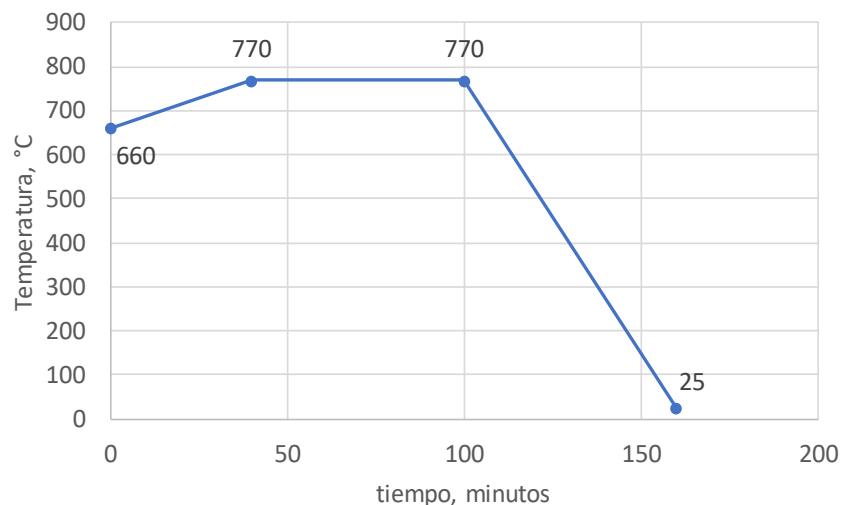
$$CF = 86,316$$

$$FC = \frac{100x\{86,316 - (0,15(0,4138))\}}{100 - (1,0298 + (1,08(10,8479)) + (0,55(0,4138)))} = 77,18\% \text{ CARBONO FIJO}$$

ANEXO B. ENSAYO PRELIMINAR DE FUSIÓN.

Se realizó un ensayo preliminar que sirvió como punto de partida a los ensayos finales de la tabla 1. El procedimiento que se realizó inició con el corte del lingote de aluminio (1100) en una tronzadora de disco para obtener una muestra de aproximadamente 100 g, que fue fundida dentro de un crisol de arcilla refractaria de 440 cm³ a una temperatura de 760°C y solidificado a aire quieto dentro de ese mismo crisol. Posteriormente se realizó la puesta en contacto de una mezcla reactiva compuesta por 20 g de PCRM y 40 g de un agente surfactante (Bórax). El tratamiento de fusión se realizó dentro de un horno de resistencias tipo mufla, introduciendo el crisol con la mezcla en el horno a una temperatura aproximada de 660°C. Luego se elevó la temperatura durante aproximadamente 40 minutos hasta alcanzar los 770°C, sosteniéndose a esa temperatura durante una hora. Terminado el tiempo, el crisol se retira del horno y se deja solidificar al aire quieto a temperatura ambiente. Un esquema del proceso de fusión se muestra en la figura 11.

Figura 11. Tratamiento de fusión para el ensayo preliminar.



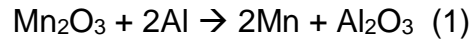
Para este ensayo preliminar se realizó la respectiva caracterización de composición química OES y los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Composición química elemental promedio del ensayo de espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), para el ensayo preliminar con adición de PCRM y el agente escorificante (bórax).

Elemento	MUESTRA	
	Al+Borax(40g)+PCRM(20g)	
	Promedio	Desv
Si	0,061	0,011
Fe	0,122	0,0098
Cu	<0,0005	0,001
Mn	0,047	0,0036
Zn	0,552	0,024
Al	99,14	0,122
Otros	0,078	-

El ensayo de composición química OES realizado mostró un leve aumento del porcentaje de Mn, de tan solo de 0,047%, por lo que la reducción no se llevó eficientemente, una posible explicación pudo ser debido a que la temperatura de fusión o el tiempo de fusión fueran insuficientes para favorecer el proceso. Ya que, a medida que transcurre el proceso y la reducción de los óxidos va ocurriendo se requiere de una mayor energía, y al parecer la temperatura utilizada en el ensayo preliminar no fue la más ideal para el proceso [21-23]. Por lo que para los ensayos finales se trabajó a una mayor temperatura de fusión con el objetivo de obtener un mejor rendimiento.

ANEXO C. CÁLCULO DE LAS CANTIDADES DE MEZCLAS REACTIVAS QUE SE USARON EN LOS ENSAYOS (TABLA 1).



$$1,3 = 100 \times \frac{(X_{Mn_g})}{(50g \text{ Al}) + (X_{Mn_g})} \qquad \text{mol}_{\text{Mn}} = \frac{0,658g}{54,9}$$

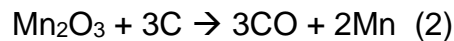
$$X_{Mn_g} = 0,658 \text{ g} \qquad \text{mol}_{\text{Mn}} = 0,0119$$

- Gramos de Mn_2O_3 :

$$0,0119 \times 2 = \frac{g\text{Mn}_2\text{O}_3}{157,87}$$

$$\mathbf{gMn_2O_3 = 3,757 \text{ g}}$$

Como las reacciones no son 100%, hay que añadir un exceso, por lo que para los ensayos (tabla 1) se agregó 10 g de PCRM.



- Gramos de coque:

Los cátodos de pilas alcalinas gastadas contienen en promedio 51% de Mn [24].

$$\%MnM_{n2O3} = \frac{54,94 \times 2}{(54,94 \times 2) + (16 \times 3)} = \mathbf{0,6959}$$

51% de Mn en los cátodos de las pilas [24].

$$51 \text{ g Mn} \rightarrow 0,6959$$

$$X \rightarrow 1$$

$$X = 73,28 \text{ g}$$

El porcentaje de Mn_2O_3 en los cátodos de pilas gastadas es del 73,28%.



$$X_C = \frac{(73,28\% \text{Mn}_2\text{O}_3 \times 10 \text{gPCRM}) \times 3\text{C}}{2\text{Mn}_2\text{O}_3}$$

$$X_C = \frac{(7,328\text{g}) \times (3 \times 12)}{(2 \times 157,88)}$$

$$X_C = 0,8354 \text{ g}$$

Según la caracterización del coque (ANEXO A) este contiene 78,18% de C.

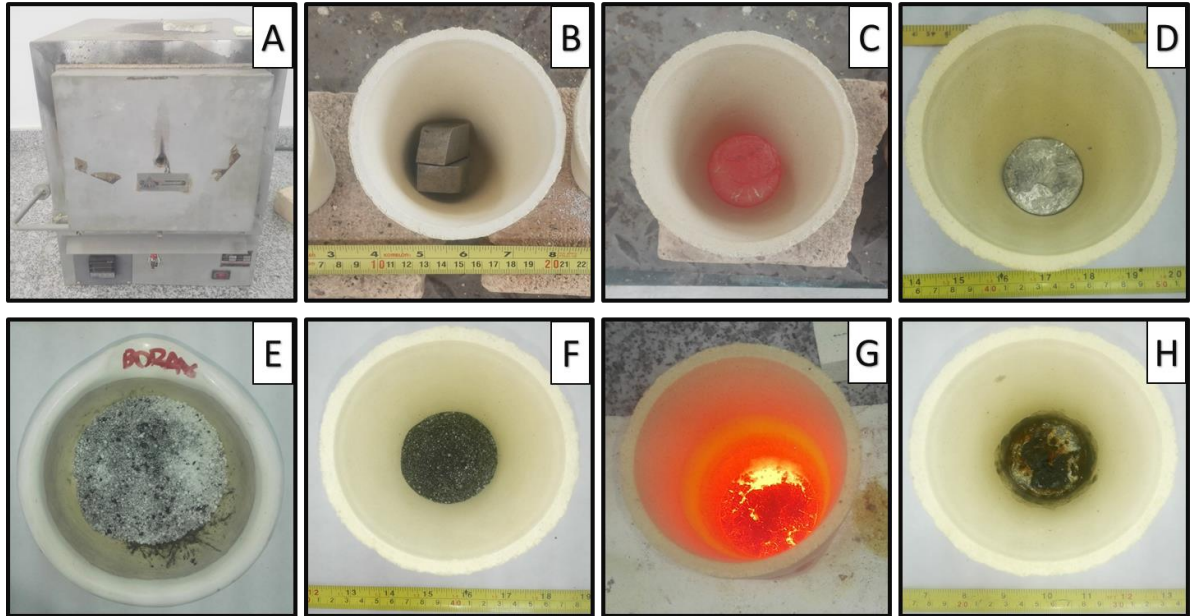
$$\begin{aligned} 0,8354 \text{ g} &\rightarrow 78,18\% \\ X &\rightarrow 100\% \end{aligned}$$

$$X = 1,06 \text{ g de coque}$$

Como la reacción no ocurre al 100% se agregó un exceso para intentar garantizarla, y la cantidad utilizada fue de 2g de coque (tabla 1).

ANEXO D. MEMORIA FOTOGRÁFICA DE LOS PASOS DE FUSIÓN.

Figura 12. Pasos del procedimiento de fusión a seguir para cada ensayo (tabla 1).



A) Horno tipo mufla usado para los ensayos. **B)** Lingotes de Al (1100). **C)** Enfriamiento a temperatura ambiente de los lingotes de Al (1100) fundidos. **D)** Al (1100) solidificado. **E)** Mezcla de material reactivo según corresponda (Tabla 1). **F)** Adición de la mezcla reactiva al crisol. **G)** Enfriamiento a temperatura ambiente de la mezcla reactiva fundida con el Al (1100). **H)** Muestra solidificada.

ANEXO E. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ENSAYO OES.

Con el objeto de establecer si existe alguna diferencia significativa entre los tratamientos que presentaron diferencias respecto del tratamiento control (Dunnet), estos fueron comparados entre sí mediante el método Tukey. En la figura 13 se muestran los resultados de dicha comparación, donde se muestra que los tres tratamientos son diferentes entre sí [15]. Por su parte, es posible establecer mediante el análisis de los promedios (figura 14), que el tratamiento que permite obtener una mayor cantidad de manganeso en la aleación es el Al+Bórax(20g)+PCRM.

Figura 13. Comparación de tratamientos con resultados favorables mediante el método Tukey.

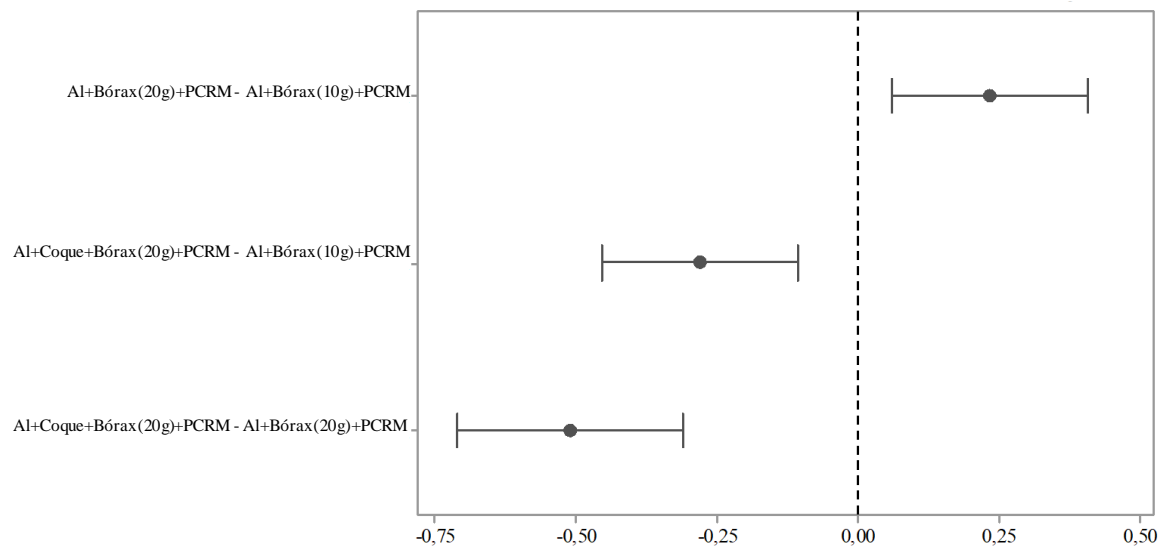
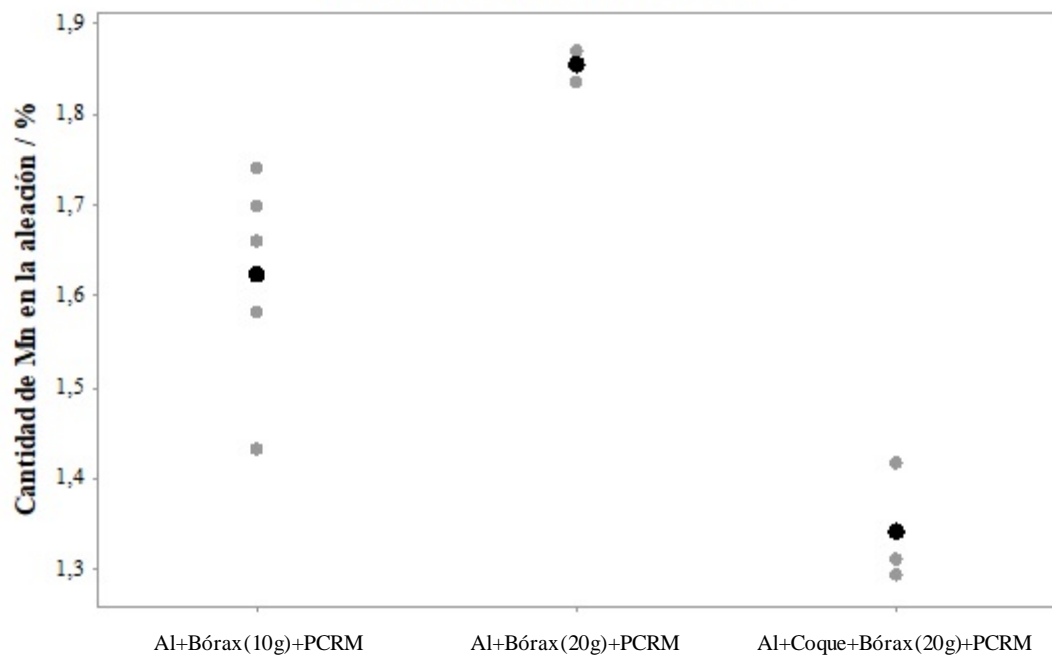
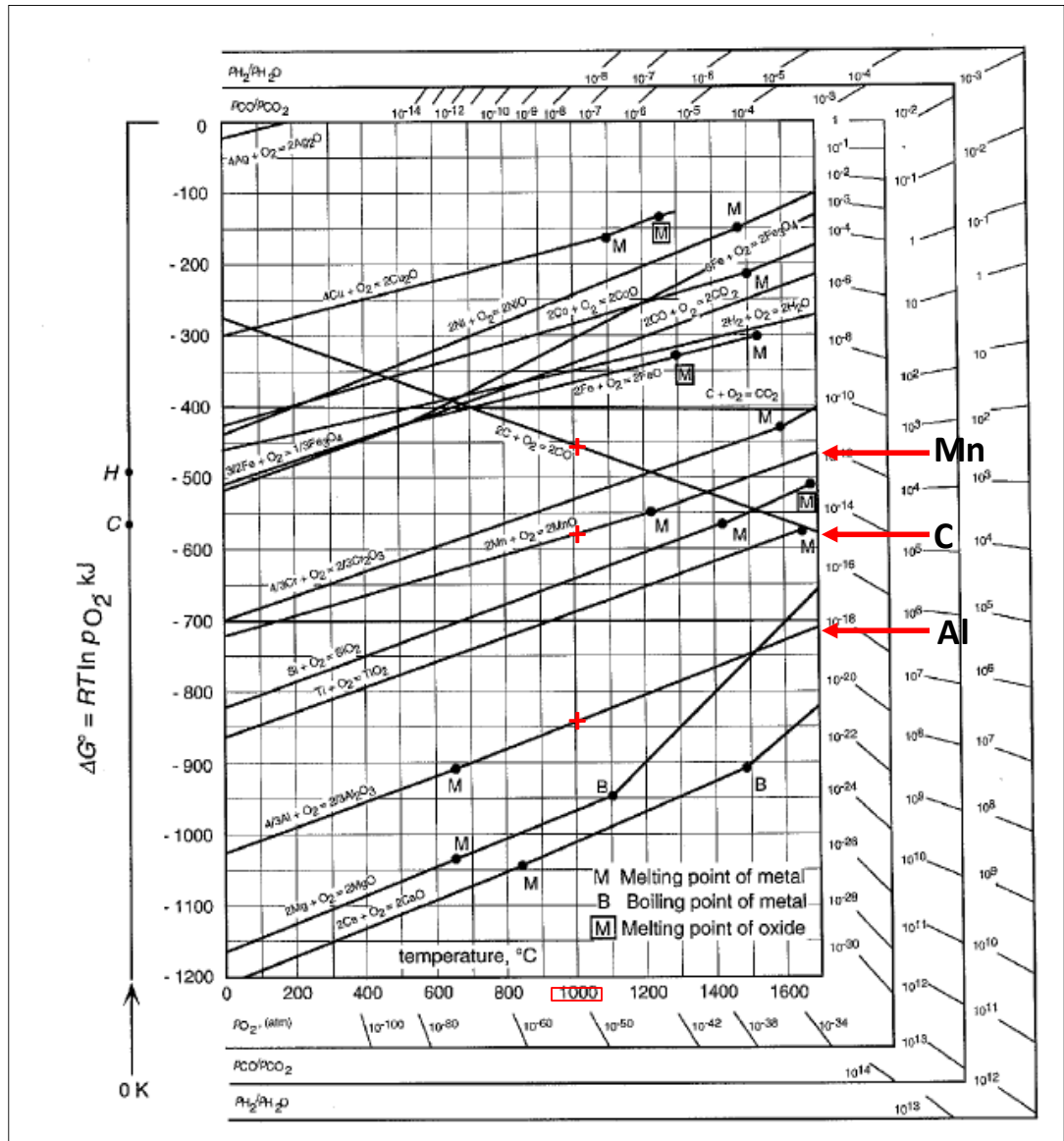


Figura 14. Promedio de los tratamientos (ensayos 2, 4 y 8).



ANEXO F. DIAGRAMA DE ELLINGHAM.

Figura 15. Diagrama de Ellingham.



Fuente: HASEGAWA M, Ellingham Diagram. En: Treatise on Process Metallurgy Volume 1: Process Fundamentals. Elsevier, 2014. 3.3 p. 507-516. ISBN 978-0-08-096986-2 [21].

ANEXO G. ANÁLISIS SEM-EDS AL ALUMINIO DE REFERENCIA (1100).

Figura 16. Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra n°9 de Al-referencia (1100), a magnificación original de 4000x.

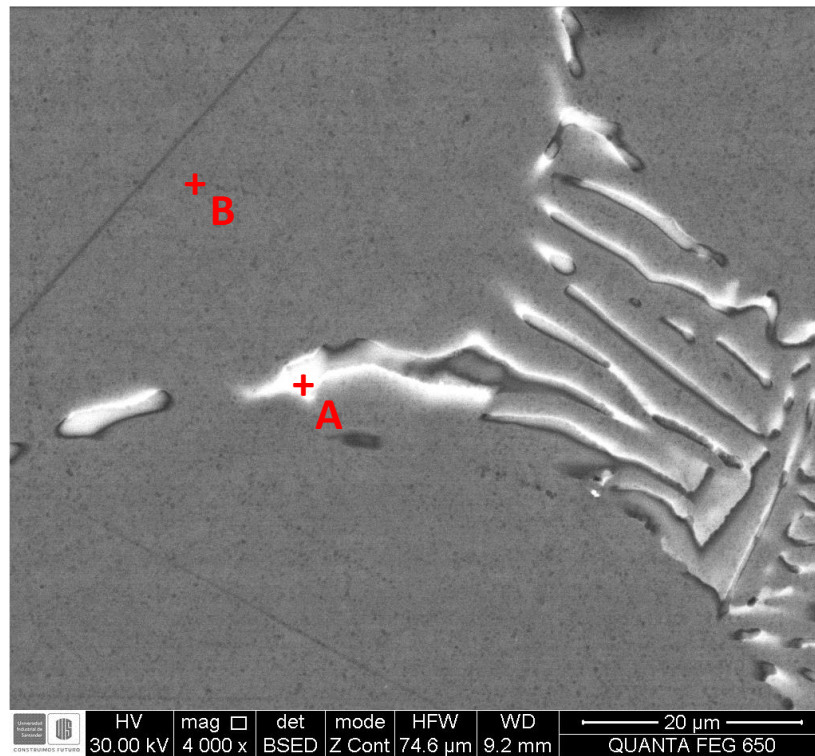


Tabla 8. Resultados de análisis micro químico por SEM-EDS para muestra n°9 Al-referencia (1100).

MUESTRA	PUNTOS	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS (%Wt)			
		Al	Si	Fe	O
Al-referencia (1100)	A	88,05	0,49	10,92	0,54
	B	98,6	-	0,32	1,08