



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DERIVADOS DEL RECICLAJE DE
PILAS ALCALINAS GASTADAS: CASO DIÓXIDO Y
CARBONATO DE MANGANESO, ALEACIÓN FERROSA
BASE MANGANESO Y CINCO METÁLICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA

PRESENTA:

Ing. Jesús Aarón Esquivel Alarcón

Directores de Tesis

Dr. Elias Rangel Salinas

Dr. Aurelio Hernández Ramírez





Resumen

En este trabajo de investigación se reciclaron los óxidos de manganeso y el óxido de cinc contenidos en los componentes anódico y catódico de las pilas alcalinas gastadas para sus posibles aplicaciones como materia prima.

En el caso del material catódico se empleo para la elaboración de aleaciones ferrosas con altos contenidos de manganeso ($> 11\%$), así como también para la producción de reactivos base manganeso y finalmente al caso del material anódico para la obtención de cinc metálico.

Para la fabricación de aleaciones ferrosas con alto contenido de manganeso se reciclaron los cátodos gastados de las pilas alcalinas y cuyo contenido es igual a $52 \pm 5\%$ peso en manganeso. La carga de materia prima que se alimento al horno para que posteriormente sea fundido, son consistentes del material catódico de las pilas alcalinas y hierro con $3.6\% C$. Y cuyo resultado de la composición química del hierro es de $6.2\% Mn$ y $2.83\% C$.

El intervalo de la temperatura de fusión del metal se comprendido en el rango de temperatura de 1500 a $1600\text{ }^{\circ}C$ de acuerdo a datos termodinámicos en donde se demuestra que los óxidos de manganeso que contiene el polvo de pila en sus tres diferentes formas (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) son reducidos en presencia de grafito, formando así un equilibrio entre el sistema ternario $Mn_7C_3 - Fe_3C - Fe$ y CO . Este equilibrio está presente durante la fabricación de aceros al alto manganeso denominados "Hadfield".

Para el caso de los reactivos base manganeso se reciclo el material catódico, pero se lixivio en presencia de una mezcla consistente de ácido sulfúrico con ácido oxálico para obtener sulfato de manganeso, recuperándose 77 g de Mn por cada 257 g. de Mn. El sulfato de manganeso se uso para la precipitación de dióxido de manganeso y carbonato de manganeso.



Finalmente el reciclado del material anódico de las pilas alcalinas con óxido de cinc se procesó mediante procedimientos hidrometalúrgicos como son la lixiviación con ácido sulfúrico para obtener sulfato de cinc en solución recuperándose 68 g. de 69 g. de cinc de la muestra inicial y la electrodeposición de cinc metálico cuya pureza asciende a 98.13% se recupero del licor consistente de sulfato de cinc.

Todo el proceso de reciclado de los materiales anódico y catódico fueron analizados mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), absorción atómica y volumetría; para el caso del acero se analizó con la técnica de fluorescencia de rayos X (arco y chispa) para monitorear y construir los balances de materia correspondientes, así mismo también para poder determinar la cinética de cada proceso y eficiencias.



Abstract

In this research the oxides of manganese and zinc oxide contained in the cathode and anode components of spent alkaline batteries for their potential applications as raw material were recycled.

In the case of the cathode material was used for the preparation of ferrous alloys with high manganese content ($> 11\%$), as well as reagents for producing manganese base and finally to the case of the anode material for the production of metallic zinc.

The production of ferrous alloys with high manganese content the cathodes of spent alkaline batteries were recycled whose manganese content is equal to $52 \pm 5\%$ weight. The raw material was fed into the furnace to be melted are cathode material and the iron with 3.6% C. And the result of the chemical composition of the iron is 6.2% Mn and 2.83% C.

The range of melt temperature for the iron is within the temperature range of 1500 to 1600 ° C according to thermodynamic data which shows that the manganese oxide powder containing the stack in three different forms (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) are reduced in the presence of graphite, forming a balance between the ternary system $Mn_7C_3 - Fe_3C - Fe$, y CO . This balance is present during the manufacture of so-called high manganese steels "Hadfield".

In the case of the manganese-based reactive the cathodic material was recycled, but was leached in the presence of a mixture consisting of sulfuric acid and oxalic acid, resulting from that manganese sulfate, recovering 77 g of Mn per 257 g. Mn. Manganese finally the sulfate was used for the precipitation of manganese dioxide and manganese carbonate.



Finally the recycling of anode material of zinc oxide alkaline batteries was processed by hydrometallurgical processes such as leaching with sulfuric acid to form zinc sulphate solution recovering 68 g. of 69 g. zinc in the initial sample and electrowinning of zinc metal which amounts to 98.13% purity was recovered liquor consisting of zinc sulfate.

The entire process of recycling the anode and cathode materials were analyzed by techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic absorption and titration, the steel was analyzed by the technique of fluorescence X rays (arc and spark) to monitor and build the corresponding material balances, likewise also to determine the kinetics of each process and efficiencies.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 18:00 horas del día 06 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Obtención de productos derivados del reciclaje de pilas alcalinas gastadas: caso dióxido y carbonato de manganeso, aleación ferrosa base manganeso y cinc metálico”.

Presentada por el alumno:

ESQUIVEL

ALARCÓN

JESÚS AARÓN

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	8	8	3
---	---	---	---	---	---	---

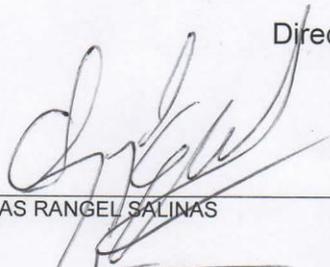
aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

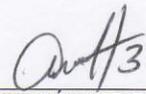
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

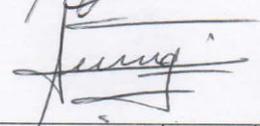
Directores de tesis



DR. ELÍAS RANGEL SALINAS



DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ



DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ



DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ



DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO



DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 9 del mes de Diciembre del año 2013, el (la) que suscribe Jesús Aarón Esquivel Alarcón alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B110883, adscrito(a) a la Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas, manifiesto que es el(la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la (de, de los) Dr. Elias Rangel Salinas y del Dr. Aurelio Hernández Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DERIVADOS DEL RECICLAJE DE PILAS ALCALINAS GASTADAS: CASO DIÓXIDO Y CARBONATO DE MANGANESO, ALEACIÓN FERROSA BASE MANGANESO Y CINC METÁLICO, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor (a) y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ipn_aron@hotmail.com , rangelse@yahoo.com.mx y aurelioh@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Jesús Aarón Esquivel Alarcón
Nombre y firma del alumno



ÍNDICE DEL CONTENIDO

	PAGINA
RESUMEN	
ABSTRACT	
INDICE DEL CONTENIDO.	I
LISTA DE FIGURAS.	VI
LISTA DE TABLAS.	IX
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE.	6
2.1 REQUERIMIENTOS, BENEFICIOS DEL RECICLAJE DE PILAS Y BATERÍAS	7
2.2 ESTRUCTURA DE LAS PILAS ALCALINA.	9
2.3 MANGANESO	11
2.3.1 RESERVAS DE MANGANESO	13
2.3.2 RESERVAS DE MANGANESO EN MÉXICO	13
2.4 APLICACIONES Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO	13
2.5 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA REDUCCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE MANGANESO	14
2.6 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Mn-Fe-C-O	18



2.6.1 SISTEMA Mn-Fe-C	20
2.6.2 SISTEMA Mn-Fe-O	20
2.6.3 SISTEMA Mn-C-O	21
2.6.4 SISTEMA Fe-C-O	22
2.7 ACERO HADFIELD	23
2.8 CINC	24
2.8.1 PRODUCCIÓN DE CINC	24
2.8.2 USOS DEL CINC	25
2.8.3 CINC EN LA PILA	26
2.8.4 PROCESAMIENTO DEL CINC	27
2.8.5.2 CALCINADO	27
2.8.6 ELECTRODEPOSITACIÓN DE CINC	28
2.9 ESTADO DEL ARTE DEL RECICLADO DE PILAS ALCALINAS GASTADAS	29
CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
3.2 METODOLOGÍA PARA EL DESMANTELAMIENTO Y TRATAMIENTO DEL NÚCLEO DE LA PILA ALCALINA	36
3.3 PRODUCCIÓN DE ACERO CON ALTO CONTENIDO DE MANGANESO “ACERO HADFIELD”	36
3.4 OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO	37
3.4.1 LIMPIEZA DEL POLVO CATÓDICO Y OBTENCIÓN DE REACTIVOS BASE MANGANESO	37
3.4.2 ELIMINACIÓN DE HIERRO PRESENTE EN EL SULFATO DE MANGANESO	38
3.4.3 PRECIPITACIÓN DE DIÓXIDO Y CARBONATODE MANGANESO	39
3.5 OBTENCIÓN DE CINC METÁLICO	40
3.5.1 LIXIVIACIÓN DEL ÓXIDO DE CINC	40
3.5.2 ELECTRODEPOSITACIÓN DE CINC	40
3.8 CONSTANTES, PARÁMETROS Y VARIABLES	42



CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 ANÁLISIS DEL MATERIAL CATÓDICO	44
4.2 FABRICACIÓN DE ACERO AUSTENITICO AL MANGANESO	48
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO PRECIPITADO	51
4.3.1 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO	55
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL CARBONATO DE MANGANESO	56
4.4.1 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE CARBONATO DE MANGANESO	57
4.5 ANÁLISIS DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EMANADAS DEL HORNO	58
4.5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS CONSISTENTES DE OXIDO DE CINC EMANADAS DEL HORNO DE INDUCCIÓN	59
4.6 ANÁLISIS DEL MATERIAL ANÓDICO	62
4.7 LIXIVIACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO	64
4.7.1 LIXIVIACIÓN AL 10% DE ÁCIDO SULFÚRICO.	65
4.7.2 LIXIVIACIÓN AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO.	67
4.7.3 LIXIVIACIÓN AL 30% DE ÁCIDO SULFÚRICO.	69
4.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO MEDIANTE LA TÉCNICA DRX	71
4.9 CARACTERIZACIÓN DEL SULFATO DE CINC	78
4.10 CARACTERIZACIÓN DEL CINC METÁLICO	76
4.10.1 CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO RECUPERADO DE LA REACCIÓN ANÓDICA	79
4.11 ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DEL PROCESAMIENTO DEL MATERIAL ANÓDICO	80
4.12 CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DEL POLVO DE PILA ANÓDICO.	81
4.13 CINÉTICA DE ELECTRODEPOSITACIÓN DEL CINC.	83
4.14 BALANCE METALÚRGICO DEL PROCESAMIENTO DEL POLVO DE PILA ANÓDICO.	86



CAPÍTULO V CONCLUSIONES	88
APÉNDICE A	91
BIBLIOGRAFÍA	93



LISTA DE FIGURAS

FIG. 1 CICLOS DE RESERVA DE MATERIA PRIMA: PRESENTE Y FUTURO	7
FIG. 2 CAMPAÑAS DE ACOPIO EN EL DISTRITO FEDERAL DE PILAS GASTADAS	9
FIG. 3 PARTES DE LA PILA ALCALINA	10
FIG. 4 DISTRIBUCIÓN DE NÓDULOS OCEÁNICOS DE MANGANESO	12
FIG. 5 DIAGRAMA DE PREDOMINANCIA DE VARIACIÓN DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXIGENO DEL SISTEMA Mn-O vs Temperatura	15
Fig. 6 Diagrama de Pourbaix para el sistema Mn-O-C	17
Fig. 7 Secciones isotérmicas del sistema Mn-Fe-C A) T=885K y b) T=1775	20
Fig.8 Secciones isotérmicas del sistema Mn-Fe-O A) T=885K y b) T=1775	21
Fig. 9 Secciones isotérmicas del sistema Mn-C-O A) T=885K y b) T=1775	22
Fig. 10 Secciones isotérmicas del sistema Fe-C-. A) T=885K y b) T=1775	22
Fig. 11 Usos del cinc	26
Fig. 12 Diagrama de flujo del procesamiento del cinc.	29
Fig. 13 Diagrama de flujo experimental	35
Fig. 14 Diagrama de la celda de electrodeposición	41
Fig. 15 Espectro del microanálisis del polvo de pila (Cátodo) MEB-EDS	44
Fig. 16 Mapeo del polvo de pila MEB-EDS	45
Fig. 17 Difractograma del polvo de pila (Cátodo)	46
Fig. 18 Análisis Rietvelt del polvo de pila	47
Fig. 19 Esquema de la composición química en contenido de manganeso obtenida durante la primera, segunda y tercera etapa	49



Fig. 20 ESQUEMA GENERAL DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CARBONO OBTENIDA DURANTE LA PRIMERA, SEGUNDA Y TERCERA ETAPA	50
FIG. 21 ESPECTRO DEL MICROANÁLISIS DE DIÓXIDO DE MANGANESO MEB-EDS	52
FIG. 22 MAPEO DEL DIÓXIDO DE MANGANESO MEB-EDS	53
FIG. 23 DIFRACTOGRAMA DEL DIÓXIDO DE MANGANESO	54
FIG. 24 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO	55
FIG. 25 DIFRACTOGRAMA DEL CARBONATO DE MANGANESO	56
FIG. 26 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO	57
FIG. 27 COLOR DE LA FLAMA CAUSADA POR LA OXIDACIÓN DEL CINCO	58
FIG. 28 ESPECTRO DEL MICROANÁLISIS DEL ÓXIDO DE CINCO EMANADO DEL HORNO DE INDUCCIÓN	59
FIG. 29 MAPEO DEL ÓXIDO DE CINCO EMANADO DEL HORNO DE INDUCCIÓN	60
FIG. 30 DIFRACTOGRAMA DEL ÓXIDO DE CINCO EMANADO DEL HORNO DE INDUCCIÓN	61
FIG. 31 ESPECTRO DEL POLVO DE PILA (ÁNODO) MEB-EDS	62
FIG. 32 MAPEO DEL POLVO DE PILA (ÁNODO) MEB-EDS	63
FIG. 33 DIFRACTOGRAMA DEL POLVO DE PILA (ÁNODO)	64
FIG. 34 ESPECTRO DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 10% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEB-EDS	65
FIG. 35 MAPEO DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 10% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEB-EDS	66
FIG. 36 ESPECTRO DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEB-EDS	67
FIG. 37 MAPEO DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEB-EDS	68
FIG. 38 ESPECTRO DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 30% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEB-EDS	69
FIG. 39 MAPEO DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 30% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEB – EDS	70



FIG. 40 DIFRACTOGRAMA COMPARATIVO DE LOS RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN DEL POLVO DE PILA (ÁNODO)	72
FIG. 41 ESPECTRO DEL SULFATO DE CINC CRISTALIZADO	73
FIG. 42 MAPEO DEL SULFATO DE CINC CRISTALIZADO MEB – EDS	74
FIG. 43 DIFRACTOGRAMA DEL SULFATO DE CINC CRISTALIZADO	75
FIG. 44 ESPECTRO DEL CINC METÁLICO ELECTRODEPOSITADO. MEB – EDS	76
FIG. 45 MAPEO DEL CINC ELECTRODEPOSITADO MEB – EDS	77
FIG. 46 DIFRACTOGRAMA DEL CINC METÁLICO	78
FIG. 47 DIFRACTOGRAMA DEL DIÓXIDO DE MANGANESO	79
FIG. 48 CURVA DE LIXIVIACIÓN DE CINC AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO	81
FIG. 49 CURVA DE LIXIVIACIÓN DEL MANGANESO AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO	82
FIG. 50 CURVA DE LIXIVIACIÓN DE HIERRO AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO	83
FIG. 51 CURVA DE DESPOJO DEL CINC EN SOLUCIÓN	84
FIG. 52 CURVA DE DESPOJO DE MANGANESO EN SOLUCIÓN	85
FIG. 53 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE CINC METÁLICO A PARTIR DEL POLVO DE PILA (ÁNODO)	86
FIG. 54 DIAGRAMA DE PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS DERIVADOS DE LOS MATERIALES ANÓDICO Y CATÓDICO	90



LISTA DE TABLAS

TABLA 1 COMPOSICIÓN DE LA PILA ALCALINA EN EL NÚCLEO.	10
TABLA 2 COMPUESTOS Y FASES EMPLEADAS EN EL PROGRAMA FACTSAGE.	19
TABLA 3 COMPOSICIÓN NOMINAL DE LOS ACEROS AL MANGANESO (ACEROS HADFIELD) SEGÚN LA NORMA A-128 DE ASTM.	23
TABLA 4 MINERALES MÁS COMERCIALES DE CINCO.	24
TABLA 5 PRODUCCIÓN MINERA DE CINCO Y RESERVAS MINERALES.	25
TABLA 6 CONSTANTES, PARÁMETROS Y VARIABLES.	42
TABLA 7 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL POLVO DE PILA (ÁNODO) MEB-EDS.	44
TABLA 8 PORCENTAJE DE ÓXIDOS DE MANGANESO DETERMINADO MEDIANTE LA TÉCNICA DE RIETVELT.	47
TABLA 9 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HIERRO NODULAR.	48
TABLA 10 COMPOSICIÓN FINAL DEL HIERRO.	51
TABLA 11 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL DIÓXIDO DE MANGANESO MEDIANTE MEB-EDS.	52
TABLA 12 REACTIVOS USADOS EN LA LIXIVIACIÓN DEL POLVO CATÓDICO.	55
TABLA 13 REACTIVOS EMPLEADOS EN LA OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO.	55
TABLA 14 REACTIVOS EMPLEADOS EN LA OBTENCIÓN DE CARBONATO DE MANGANESO.	57
TABLA 15 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PARTE ANÓDICA DE LA PILA MEDIANTE LA TÉCNICA MEB – EDS.	62
TABLA 16 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 10% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEDIANTE LA TÉCNICA MEB – EDS.	65
TABLA 17 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEDIANTE LA TÉCNICA MEB – EDS.	67
TABLA 18 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL RESIDUO DE LIXIVIACIÓN AL 30% DE ÁCIDO SULFÚRICO MEDIANTE LA TÉCNICA MEB – EDS.	69
TABLA 19 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL SULFATO DE CINCO MEDIANTE	



LA TÉCNICA MEB – EDS.	73
TABLA 20 COMPOSICIÓN OBTENIDA DEL CINC ELECTRODEPOSITADO MEDIANTE LA TÉCNICA MEB – EDS.	76
TABLA 21 ANÁLISIS DE LIXIVIACIÓN DEL POLVO DE PILA (CÁTODO) OBTENIDO POR VOLUMETRÍA Y ABSORCIÓN ATÓMICA.	80
TABLA 22 REACTIVOS EMPLEADOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE CINC METÁLICO.	86
TABLA 23 PARÁMETROS DE LA ELECTRODEPOSITACIÓN DEL CINC METÁLICO.	86



CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN



En los últimos 30 años el consumo de baterías se ha incrementado debido a la versatilidad, nulo mantenimiento, bajo costo y su aplicación en la industria de la electrónica. Las baterías de cinc-carbón son empleadas en aparatos eléctricos y electrónicos cuyo requerimiento de potencia es mínimo. Normalmente su tiempo de vida útil es corto y al finalizar su empleo son desechadas; éstas constituyen un residuo especial por los contenidos de mercurio, manganeso y otros metales pesados^[1].

El beneficio de reciclar materiales desde el punto de vista económico, ambiental y técnico; depende de muchos factores, incluyendo transporte, proceso de reciclaje, características del material a ser tratado y de la fracción de producto de desecho que puede ser reciclada^[1].

En México cada año son desechadas 90,000 toneladas de baterías las cuales son confinadas en tiraderos municipales. En Europa en el 2002 se desecharon 190,000 toneladas, las cuales por un lado fueron incineradas o confinadas en tiraderos^[2].

En Europa, la cantidad de metales que puede ser susceptibles de ser recuperados en términos de tonelaje de las baterías por año asciende a: Manganeso 20,000 T, Cinc 20,000 T, Hierro 15,000 T, Plomo 7,500 T, Níquel 2,000 T, Cadmio 1,500 T, Mercurio 1,500 T^[2, 3].

El uso de metales reciclados en lugar de metales vírgenes para la producción de baterías tiene un impacto ambiental y económico positivo ya que el consumo de la energía empleada en el procesamiento se reduce. Por ejemplo, la relación entre la energía necesaria para reciclaje de cadmio, níquel y cinc es igual al 46%, 76% y 8%, respectivamente menos que la energía demandada para la extracción y refinación de estos metales a partir de sus minerales^[4].



Por otro lado, la capacidad de confinamiento de desechos en tiraderos municipales es limitada haciendo que los costos por disposición final de los desechos se incrementen. Es por eso que los conceptos de reutilización y reciclado de materiales estén presentes en la conciencia social e industrial con el fin de minimizar los residuos.

Como explotación secundaria de materia prima existen diferentes procesos patentados para la recuperación de cinc y manganeso de pilas agotadas, en los que figuran los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, cada uno de ellos con diferente consumo de energía e impacto ambiental.^[5]

La industria de la fabricación de pilas y baterías primarias y secundarias, es un consumidor de manganeso y cinc que en menor escala requiere de estos metales en forma dióxido de manganeso electrolítico o dióxido de manganeso químico y cinc metálico en polvo^[3,6].

Por otro lado, la demanda de manganeso ha aumentado fuertemente debido a la creciente producción de aceros estructurales y ferroaleaciones que encuentran su principal mercado en la industria de la construcción (23%), de la maquinaria (14%) y del transporte (11%). También el manganeso tiene aplicaciones en la producción de pilas secas y baterías, en compuestos para fertilizantes de plantas, en aleaciones no ferrosas (base aluminio) y en colorantes de materiales cerámicos^[3]. La extracción de minerales de manganeso (con 35% de manganeso) a nivel mundial es de aproximadamente igual a 6 millones de toneladas por año y la demanda de manganeso electrolítico es igual a 0.7 millones de toneladas por año^[3].

La demanda creciente de productos derivados del manganeso ha contribuido a la sobre explotación minera a nivel mundial, y esto es debido a que en el mundo existe un número limitado de yacimientos cuya ley de manganeso hace costosa su explotación oscila entre el 30 y 40%^[6].



Concerniente al cinc su principal uso es el galvanizado el cual generalmente se aplica estando el cinc en estado líquido y otro método de galvanizado es mediante la electrodeposición. De acuerdo al buro nacional de los Estados Unidos de Norteamérica las reservas mineras de cinc están estimadas entre los 30 y 40 años de explotación ^[7]. Actualmente, el reciclado electroquímico del cinc a partir de pilas alcalinas gastadas empieza a ser de gran interés científico, tecnológico y ambiental ^[7, 8].

Ante la perspectiva del agotamiento de diversos recursos naturales, el reciclaje es una alternativa para el tratamiento de los desechos domésticos e industriales, producto de la actividad humana ^[1].

Previamente al año 2005 las pilas alcalinas gastadas no eran consideradas como un material útil de reciclaje puesto que hasta ese momento la normatividad y la gestión internacional habían solo establecido disposiciones para minimizar los riesgos asociados con la posible liberación al ambiente de metales potencialmente tóxicos contenidos en las pilas, cuando éstas se desechan junto con los residuos sólidos urbanos ^[1,10 y 11]. Es en el año 2008 cuando grupos de investigación de países tales como: Alemania, China, Turquía y Australia, principalmente, comienzan a efectuar los primeros trabajos de obtención de dióxido de manganeso y cinc metálico a partir pilas y baterías ^[9].

Este trabajo recicla el material del catódico de las pilas alcalinas que esta compuesto por óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) y que en el balance global tiene una ley de $\approx 56.9\%$ *peso* en manganeso formando una mezcla con grafito empleado materia prima para la elaboración de aceros especiales al manganeso y reactivos que son el sulfato, dióxido y carbonato de manganeso. También se recicla el material anódico para la recuperación de cinc electrolítico mediante procesos hidrometalúrgicos. Es entonces que el principal objetivo de



esta investigación está enfocado en primera instancia a utilizar el material catódico y el material anódico.



CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1. REQUERIMIENTOS, BENEFICIOS DEL RECICLAJE DE PILAS Y BATERÍAS

El reciclado de materiales industriales es complejo, causado por la gran cantidad de materia prima que se consume, así como también la miniaturización de los componentes haciendo de esto que el desmantelamiento total, económicamente no sea atractivo ^[12].

De forma paralela a los desechos industriales los desechos domésticos se han incrementado; en el caso específico de estudio, las pilas gastadas, representan un creciente problema ambiental ya que la mayoría contiene pequeñas cantidades de metales pesados. En especial la pila alcalina, que tiene altas concentraciones de cinc y manganeso, se está convirtiendo en una fuente a considerar para la recuperación de estos metales y así reducir la extracción de minerales para la producción de materias primas de las pilas como se muestra en la figura 1 donde gráficamente se representa que en la actualidad se emplea materia prima virgen en la producción de bienes, pero que en un futuro la mayoría de la materia prima requerida será producto del reciclaje ^[4, 11, 13].

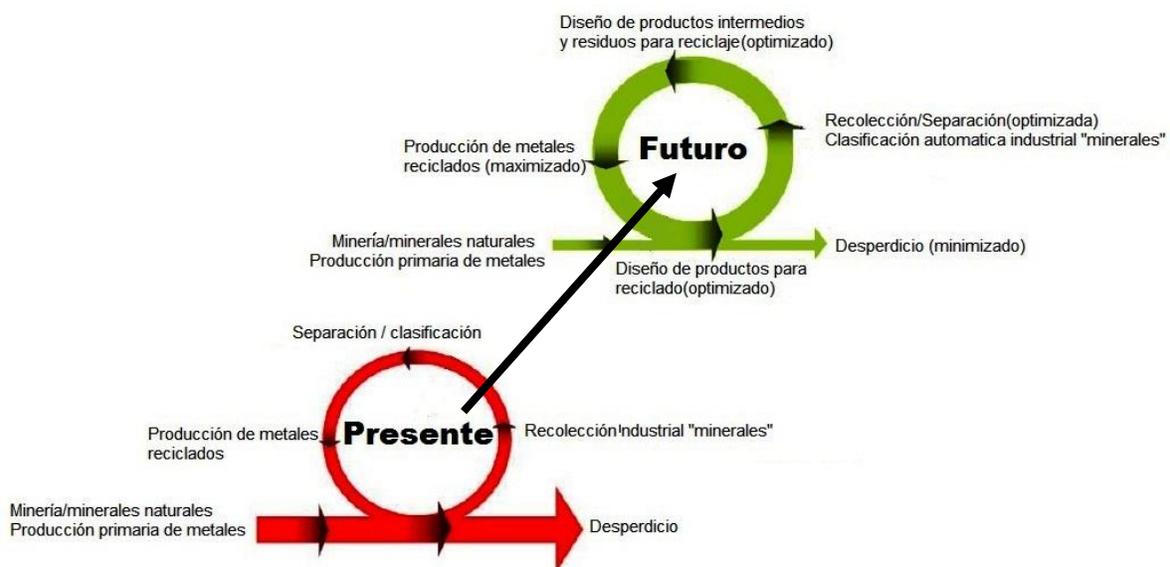


Fig. 1 Ciclos de reserva de materia prima: presente y futuro ^[12].



La normatividad y la gestión internacional han establecido disposiciones para minimizar los riesgos asociados con la posible liberación al ambiente de metales potencialmente tóxicos contenidos en las pilas, cuando éstas se desechan con los residuos sólidos urbanos. Los esfuerzos internacionales se han enfocado a establecer límites al contenido de metales tóxicos en las pilas, particularmente mercurio y cadmio^[9, 11].

Siendo así que los motivos principales por los cuales reciclar pilas son: obtener compuestos de metales estratégicos respecto al almacenamiento de energía (pilas), disminución de volumen en tiraderos municipales, minimizar el consumo de energéticos en la incineración de estos desperdicios y la racionalización de recursos minerales. Específicamente, de las pilas alcalinas lo que puede ser recuperado son los óxidos de manganeso los cuales se pueden emplear en la producción de ferromanganeso, aleaciones base manganeso y reactivos base manganeso y respecto al óxido de cinc se puede recuperar cinc metálico y otros reactivos a base de cinc^[15].

En México, el manejo adecuado de las pilas usadas ha estado presente en los medios masivos de comunicación, los grupos ecologistas, la ciudadanía, instituciones educativas y diversos gobiernos locales han organizado campañas de acopio (Fig. 2). Estos esfuerzos contribuyen a reducir la cantidad de pilas contenidas en los residuos sólidos urbanos, que en muchos casos se disponen en forma inadecuada. Otro aspecto a considerar para el manejo ambientalmente adecuado de las pilas a lo largo de su vida útil, es el reciclaje. En ejemplo al año 2004, se reciclaron poco más de 6.5 millones de pilas primarias; las pilas alcalinas contribuyeron principalmente en un 70% seguidas de las pilas de carbón-cinc (22%)^[15, 16].



Fig. 2 Campañas de acopio en el Distrito Federal de pilas gastadas.

2.2 ESTRUCTURA DE LAS PILAS ALCALINAS

Las pilas alcalinas son pilas primarias y se consideran materiales de desecho al momento de descargarse. Las pilas alcalinas están constituidas principalmente por una carcasa de acero que en su cara interior cuenta con un recubrimiento metálico base níquel que evita la corrosión debida al electrolito compuesto por hidróxido de potasio (KOH), mismo que se encuentra principalmente mezclado con el cinc en polvo (ánodo) y que está envuelto en una membrana porosa separando la mezcla de dióxido de manganeso ($\gamma - MnO_2$) con grafito (C) (cátodo) como se muestra en la figura 3^[1].

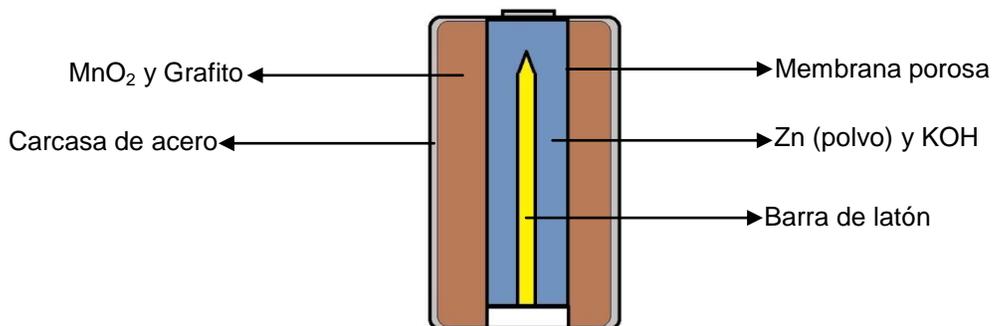


Fig. 3 Partes de la pila alcalina.

El electrolito (KOH) tiene una pureza del 35% al 52%, proporcionando una gran conductividad evitando la formación de hidrógeno (H_2) dentro de la pila. El cinc en polvo provee una gran área superficial; dicha presentación es para incrementar la eficiencia de descarga de la pila. El dióxido de manganeso contenido en la pila alcalina ($\gamma - MnO_2$) de origen electrolítico es usado ampliamente en comparación del dióxido de manganeso (MnO_2) químico o mineral debido a su excelente reactividad y pureza [1, 9].

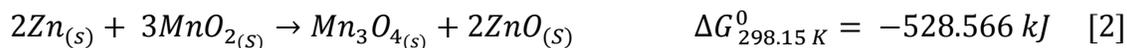
La composición química del núcleo de la pila alcalina se detalla en la tabla 1:

Tabla 1 Composición de la pila en el núcleo [3].

Núcleo de la pila	% peso
Zn	12 a 21
Mn	26 a 33
K	5.5 a 7.3
Fe	0.17
Pb	0.005
Hg	N.D
Cd	0.06
Na	0.10
Ni	0.10
Otros	41.8

Compuestos que en consecuencia dan lugar a las reacciones [1] y [2] las cuales representan el proceso de descarga de la pila alcalina [9].





En donde el cinc se oxida y el dióxido de manganeso se reduce generando así una diferencia de potencial.

2.3 MANGANESO

El manganeso es un metal muy duro, refractario y de brillo plateado. Su punto de fusión es de 1260°C . El manganeso forma sales manganosas y sales mangánicas. En las primeras actúa como bivalente dando origen a MnO , $Mn(OH)_2$ y muchas sales que, en forma hidratada adquieren el color rosa (cloruro, sulfuro, sulfato). Los compuestos trivalentes son inestables, los complejos, por el contrario son estables (sobre todo, con el ion pirofosfato y con el ion fluoruro). El dióxido de manganeso (MnO_2) es el compuesto más importante del manganeso tetravalente y de menor importancia son el K_2MnCl_6 (cristales de color rojo oscuro) y $Mn(SO_4)_2$ (cristales negros). El compuesto de manganeso que es más inestable es el pentamanganato, $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$ ^[17, 18].

Abunda en la naturaleza, pero rara vez ocurre en estado nativo, pues tiene gran afinidad por el oxígeno. Aunque los minerales del manganeso se encuentran ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, son pocos los lugares donde la ley del mineral justifica su explotación ^[18].

Existen varios procedimientos para obtener manganeso metálico: mediante la reducción de los óxidos con carbono, con polvo de aluminio a elevadas temperaturas, y la electrolisis de soluciones concentradas de cloruro de manganeso o sulfato de manganeso ^[17].

El manganeso es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre (0.096%). Sus yacimientos generalmente son de origen sedimentario, yacimientos

de placas de óxido intercaladas con formaciones ricas en hierro. El mineral más común es la pirolusita, compuesto principalmente dióxido de manganeso (MnO_2). El manganeso también se encuentra en diferentes minerales, como la rodocrosita ($MnCO_3$) cuyo color es rosa, rodonita ($MnSiO_3$), manganita negra ($MnO(OH)$) y la alabandita (MnS). Los principales yacimientos de manganeso se encuentran en India, Rusia, Brasil, Sud África, Australia y República Gabonesa, de los cuales India, Rusia y Sud África producen cerca del 85% de la pirolusita mundial^[8, 17].

Los nódulos de manganeso o concreciones de manganeso, por lo general contienen del 30% al 36% de manganeso, estos han sido encontrados en suelos oceánicos pudiendo así proveer otros yacimientos de manganeso. Estos nódulos se han hallado en el océano Pacífico y océano Índico pero principalmente en el océano pacífico. Sin embargo los principales elementos de interés en los nódulos submarinos son los valores presentes de níquel (Ni), cobre (Cu) y cobalto (Co)(Figura 4)^[17].

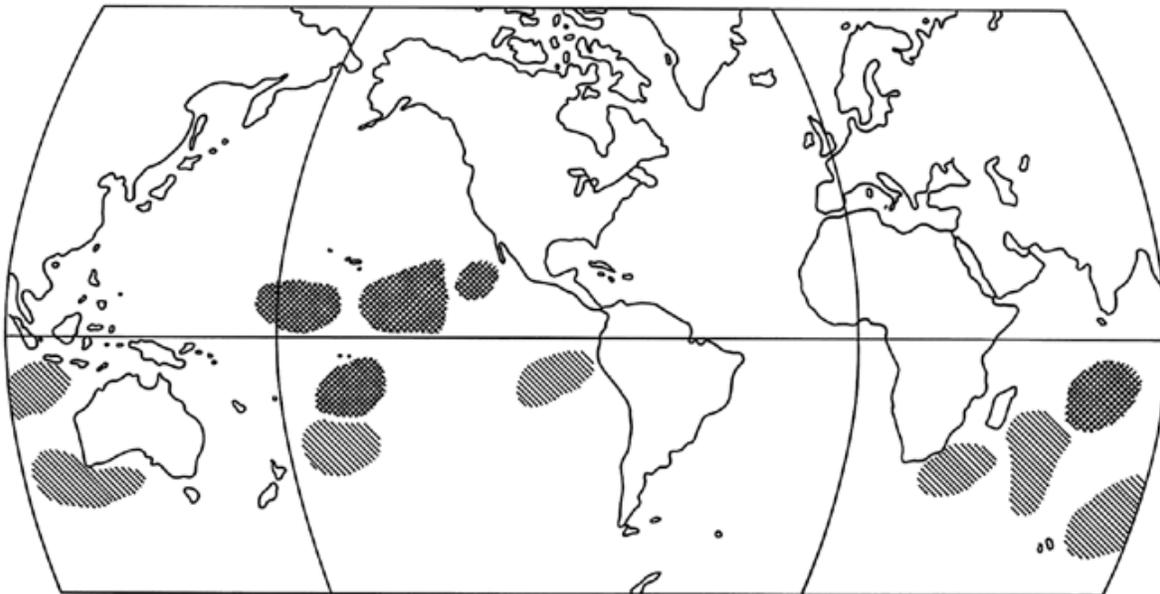


Fig. 4 Distribución de nódulos oceánicos de manganeso.

NOTA: Las áreas que presentan ashurado cruzado son zonas potencialmente explotables^[17].

El manganeso contenido en materiales como pilas gastadas, electrodos gastados, catalizadores gastados, escorias de aceración, lodos y jales son fuentes



secundarias de manganeso. Los minerales de manganeso por lo general están asociados con minerales de cinc (Franklinita $((Fe, Mn, Zn)^{2+}(Fe, Mn)^{3+}O_4)$ y minerales de níquel (asbolana $((Co, Ni)_{1-y}(MnO_2)_{2-x}(OH)_{2-2x+2y} \cdot nH_2O))$ ^[17].

2.3.1 RESERVAS DE MANGANESO EN MÉXICO

México se encuentra en el 8° lugar a nivel mundial en producción de manganeso con 170,000 toneladas anuales en el año de 2008; dicha producción se debe a la concesión de los yacimientos encontrados en Molango Hidalgo y Nonoalco Hidalgo al “Grupo Ferrominero” (minera Autlán); donde se beneficia la Rodocrosita ($MnCO_3$) en la unidad minera de Molango, la Pirolusita (MnO_2) y el óxido manganesoso (MnO) en la unidad minera de Nonoalco para su posterior procesamiento según sea el uso final (ferroaleaciones, pigmentos para cerámicos o materia prima para pilas primarias o secundarias)^[18, 19].

2.4 APLICACIONES Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO

El dióxido de manganeso sintético ha encontrado muchas aplicaciones en distintos campos de producción. Otro uso comercial es aplicado en la manufactura de óxidos de manganeso de alta pureza para usarse en transistores en la industria electrónica. También el dióxido de manganeso ha incrementado su uso como catalizador oxidante, especialmente para reducir la contaminación del aire (remoción de orgánicos volátiles). El dióxido de manganeso sintético es preparado para usos específicos, ya sea mediante procesos químicos o por método electroquímico partiendo de soluciones de sales de manganeso^[20,21, 22].

El dióxido de manganeso químico para pilas secas es producido mediante la descomposición térmica de $MnCO_3$, obteniéndose dióxido de manganeso complementándose la oxidación tratándolo con $NaClO_3$ en presencia de ácido sulfúrico. Otros métodos para la preparación de dióxido de manganeso activado es oxidando el manganeso divalente usando diferentes oxidantes como el $KMnO_4$, $NaClO_3$ y O_3 ^[23].

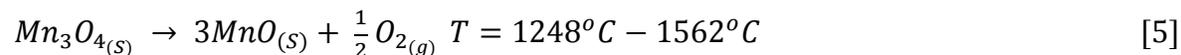
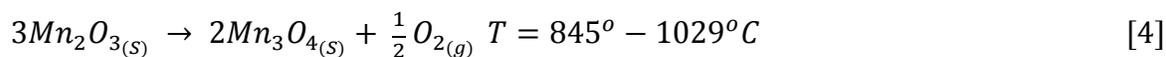


El dióxido de manganeso electrolítico es producido a partir de una solución de sulfato de manganeso acidificada con H_2SO_4 sometiéndola a electrolisis a una temperatura de 90 a 98 °C^[24].

2.5 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA REDUCCIÓN DE LOS ÓXIDOS DE MANGANESO

Los óxidos más comunes del manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO) son básicamente la materia prima para el procesamiento de cualquier producto a base de manganeso. En las pilas alcalinas, como se observa en las reacciones 1 y 2, se obtiene Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , sin embargo el uso inadecuado de las pilas alcalinas favorece que cuando aparentemente se encuentren descargadas se tengan restos de MnO_2 ^[25, 26].

Los óxidos de manganeso se disocian a baja presión parcial de oxígeno y a elevadas temperaturas como se muestra en las siguientes reacciones:



Las especies de los óxidos de manganeso se reducen subsecuentemente una a otra siguiendo la secuencia $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$, conforme aumenta la temperatura y disminuye la presión parcial de oxígeno^[27, 28]. Esto se puede apreciar en el diagrama de predominancia de áreas en la figura 5 en donde la reducción de los óxidos de manganeso se efectúa partiendo del ángulo inferior derecho donde se encuentra el dióxido de manganeso hacia el ángulo superior izquierdo donde se encuentra el manganeso elemental.

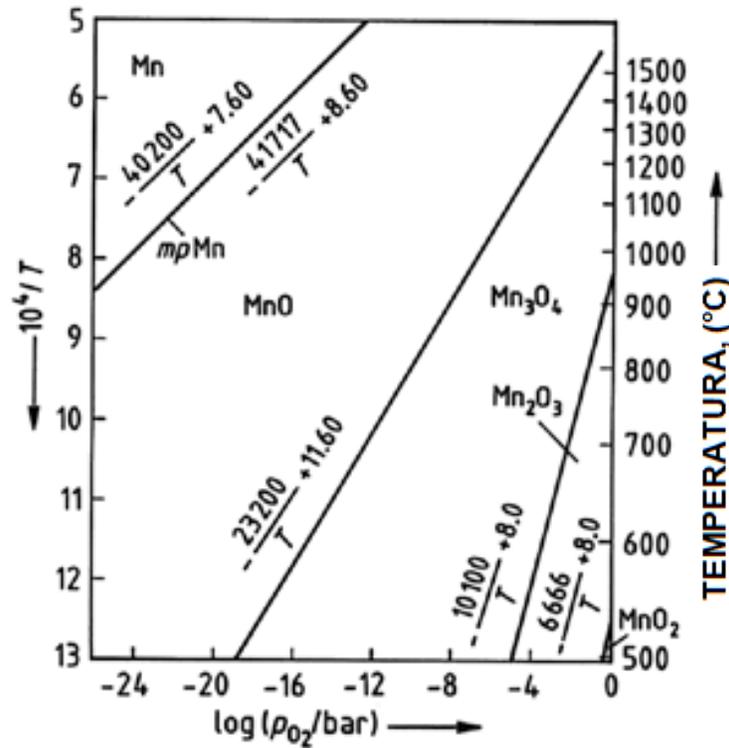
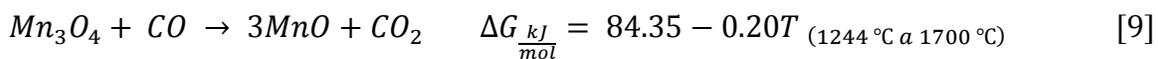
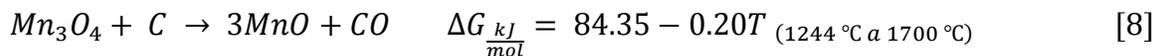
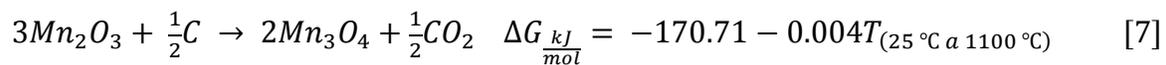
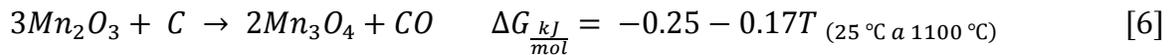


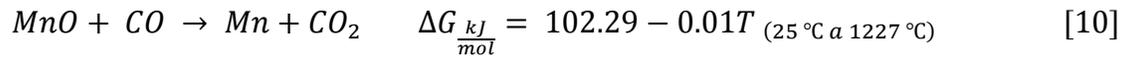
Fig. 5 Diagrama de predominancia de variación de la presión parcial de oxígeno del sistema Mn-O vs. Temperatura.

De acuerdo al diagrama de la figura 5 la reducción comienza con el MnO_2 cerca de los $500^\circ C$ en óxido mangánico. Posteriormente la reducción de los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 ocurren en presencia de un agente reductor como el carbono de acuerdo a las siguientes reacciones:

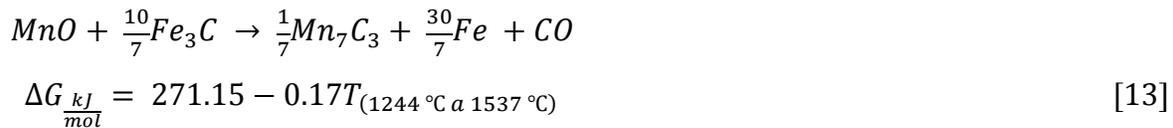




Posteriormente si se requiere la reducción del óxido manganeso (MnO), es necesario contar con altas presiones parciales de monóxido de carbono (CO) como se muestran en las siguientes reacciones:



Sin embargo, en la práctica lo que comúnmente se utiliza en la reducción del óxido manganeso (MnO) es el carbono o carburos de hierro (hierro colado o aceros al alto carbono) las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Como se observa en las reacciones 12 y 13 el producto final de la reducción del óxido manganeso en presencia de carburo de hierro o grafito es Mn_7C_3 la formación de este producto también se puede explicar mediante el diagrama de Pourbaix del sistema $Mn - O - C$ elaborado por Downing y presentado en la figura 6 [17, 28].

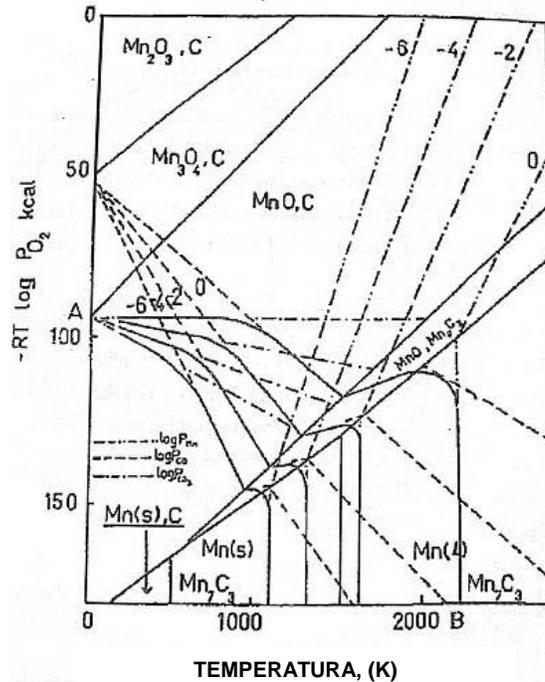


Fig. 6 Diagrama de Pourbaix para el sistema Mn-O-C.

El diagrama de Pourbaix (fig. 6) muestra las regiones estables de los óxidos de manganeso a temperaturas y presiones de oxígeno específicas. La fase gaseosa está constituida por CO , CO_2 y vapor de manganeso; el total de la presión en cualquier punto es la suma de las presiones parciales de las 3 fases gaseosas. Las líneas (continuas) de presión constante total se muestran para valores de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} y 10^{-6} *Atm.*

A una presión total de 1 atm., los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 son inestables en presencia de carbono a cualquier temperatura reaccionando para formar MnO . La secuencia de reducción por carbono a presión atmosférica se muestra por la curva de 1 atm. De la presión total desde 0 K (línea A-B), inicialmente, la fase gaseosa es CO_2 puro, pero la cantidad de CO se incrementa a la par de la temperatura, y sobre los 1100K virtualmente es CO puro. La reducción con CO empieza cerca de los 1540 K para formar Mn_7C_3 . Posteriormente el carburo de manganeso reacciona con el exceso de óxido manganoso formado así el manganeso metálico a una temperatura aproximada de 2000 K [28, 29].



2.6 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Mn-Fe-C-O

El conocimiento de las fases presentes en el sistema es de interés fundamental para la comprensión de las interacciones químicas. Este conduce a la elección de las condiciones operativas para el estudio del proceso de elaboración, también permite definir las condiciones de estabilidad de un sistema y predecir el comportamiento dentro de las condiciones de temperatura y de ambiente a las cuales puede estar sometido.

El sistema propuesto consiste de grafito y manganeso provenientes del cátodo de la pila, con la particularidad, de que el manganeso presenta los estados de oxidación 2, 3 y 4 lo que origina los óxidos Mn_2O_3 , MnO : Mn_2O_3 , MnO y por tanto la presencia de oxígeno en el sistema. El hierro viene específicamente del tipo de acero al carbono 1xxx que es el material de partida, con el cual se pretende elaborar la aleación ferrosa al alto manganeso.

Para hacer un cálculo termodinámico, es útil conocer la varianza de la zona de composición estudiada:

$$V = c + 2 - \varphi$$

Donde c es el número de constituyentes independientes, φ es el número de fases y 2 corresponde a las variables intensivas que son tomadas en cuenta, en los equilibrios químicos, las únicas variables que son consideradas son temperatura, presión y las fracciones molares.

La expresión anterior es modificada debido a que la presión total es fija a 1 atm:

$$V = c + 1 - \varphi$$

Los cálculos realizados para el sistema cuaternario $Mn - Fe - O - C$ son presentados primeramente para los cuatro subsistemas ternarios que lo componen y que son $Mn - Fe - C$, $Mn - Fe - O$, $Mn - C - O$ y $Fe - C - O$. Para determinar las fases presentes al momento de la elaboración de la aleación al alto



manganeso, se han seleccionado las especies disponibles en la base de datos ^[29] que son susceptibles de intervenir (Tabla 2).

Tabla 2 Compuestos y fases empleadas en el programa FACTSAGE^[30].

Fase gaseosa	Fase Solida
Mn	$Fe_{bcc(s)}$
Fe	$Mn_7C_{3(s)}$
FeO	$Fe_3C_{(Liq)}$
O	$Fe_{bcc(s2)}$
O_2	$Fe_{(Liq)}$
O_3	$Mn_{(Liq)}$
	$Mn_{\Delta(s4)}$
	$Mn_{\gamma(s3)}$
	$Mn_{\beta(s2)}$
	$Fe_3C_{(s)}$
	$Mn_{\alpha(s)}$
	$Fe_3C_{(s2)}$
	$C_{(s)}$
	$Mn_3C_{(s2)}$
	$C_{Diamante(s2)}$
	$Mn_3C_{(s)}$

2.6.1 SISTEMA Mn-Fe-C

El punto A de la figura 7 corresponde a la composición inicial en Carbono, Manganeso y Hierro seleccionada del ejemplo hipotético de elaboración del acero Hadfield de la tabla 2, la varianza en este sistema $v = 1$, el único parámetro intensivo que puede ser modificado es la temperatura puesto que la presión total es fija a una atmósfera. Ninguna especie evapora solo se puede considerar la evolución de la composición del equilibrio $Mn_7C_3 - Fe_3C - C$ (Fig. 7 a) hacia un sistema $Mn_7C_3 - Fe_3C - Fe$ (Fig. 7 b). Esto permite estimar que el sistema tiende a formar carburos M_xC dentro de una matriz metálica, en este caso Fe .

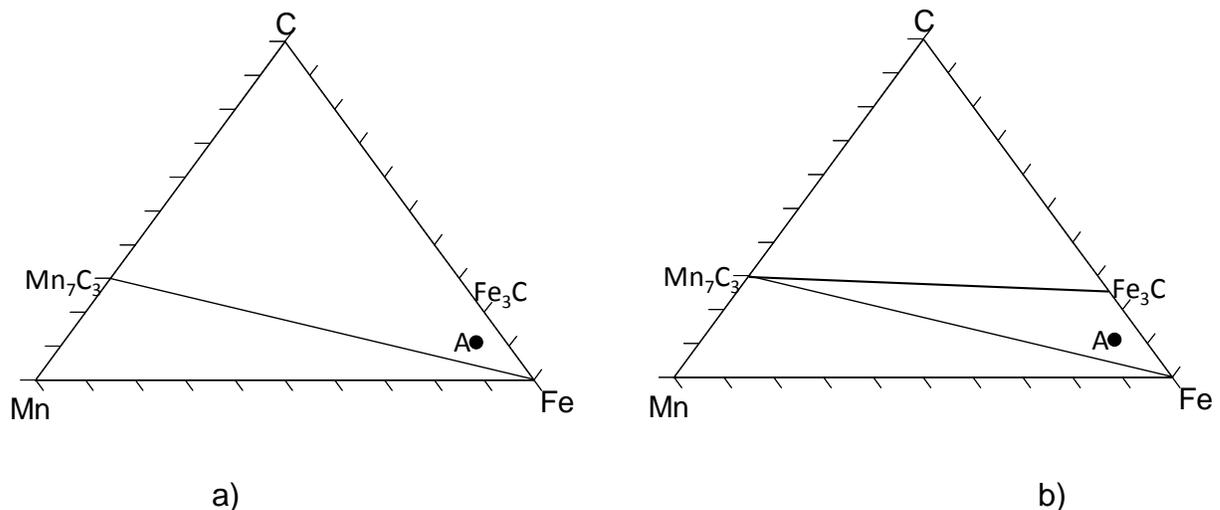


Fig. 7 Secciones isotérmicas del Sistema Mn-Fe-C: a) $T=885K$, b) $T=1775 K$.

2.6.2 SISTEMA Mn-Fe-O

Este sistema con una composición inicial en el punto para $Mn - Fe - O$ en la misma consideración hipotética del acero Hadfield a elaborar cuenta con una varianza $V = 1$, y es estable dentro del intervalo de temperatura de $885K - 1775K$, con la diferencia en el cambio de estado de agregación del manganeso metálico (Fig. 8 a, b)

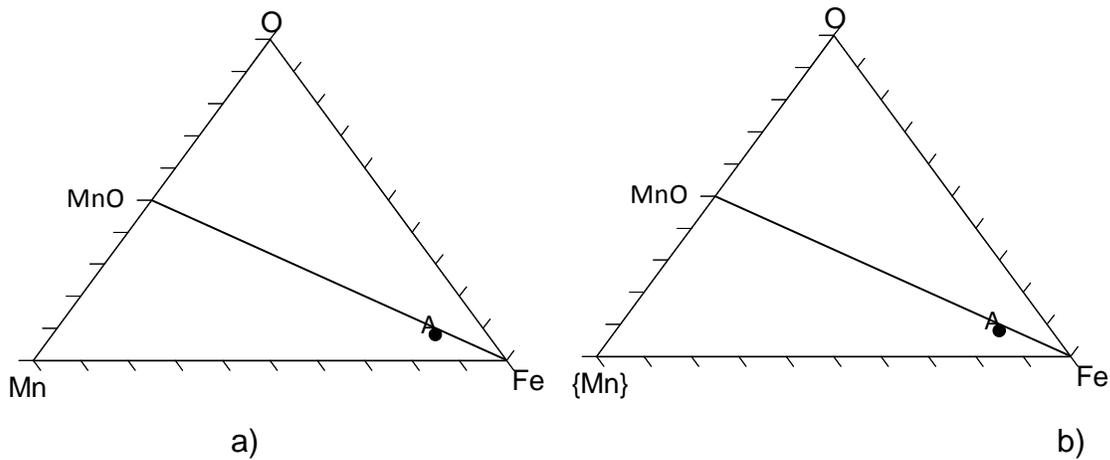


Fig. 8 Secciones isotérmicas del Sistema Mn-Fe-O: a) T=885K, b) T=1775 K.

2.6.3 SISTEMA Mn-C-O

Para este sistema nuevamente el punto A puesto como referencia en cuanto a la fracción mol de $Mn - C - O$ del acero Hadfield, primeramente se encuentra en un equilibrio ternario $C - MnO - Mn$ (Fig. 9 a), al efectuar la modificación en temperatura a $1755 K$ el equilibrio se desplaza hacia el pseudobinario $Mn_7C_3 - MnO$ debido a la pérdida de grafito que forma CO . La formación de gas CO resulta de la combinación del Oxígeno del óxido de manganeso y grafito de pila y funge como reductor del sistema, esto indica que cualquiera de los óxidos de manganeso involucrados en cualquiera de sus formas MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 y MnO seguirán el mismo camino hasta reposar en el pseudobinario $Mn_7C_3 - MnO$, donde en primera instancia tenderán a formar carburos de manganeso (Fig. 9b).

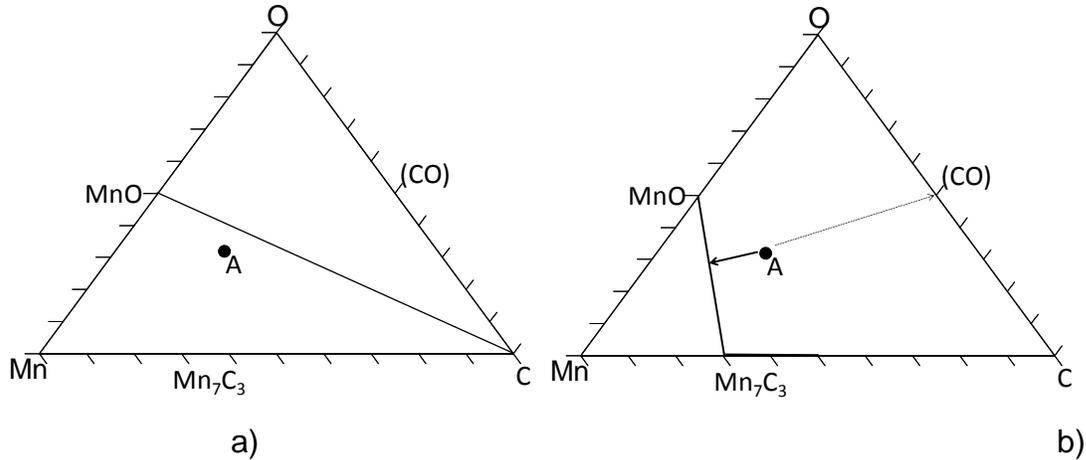


Fig. 9 Secciones isotérmicas del Sistema Mn-C-O: a) T=885K, b) T=1775 K.

2.6.4 SISTEMA Fe-C-O

Este sistema tiene un comportamiento similar al sistema precedente dentro del intervalo de temperatura seleccionado, el punto A corresponde nuevamente a la composición en fracción mol seleccionada para el acero Hadfield, la composición tiende a evolucionar hacia el sistema binario $Fe - FeO$ por generación del agente reductor CO (Fig. 10 a, b).

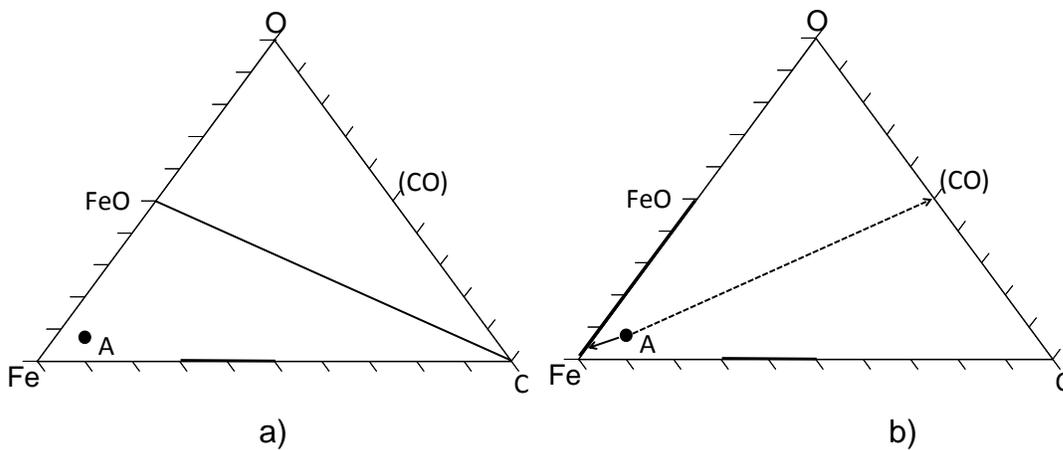


Fig. 10 Secciones isotérmicas del Sistema Fe-C-O: a) T=885K, b) T=1775 K.



2.7 ACERO HADFIELD

El acero Hadfield es un acero austenítico al manganeso, único acero al carbono que no posee magnetismo, mismo que posee una alta resistencia a la abrasión, alta tenacidad y alta resistencia a la deformación. Estas propiedades hacen al acero Hadfield exitoso en aplicaciones industriales como son: martillos, muelas de quebradoras de quijadas, lanas de los molinos, orugas para tractores y “sapos” en los cambios de vía de ferrocarriles. El contenido de los principales elementos aleantes de este acero oscilan entre 10 ~ 14 % de manganeso y 1 ~ 1.4 % de carbono. Sin embargo muchas variaciones de los aceros al manganeso originales han sido propuestas, pero sólo unas pocas han sido aceptadas con mejoras significativas. Éstas usualmente incluyen variaciones en el contenido de carbono y manganeso con o sin elementos aleantes adicionales tales como el cromo, níquel, molibdeno, vanadio, titanio y bismuto. Las composiciones más comunes se encuentran resumidas en la tabla 3^[31, 32, 33, 34].

Tabla 3 Composición nominal de aceros al manganeso (aceros Hadfield)
según la norma ASTM 128^[31].

Grado ASTM	Composición, %						
	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Si (máx.)	P (máx.)
A	1.05-1.35	11 min.	-	-	-	1	0.07
B1	0.9-1.05	11.5-14	-	-	-	1	0.07
B2	1.05-1.2	11.5-14	-	-	-	1	0.07
B3	1.12-1.28	11.5-14	-	-	-	1	0.07
B4	1.2-1.35	11.5-14	-	-	-	1	0.07
C	1.05-1.35	11.5-14	1.5-2.5	-	-	1	0.07
D	0.7-1.3	11.5-14	-	-	3-4	1	0.07
E1	0.7-1.3	11.5-14	-	0.9-1.2	-	1	0.07
E2	1.05-1.45	11.5-14	-	1.8-2.1	-	1	0.07
F	1.05-1.35	6-8	-	0.9-1.2	-	1	0.07



2.8 CINC

El cinc es un metal relativamente activo a diferencia de sus compuestos que son más estables. El cinc como todos los metales se encuentra en depósitos naturales de abundancia en el suelo; siendo este un elemento esencial para la flora y fauna. Los yacimientos de cinc están distribuidos ampliamente por todo el mundo: 55 minerales de cinc son los que se han descubierto sin embargo los minerales comerciales de mayor importancia son los que se presentan a continuación en la tabla:

Tabla 4 Minerales más comerciales de cinc.

Mineral	Formula	% peso de Zn
Esfalerita	ZnS	67
Hemimorfita	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	54.2
Esmithsonita	$ZnCO_3$	52
Hidrozinco	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	56
Zincita	ZnO	80.3
Willmenita	Zn_2SiO_4	58.5
Franklinita	$(Zn, Fe, Mn)(Fe, Mn)_2O_4$	15 – 20

Los depósitos de cinc son clasificados como metamorfismo de contacto, irregular y fisuras de relleno, vetas, estratoides en rocas metamórficas, estratoides en rocas base carbonatos, estratiforme y depósitos formados por enriquecimiento secundario de laterización ^[35].

2.8.1 PRODUCCIÓN DEL CINC

La producción global de cinc en el año 2012 se incrementó significativamente a 13 millones de toneladas. De acuerdo al Grupo de Estudio Internacional del Plomo y Cinc; la refinación del metal tuvo un decremento del 2% hasta 12.9 millones de toneladas en el 2012, de igual manera el consumo mundial tuvo un decremento hasta las 12.7 millones de toneladas, resultando así un superplus en el mercado



de 153,000 toneladas de este metal ^[35]. En la tabla 5 se muestra la producción y las reservas que se tienen en los principales países productores de cinc ^[36].

Tabla 5 Producción minera de cinc y reservas minerales ^[37].

País	Producción minera		Reservas
	2011	2012	
E.U.A.	769	748	11,000
Australia	1520	1490	70,000
Bolivia	427	430	6,000
Canadá	612	640	7.800
China	4310	4600	43,000
India	710	690	12,000
Irlanda	340	345	1,300
Kazakstán	495	420	10,000
México	632	630	16,000
Perú	1260	1270	18,000
Otros países	1730	1770	55,000
Total mundial	12800	13000	250,000

2.8.2 USOS DEL CINCO

La principal aplicación del cinc es la protección del acero y otros metales de la corrosión funcionando como ánodo de sacrificio. Otros usos son la fabricación de aleaciones como el bronce, zamac, y la fabricación de piezas de cinc como se muestra en la figura 11.

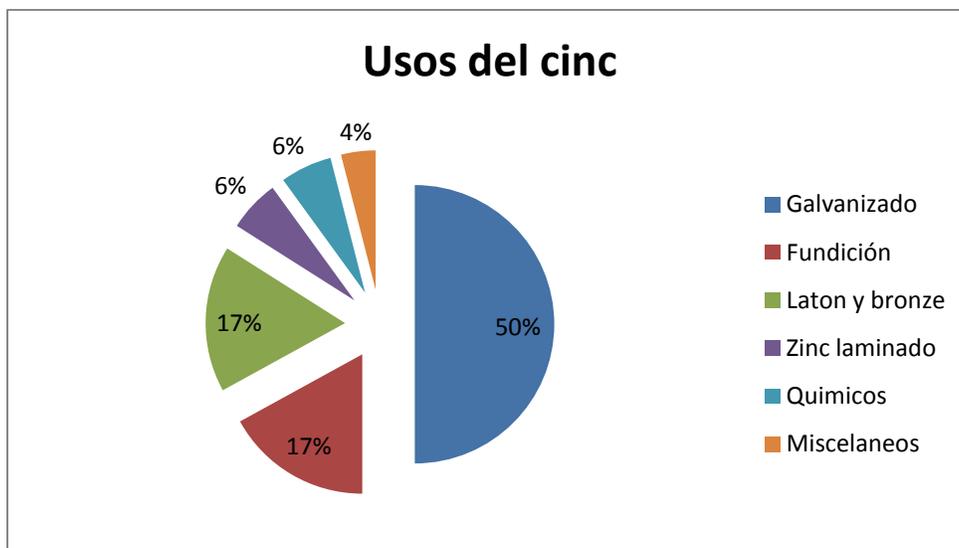
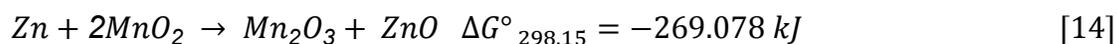


Fig. 11-. Usos del cinc.

Otro compuesto del cinc comúnmente usado es el óxido de cinc en la industria de la manufactura del papel, pisos, en la industria de las llantas, cerámicos, pinturas, cosméticos y medicamentos ^[38].

2.8.3 CINC EN LA PILA

Durante la descarga, los componentes químicos de las pilas cambian su composición química, resultado de las reacciones anódicas y catódicas:



Las reacciones antes mencionadas son las más comunes, sin embargo pueden variar de acuerdo a las condiciones de descarga.

El cinc es uno de los compuestos de la pila que se encuentra en forma elemental, es usado como ánodo debido a sus características electroquímicas; otros compuestos del compartimiento anódico son agentes orgánicos de aspecto “gelatinoso” los cuales ayudan a prevenir la evolución de hidrogeno en sustitución del mercurio durante la descarga de la misma.



Para las pilas alcalinas el cinc debe de tener una pureza comprendida entre 98.85% y 99.0%^[4, 38].

2.8.4 PROCESAMIENTO DE LOS MINERALES DE CINC

Los minerales de cinc son muy pobres en concentración de ahí que es necesario concentrar el mineral. En inicio el cinc es triturado en quebradoras de quijada o de cono y posteriormente es molido de 75 a 150 μm . mediante molinos de bolas o de barras. En algunos minerales el cinc está asociado de tal forma que prácticamente es imposible separarlos mediante flotación por lo que se hace uso de la lixiviación para electrodepositarlo posteriormente o también se utiliza el horno imperial que es una destilación para separar el plomo del cinc. Cuando la ley de cinc es relativamente alta y el plomo y el cinc no están íntimamente mezclados se hace uso de la flotación para tener una mayor cantidad de concentrado de cinc.

2.8.5 CALCINADO

Debido a que el cinc proveniente de los procesos de concentración es sulfuro de cinc se necesita transformarlo a óxido de cinc para ser utilizado como materia prima o lixiviarlo para obtener cinc metálico de alta pureza. La reacción de calcinación es altamente exotérmica lo que provee un exceso de calor que posteriormente puede ser recuperado:



Y bajo ciertas condiciones el óxido de cinc se convierte a sulfato



Generalmente en un calcinador de gas en equilibrio, el sulfato de cinc se descompone a $\sim 860^{\circ}\text{C}$, sin embargo es difícil evitar la sulfuración durante el



enfriamiento de la carga y de hecho algunas plantas requieren cierto grado de sulfatación para mantener el balance del sulfato. Otra importante reacción que es complemento de la reacción 17 es la formación de trióxido de azufre.



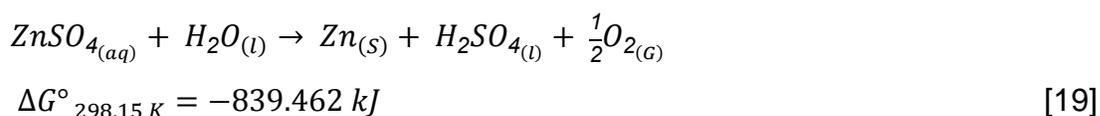
En la reacción 18 la velocidad de formación es muy lenta a la temperatura de calcinación (950 °C) y tiende a cero cuando se alcanzan los 1000 °C.

Finalmente, para evitar contaminación de aire con los gases de salida de calcinación el dióxido de azufre se procesa para la fabricación de ácido sulfúrico.

2.8.6 ELECTRODEPOSITACIÓN DE CINCO

Industrialmente la electrolisis se efectúa en celdas de 17 a 44 cátodos de aluminio y 18 a 45 ánodos de plomo. Las celdas usualmente son de concreto revestidos con plomo, goma o plástico. Los ánodos y los cátodos están conectados en paralelo con un voltaje de 3.3 a 3.8 V, mismo que es más alto de los 2.35 V que son los requeridos, pero ese sobrepotencial es debido a la resistencia del electrolito y a la formación de películas sólidas y gaseosas en los electrodos. La energía consumida es de 3.3 kW · h por cada kilo de cinc a una eficiencia de corriente ligeramente superior al 50%. Las celdas están configuradas de tal forma que están conectadas en serie con corriente directa alimentadas por rectificadores que están controlados por equipos de optimización de carga, debido a la baja de corriente que se suscita en horas pico y la sobre corriente cuando la actividad cotidiana decrece.

Resumiendo en una ecuación la electrolisis del sulfato de cinc es como se muestra en la reacción 19:



Finalmente todo el procesamiento industrial del cinc se muestra en forma esquemática en la figura 12

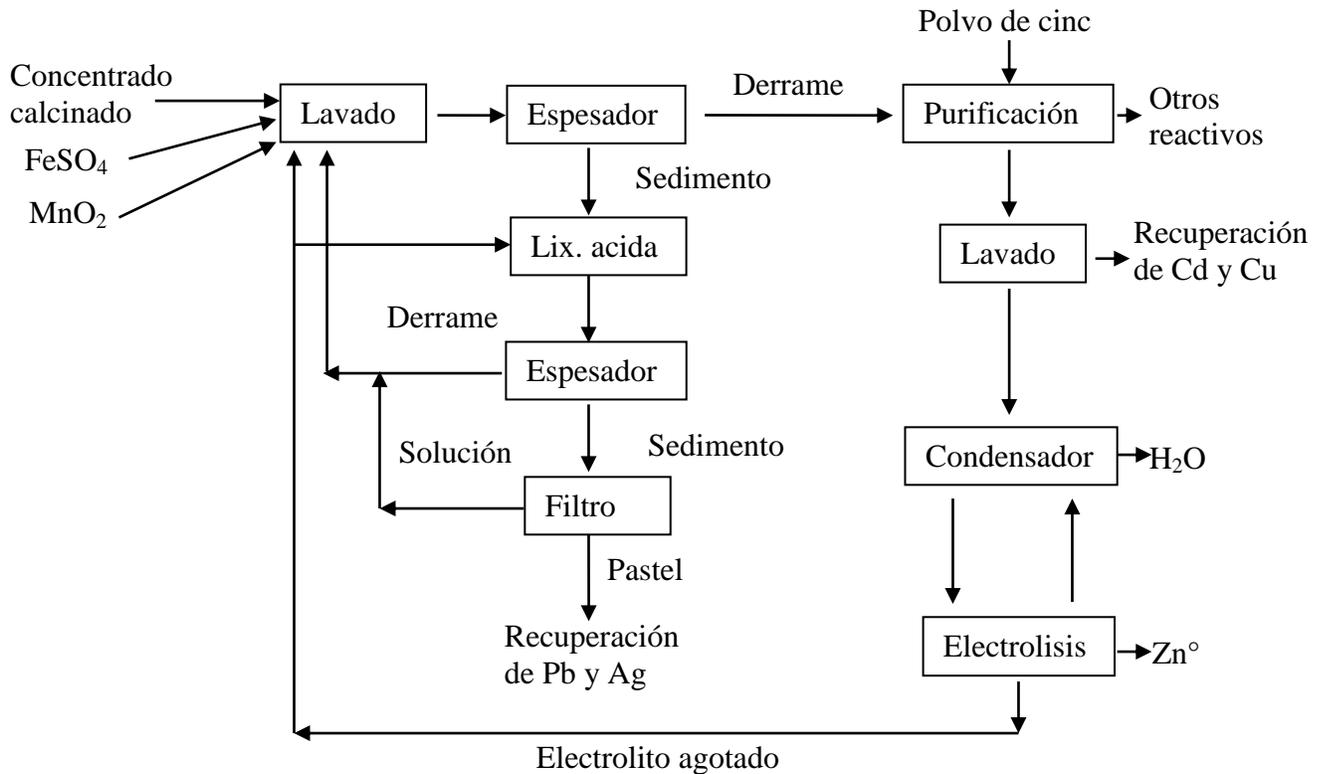


Fig. 12 Diagrama de flujo del procesamiento del cinc.

2.9 ESTADO DEL ARTE DEL RECICLADO DE PILAS ALCALINAS

A partir del año 2001 se ha incrementado el número estudios sobre la recuperación de metales contenidos en las pilas alcalinas gastadas las cuales en su mayoría son tratadas mediante procesos hidrometalúrgicos por lixiviación y por electrodeposición.

En el año 2001 en el trabajo “Caracterización del polvo de las pilas alcalinas gastadas y análisis de la recuperación de cinc mediante lixiviación acida” elaborado por Souza y colaboradores ^[4] determinaron mediante difracción de rayos X y por absorción atómica el contenido de manganeso, hierro y cinc con el fin de determinar las condiciones de lixiviación adecuadas en términos del mayor



porcentaje de extracción de cinc concluyendo así que el ácido adecuado para tal operación es el ácido sulfúrico.

En el año 2001 en el trabajo “El desmantelamiento de pilas cinc dióxido manganeso alcalinas gastadas y la recuperación de cinc del material anódico” por Vativistas y colaboradores ^[39] determinaron que para obtener una eficiencia de recuperación aceptable (en la lixiviación y por lo tanto en la recuperación de cinc,) es necesario que después del desmantelamiento de las pilas se le haga un tratamiento térmico al polvo. Para así posteriormente recuperar el cinc en solución mediante electrolisis.

En el año 2005 con el trabajo “Mecanismos de disolución de materiales activos del cátodo de baterías $Mn - Zn$ gastadas en ácido clorhídrico” por Li y colaboradores^[29] emplearon ácido clorhídrico para la lixiviación de los metales formando consecuentemente cloruros de cinc y manganeso del cual el cloruro de cinc se electrodepositó para obtener cinc metálico y el cloruro de manganeso se disolvió en peróxido de hidrogeno para así obtener de nueva cuenta dióxido de manganeso.

Otro trabajo realizado en el año de 2007 titulado “Lixiviación y separación de cinc a partir de la pasta negra de pilas secas gastadas” por El-Nadi y colaboradores^[40] lixiviaron la pasta con ácido sulfúrico 2 M y posteriormente realizaron la extracción de cinc divalente y manganeso divalente mediante el uso de solventes en específico se utilizó el reactivo CYANEX 301 y así finalmente separar los metales de la fase orgánica con ácido clorhídrico.

En el año 2009 el trabajo titulado “Separación de cinc a partir de pilas gastadas cinc – carbón mediante lixiviación selectiva con hidróxido de sodio” por Shin y colaboradores ^[41] mediante el uso de hidróxido de sodio a una temperatura de 80°C lograron lixiviar únicamente el cinc contenido en la pasta negra obteniendo



en consecuencia dióxido de cinc en estado acuoso pudiéndose así procesar el posteriormente para obtener algún compuesto con valor agregado.

En el año 2009 el trabajo “Lixiviación reductora de manganeso y cinc a partir de pilas alcalinas gastadas y pilas cinc – carbón gastadas en medios ácidos” de Sayilgan y colaboradores ^[6] hicieron uso de ácido sulfúrico para la lixiviación; pero al observar que las especies de manganeso se lixivaban parcialmente optaron por hacer uso de ácido oxálico, el cual es un excelente reductor que en conjunto del ácido sulfúrico forman sulfato de manganeso, y que posteriormente al cristalizarse se puede separar del sulfato de cinc.

En el año 2009 en el trabajo “Recuperación de manganeso a partir de pilas alcalinas gastadas mediante lixiviación acida usando carbohidratos como agente reductor” de Furlani y colaboradores ^[42] haciendo uso de ácido sulfúrico y carbohidrato como la lactosa obtuvieron sulfato de manganeso teniendo como resultado que en una cantidad de $5g/l$ recuperaron el 50% de manganeso contenido en la pila ventaja significativa debido a que la lactosa se puede obtener de los desechos alimenticios.

En el año 2010 en el trabajo “Lixiviación acida y precipitación de cinc y manganeso a partir de pilas gastadas mediante el uso de varios reductores” de Sayilgan y colaboradores ^[43] hicieron una comparación entre el ácido cítrico, ácido ascórbico y ácido oxálico concluyendo que los ácidos ascórbico y cítrico son los mejores debido a que al momento de la lixiviación con ácido oxálico el cinc forma oxalatos de cinc, compuesto indeseable ya que no se puede procesar de forma más efectiva a diferencia de los otros ácidos orgánicos.

En el año 2011 en el trabajo “Obtención de manganeso metálico a partir de pilas alcalinas gastadas” por Esquivel ^[45] hizo una lixiviación con ácido sulfúrico para posteriormente electrodepositar del licor dióxido de manganeso y de esa manera separar el cinc que se encuentra en solución. El dióxido de manganeso



electrodepositado se disolvió en una mezcla de ácido oxálico y ácido sulfúrico el cual formo sulfato de manganeso; materia prima para la electrodeposición de manganeso metálico.

Dicho lo anterior un producto en el cual se puede reciclar el material catódico y anódico es en la fabricación de aleaciones ferrosas con alto contenido de manganeso así como también la obtención de reactivos base manganeso y recuperación de cinc metálico.

Debido al creciente problema en primera instancia a la sobre explotación minera de yacimientos de manganeso y cinc y en segunda instancia el creciente aumento de los residuos sólidos en específico de las pilas, se propone utilizar dos formas de procesamiento de las pilas alcalinas: pirometalurgia e hidrometalurgia.



CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL



El desarrollo experimental se efectuó de dos etapas: el reciclaje del material catódico mediante los métodos pirometalúrgico e hidrometalúrgico y el procesamiento del material anódico mediante el método hidrometalúrgico. Respecto al método pirometalúrgico se emplean la mezcla de óxidos de manganeso contenidos en el material catódico para la fabricación de un acero con alto contenido de manganeso como sustituto del FeMn. En el proceso hidrometalúrgico se recupero manganeso como dióxido de manganeso y carbonato de manganeso partiendo de la lixiviación del material catódico para obtener sulfato de manganeso en solución y por precipitación la obtención de los dos reactivos. El cinc se recupero mediante tratamiento hidrometalúrgico a partir del óxido de cinc proveniente del material anódico.

3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El lote de pilas primero se tiene que separar las pilas alcalinas del resto recuperando las pilas de tamaño AA, C y D. El desmantelamiento consiste en cortar la pila transversalmente del lado positivo de la pila y longitudinalmente con un arco con segueta para que posteriormente se pueda retirar fácilmente la carcasa de la pila con pinzas así como también la barra colectora y el sello de plástico.

El material catódico, el cual contiene los óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) y grafito (C) se lava, se tritura y se aglomera (pelets) para posteriormente agregarlo al baño metálico de hierro nodular favoreciendo así la reducción de los óxidos de manganeso incrementado el contenido de manganeso en el hierro. Parte del material catódico triturado sin aglomerar se separa para lixiviarlo con ácido sulfúrico y oxálico para la obtención de sulfato de manganeso.

Como las condiciones de intemperie de las pilas varían mucho en cuanto a tiempo de exposición y humedad es común tener contenidos de hierro variables,

causados por la corrosión interna y externa de la carcasa de la pila, se precipita el hierro con hidróxido de sodio para así finalmente precipitar el dióxido de manganeso (MnO_2) con Hipoclorito de sodio ($NaOCl$) e hidróxido de sodio ($NaOH$).

Respecto al material anódico que es consistente de óxido de cinc (ZnO) se lixivia en ácido sulfúrico (H_2SO_4) para producir sulfato de cinc ($ZnSO_4$) el cual se someterá a un proceso de electrodeposición para obtener cinc metálico. Todo esto se muestra de forma gráfica con el siguiente diagrama experimental (fig. 13)

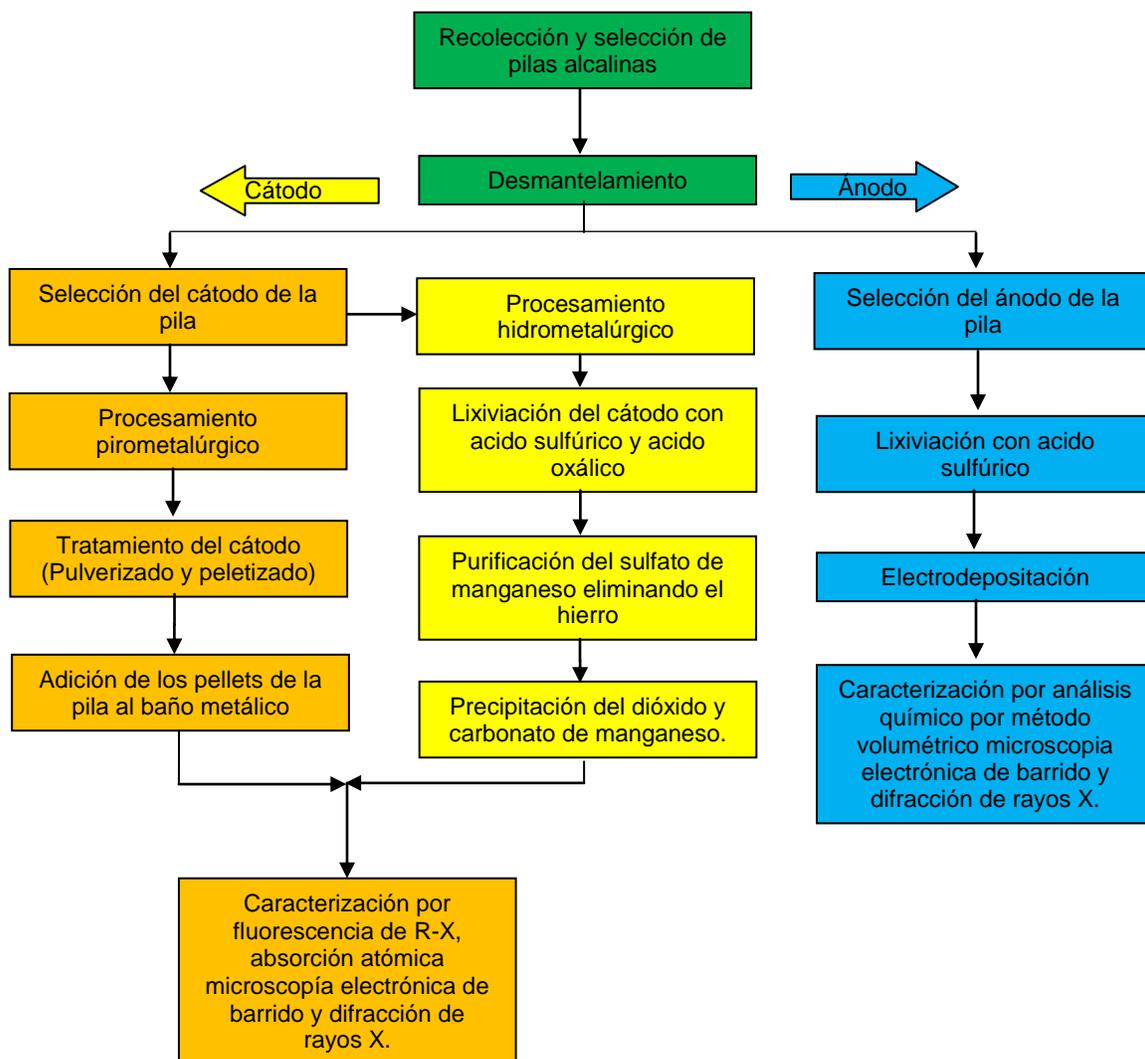


Fig. 13 Diagrama del flujo experimental.



3.2 METODOLOGÍA PARA EL DESMANTELAMIENTO Y TRATAMIENTO DEL NÚCLEO DE LA PILA ALCALINA

Se separa el material anódico del material catódico lavando únicamente el cátodo debido a que parte de esta será sometida a proceso de reducción en hierro fundido teniendo que el cátodo se encuentra humectado con hidróxido de potasio que es el electrolito posteriormente se seca para evitar un posible accidente a causa del agua que pueda contener o atrapar por el hidróxido de potasio. Finalmente se pulveriza el material catódico de la pila para que en principio se pueda homogeneizar todo el polvo así como también lixiviar y peletizar con una solución aglomerante de sulfato de manganeso producido durante la lixiviación de la pila como se explicara más adelante.

3.3 PRODUCCIÓN DE ACERO CON ALTO CONTENIDO DE MANGANESO “ACERO HADFIELD”

En el proceso de la producción de acero con alto contenido de manganeso, se efectúa en el horno de inducción esto es debido a que cuando el metal se encuentra fundido dentro del horno se genera turbulencia ayudando así a que el material catódico y el metal reaccionen más rápido; aunado a la turbulencia generada dentro del horno es necesario tener en movimiento tanto el material catódico como el hierro esto con el fin de evitar que el horno sufra de un taponamiento “se enbanque” debido a la sinterización de la capa del material catódico adicionado también es necesario tener cuidado al adicionar el material catódico ya que contiene una cantidad considerable de cinc causando que este se oxide y produzca una flama con una tonalidad verde y blanca la cual al estarse moviendo el baño metálico pueda generar una flama provocando quemaduras.

El desarrollo de la fundición se enlista a continuación:



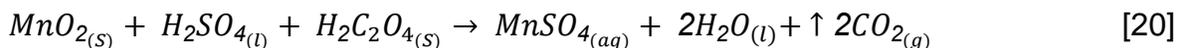
1. Se carga el horno de inducción con 20 *kg.* de hierro nodular y se funde hasta los 1550 °C.
2. Se adicionan los aglomerados del material catódico en paquetes de 500 *g.*
3. Se toma muestra aproximadamente entre 5 y 10 minutos; tiempo que se tarda en disolver el material catódico.
4. Se toma temperatura para así establecer el control de la misma.
5. Se hace el vaciado.

3.4 OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO

En el proceso de la elaboración de dióxido de manganeso se parte de la lixiviación del material catódico.

3.4.1 LIMPIEZA DEL POLVO CATÓDICO Y OBTENCIÓN DE REACTIVOS BASE MANGANESO

Debido a que el polvo de pila al momento de ser desmantelado tiene el electrolito (KOH ó NaOH) para la elaboración del sulfato de manganeso es un reactivo no benéfico para el proceso, el polvo de la pila se lava con abundante agua a fin de remover todo el electrolito. Posteriormente el polvo de pila se lixivia con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) para obtener sulfato de manganeso en solución de acuerdo a la reacción 20.



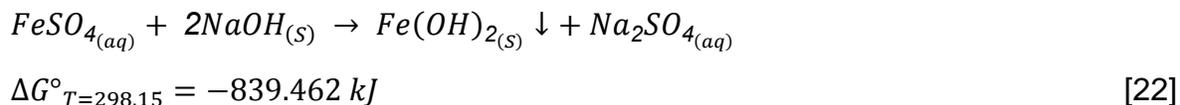
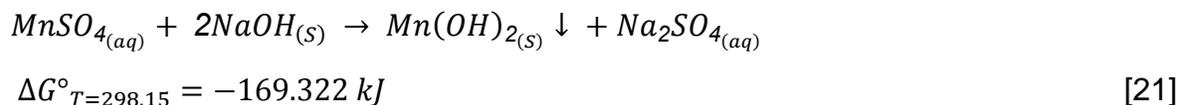
Debido a que el polvo de pila es una mezcla de tres óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) y su contenido obedece, a la procedencia de confinamiento, hace difícil predecir qué cantidad de dióxido de manganeso se encuentra presente en el polvo por lo que se aplica un método empírico para determinar hasta cuando se termina la reacción y es dejar de adicionar el material



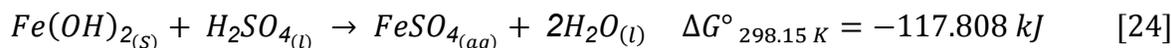
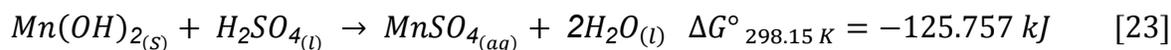
catódico hasta que la solución deje de evolucionar dióxido de carbono (deje de burbujear la solución), asegurando así que ambos ácidos se han consumido en su totalidad formando sulfato de manganeso acuoso.

3.4.2 ELIMINACIÓN DE HIERRO PRESENTE EN EL SULFATO DE MANGANESO

A consecuencia de las condiciones de confinamiento de las pilas y el tiempo de exposición de las mismas a la intemperie la mayoría de las pilas contienen concentraciones elevadas de hierro en solución (contenido en el electrolito) lo que ocasiona una tonalidad amarillenta en la solución, característica del hierro, es por eso que es necesario remover el hierro mediante precipitación como se muestra a continuación:



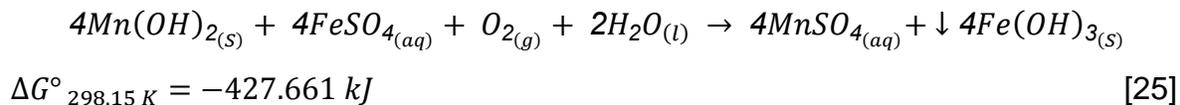
El precipitado después de filtrarse y lavarse para eliminar cualquier traza de hidróxido de sodio se adiciona a la solución de sulfato de manganeso contaminada con hierro:



Parte del hidróxido de manganeso y de hierro se disuelven formando nuevamente sulfatos en solución, sin embargo si se continua adicionando el precipitado a la

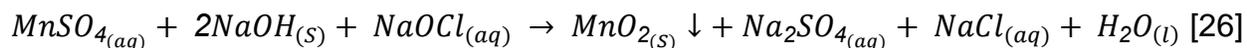


solución contaminada, el hidróxido de manganeso al reaccionar con el sulfato de hierro en solución proporcionándole agitación misma que inyecta aire y por ende oxígeno para completar la reacción 25 para así sustituir el manganeso por el hierro formándose hidróxido de hierro y como resultado se despoja la solución del hierro.



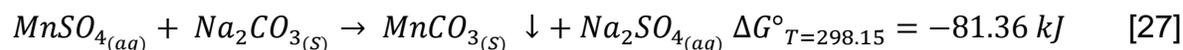
3.4.3 PRECIPITACIÓN DE DIÓXIDO Y CARBONATO DE MANGANESO

La precipitación de dióxido de manganeso se realiza partiendo de sulfato de manganeso en solución. La precipitación consiste en la oxidación del manganeso haciendo uso de hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio de acuerdo a la reacción 26:



Donde el dióxido de manganeso es separado mediante filtración y posteriormente secado.

La precipitación de carbonato de manganeso se efectúa mediante una reacción de doble sustitución en la cual como reactivos es el carbonato de sodio y sulfato de manganeso como se describe en la reacción 27:



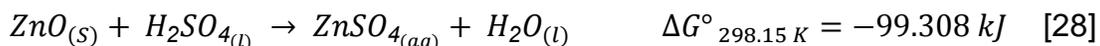
En donde el carbonato de manganeso se separa por decantación y posteriormente se filtra.



3.7 OBTENCIÓN DE CINCO METÁLICO

3.7.1 LIXIVIACIÓN DEL ÓXIDO DE CINCO

Después del desmantelamiento de las pilas se separa el material anódico de la membrana porosa mediante lixiviación con ácido sulfúrico al 10%, 20% y 30% de acuerdo a la reacción 28:



La lixiviación del material anódico se llevó a cabo en un reactor de 500 mL. por un tiempo de 40 minutos; se tomaron muestras cada 10 minutos para monitorear la cantidad de cinc en solución analizándose por manganeso y hierro en un espectrómetro de absorción atómica y el cinc se analizó mediante titulación por el método del ferrocianuro de potasio ^[43]. Posteriormente se filtró la solución haciendo uso de vacío para acelerar el proceso.

3.5.2 ELECTRODEPOSITACIÓN DE CINCO

Se utilizaron dos ánodos de plomo y un cátodo de aluminio con una separación de 3 pulgadas esto debido a la formación de dendritas de cinc, mismas que al no tener un crecimiento controlado pueden provocar un corto circuito entre el ánodo y cátodo. Se tomaron muestras cada 10 minutos para posteriormente analizar los elementos antes mencionados con sus respectivas técnicas de análisis. Como se tiene la presencia de cinc, manganeso y hierro, una forma de recuperar el manganeso es mediante la electrodeposición en el ánodo formándose dióxido de manganeso el cual precipita y filtrándose se puede recuperar de la solución de electrodeposición. En la figura 14 se muestra la configuración de la celda de electrodeposición donde se aprecia que se tienen dos ánodos y un cátodo conectados a una fuente de poder. El potencial suministrado fue de 6.2 volts a una intensidad de corriente de 3 amperes esto se debe a que a partir de los 6 volts el

proceso de electrodeposición se efectúa sin embargo no es recomendable que se aumente mas el potencial ya que podría originar el sobrecalentamiento de la solución y los electrodos resultando en la formación de dendritas que pueden provocar un corto circuito por su crecimiento descontrolado. El área del cátodo que se empleo fue de aproximadamente 80 cm² resultado del tamaño permitido por el reactor para insertar los electrodos.

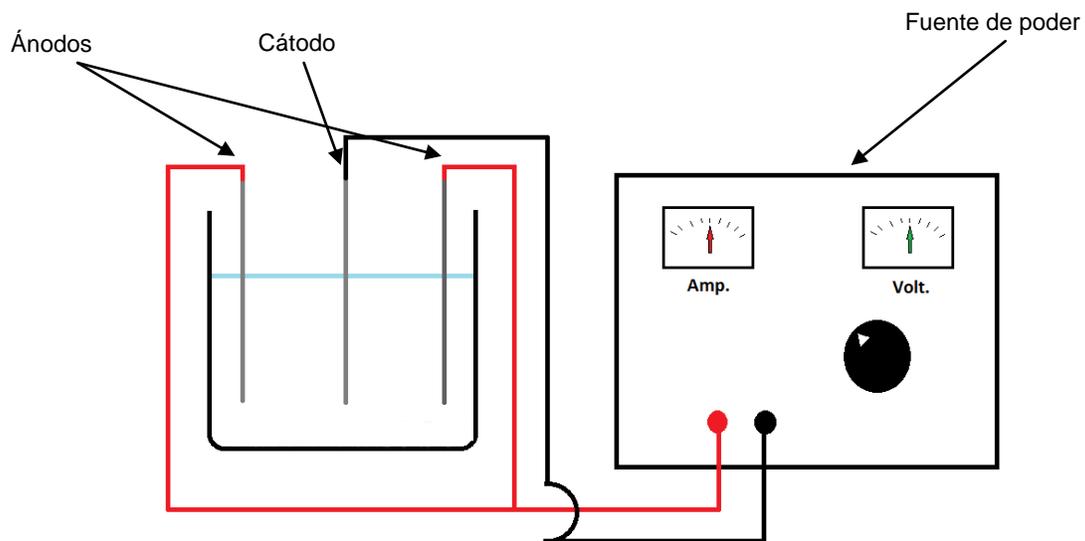


Fig. 14-. Diagrama de la celda de electrodeposición.



3.6 CONSTANTES, PARÁMETROS Y VARIABLES

Dada la naturaleza de este trabajo se muestran los aspectos que se tomaron en cuenta durante la experimentación, se citan en la tabla 6:

Tabla 6 Parámetros Constantes, y variables

Proceso	Etapas	Constantes	Parámetros	Variables
Tratamiento del material catódico (manganeso)	Recopilación y desmantelamiento	Pilas alcalinas de marcas comerciales (Duracell, Energizer etc.)		Tamaños de pila D, C, y AA
	Lavado y pulverizados	Material catódico	Necesidad de lavar el electrolito de la pila (KOH)	
	Fusión	Uso de hierro nodular	Temperatura del baño (1500°C a 1600°C) para reducir el polvo.	Velocidad de alimentación del polvo de pila al baño metálico.
	Lixiviación	Acido sulfúrico y acido oxálico	Cantidad de reactivos calculados estequiométricamente	
	Precipitación	Uso de hipoclorito de sodio hidróxido de sodio y carbonato de sodio		
Tratamiento del material anódico (Óxido de cinc)	Lixiviación	Uso de ácido sulfúrico	100 g. de óxido de cinc en 500 mL. De solución.	Concentración de 10%, 20% y 30% de ácido sulfúrico.
	Electrodeposición	Distancia entre electrodos de 3 pulgadas	Electrodos de plomo y aluminio.	



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 ANÁLISIS DEL MATERIAL CATÓDICO

La figura 15 se muestra el espectro de los elementos presentes y en la tabla 7 se muestra el porcentaje aproximado de los elementos que componen el polvo catódico de la pila el cual está constituido principalmente por: Manganeso, Cinc, Oxígeno, Carbono y Potasio.

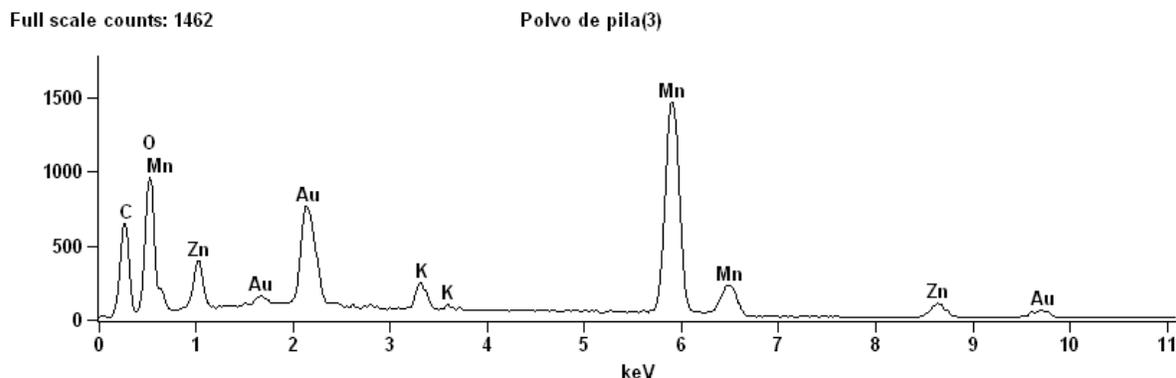


Fig. 15 Espectro del microanálisis del material catódico MEB-EDS.

Tabla 7 Composición obtenida del polvo de pila (cátodo) MEB-EDS.

<i>Línea de energía por elemento</i>	<i>% peso</i>	<i>% atómico</i>
<i>C K</i>	36.58	61.87
<i>O K</i>	16.64	21.13
<i>K K</i>	1.33	0.69
<i>Mn K</i>	37.04	13.70
<i>Zn K</i>	8.42	2.62
<i>Total</i>	100.00	100.00

En la figura 16 se muestra una imagen de la morfología del material catódico y el mapeo composicional del manganeso el cual se aprecia que está presente de forma mayoritaria en el polvo de pila.

Polvo de pila(1)

35  65535



Mn K

0  10

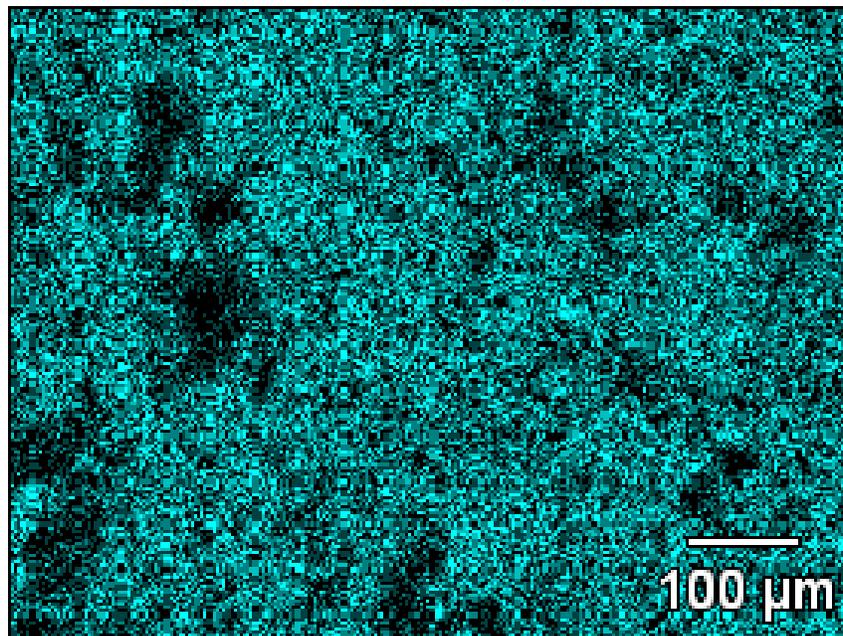


Fig. 16 Mapeo del polvo de pila MEB-EDS.

En la figura 17 se muestra el difractograma del material catódico, las especies presentes que se observan corresponden a: Hausmanita (Mn_3O_4), bixbyita (Mn_2O_3), dióxido de manganeso (MnO_2) y grafito (C).

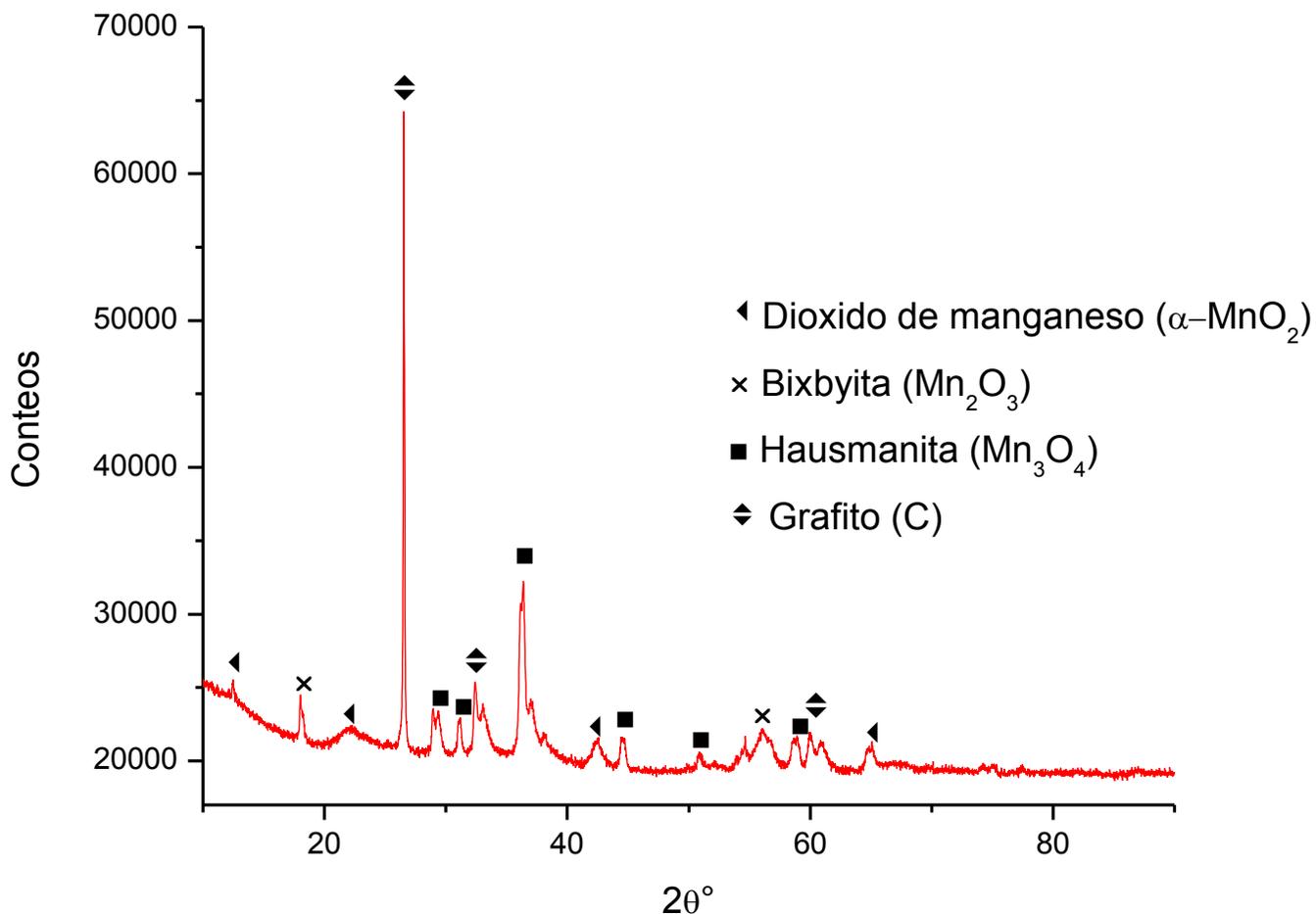


Fig. 17 Difractograma del polvo de pila (cátodo).

Del cual mediante un análisis Rietvelt se determinó la cantidad de especies presentes como se aprecia en la figura 18 teniendo que el material catódico está compuesto de óxidos de manganeso como se muestra en la tabla 8:

Tabla 8 Porcentaje de óxidos de manganeso determinado mediante la técnica de Rietveld.

Especie	Por ciento peso.
Hausmanita (Mn_3O_4)	25.85
Bixbyita (Mn_2O_3)	27.77
Pirolusita (MnO_2)	27.81
Grafito (C)	18.59

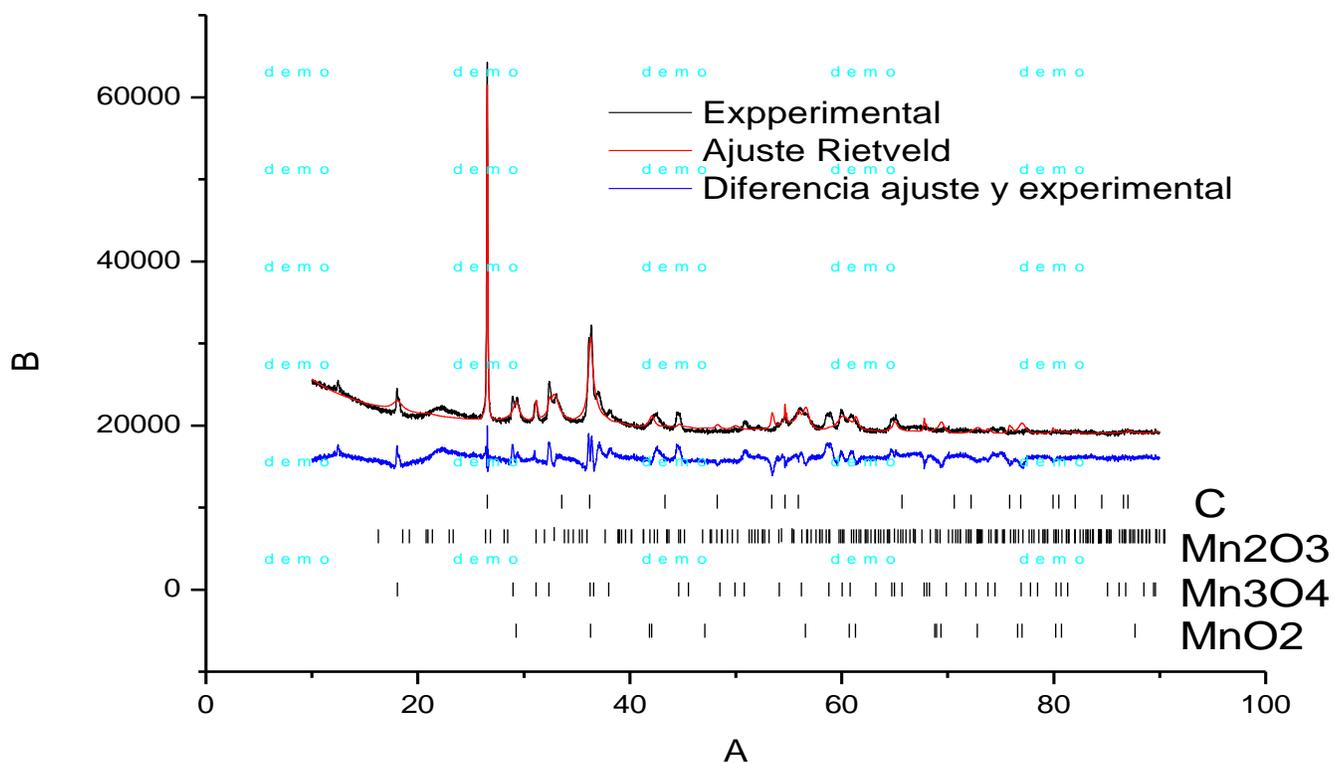


Fig. 18 Análisis Rietveld del polvo de pila.

NOTA: El eje de las abscisas corresponde a $2\theta^\circ$ y el eje de las ordenadas corresponde al número de conteos.



4.2 FABRICACIÓN DE ACERO AUSTENITICO AL MANGANESO

El acero austenítico al manganeso como su nombre lo indica y como se detalló su composición en la tabla 3 debe de tener un contenido mínimo de 11% manganeso principalmente y para su fabricación se parte fundiendo hierro nodular cuya composición se detalla en la tabla 9.

Tabla 9 Composición química del hierro nodular.

Composición química del hierro nodular				
% C	%Mn	% Si	%S	%P
3.6	0.3	2.6	0.02	0.09

Para fabricar el acero Hadfield se hicieron 3 fusiones. En la primera etapa se alimentaron 3 kilogramos de material catódico y en la segunda fusión se alimentaron 3 kilogramos de material catódico al igual que en la tercera etapa teniendo como resultado la gráfica de la figura 19.

En la figura 19 se observa que en las dos primeras fusiones el manganeso en el acero se incremento considerablemente mientras que en la última etapa el incremento en manganeso fue de apenas 0.04% teniéndose un tiempo total de 3 horas continuas de proceso de reducción más el proceso de fundición del metal. Esto estima que la cinética de reacción es lenta en comparación con la adición de FeMn y explica que como se aprecia en el análisis Rietvelt la cantidad de óxidos de manganeso no ayude a que sea favorable la reducción dado que cada oxido reacciona de forma distinta a la temperatura de fusión teniendo que termodinámicamente es posible, pero cinéticamente es lento el proceso de reducción

Otro factor muy importante es el tipo de horno; ya que el horno de inducción no es el adecuado para procesos de reducción, sin embargo se optó por experimentar en este, debido a la turbulencia que presenta, efecto que favoreció en mezclar la

carga del material catódico en el hierro al mismo tiempo la operación de fusión se acorta; pero el resultado de operación no ayudó mucho debido al excesivo desgaste en el refractario sufrido a la altura del baño líquido; misma en la que se efectuaba la reacción de reducción.

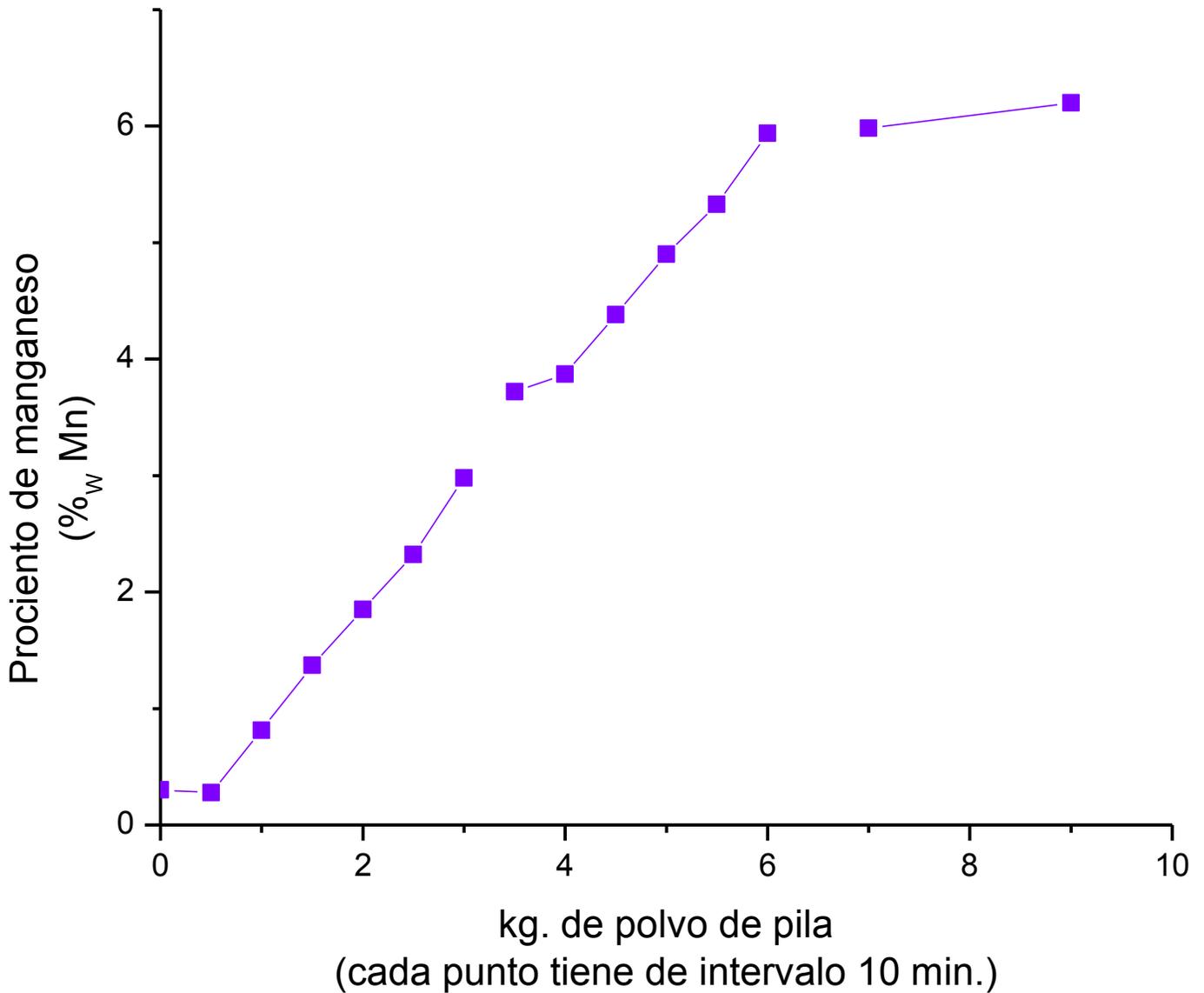


Fig. 19 Esquema de la composición química en contenido de manganeso obtenida durante la primera, segunda y tercera etapa.

Respecto a la gráfica del contenido de carbono de la figura 20 se puede apreciar que el contenido en principio es de 3.6 %, disminuyo desde la primera adición de polvo de pila, el cual desciende a un porcentaje promedio de 2.5 a 3 %C. Se mantiene continuamente el carbono inicial que tiene una energía de activación necesaria para empezar a reducir los óxidos de manganeso.

Sin embargo cabe mencionar que el material catódico es consistente de tres tipos de óxidos de manganeso en donde termodinámicamente el óxido más fácil de reducirse es: el dióxido de manganeso, debido a que no requiere bajas presiones de oxígeno al reducirse a trióxido de manganeso (fig. 5)

Al mismo tiempo puede recarburarse el hierro con el grafito proveniente del material catódico, el cual reacciona con los óxidos y hace un proceso continuo de reducción de óxidos de manganeso a la par de recarburización manteniéndose entonces el promedio de carbono en el hierro.

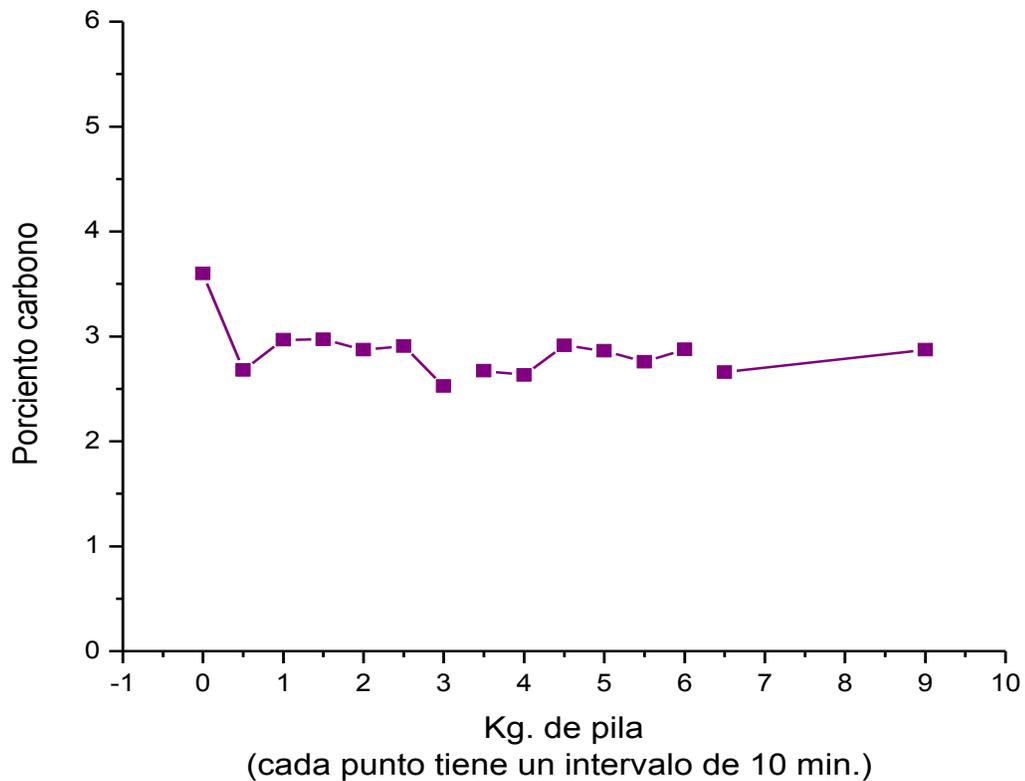


Fig. 20 Esquema general de la composición química de carbono obtenida durante la primera, segunda y tercera etapa.



Finalmente se obtuvo la composición química del hierro en su segunda etapa, que se muestra en la tabla 10 publicando los elementos más importantes:

Tabla 10 Composición química final del hierro a la segunda y tercera etapa.

Composición química del hierro al final de la segunda etapa.				
% C	%Mn	% Si	%S	%P
2.85	5.94	0.36	0.02	0.037
Composición química del hierro al final de la tercera etapa.				
2.83	6.2	0.18	0.02	0.037

Como se puede apreciar el contenido de silicio en el hierro descendió de 2.6 % a 0.18% durante las tres etapas de la fusión.

Lo cual deduce que el silicio contenido en el hierro ayudo en mayor escala a la reducción de los óxidos de manganeso comparado con la capacidad de reducción del carbono.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO PRECIPITADO

La figura 21 muestra el EDS del dióxido de manganeso precipitado y su composición química cuantitativa se observa en la tabla 11

Full scale counts: 1151

dioxido quimico(2)

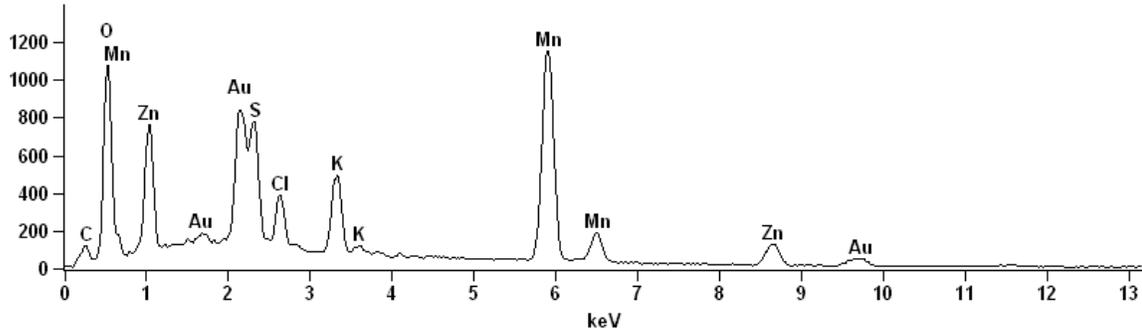


Fig. 21 Espectro del microanálisis de dióxido de manganeso MEB-EDS.

Tabla 11 Composición obtenida del dióxido de manganeso mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento - Línea	% Peso	% atómico
C - K	11.68	26.98
O - K	21.37	37.07
S - K	5.25	4.55
Cl - K	2.59	2.03
K - K	4.28	3.04
Mn - K	37.81	19.10
Zn - K	17.01	7.22
Total	100.00	100.00

Posteriormente se realizó un mapeo para observar la distribución elemental como se aprecia en la figura 22 en donde se observa que el manganeso se encuentra disperso en toda la muestra al igual que el oxígeno.

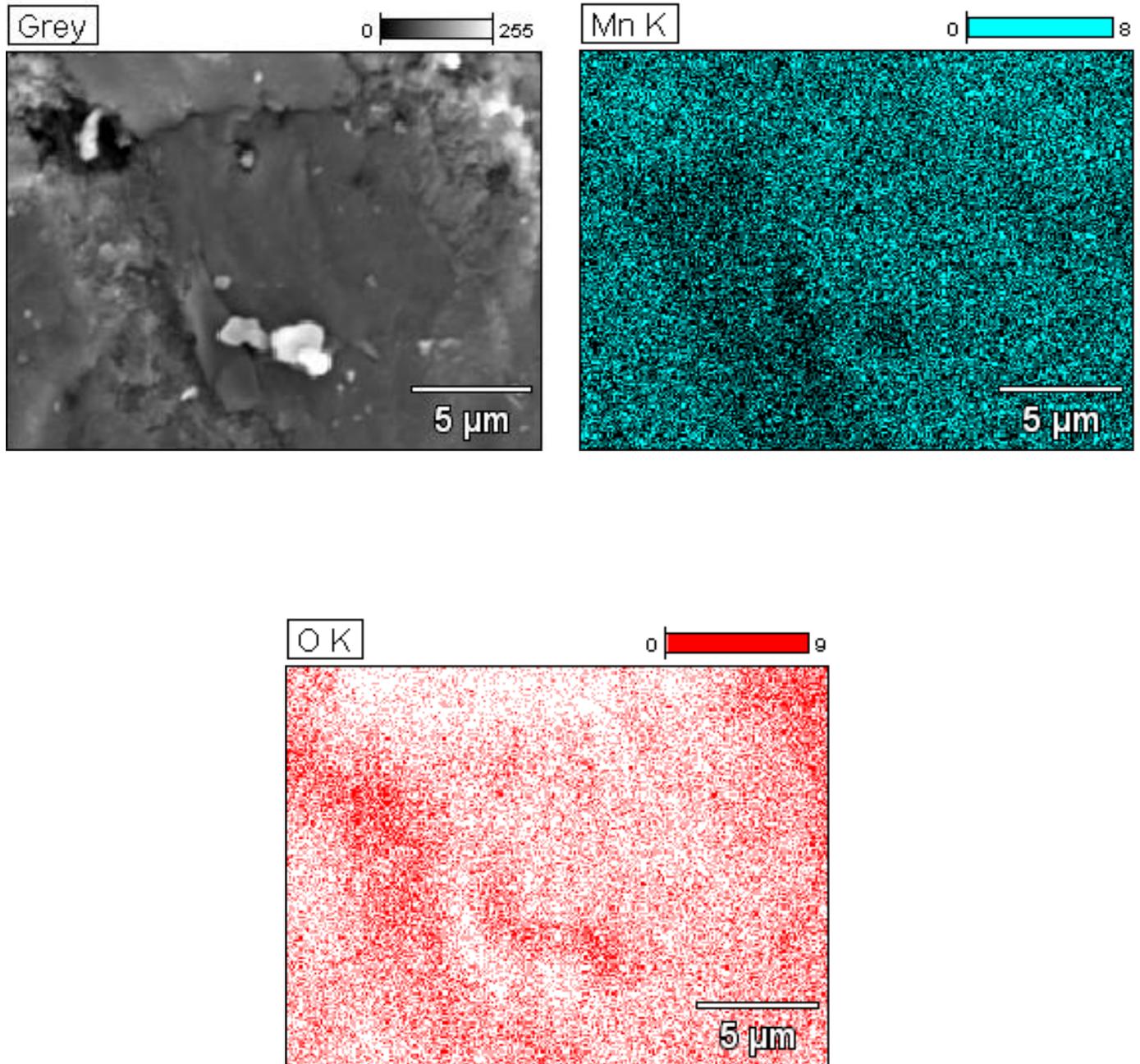


Fig. 22 Mapeo del dióxido de manganeso MEB-EDS.

También se analizó el dióxido de manganeso mediante difracción de rayos “X” dando como resultado que el dióxido de manganeso se precipita con distintas fases. Sin embargo también se aprecia que la existencia del tetraóxido de manganeso lo cual se puede explicar en que la reacción 26 no se efectuó en su totalidad teniendo como resultado la oxidación parcial como se muestra a continuación en la figura 23

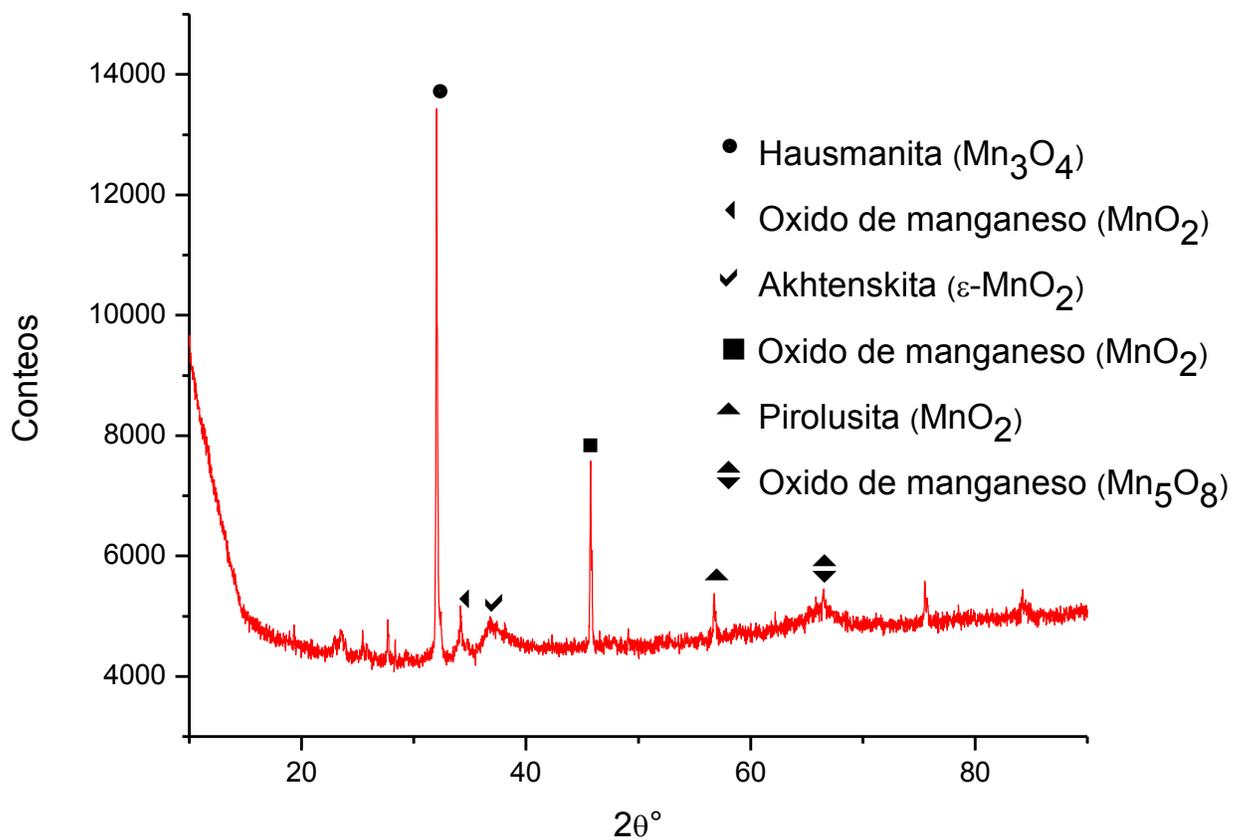


Fig. 23 Difractograma del dióxido de manganeso.

4.3.1 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO

El siguiente balance de materia (fig. 24) es resultado del análisis por medio de la técnica de absorción atómica, de la cual se obtienen las concentraciones elementales presentes en cada muestra. De forma representativa se inició con la lixiviación del material catódico para la formación de sulfato de manganeso como se indica en la reacción 20, resumiendo las cantidades de los reactivos como se indica a continuación en la tabla 12.

Tabla 12 Reactivos usados en la lixiviación del manganeso.

Materia prima	Cantidad
Polvo de pila (ánodo)	452.01 g.
Ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)	90 g.
Ácido sulfúrico al 98% (H_2SO_4)	54 mL.
Agua (H_2O)	1.2 L

Aunado al proceso en la etapa de precipitación de dióxido de manganeso indicada en la reacción 26 y resumiendo las proporciones como se indica en la tabla 13:

Tabla 13 Reactivos usados en la obtención de dióxido de manganeso.

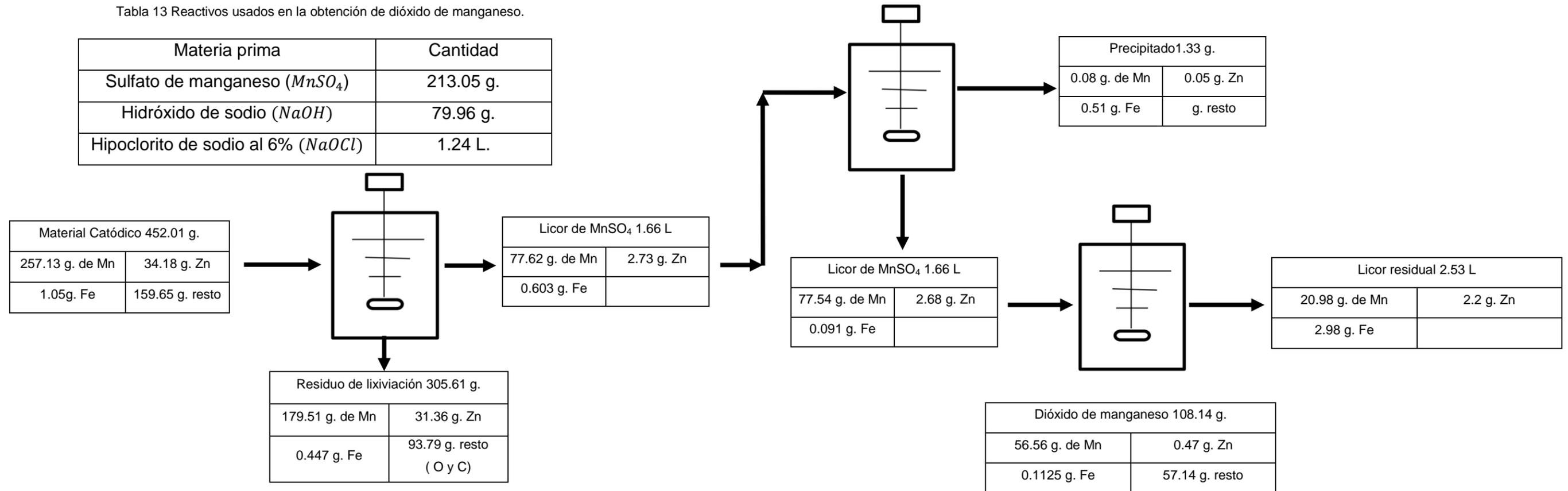


Fig. 24 Balance metalúrgico de la obtención de dióxido de manganeso.

4.4 CARACTERIZACIÓN DEL CARBONATO DE MANGANESO

La figura 25 presenta el difractograma del $MnCO_3$ obtenido corroborando que la muestra difractada dio como resultado que en su totalidad se adecua al espectro correspondiente del carbonato de manganeso.

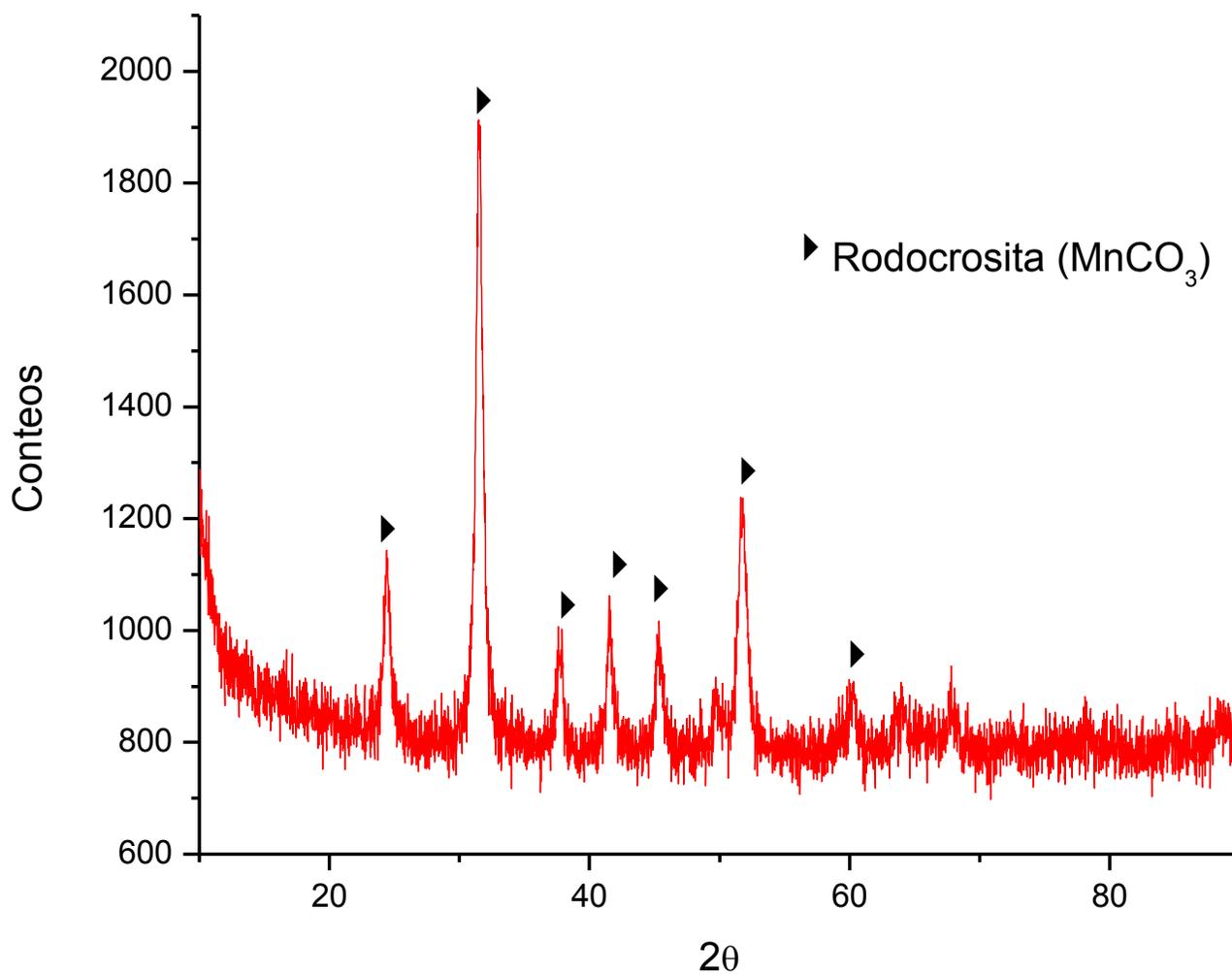


Fig. 25 Difractograma del carbonato de manganeso.

4.4.1 BALANCE METALÚRGICO DE LA OBTENCIÓN DE CARBONATO DE MANGANESO

Tomando las mismas condiciones detalladas en la tabla 12 para la lixiviación del material catódico, se lixivió el dicho material obteniendo las mismas concentraciones de los elementos presentes. Solo que se tomó una pequeña alícuota de 100 mL. de solución de sulfato de manganeso para precipitar carbonato de manganeso como se muestra a continuación en la tabla 14 respecto a la cantidad de reactivos y a la figura 26 que muestra de forma esquemática el balance metalúrgico.

Tabla 14 Reactivos usados en la obtención de carbonato de manganeso.

Materia prima	Cantidad
Solución de sulfato de manganeso ($MnSO_4$)	100 mL.
Carbonato de sodio. (Na_2CO_3)	9 g.

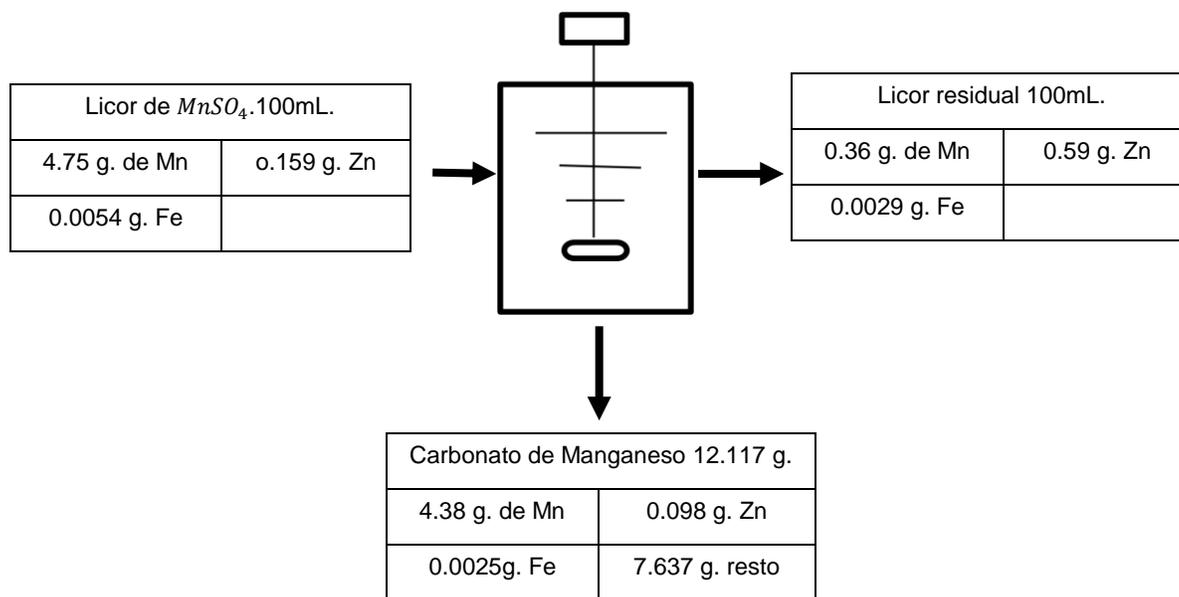


Fig. 26 Balance metalúrgico de la obtención de carbonato de manganeso

Teniéndose que la eficiencia de la reacción con respecto al beneficio del manganeso es del 92.21% de recuperación.

4.5 ANÁLISIS DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EMANADAS DEL HORNO

Las emanaciones de gas producidas por la reducción del material catódico en el proceso de fusión se captó parte de las partículas contenidas en el gas mismas que se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido. En la figura 27 se aprecia el color de la flama con tonalidad verde y blanca indicando que es cinc que se está oxidando.

El cinc proviene del material anódico debido a que al momento de la desintegración del núcleo de la pila partículas del ánodo de la pila pudieron contaminar el material catódico. El cinc a la temperatura de la fundición del material catódico con el hierro se volatiliza, formando así oxido de cinc.



Flama verdacea y blanca causada por la oxidación del cinc.

Fig. 27 Color de la flama causada por la oxidación del cinc.

4.5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS CONSISTENTES DE ÓXIDO DE CINCO EMANADAS DEL HORNO DE INDUCCIÓN

Como se aprecia en el espectro de la figura 28 al igual que en los mapeos elementales de la figura 29 el polvo captado es consistente de cinc y oxígeno principalmente lo que indica la presencia de óxido de cinc, sin embargo el polvo captado también es consistente de manganeso proveniente del material catódico adicionado al horno para efectuar la reacción de reducción.

El potasio presente proviene del electrolito de la pila que aunque se haya lavado el material catódico previo a su procesamiento pudieron quedarse trazas de este elemento en el polvo. Finalizando con el silicio mismo que puede provenir tanto de las pilas mismas que en ocasiones contienen óxido de silicio para dar consistencia y volumen al material catódico.

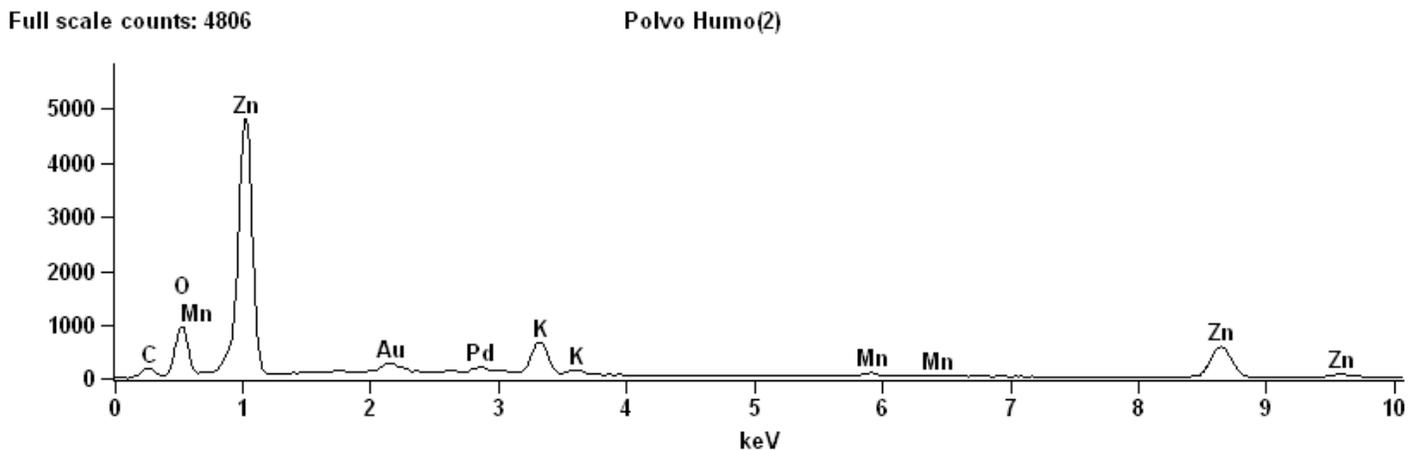


Fig. 28 Espectro del microanálisis del óxido de cinc emanado del horno de inducción MEB-EDS.

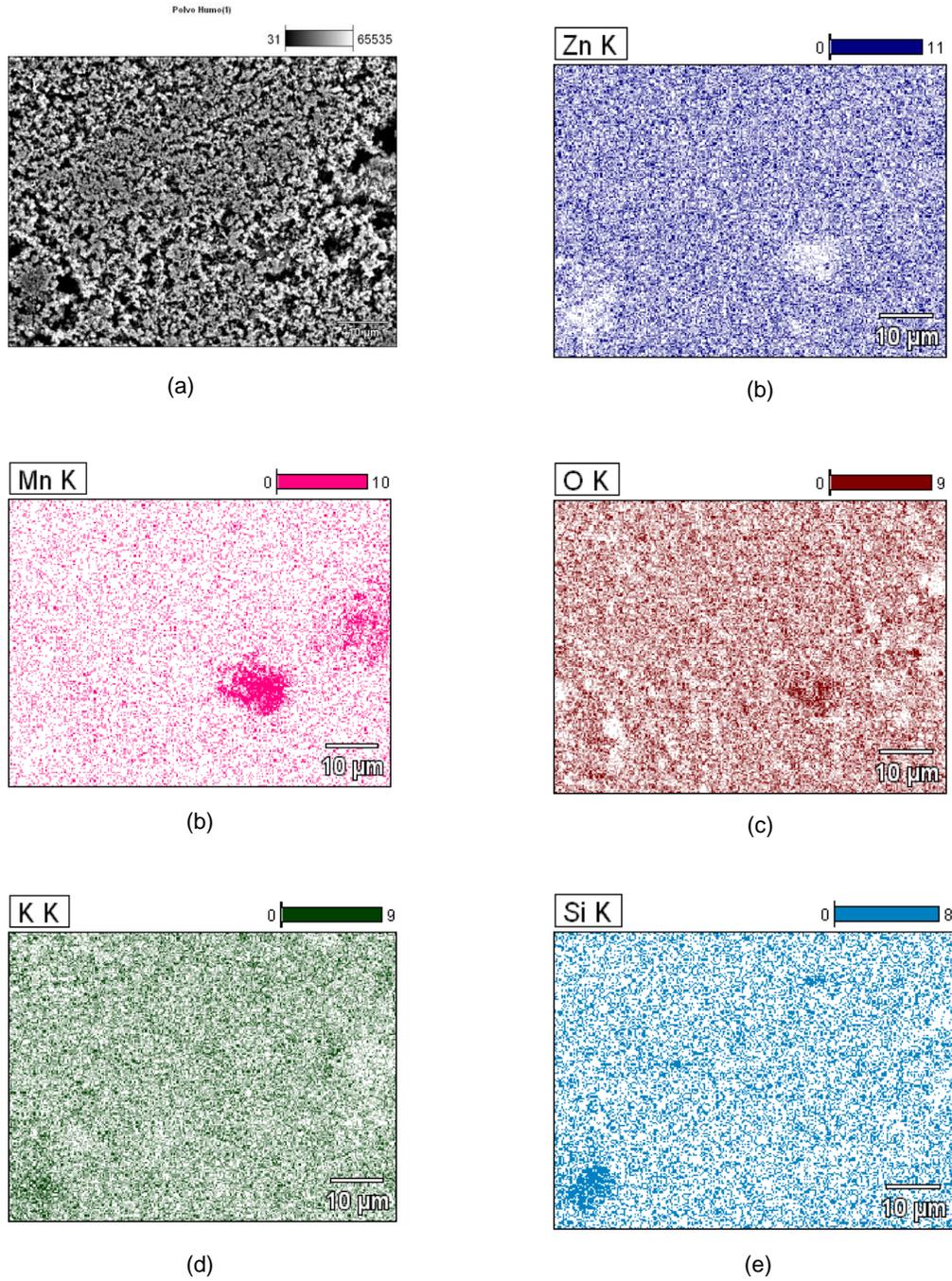


Fig. 29 Mapeo del óxido de cinc emanado del horno de inducción MEB-EDS.

La figura 30 muestra el patrón de difracción de rayos X del polvo obtenido con los gases en el horno de inducción. En esta figura se observa que este polvo contiene principalmente óxido de cinc. Como se apreció en la figura 29 respecto a los mapeos se puede observar la presencia mayoritaria del cinc y del oxígeno corroborando de nueva cuenta que los finos captados del humo emanado del horno son principalmente óxido de cinc.

Otra forma de corroborar fue mediante la técnica de difracción de rayos X analizando el espectro, mismo que dio como resultado en su análisis los patrones de difracción corresponden en su totalidad el espectro correspondiente al óxido de cinc (fig. 30).

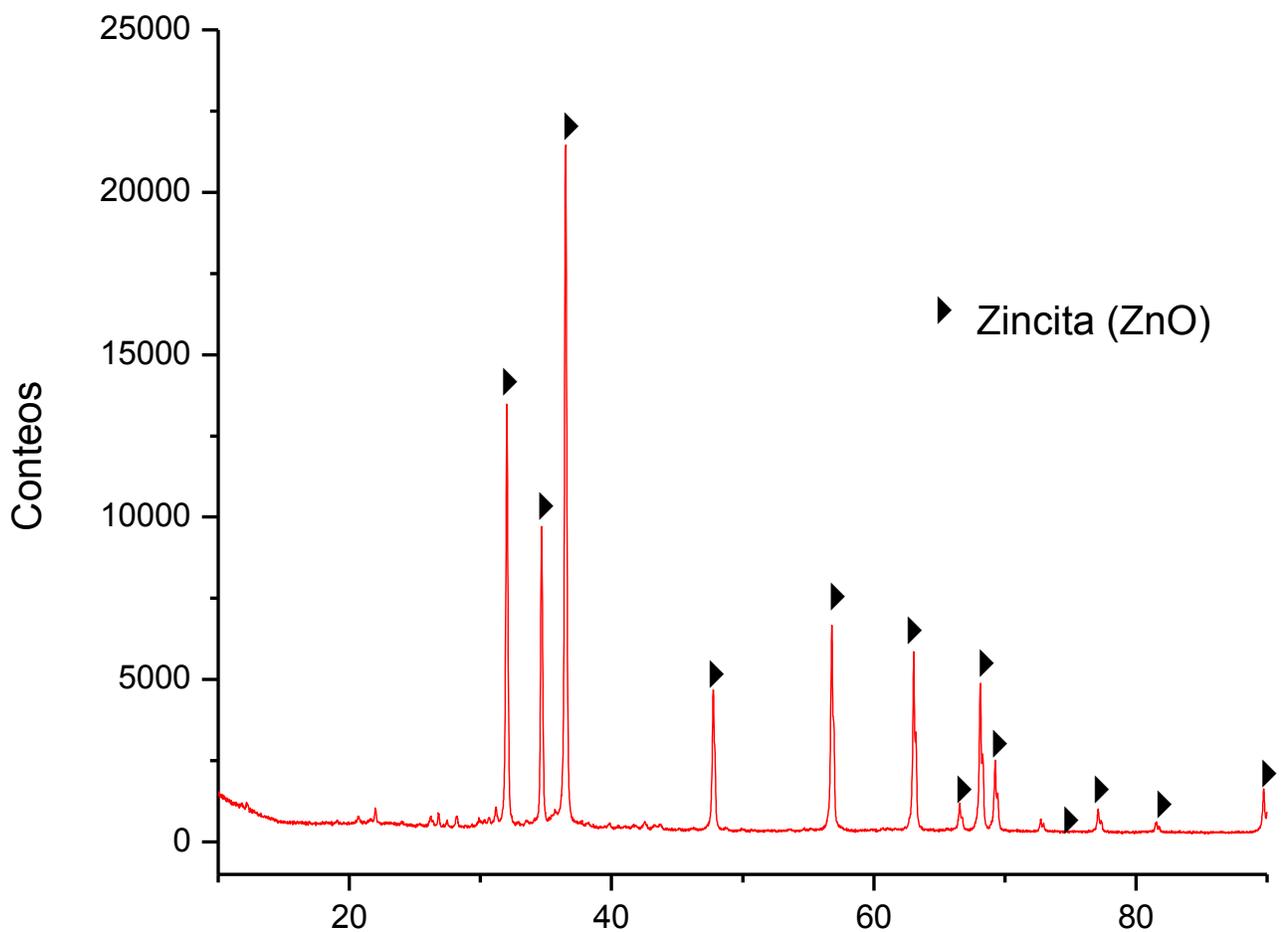


Fig. 30 Espectro del difractograma del óxido de cinc emanado del horno de inducción.

4.6 ANÁLISIS DEL MATERIAL ANÓDICO

El material anódico se analizó en primera lugar con ayuda de la técnica de microscopia electrónica de barrido auxiliado por la técnica EDS posteriormente difracción de rayos X y finalmente análisis químico por absorción atómica y volumetría.

En la figura 31 se muestran las imágenes del espectro de microanálisis del ánodo de la pila y en la tabla 14 la composición obtenida mediante la técnica MEB-EDS.

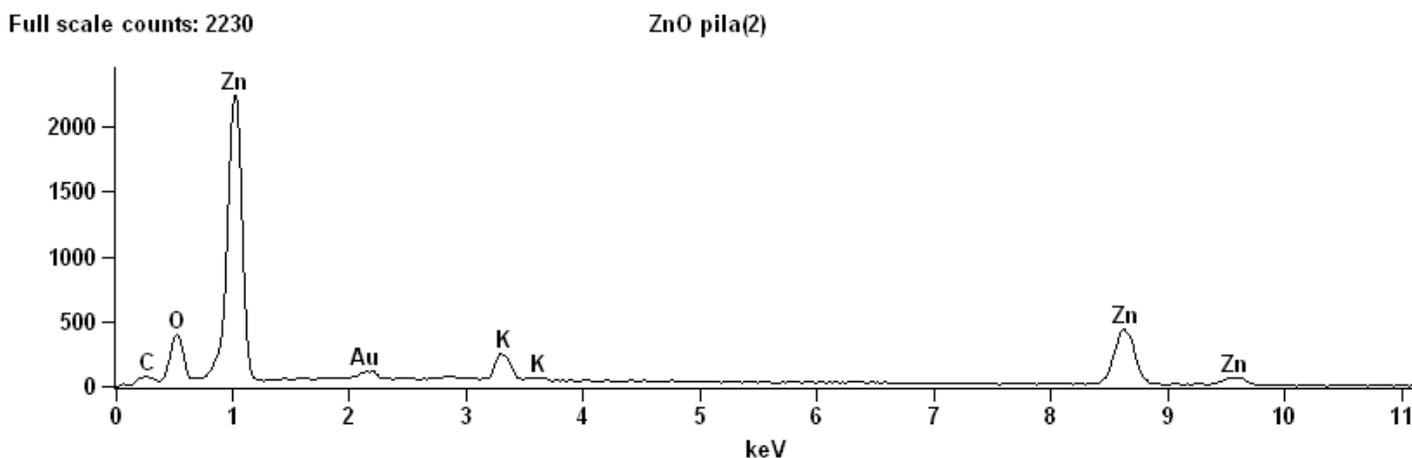


Fig. 31 Espectro del polvo de pila (ánodo) MEB-EDS.

Tabla 15 Composición obtenida de la parte anódica de la pila mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento - Línea	% peso	% atómico
C – K	13.29	35.24
O – K	14.31	28.48
K – K	3.07	2.50
Zn – K	69.33	33.78
Total	100.00	100.00

Como se puede apreciar el material anódico contiene cinc y oxígeno precedido por el potasio proveniente del electrolito como hidróxido de potasio. De igual manera

en los mapeos del material anódico en la figura 32 se aprecia que en el caso del cinc y oxígeno que son los que se encuentran en mayor proporción.

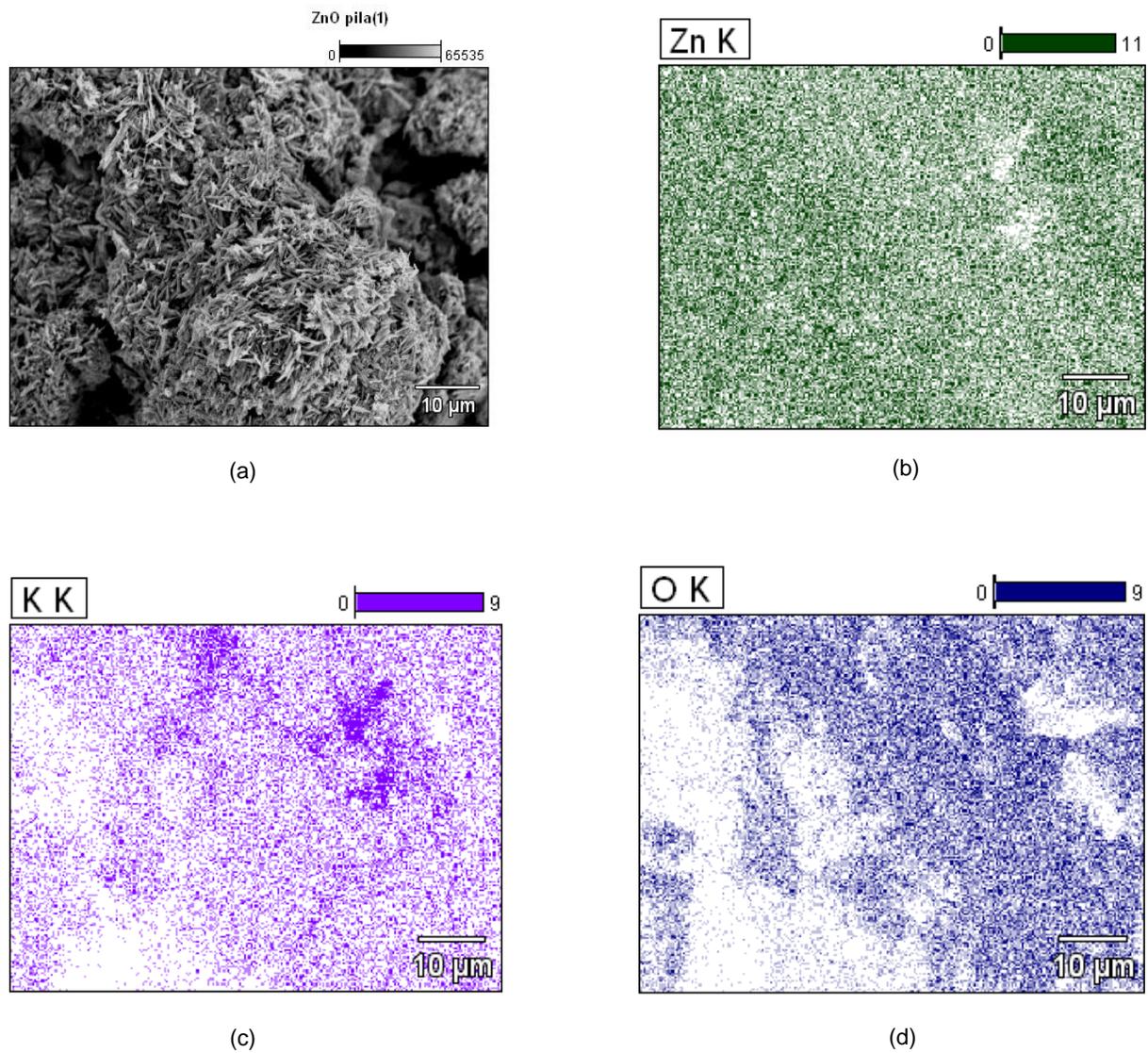


Fig. 32 Mapeo del polvo de pila (cátodo) MEB-EDS.

Respecto a la técnica de difracción de rayos X se empleó principalmente para corroborar la especie presente en el material anódico sea consistente de óxido de cinc mismo que se menciona en las reacciones [1], [2],[14] y [15].

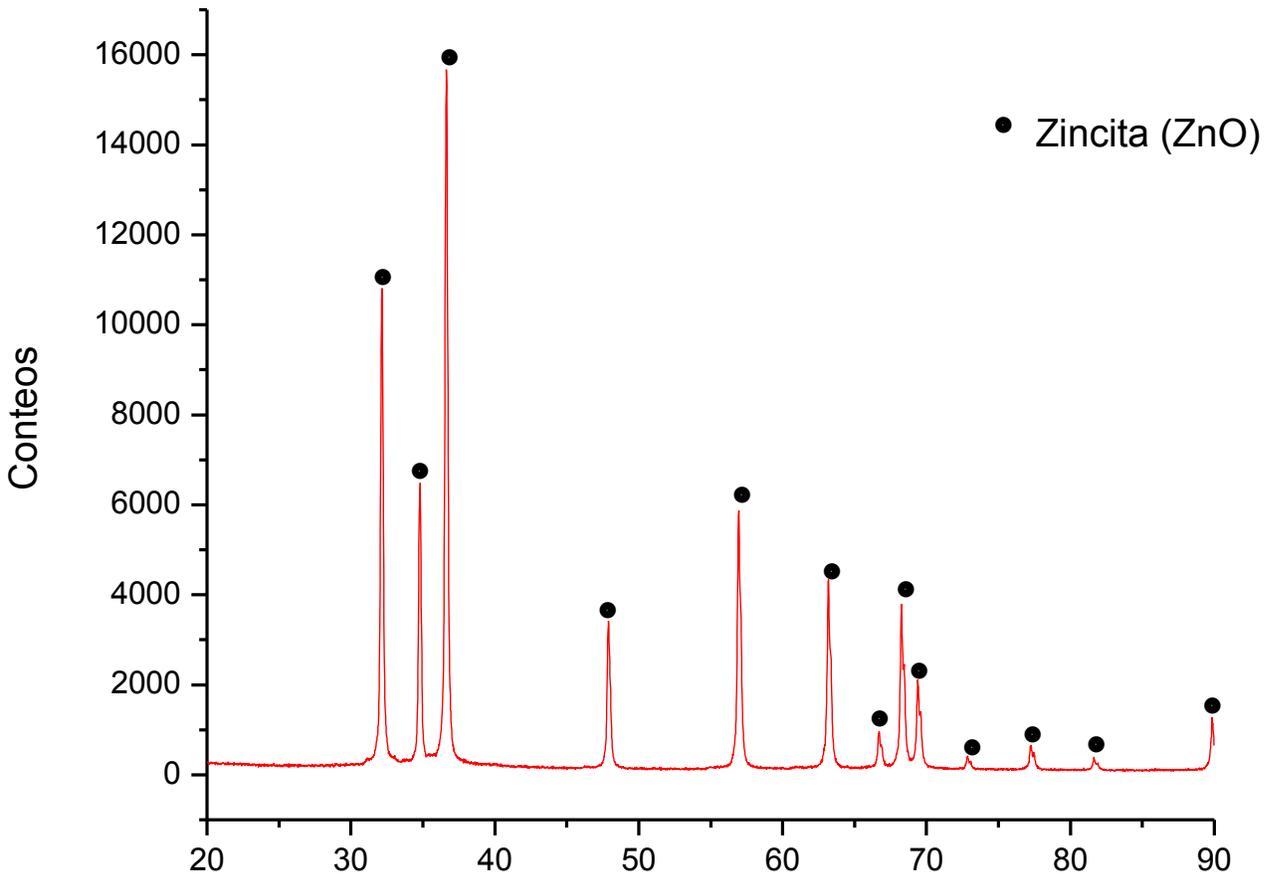


Fig. 33 Difractograma del polvo de pila (ánodo).

4.7 LIXIVIACIÓN DEL MATERIAL ANÓDICO

La lixiviación del material anódico se efectuó a tres concentraciones de ácido sulfúrico (10%, 20% y 30%) con el fin de determinar la concentración más adecuada para recuperar la mayor cantidad de cinc.

4.7.1 LIXIVIACIÓN AL 10% DE ÁCIDO SULFÚRICO

La figura 34 muestra el espectro del microanálisis realizado a los residuos de la lixiviación con una concentración del 10% de ácido sulfúrico; como se observa está compuesto de cinc, oxígeno, manganeso y hierro. La presencia de Hierro y Manganeso se debe a las condiciones de confinamiento que tuvieron las pilas previamente.

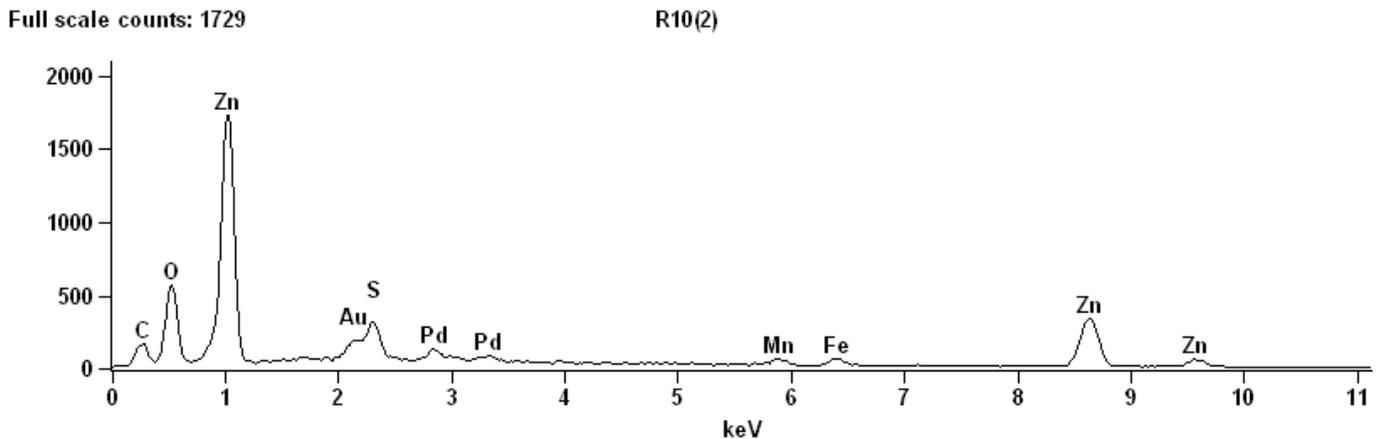


Fig. 34 Espectro del residuo de lixiviación al 10% de ácido sulfúrico MEB - EDS.

Los resultados de composición de este análisis se presenta en la tabla 16 que de igual forma con contenidos elevados de cinc y oxígeno; en menor proporción se encuentran los contenidos de hierro y manganeso.

Tabla 16 Composición obtenida del residuo de lixiviación al 10% de ácido sulfúrico mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento - Línea	% peso	% atómico
C – K	21.29	45.03
O – K	19.20	30.49
S – K	2.83	2.24
Mn – K	1.25	0.58
Fe – K	1.67	0.76
Zn – K	53.77	20.90
Total	100.00	100.00

Como se puede apreciar en los mapeos de la figura 35, los elementos predominantes son el cinc, oxígeno y azufre, este último debido a la lixiviación con ácido sulfúrico. La aparición de hierro y manganeso se debe a que muy probablemente se hayan liberado por acción de la lixiviación aunque en menor proporción.

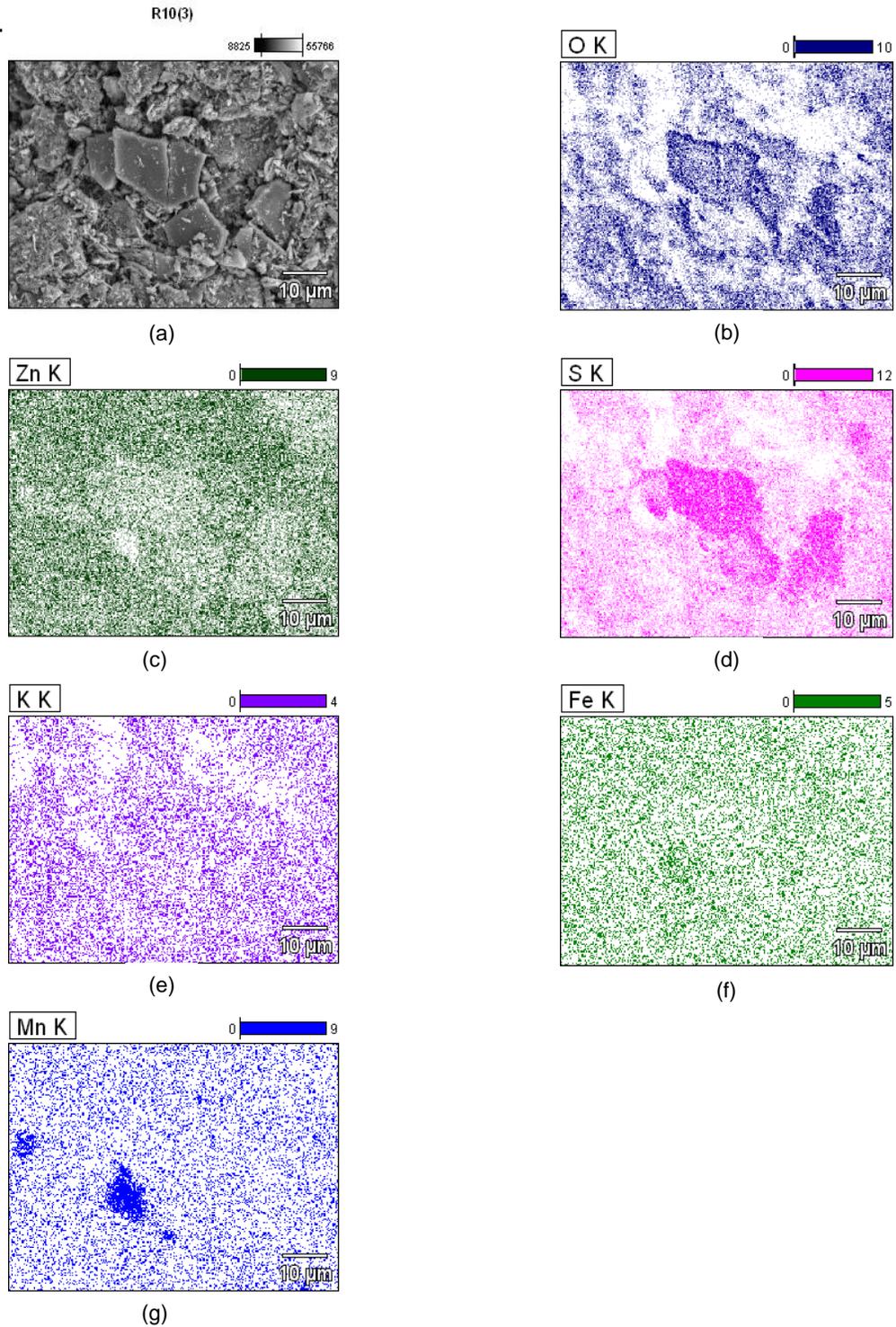


Fig. 35 Mapeo del residuo de lixiviación al 10 % de ácido sulfúrico. MEB-EDS.

4.7.2 LIXIVIACIÓN AL 20% DE ÁCIDO SULFÚRICO

La figura 36 muestra el espectro EDS que corresponde al residuo de la lixiviación mismo que sigue arrojando mayoritariamente cinc y oxígeno. El potasio muy probablemente proviene del electrolito que pueda haber estado atrapado dentro de alguna partícula de óxido de cinc y en la tabla 17 la composición obtenida mediante el análisis EDS.

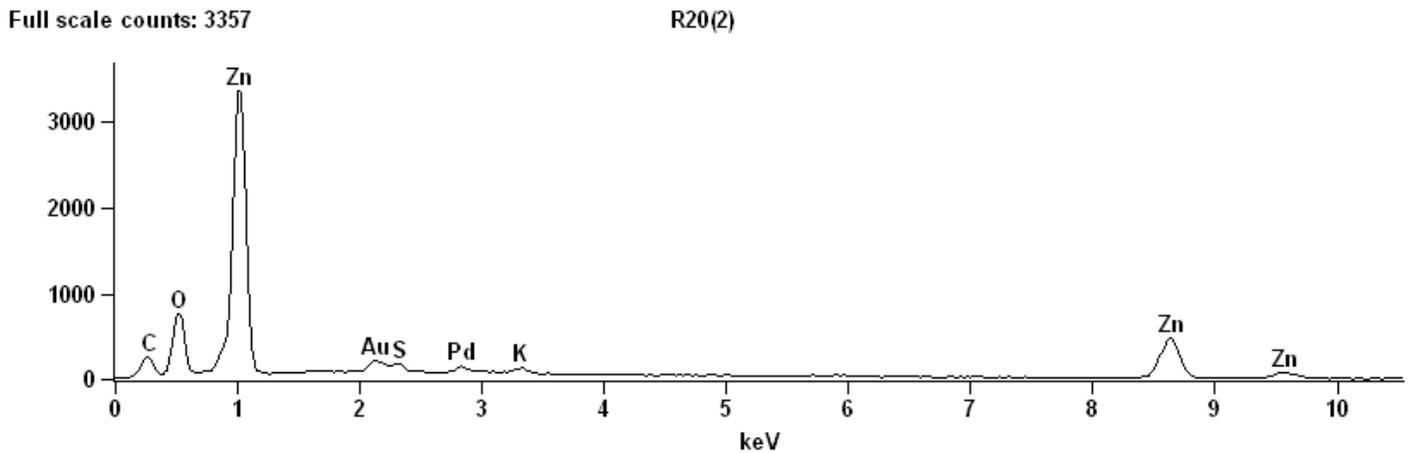


Fig. 36 Espectro del residuo de lixiviación al 20% de ácido sulfúrico MEB - EDS.

Tabla 17 Composición obtenida del residuo de lixiviación al 20% de ácido sulfúrico mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento - Línea	% Peso	% Átomico
C – K	22.11	45.59
O – K	20.85	32.28
S – K	0.86	0.66
K.-.K	0.70	0.44
Zn – K	55.49	21.02
Total	100.00	100.00

La figura 37 muestra la distribución elemental dentro del residuo continuando con el patrón de predominancia correspondiente al cinc oxígeno azufre y

minoritariamente al potasio y manganeso que como se mencionó anteriormente se pudieron haber liberado causa de la lixiviación.

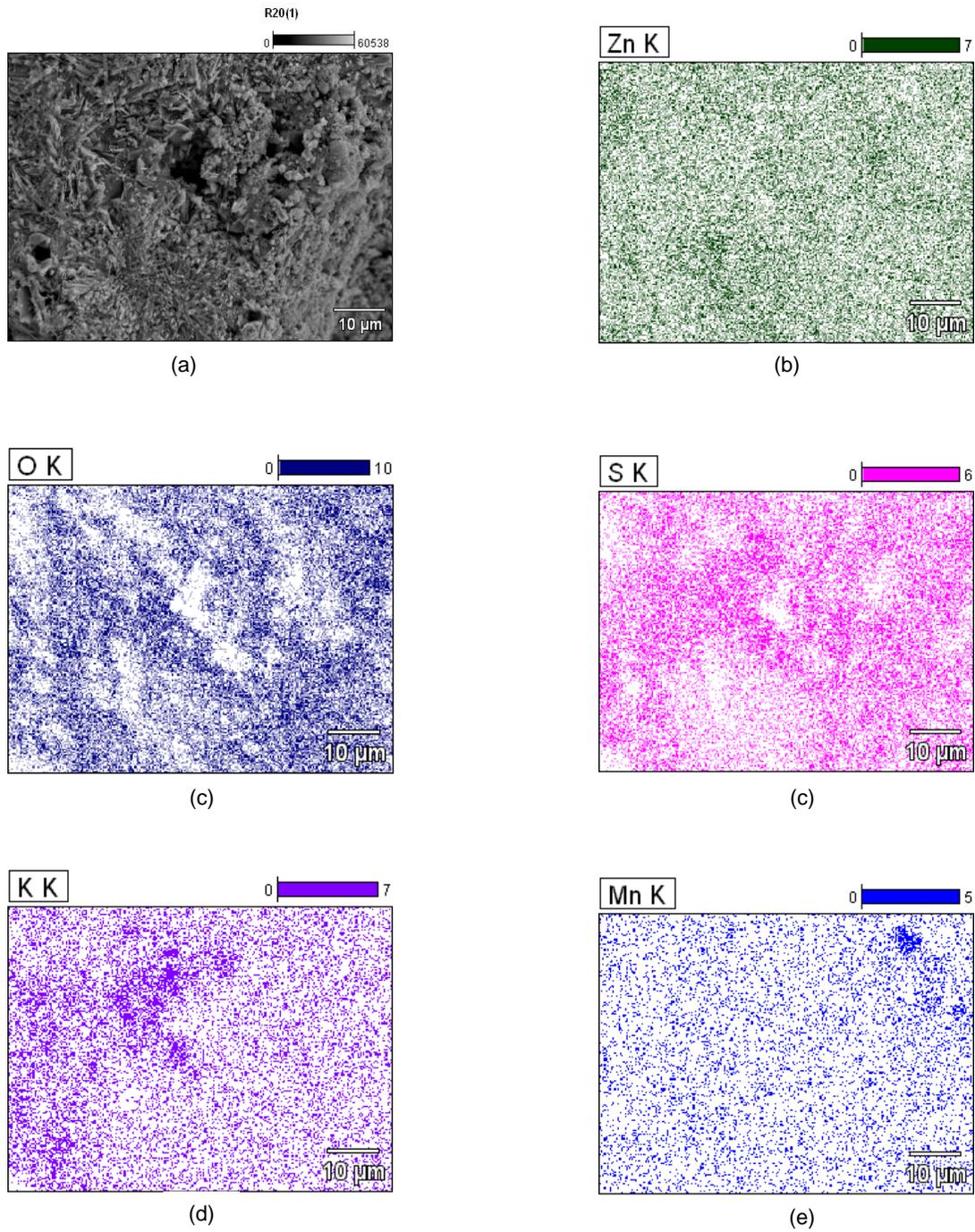


Fig. 37 Mapeo del residuo de lixiviación al 20 % de ácido sulfúrico. MEB-EDS.

4.7.3 LIXIVIACIÓN AL 30 % DE ÁCIDO SULFÚRICO

Finalmente el espectro de la figura 38 corresponde al residuo de la lixiviación y se aprecia la cantidad predominante de cinc y oxígeno con pequeñas cantidades de azufre y potasio como se puede apreciar en el microanálisis de la tabla 18.

Full scale counts: 2754

R30(2)

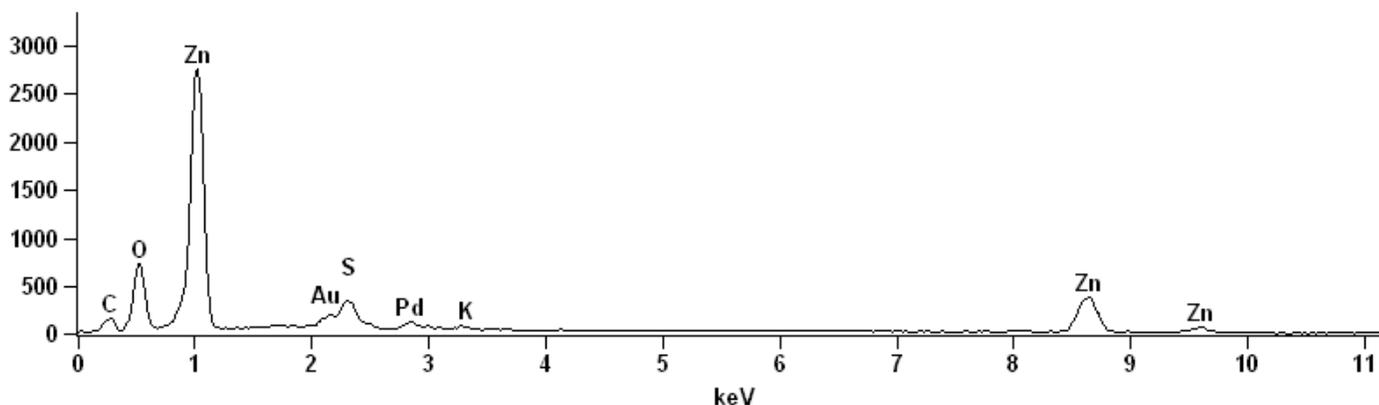


Fig. 38 Espectro del residuo de lixiviación al 30% de ácido sulfúrico MEB - EDS.

Tabla 18 Composición obtenida del residuo de lixiviación al 30% de ácido sulfúrico mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento - Línea	% peso	% átomo
C – K	13.71	31.95
O – K	22.32	39.05
S – K	3.47	3.03
K – K	0.21	0.15
Zn – K	60.30	25.82
Total	100.00	100.00

Los mapeos de las figura 39 se muestra la predominante distribución de cinc y oxígeno mismo que obedece a la muestra sin embargo de acuerdo al microanálisis el cinc incremento en cantidad esto es porque muy probablemente el incremento de la temperatura al efectuarse la reacción ocasionó que se tornara reversible la reacción formando de nueva cuenta óxido de cinc.

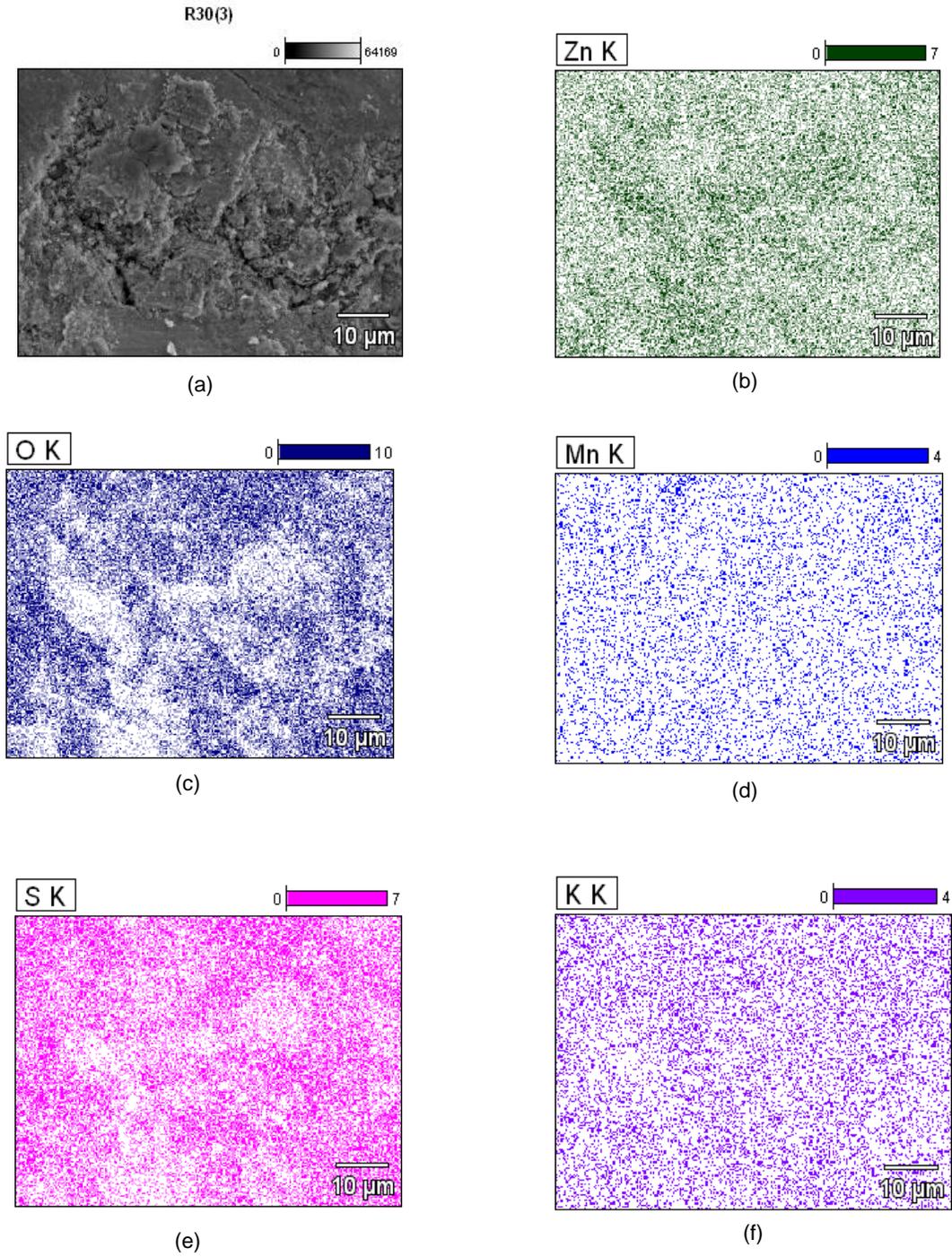


Fig. 39 Mapeo del residuo de lixiviación al 30 % de ácido sulfúrico. MEB-EDS.



4.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO MEDIANTE LA TÉCNICA DRX

En la figura 40 se muestran de forma comparativa los espectros de difracción de rayos X de los tres residuos de lixiviación y como se puede apreciar la presencia de las especies remanentes, de las cuales en las tres predomina el óxido de cinc (ZnO). Sin embargo se puede apreciar una notable diferencia entre el espectro del residuo de la lixiviación al 10% de ácido sulfúrico con el resto.

El incremento en la intensidad del pico que se encuentra en el ángulo 2θ de 44 correspondiente al cinc elemental y al sulfato de cinc que indican una posible liberación de partículas metálicas de cinc, así como también la formación de sulfato de cinc. La comparación entre espectros y retomando el punto anterior se aprecia que la intensidad en general de los picos arrojados en el espectro del residuo de la lixiviación al 20% de ácido sulfúrico son mayores que los picos del espectro del residuo de lixiviación al 30% de ácido sulfúrico; indicando que las especies son resultado de una adecuada lixiviación y no como resultado de un cambio en el sentido en la reacción causado por el excesivo calor generado al momento de la lixiviación lo cual presumiblemente puede explicarse que la formación del óxido de cinc no presenta la misma cristalinidad que tenía antes de lixivarse.

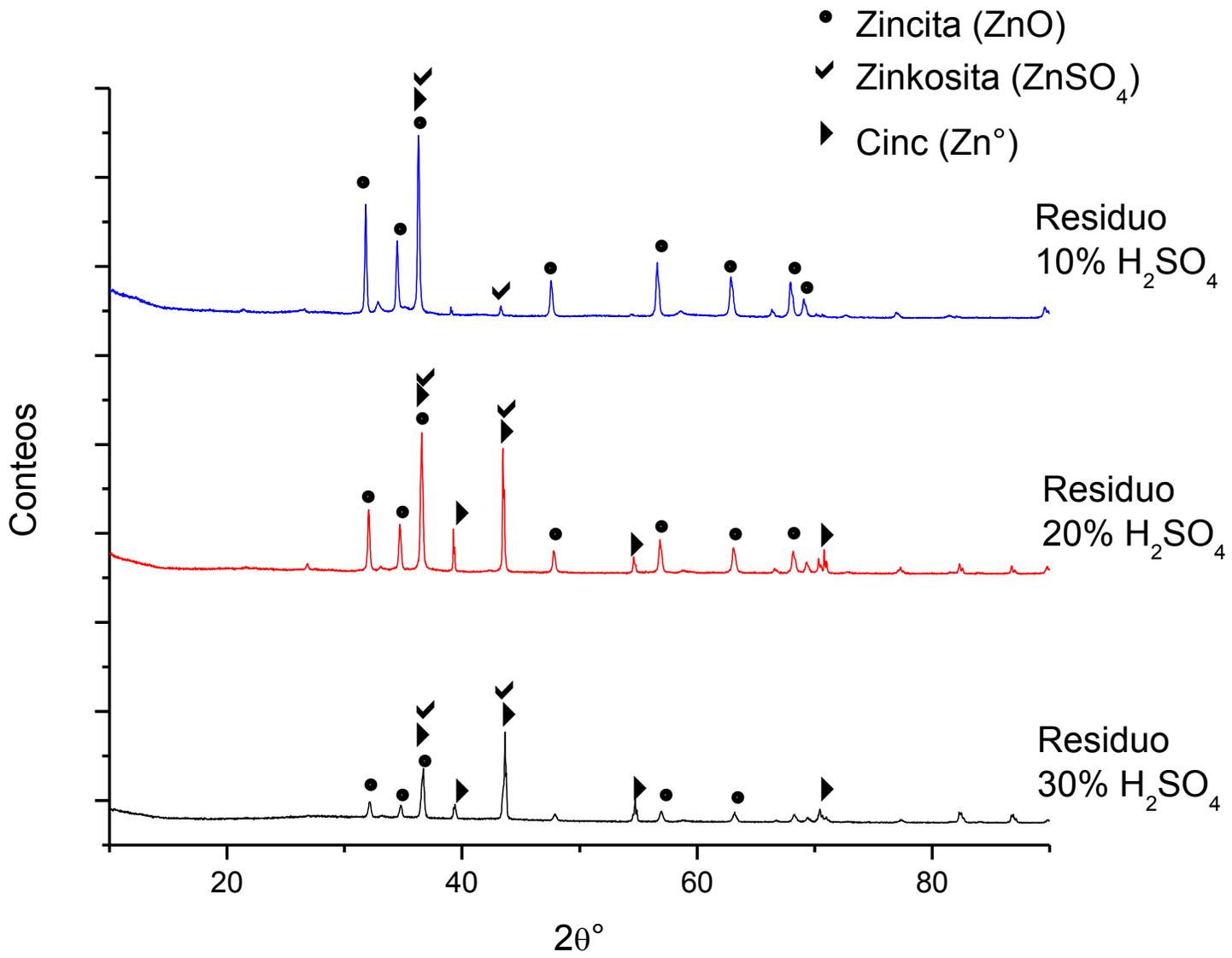


Fig. 40 Difractograma comparativo de los residuos de lixiviación del material anódico.

4.9 CARACTERIZACIÓN DEL SULFATO DE CINC

En espectro de la figura 41 se muestra la presencia de cinc, oxígeno y azufre correspondientes al sulfato de cinc. De igual forma en el microanálisis EDS de la tabla 19 se puede notar la predominancia en cantidad de los elementos antes mencionados comprobando de nueva cuenta que se trata del sulfato de cinc.

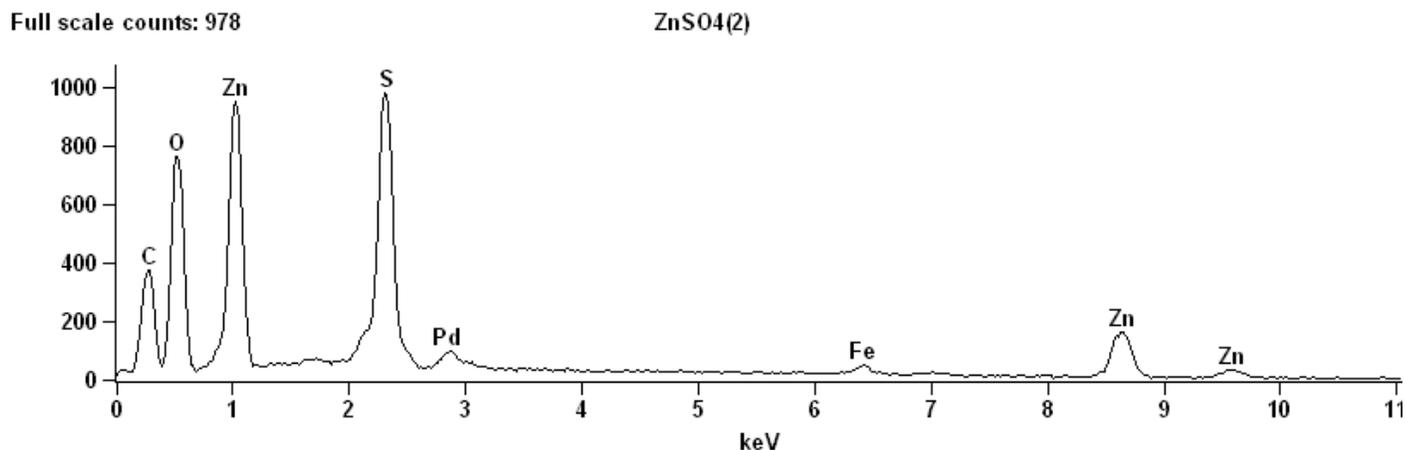


Fig. 41 Espectro del sulfato de cinc cristalizado MEB-EDS.

Tabla 19 Composición obtenida de el sulfato de cinc mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento – línea	% peso	% átomico
C – K	40.72	58.46
O – K	29.20	31.47
S – K	7.60	4.09
Fe – K	1.10	0.34
Zn – K	21.38	5.64
Total	100.00	100.00

En los mapeos de la figura 42 se puede apreciar la distribución de los elementos de los cuales el cinc, oxígeno y azufre son los que se encuentran mayoritariamente distribuidos en todo el espectro.

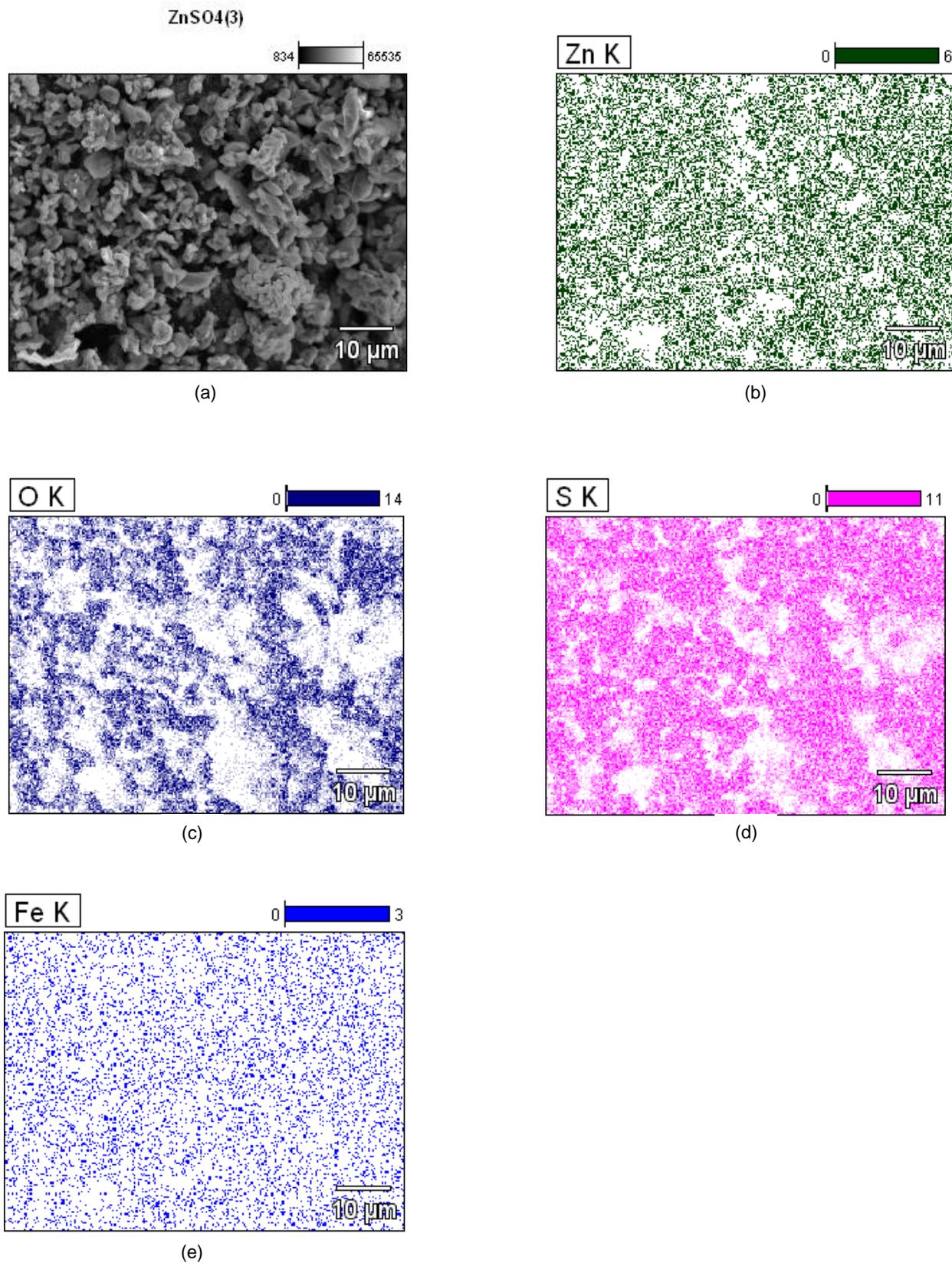


Fig. 42 Mapeo del sulfato de cinc cristalizado. MEB-EDS.

Finalmente el patrón de difracción de rayos X de la figura 43 corresponde al sulfato de cinc en donde se observan la presencia de tres especies de sulfato de cinc. Puede notarse la presencia de agua de recristalización, debido al poco control que se tuvo al momento de cristalizar.

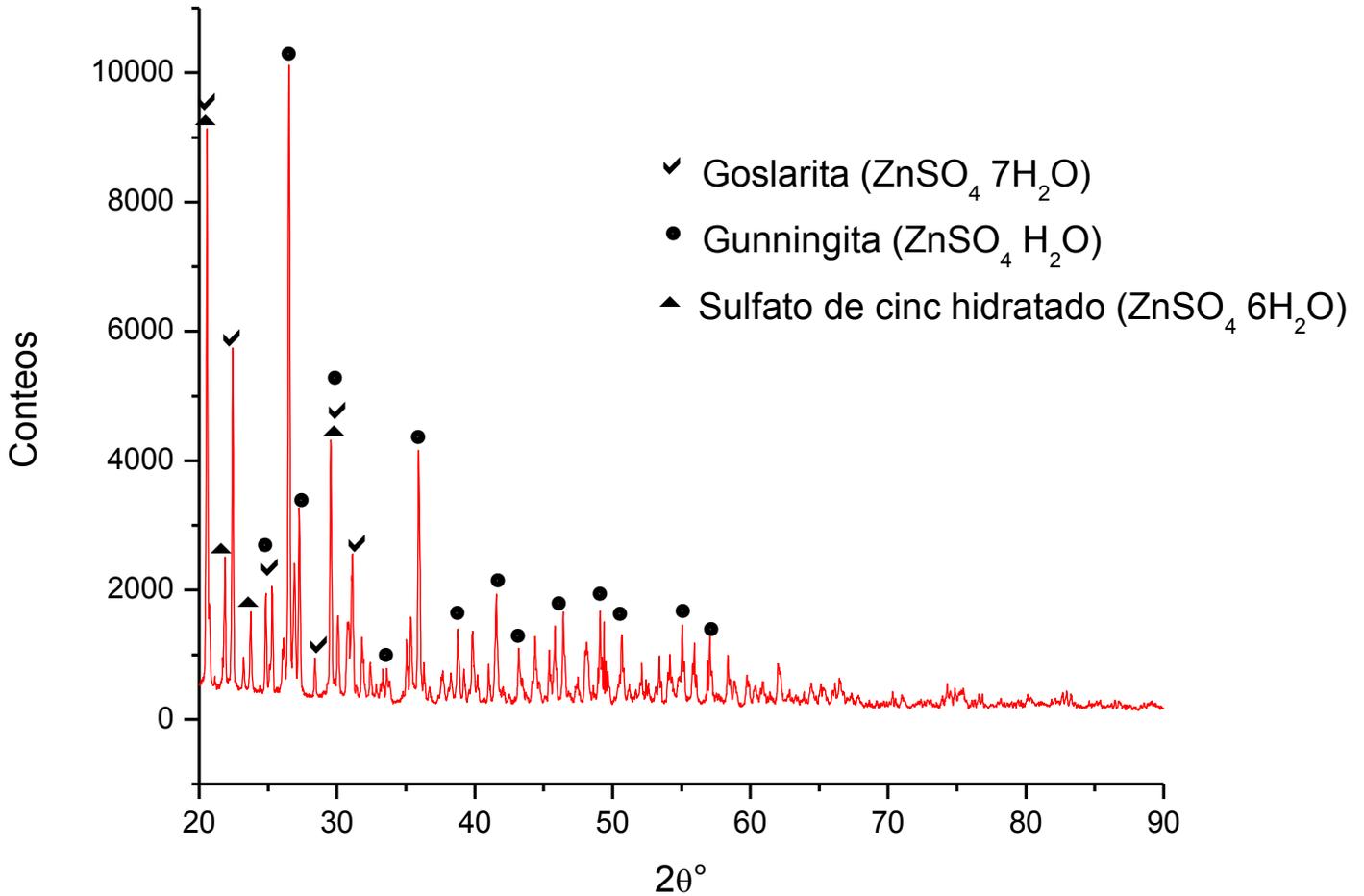


Fig. 43 Difractograma del sulfato de cinc cristalizado.

4.10 CARACTERIZACIÓN DEL CINCO METÁLICO

En el proceso de electrodeposición de cinc metálico se llevó a cabo con una solución de sulfato de cinc haciendo uso de electrodos un cátodo de aluminio y un ánodo de plomo, con una separación entre ellos de 3 pulgadas mismas que se establecieron con el único fin de evitar corto circuito en la celda causado por el crecimiento de dendritas metálicas de cinc. En la figura 44 se muestra el espectro del microanálisis de una dendrita de cinc. Se puede apreciar en el microanálisis EDS de la tabla 20 que el cinc tiene mayor concentración seguido por el oxígeno causado por la oxidación de estar expuesto el metal al medio ambiente y el azufre mismo que proviene del medio en el cual fue electrodepositado.

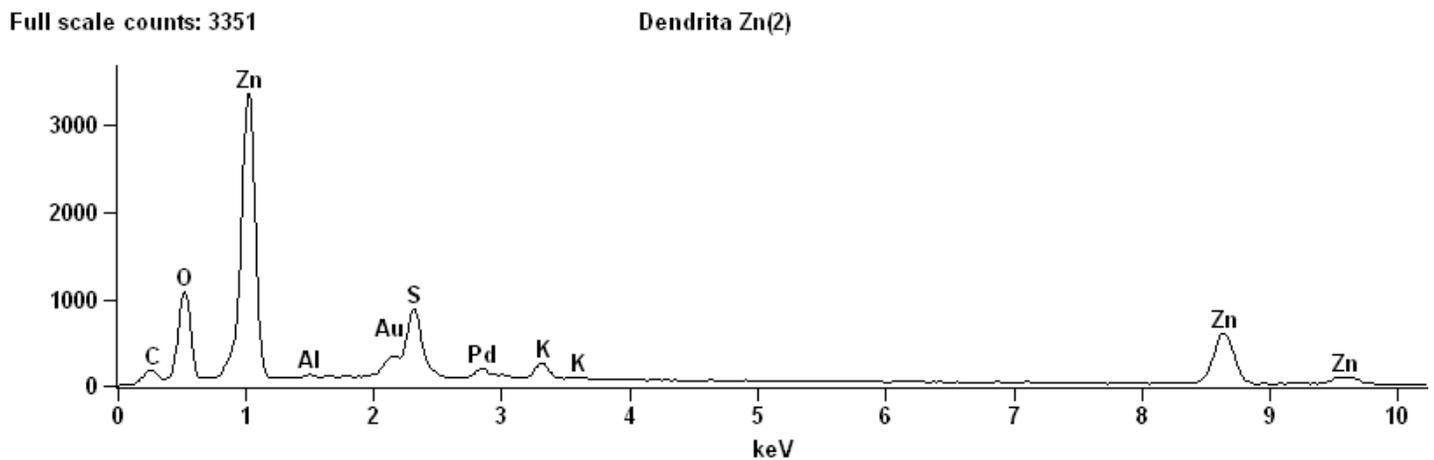


Fig. 44 Espectro del cinc metálico electrodepositado MEB-EDS.

Tabla 20 Composición obtenida del cinc metálico electrodepositado mediante la técnica MEB-EDS.

Elemento - Línea	% peso	% atómico
O – K	23.77	53.33
Al – K	0.29	0.38
S – K	6.98	7.82
K – K	1.63	1.49
Zn – K	67.34	36.97
Total	100.00	100.00

La figura 45 muestra la distribución elemental en la muestra pero como se puede apreciar al unir los mapeos del oxígeno (fig. 45 c), azufre (fig. 45 d) y potasio (fig. 45 f) la mayor concentración de estos elementos se encuentran en donde la fotografía (fig.45 a) muestra cuerpos de estructura cubica lo que hace suponer que se formaron cristales de sulfato de potasio. Mismo que se forma de acuerdo a la reacción 29.



De donde el ácido sulfúrico proviene de la solución lixivante y el hidróxido de potasio del electrolito de la pila; recordando que el material anódico no se le lavó el electrolito.

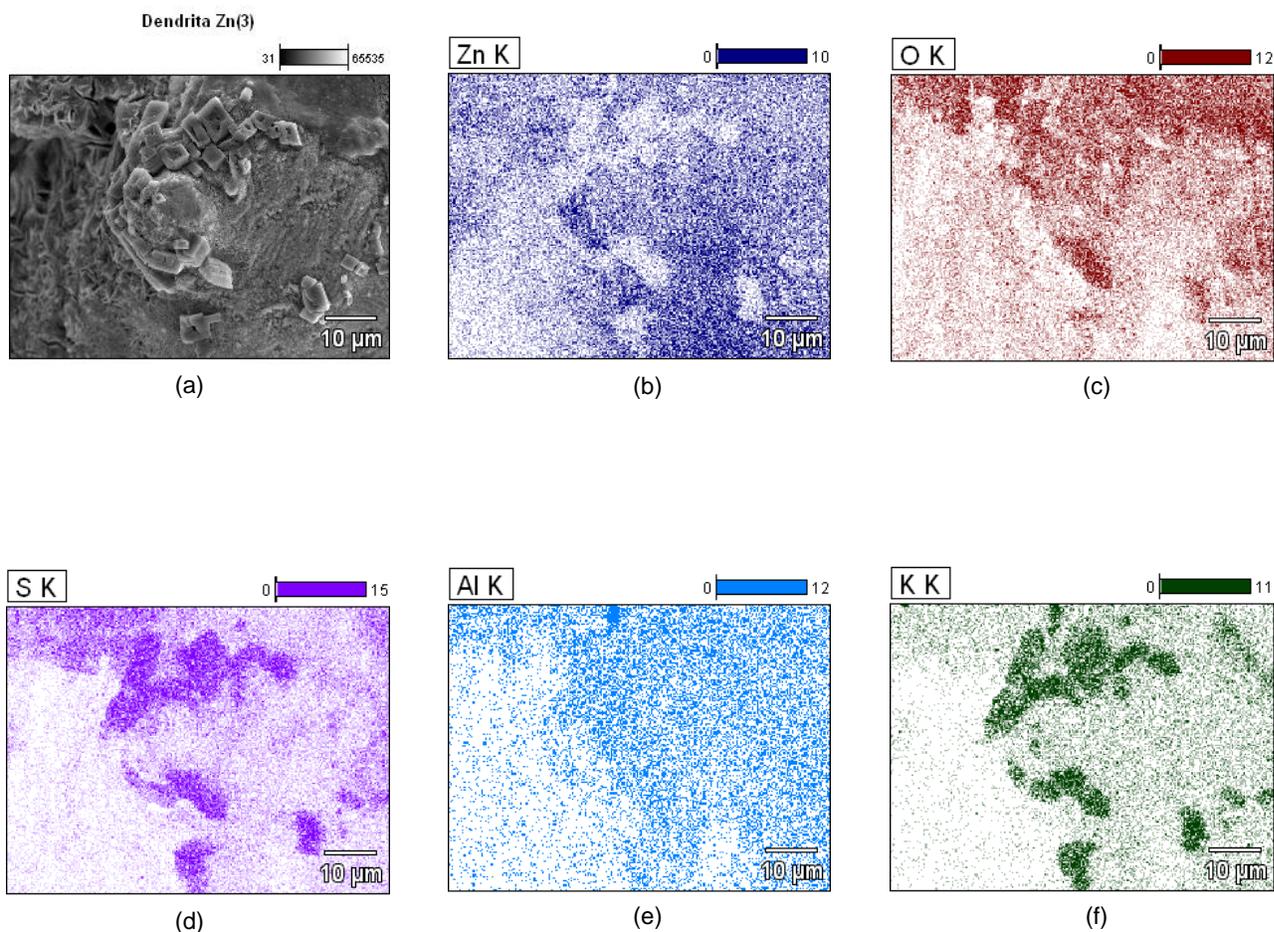


Fig. 45 Mapeo del cinc electrodepositado MEB-EDS.

Respecto a la figura 46 del espectro de difracción de rayos X todos los picos corresponden al patrón de difracción del cinc elemental lo cual indica que se produjo cinc metálico.

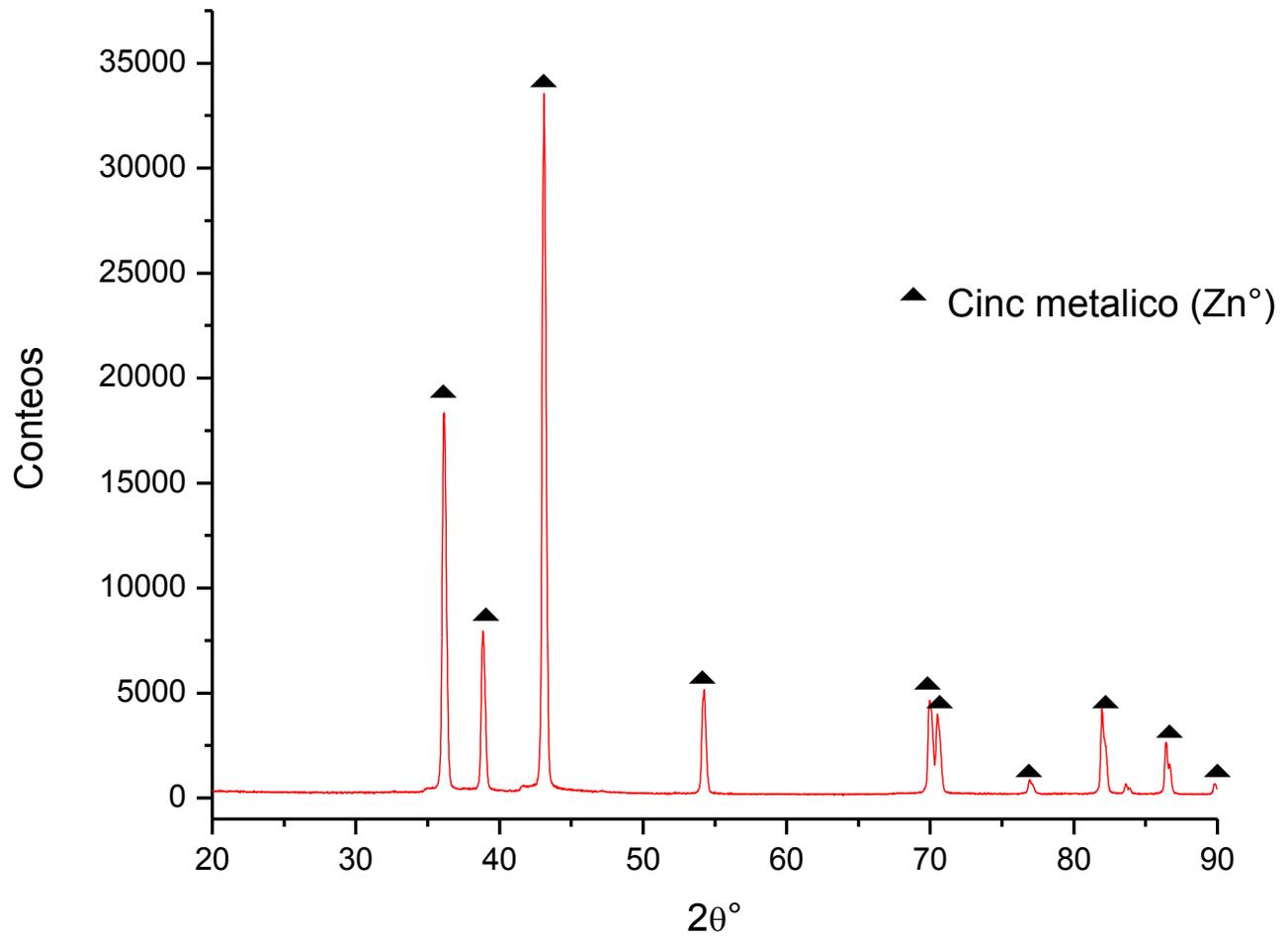


Fig. 46 Difractograma del cinc metálico.

4.10.1 CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO RECUPERADO DE LA REACCIÓN ANÓDICA

En el difractograma de la figura 47 se puede apreciar que efectivamente se electrodeposita dióxido de manganeso, dado que el espectro de difracción muestra a distintas especies de dióxido de manganeso, sin embargo en el proceso de recuperación del cinc no es importante controlar las fases de dióxido de manganeso a obtener, ya que se considera como un subproducto en este proceso.

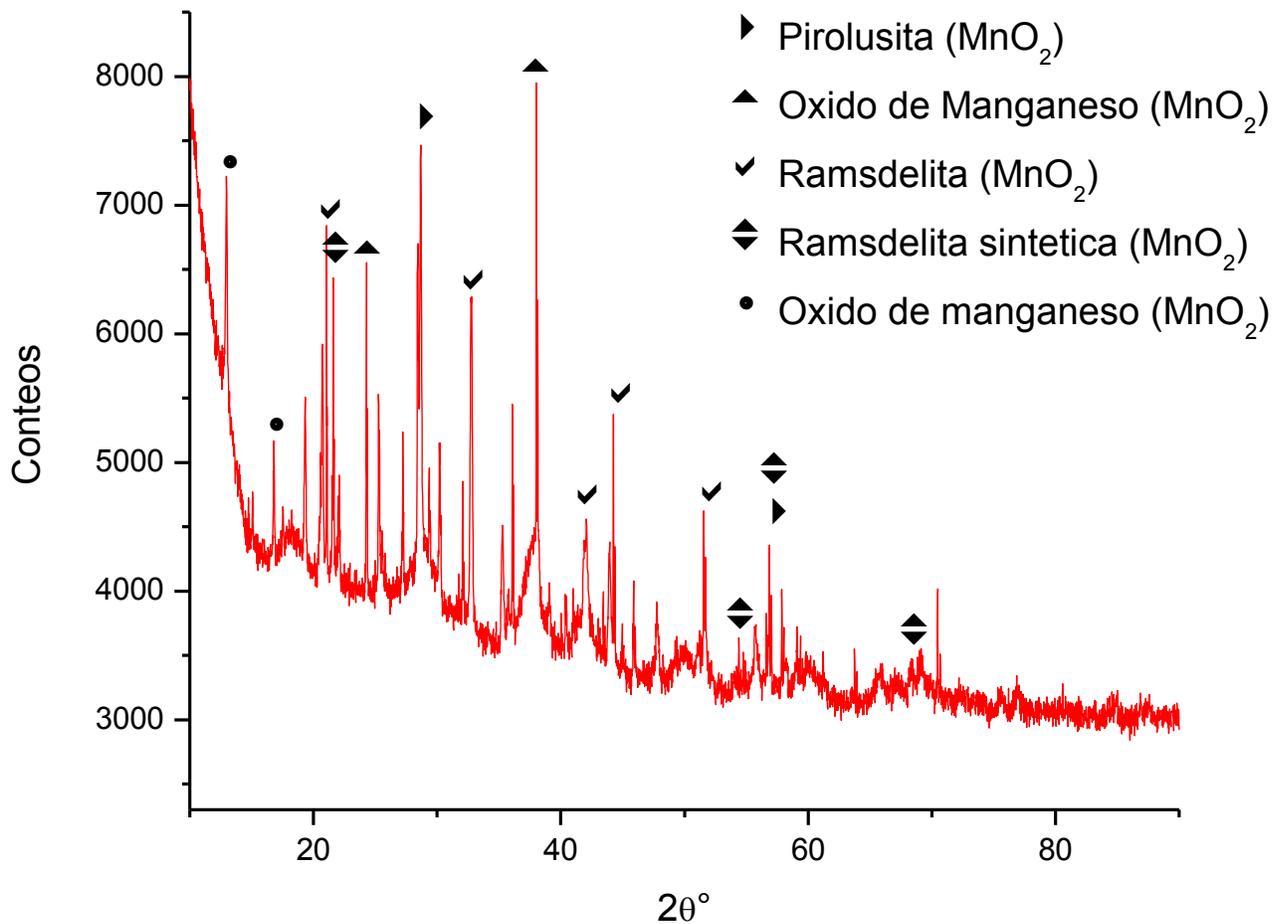


Fig. 47 Difractograma del dióxido de manganeso.



4.11 ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DEL PROCESAMIENTO DEL MATERIAL ANÓDICO

El análisis de la cinética tanto de lixiviación como de electrodeposición y el balance metalúrgico que se muestra a continuación fue construido apoyándose de la técnica volumétrica de ferrocianuro de potasio ^[45] para el análisis del cinc y de la técnica de absorción atómica en la cual se analizan los elementos secundarios como son el hierro y manganeso que se encuentran contenidos en el material anódico. La experimentación se fijó en primera instancia basándose en resultados obtenidos en el trabajo de tesis de “Obtención de manganeso metálico a partir de pilas alcalinas gastadas” ^[44] en la cual la relación sólido/líquido es de 1/5 variando la concentración de ácido sulfúrico en 100 g. del polvo de pila consistente de óxido de cinc contenido en el ánodo. Dicho experimento arrojó resultados en los cuales ayudaron a seleccionar la condición idónea para el experimento como se muestra en la tabla 21.

Tabla 21 Análisis de lixiviación del polvo de pila (ánodo) obtenido por volumetría y absorción atómica.

Materia prima	Cantidad	g/L Zn	g/L Mn	g/L Fe	Peso del residuo
Material anódico	100 g.	111.29	0.3	0.009	14.43 g.
Ácido sulfúrico al 10% (H_2SO_4)	0.5 L				
Material anódico	100 g.	136.9	0.18	0.06	5.9 g.
Ácido sulfúrico al 20% (H_2SO_4)	0.5 L				
Material anódico	100 g.	120.7	0.51	0.018	9.069 g.
Ácido sulfúrico al 30% (H_2SO_4)	0.5 L				

Como se puede apreciar, la lixiviación con ácido sulfúrico al 20 % es la idónea debido a la cantidad de cinc en solución, que supera en concentración a las lixivitaciones obtenidas al 10% y 30% de ácido sulfúrico.

En base a este resultado se construyeron las graficas de cinética de lixiviación para poder apreciar con más detalle el comportamiento individual por elemento (*Zn, Mn y Fe*).

4.12 CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DEL POLVO DE PILA ANÓDICO

En la figura 48 se grafica la cantidad de cinc lixiviado respecto al tiempo, en donde se observa que en los 10 primeros minutos la mayor cantidad de óxido de cinc se lixivía esto debido al tamaño de partícula.

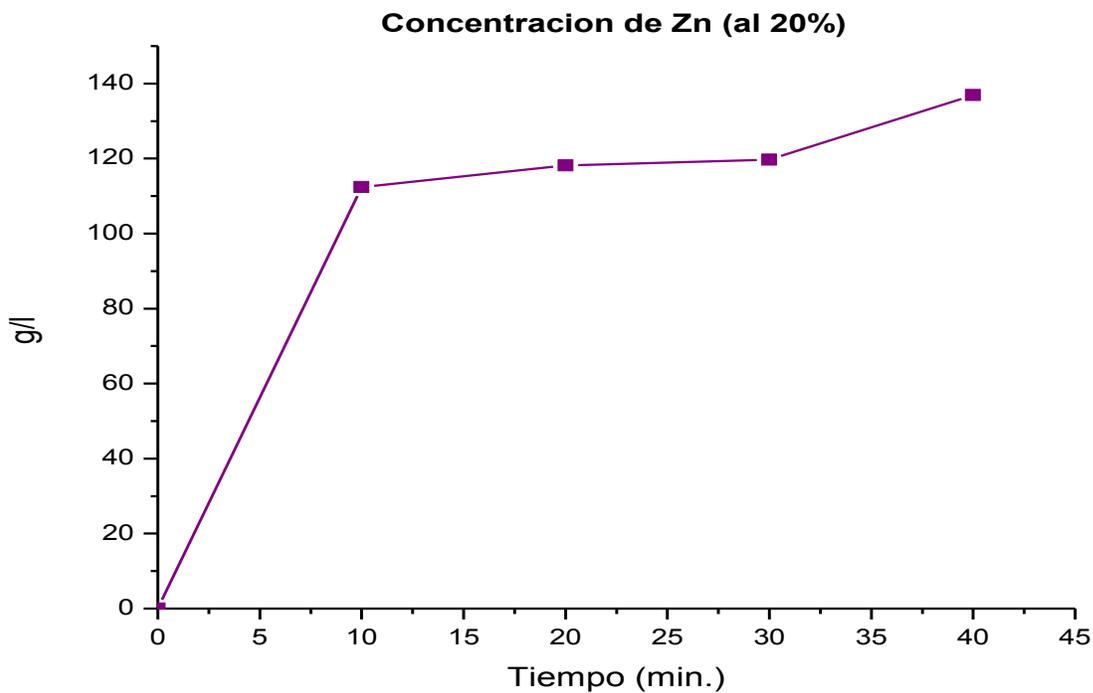


Fig. 48 Curva de lixiviación de cinc al 20% de ácido sulfúrico.

En el caso del manganeso se observa en la figura 49 el incremento de la cantidad de manganeso en solución pero aproximadamente a los 20 minutos se presenta la caída de la concentración del mismo en solución. Esto debido a la temperatura que alcanzo a generar la reacción al momento de la lixiviación que fue de

aproximadamente 57 °C, lo cual ocasiona que los productos se conviertan en reactantes.

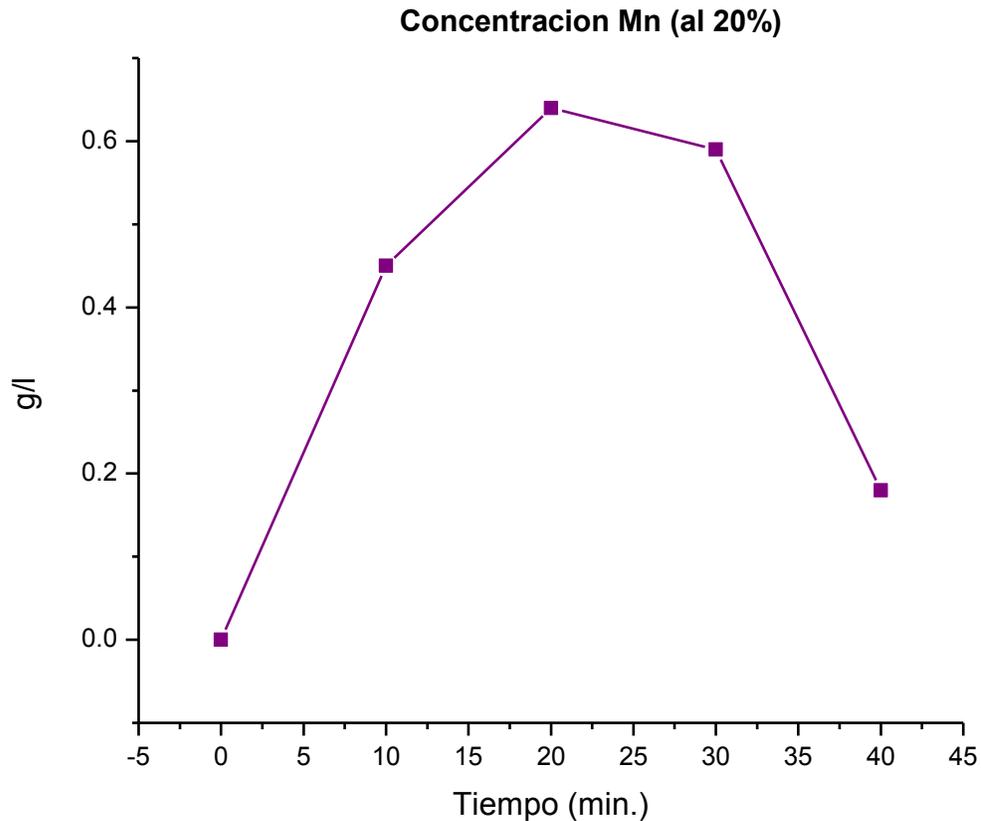


Fig. 49 Curva de lixiviación de manganeso al 20% de ácido sulfúrico.

Finalmente, se aprecia en la figura 50 que la concentración de hierro se incrementa significativamente después de los 30 minutos. A diferencia del manganeso el incremento en la temperatura contribuye a la disolución del hierro. Sin embargo, como se aprecia el hierro se encuentra en concentraciones muy bajas lo cual no afecta significativamente en el proceso.

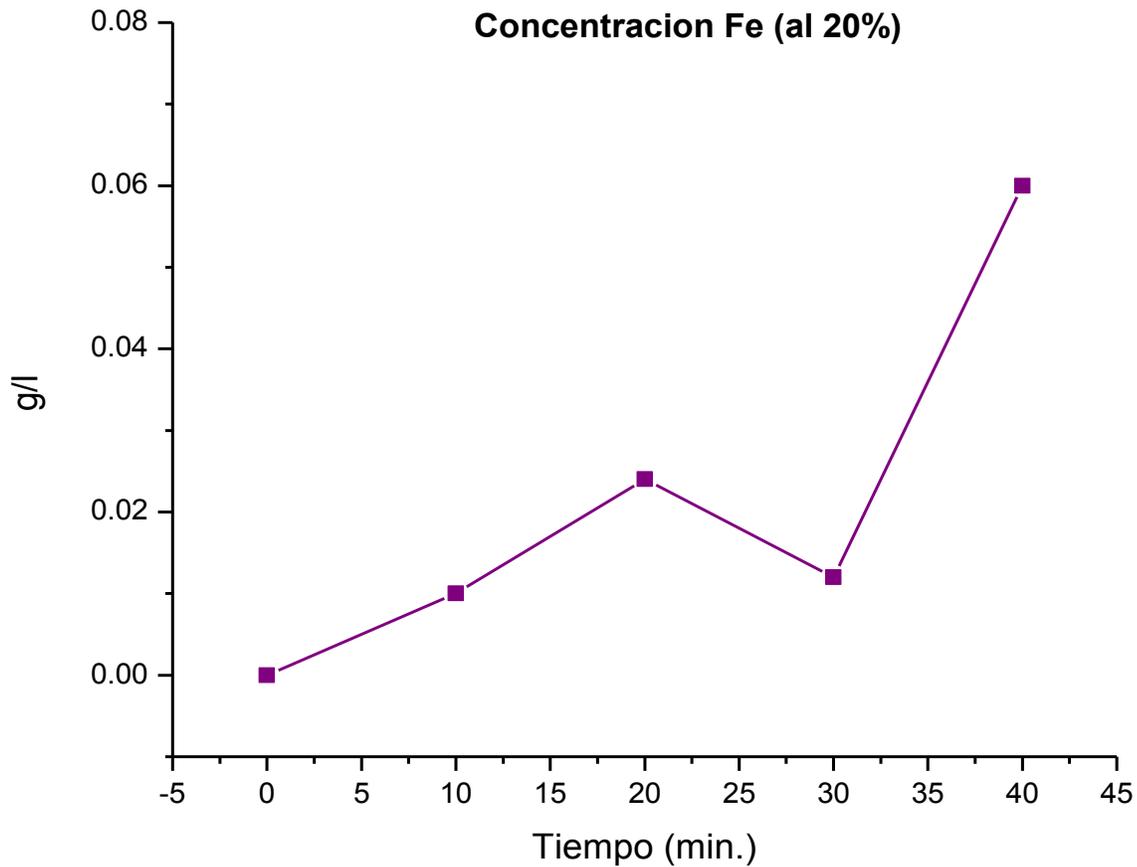


Fig. 50 Curva de lixiviación de hierro al 20% de ácido sulfúrico.

4.13 CINÉTICA DE ELECTRODEPOSITACIÓN DEL CINC

En el caso de la electrodeposición del cinc en la figura 51 se observa una caída considerable de la concentración del cinc en solución durante los 10 primeros minutos esto es debido a la poca o nula pasivación de los electrodos debido a que en la solución hay manganeso; en el ánodo se forma dióxido de manganeso el cual pasiva el ánodo impidiendo el flujo inicial de corriente lo cual como efecto resultante, es el despojo lento del cinc de la solución.

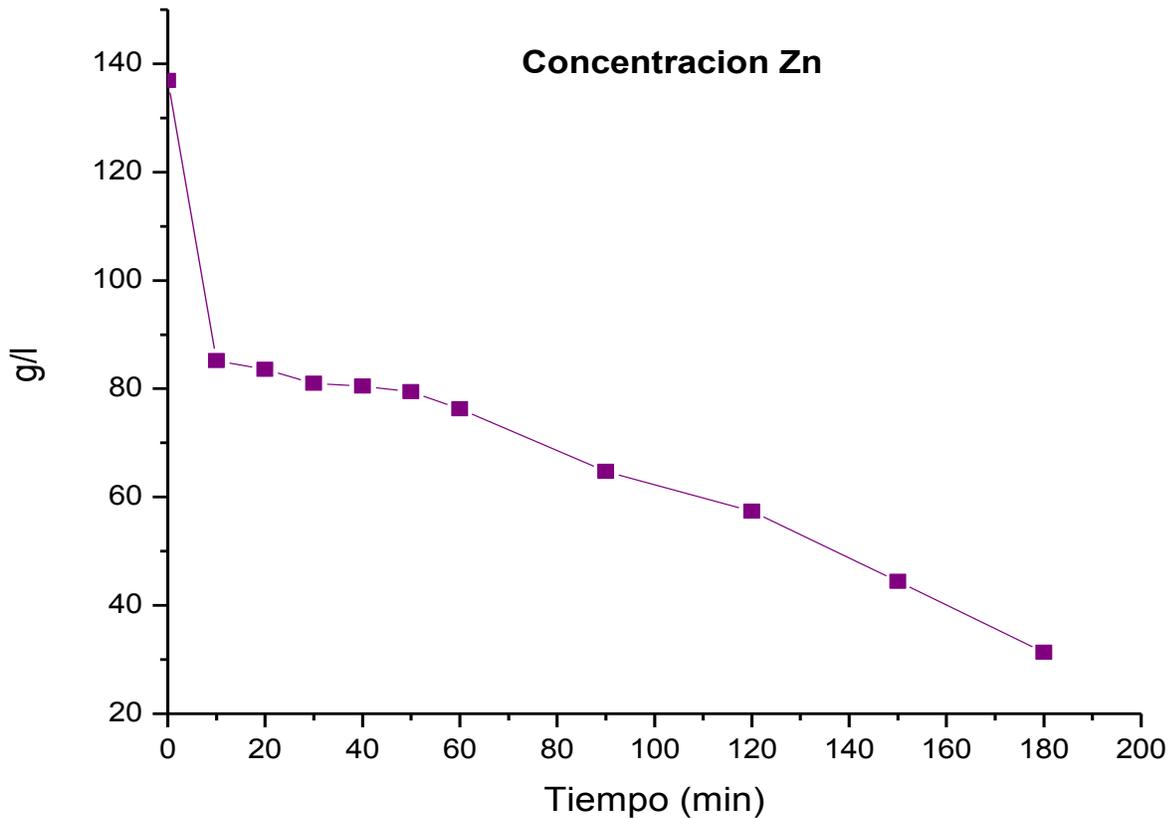


Fig. 51 Curva de despojo de cinc en solución.

En el caso del manganeso cuya grafica se muestra en la figura 52; como se mencionó anteriormente en la parte del ánodo se electrodeposita como dióxido de manganeso mismo que actúa como pasivante del ánodo generando un efecto similar al cinc en donde se observa en la gráfica que en los primeros 10 minutos la caída de la concentración es del 55.55% respecto al total de la cantidad despojada durante las 3 horas de electrodeposición y posteriormente es lento el gradiente de despojo de manganeso en solución.

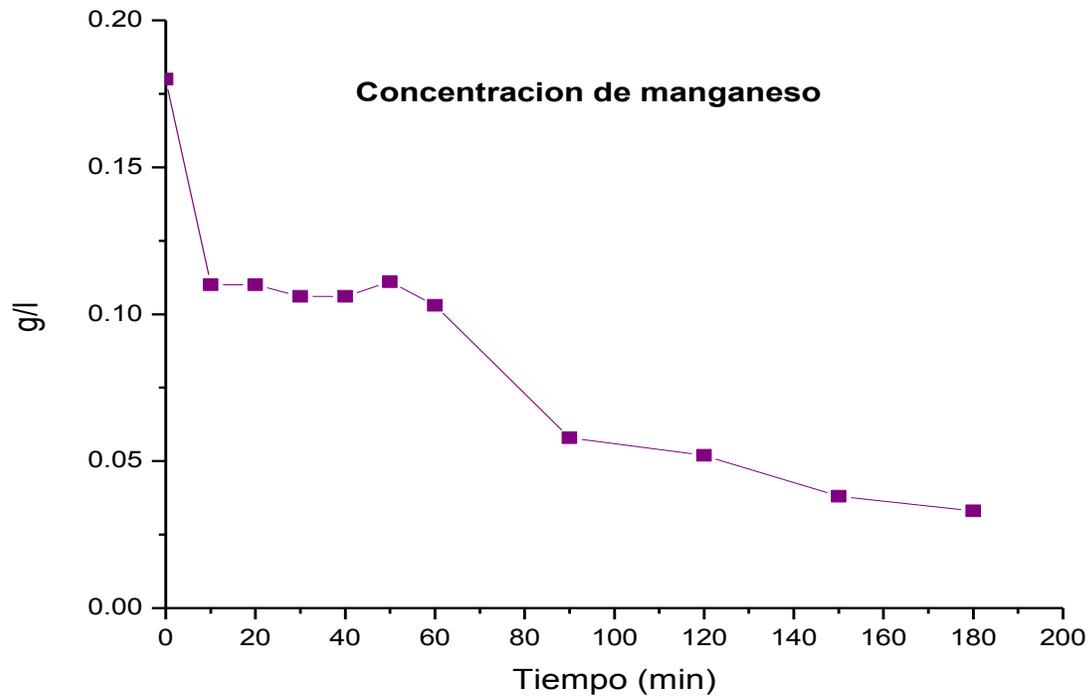


Fig. 52 Curva de despojo de manganeso en solución.

4.14 BALANCE METALÚRGICO DEL PROCESAMIENTO DEL POLVO DE PILA ANÓDICO.

El balance metalúrgico (fig. 53) se muestra cómo se beneficio el cinc en sus distintas etapas las cuales son lixiviación y electrodeposición. A diferencia del beneficio común del cinc es que se usa material anódico sin la necesidad de lavar el hidróxido de potasio y sin la necesidad de trituración dado que el material anódico de origen está en polvo además de que al momento de lixiviarse el ácido disgrega el ánodo y por ende aumentando más el área superficial del óxido de cinc y cinc metálico. Resumiendo en la tabla 22 las proporciones y cantidades para la lixiviación y en la tabla 23 los parámetros para la electrodeposición.

Tabla 22 Reactivos empleados para la construcción del balance metalúrgico

Materia prima	Cantidad
Solución de ácido sulfúrico al 20 %	0.5 L.
Material catódico de la pila	100 g.

Tabla 23 Parámetros de la electrodeposición del cinc metálico

Parámetro	Cantidad
Voltaje (celda)	5.5 V
Amperaje (salida de la fuente de poder)	12.5 A.
Área de electrodos	0.0072 m. ²
Distancia entre electrodos	0.076 m (3 pulg.)

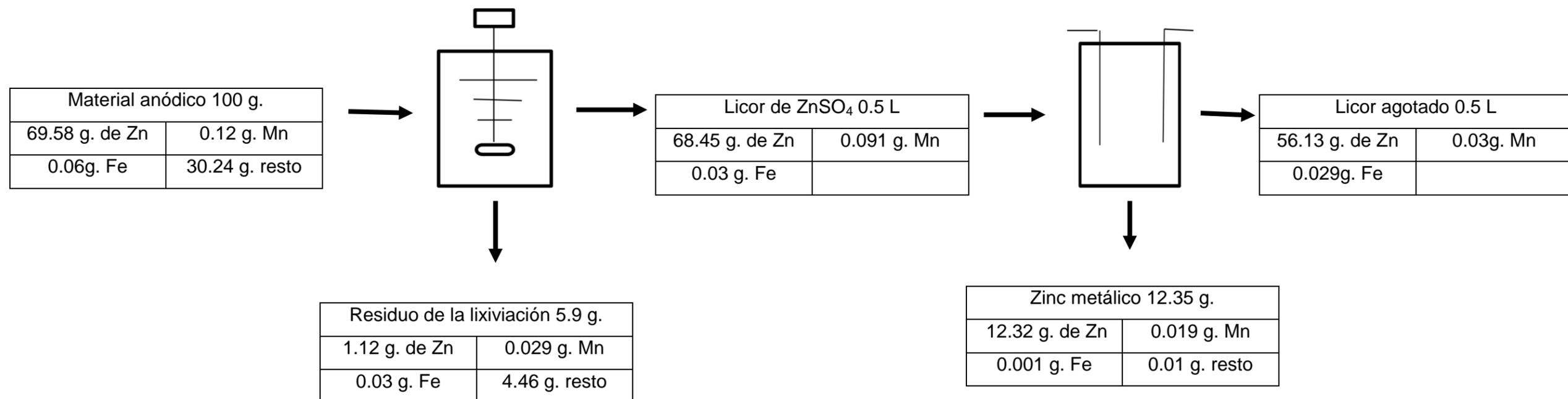


Fig. 53 Balance metalúrgico de la obtención de cinc metálico a partir del polvo de pila (cátodo).



En el proceso de lixiviación la eficiencia fue del 98.37 % mientras que en el proceso de electrodeposición la eficiencia fue del 70.91 %. Lo anterior debido a que según la ley de Faraday, en el tiempo de electrodeposición y el amperaje suministrado se debieron de electrodepositar 45.74 g. de cinc, cuando en la práctica se depositaron solamente 32.47 g. siendo afectado por la electrodeposición simultánea del dióxido de manganeso en el ánodo de la celda.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES



Los métodos por los cuales se pueden reciclar pilas alcalinas son dos formas distintas como es el beneficio del material anódico y material catódico de la pila. Respecto al material catódico se benefició el manganeso presente en forma de óxidos para la fabricación de una aleación ferrosa con alto contenido de manganeso y para la obtención de sulfato de manganeso que posteriormente se precipita en dióxido de manganeso el cual puede ser reutilizado en la fabricación de pilas alcalinas nuevas y carbonato de manganeso.

Concerniente al material anódico se recuperó el cinc que se encuentra en forma de óxido y mediante procesos hidrometalúrgicos se obtuvo cinc metálico al cual se le pueden dar distintos usos tales como el galvanizado producción de pilas alcalinas o producción de óxido de cinc puro. Finalmente se concluye lo siguiente:

1. El uso del material catódico para la fabricación de aleaciones ferrosas sirve como potencial materia prima al incrementar el contenido de manganeso sin hacer uso de FeMn; considerándose que la integración de manganeso proveniente del material catódico, al baño metálico es lenta en comparación con el tiempo de inserción del manganeso proveniente del FeMn.
2. La fabricación de dióxido de manganeso es un proceso autosustentable ya que todos los subproductos del procesamiento son reactivos tales como el cloruro de sodio y sulfato de sodio productos generados al precipitar el dióxido de manganeso.
3. La fabricación de carbonato de manganeso de igual manera es un proceso el cual los subproductos se pueden mezclar con los de la precipitación de dióxido de manganeso tal es el caso del sulfato de sodio.
4. La utilización del material anódico para la producción de cinc metálico es una excelente materia prima puesto que debido a su naturaleza no es necesario triturar el óxido de cinc.
5. No es necesario retirar la solución electrolítica ya que sirve para la fabricación de sulfato de potasio reactivo secundario que se puede obtener después de la lixiviación mediante la cristalización del mismo.
6. De la electrodeposición se puede obtener dióxido de manganeso que se puede recuperar después de filtrar el licor agotado.

Finalmente se muestra de forma grafica en la figura 54 los productos y subproductos generados a lo largo de todo es proceso de reciclaje; pudiéndose observar que los subproductos si se tratan de forma adecuada se pueden recuperar posteriormente.

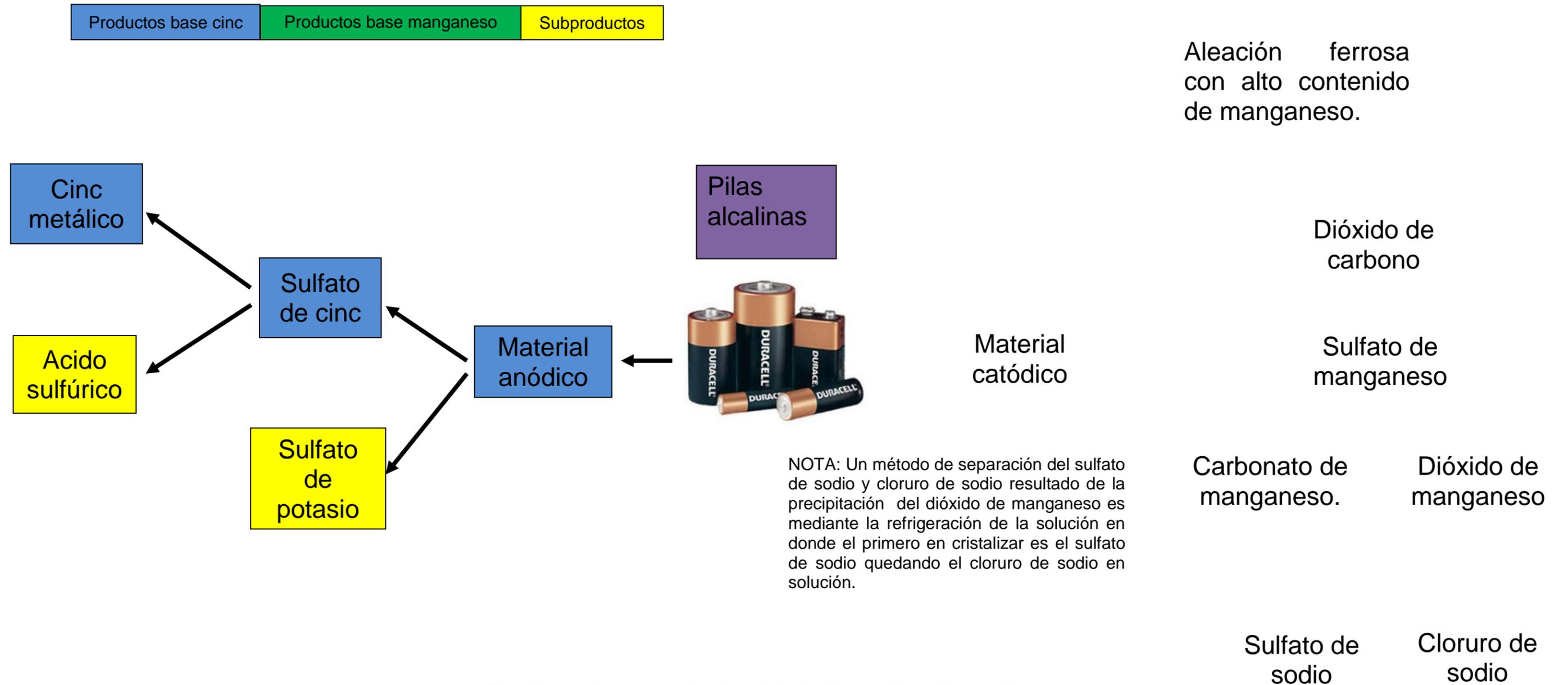


Fig. 54 Diagrama de productos y subproductos derivados de los materiales anódico y catódico.



Apéndice A

METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE ELEMENTOS EN LA TÉCNICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

La absorción atómica es una técnica de caracterización cuantitativa la cual se basa en la longitud de onda emanada de la flama, comparándose con la longitud de onda de la flama emanada cuando se analizan los estándares.

Un factor muy importante es el error el cual se incrementa en principio a partir del número de diluciones mismas que cada una acarrea desde el porcentaje de error de las pipetas, de los matraces volumétricos, y muy importante es el humano.

Se pueden determinar dos tipos de valores; en el porcentaje de peso y en concentración (gramos-litro⁻¹)

Para la determinación de cantidades en porcentaje peso en principio se parte de una muestra sólida disuelta en agua regia y se afora en un matraz volumétrico siguiendo la siguiente fórmula;

$$\% \text{ peso}_x = \frac{Ab \cdot Al_1 \cdot Al_2 \cdot \dots \cdot Al_n}{w_{muestra} \cdot M_{Al_1} \cdot M_{Al_2} \cdot \dots \cdot M_{Al_n} \cdot 10000}$$

Donde:

$\% \text{ peso}_x$ Porcentaje peso del elemento analizado en la muestra.

Ab Absorbancia (gl^{-1})

Al_n Alicuota "n" (mL)

M_{Al_n} Muestra de la alícuota "n" (mL)

$w_{muestra}$ Peso de la muestra (g)

10000 Constante



Finalmente para el análisis de muestras líquidas se parte de alícuotas que son diluidas para poder ser analizadas de acuerdo a los estándares para el ajuste de la curva de análisis en el aparato. Para este análisis se parte de una ecuación similar a la anterior solamente que en este caso se mide la concentración haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$\frac{g}{L_x} = \frac{Ab \cdot Al_1 \cdot Al_2 \cdot \dots \cdot Al_n}{M_{Al_1} \cdot M_{Al_2} \cdot \dots \cdot M_{Al_n} \cdot 1000}$$

Donde:

$\frac{g}{L_x}$ Gramos sobre litro de un elemento en solución (gl^{-1}).

Ab Absorbancia (gl^{-1})

Al_n Alicuota "n" (mL)

M_{Al_n} Muestra de la alícuota "n" (mL)

1000 Constante



Bibliografía

- 1-.WENSHENG Zhang, Chu Yong Cheng,Manganese metallurgy review. Part 1: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/Chemicals manganese dioxide Hydrometallurgy, Volume 89, Issues 3-4, December 2007, Pages 137-159.
- 2-. European Recycling Platform, How are batteries recycled? Marzo 2012 www.erp-batteries.co.uk
- 3-.HAGELSTEIN, Karen, Globally sustainable manganese metal production and use Environmental Management, Volume 90, May 2009, Pages 3736 – 3740
- 4-. C.C.M.B Souza, D.C Oliveira, J.A Tenório, Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, Journal of Power Sources, Volume 103 December 2001, pages. 120–126.
- 5-. F. Ferella, I. D. Michelis, F. Pagnanaelli, F. Beolchini, G. Furlani, M. Navarra, F. Vegliò, L. Toro, Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems.Acta Metallurgica Slovaca, Volume 12 2006, Pages 95 - 104
- 6-. E. Sayilgan, T. Kukrer, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc–carbon batteries in acidic media Hydrometallurgy, Volume 97, January 2009, Pages 73–79
- 7-. A.C. Tolcin, 2011 Minerals Yearbook Zinc (Advance release) February 2012, U.S. Geological Survey.
- 8-. M. B. J. G. Freitas, M.K. de Pietre, Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn – MnO₂ batteries Journal of Power Sources, Volume 128, April 2004, Pages 343 – 349.
- 9-. RANGEL, Salinas Elias, Determinación de mercurio (Hg), cadmio (Cd), y plomo (Pb), manganeso (Mn), níquel (Ni) y Litio (Li) Reporte de servicio externo
- 10-. . CASTRO, J. Diaz, M.L., La Contaminación por pilas y baterías en México. Instituto Nacional de Ecología (INE)Gaceta Ecológica núm. 72. México.(2004).
- 11-. DIRECCIÓN GENERAL DE NORMAS., Características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. México. UNINET. 1993.



- 12-. J. R. Dodson, A. J. Hunt, H. L. Parker, Y. Yang, J. H. Clark, Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 51, January 2012, pages 69 – 78.
- 13-. B. Traian, P. Gabriela, B. Ionela, S. Simona, Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes, Waste management, Volume 33, March 2013, pages 699 – 705.
- 14-. M-B. G Castro, J. A. M. Remmerswaal, M. A. Reuter, U.J.M. Boin, A thermodynamic approach to the compatibility of materials combinations for recycling, Resources conservation & Recycling, Volume 43, 2004, Pages 1 – 19.
- 15-. GARFIAS, Francisco Javier, TALLER PARA EL DESARROLLO SUTENTABLE RESIDUOS PELIGROSOS. Instituto Nacional de Ecología (INE) y Secretaria del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP) México 1995.
- 16-. OTHMER, Kirk, Encyclopedia of Chemical Technology. Volume 8 Diuretics to Emulsions. Third Edition. Edit Willey Interscience 1978
P.p. 683 - 685, 687 - 689.
- 17-. WELLBELOVED, D.B, CRAVEN, P.M, WAUDBY, J.W, Manganese and Manganese Alloys Ullmans Encyclopedia of Chemical Industry, Volume 22, Pages 175 - 221.
- 18-. Compañía Minera Autlán S.A.B. de C.V. Gaceta Informativa 2010
- 19-. Compañía Minera Autlán S.A.B. de C.V. Disponible en web en: www.autlan.com.mx
- 20-. EDNERAL, F.P., Electrometallurgy of Steel and Ferro-alloys. Volume 2 Editorial MIR PUBLISHERS Moscow U.R.S.S 1979 Pages 154-170
- 21-. Corathers, L.A., “2007 Minerals Yearbook Manganese “ U.S. Department of Interior and U.S. Geological Survey, 2009
- 22-. J. B. Arnott, R.P. Williams, A.G. Pandolfo, S. W. Donne, Microporosity of heat-treated manganese dioxide. Journal of Power Sources Volume 165, 2006, Pages 581 – 590.



- 23-. WESLEY M. Dose, Scott W. Donne, Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition. Materials Science and Engineering B, Volume 176. 2011, Pages 1169 – 177.
- 24-. W. S. Li, L.C. Jiang, Z. T. Huang, Preparation of manganese dioxide using Ag⁺ ions as an electrocatalyst. Journal of Power Sources, Volume 69, 1997, Pages 81 – 87.
- 25-.KOR G.J.W., The Thermal Decomposition of Mn₂O₃ and the reduction of Mn₃O₄ by C and CO Metallurgical Transactions B, Volume 9B, June 1978, Pages 307-308
- 26-.SAFARIAN, Jafar and KOLBEINSEN, Leiv, Kinetic of Carbotermic Reduction of MnO from High-carbon Ferromanganese Slag by Graphite Materials ISIJ International, Volume 48, 2008, No. 4, Pages 395-404
- 27-.PARK, Joo Hyun, PARK, Geun Ho and LEE E. Young, Carbide Capacity of CaO-SiO₂-MnO for the Production of Manganese Alloys ISIJ International, Volume 05, 2010, No. 9 Pages 1078-1083
- 28-.SECKIN.,Ismail, SEVINC, Naci and ÖZTÜRK Tayfur, Production of High Carbon Ferromanganese From a Manganese Ore Located in Erzincan TÜBITAK, 2011, pages 31-38
- 29-. LI, Yunqing, XI, Guoxi, The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn – Mn batteries in HCl Journal of hazardous materials, Volume B127 2005, pages 244-248
- 30-. Base de datos del programa Fact SAGE 6.2
- 31-. Norma ASTM A 128/ A128M – 93(2012)
- 32-. C. Efstathiou, H. Sehitoglu, Strengthening Hadfield steel welds by nitrogen alloying, Materials Science and Engineering: A, Volumen 506, April 2009, Pages 174 – 179.
- 33-. ASM International, Metals Handbook –Desk Edition-, 2001, Pages 610 – 620.
- 34-. OWEN, W. S., and M. Grujicic, Strain aging of austenitic Hadfield manganese steel. *Acta materialia*, Volume 47, December 1998, Pages 111-126.
- 35-. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Zinc and Zinc Alloys 2010, Pages 554 – 600.



- 36-. International Lead and Zinc Study Group, Press Release August 2013.
- 37-. U.S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2013, Pages 188 – 189.
- 38-. MOEZZI Amir, McDonagh Andrew M., Cortie Michael B., Zinc Oxide particles: Synthesis, properties and applications, Chemical Engineering Journal, Volumes 185 - 186, January 2012, Pages 1 – 22.
- 39-. VATISTAS N., Bartolozzi M., Arras S., The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material, Journal of power sources, Volume 101, January 2001, Pages 182 – 187.
- 40-. EL – NADI Y.A, DAOULD, J.A., ALY, H. F., Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂ – Zn dry cell batteries Journal of hazardous materials, Volume 143, 2007, pages 328 – 334
- 41-. Shun Myung Shin , Gamini Senanayake , Jeong-soo Sohn , Jin-gu Kang, Dong-hyo Yang , Tae-hyun Kim, Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide batteries Hydrometallurgy, Volume 96, 2007, pages 349 – 353
- 42-. G. Furlani, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Ferella, F. Vegliò, L. Toro Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant Hydrometallurgy, Volume 99, 2009, pages 115 – 118
- 43-. E. Sayilgan, T. Kukrer, N.O. Yigit, G. Civelekoglu, M. Kitis, Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants Journal of hazardous materials, Volume 173, 2010, pages 137 – 143
- 44-. ESQUIVEL A. Jesús A Obtención de manganeso metálico a partir de pilas alcalinas gastadas TESIS 2011
- 45-. Comisión de fomento minero, Análisis de minerales, página 10