

**PROPUESTA METODOLÓGICA PARA LA RECUPERACIÓN DE LAS PILAS
ALCALINAS Y ZINC-CARBONO**

**CARLOS ALBERTO AYALA MARTINEZ
CÓDIGO 200820382**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD: SECCIONAL SOGAMOSO
ESCUELA DE INGENIERIA INDUSTRIAL
SOGAMOSO
2017**

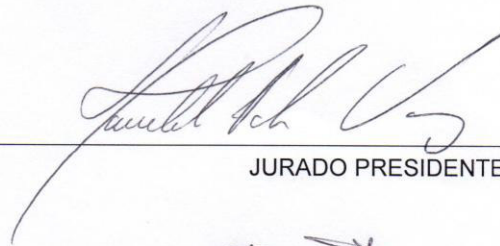
**PROPUESTA METODOLÓGICA PARA LA RECUPERACIÓN DE LAS PILAS
ALCALINAS Y ZINC-CARBONO**

**CARLOS ALBERTO AYALA MARTINEZ
CÓDIGO 200820382**

**DIRECTOR
ISNARDO ANTONIO GRANDAS RINCÓN
INGENIERO QUÍMICO**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD: SECCIONAL SOGAMOSO
ESCUELA DE INGENIERIA INDUSTRIAL
SOGAMOSO
2017**

NOTA DE ACEPTACIÓN



JURADO PRESIDENTE



JURADO 1



JURADO 2

Sogamoso Boyacá. Mayo 31 de 2017

CONTENIDO

1. TITULO.....	5
2. INTRODUCCION.....	6
3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	7
3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	7
3.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	7
4. OBJETIVOS.....	8
4.1. OBJETIVO GENERAL.....	8
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
5. JUSTIFICACION.....	9
6. ALCANCES Y LIMITACIONES DE LA PROPUESTA.....	10
6.1. ALCANCES.....	10
6.2. LIMITACIONES.....	10
7. ESTADO DEL ARTE.....	11
8. MARCO TEORICO.....	27
8.1. HISTORIA DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO.....	27
8.2. CONCENTOS BÁSICOS.....	28
8.2.1. PILA.....	28
8.2.2. CÁTODO, ÁNODO Y ELECTROLITO.....	28
8.3. FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA ALCALINA Y ZINC-CARBONO.....	30
8.4. REACCIÓN QUÍMICA DE LA PILA.....	30
8.5. COMPOSICIÓN DE LAS PILAS.....	31
8.6. CONSUMO DE PILAS EN COLOMBIA.....	32
8.7. EFECTOS AL MEDIO AMBIENTE OCASIONADOS POR LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO.....	33
8.8. MARCO LEGAL.....	34
8.8.1. INTERNACIONAL.....	34
8.8.2. COLOMBIA.....	35

8.9. PROCESOS PARA LA RECUPERACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO.....	36
8.9.1. BIO HIDROMETALURGIA.....	36
8.9.2. PIRO METALURGIA.....	37
8.9.3. HIDROMETALURGIA.....	39
9. DISEÑO METODOLÓGICO	41
9.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	41
9.2. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN.....	41
9.3. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN.....	41
10. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	42
11. PROPUESTA METODOLOGICA PARA LA RECUPERACIÓN DEL Zn Y EL Mn DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO	43
11.1. REACCIONES QUÍMICAS PARA LA SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO.....	44
11.2. PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DEL ZN Y EL MN DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO.....	46
11.3. LABORATORIO	48
12. CONCLUSIONES	53
13. RECOMENDACIONES.....	54
14. BIBLIOGRAFÍA.....	55

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN EN % APROXIMADO DE LAS PILAS PRIMARIAS.....	31
TABLA 2. RELACIÓN MICROORGANISMOS ADECUADOS PARA EL TRATAMIENTO DE METALES.....	36
TABLA 3 DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	42

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DIAGRAMA DE PROCESO.....	47
------------------------------------	----

1. TITULO

PROPUESTA METODOLOGICA PARA LA RECUPERACIÓN DE LAS PILAS
ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

2. INTRODUCCION

El mundo avanza a pasos agigantados día a día y con esto el ser humano ha ido cambiando sus hábitos y costumbres, no es un secreto que en la actualidad las personas son muy dependientes de la tecnología, lo cual conlleva al uso constante de aparatos electrónicos comunes, éstos conllevan al uso constante de almacenadores de corriente eléctrica. El más común y usado son las pilas, y a pesar de que muchos ya usan baterías recargables el uso de pilas es masivo y sin darnos cuenta, día a día en todo el mundo se desechan miles de millones de pilas entre las cuales la gran mayoría son pilas alcalinas y de zinc-carbono.

Esta gran cantidad de pilas desechadas ocasionan un daño grave al medio ambiente, debido a sus componentes tóxicos los cuales afectan directamente las aguas subterráneas, entre otros. En la actualidad no se está dando el manejo adecuado a las pilas alcalinas y de zinc-carbono, debido en primera instancia a que la gran mayoría llegan a rellenos sanitarios en donde estas al pasar del tiempo liberan compuestos tóxicos, por otro lado una pequeña parte es recolectada, agrupada en contenedores y luego sepultada siendo esto un problema aún mayor.

Por otro lado, el aprovechar materias primas desechadas en las pilas es una gran oportunidad económica debido al precio de ellas, entre las cuales tenemos al zinc y al manganeso como principales.

En este proyecto se estudia el manejo adecuado de las pilas alcalinas y de zinc-carbono y la recuperación de sus componentes para disponer de estos para su reincorporación en el proceso productivo u otros usos. Este manejo adecuado de las pilas alcalinas y de zinc-carbono ayudará, en gran manera, a la protección del medio ambiente y convierte el proceso de la producción de pilas en un proceso más limpio y sustentable para el medio ambiente.

3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Los efectos nocivos producidos al medio ambiente a causa del mal manejo de los desechos tóxicos de las pilas alcalinas y de zinc-carbono, ya que estas poseen materiales que son altamente contaminantes y perjudiciales para la salud.

A nivel nacional existe un plan muy importante en el manejo de las pilas llamado “pilas con el medio ambiente”, desarrollado por la ANDI (asociación nacional de empresarios de Colombia), consiste en la recolección de pilas desechadas. (Asociación Nacional De Empresarios De Colombia, 2010)

3.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Es posible implementar un proceso industrial para descomponer y recuperar las materias primas de las pilas alcalinas y zinc-carbono al proceso productivo o darles un nuevo uso?

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Proponer una metodología para la recuperación de componentes de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Describir los componentes químicos de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.
- Determinar el consumo de pilas alcalinas y de zinc-carbono en Colombia anualmente.
- Revisar la normativa legal vigente sobre el manejo de las pilas y sus desechos.
- Revisar, Analizar y definir un proceso adecuado para la recuperación de zinc y manganeso de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.

5. JUSTIFICACION

Las pilas contienen un alto porcentaje de componentes tóxicos que están contaminando el planeta y ayudando a destruir lo poco que queda de él. Con la metodología de reciclaje que se propone en este proyecto se intentara disminuir esa contaminación.

Además, sabemos que el agua es la fuente fundamental de vida, y las pilas son unas de las principales responsables de la pérdida de reservas de agua subterránea, a causa de los lixiviados nocivos de estas y de las aguas superficiales. Un buen manejo de las pilas desechadas nos garantiza la protección de dichas aguas.

Los costos que el planeta acarrea para producir una pila no son razonables, comparado con el beneficio que estas brindan, por lo tanto disminuir ese costo, cambiaría enormemente la forma de relacionarnos con el planeta y crear así un proceso sustentable y sustentable ambientalmente.

Colombia consume anualmente 180 millones de pilas. Lo que ocasiona aproximadamente 11000 toneladas de residuos al año; entre estas 2300 toneladas de zinc y 2100 toneladas de manganeso. (Colombia. El ministro de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, 2010)

6. ALCANCES Y LIMITACIONES DE LA PROPUESTA

6.1. ALCANCES

Este proyecto revisa los desechos de las pilas alcalinas y zinc-carbono y estudia métodos de recuperación para seleccionar uno mediante criterios técnicos.

6.2. LIMITACIONES

En la actualidad proyectos de este estilo existen pocos, por lo cual no se cuenta con un modelo logístico de recolección establecido, este proyecto no presenta análisis de mano de obra, no hay factibilidad económica.

7. ESTADO DEL ARTE

RESÚMENES ANALÍTICOS DE INVESTIGACIONES

TITULO

SEPARACIÓN Y RECICLAJE DE BATERÍAS EN EL RELLENO INDUSTRIAL DE BLUMENAU, BRASIL. COMPARACIÓN CON LA SITUACIÓN DE COSTA RICA.

Autor

Juliana Madrigal Araya

Descripción general de la temática

Estudio sobre la caracterización de las pilas que llegan a los rellenos sanitarios de Blumenau Brasil, las posibles formas de reciclaje que se les puede dar a las mismas y el manejo adecuado que se debería dar a las pilas en los rellenos sanitarios.

Bibliografía consultada

- Environment Canada. Used Batteries and the Environmental: A Study on the Feasibility of their Recovery. 1991.
- Braz de Oliveira, Margarete. A problemática do descarte de baterias usadas no lixo urbano. Saneamento Ambiental, Universidade Mackenzie. São Paulo : FUNDACENTRO, 2001.
- Romano Espinosa, Denise Crocce and Soares Tenório, Jorge Alberto. Caracterização de pilhas e baterias proveniente de programa de devolução voluntária. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
- Wolff, Eliane. Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês. Departamento de Engenharia Sanitaria e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2001.

Contenidos

1. Descripción y funcionamiento pilas y baterías.
2. Procesos de separación de sólidos.
3. Legislación aplicable a baterías.
4. Separación mecánica de las baterías.
5. Almacenamientos de pilas y baterías.
6. Macro encapsulamiento de baterías.

Conclusiones

- “Los ingresos de baterías en la Central de Tratamiento de Residuos Blumenau se componen de: 60% pilas Zn-C y alcalinas; 22% de ión de litio, 16% de Ni-Cd y Ni-MH y 2% que no son identificables y solamente 0,32 de pilas botón.”
- “Las baterías no identificadas fueron macro encapsuladas en bloques de concreto que serán empleados las paredes de tanques de contención dentro del relleno, esta técnica resultó cinco veces más barata que el antiguo macro encapsulamiento, siendo útiles en el espacio que ocupan.”
- “Las baterías deben ser separadas según sus componentes para poder ser recicladas, ya que los componentes de unas, contaminan e imposibilitan la recuperación de los metales de las otras.”
- “Tanto la situación de Brasil es crítica en lo que a tratamiento de baterías secas se refiere, sin embargo, Costa Rica presenta la situación más débil por tener este residuo en la lista de los residuos peligrosos aún no reglamentados, además por tener el índice de recuperación de baterías más bajo (1,17%), además es nueve veces más caro reciclar baterías en Costa Rica que en Brasil por no contar con recicladoras de baterías a nivel nacional.”

TITULO

PROPUESTA PARA LA GESTIÓN AMBIENTAL DE PILAS Y BATERÍAS (DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS GENERADORES DE ENERGÍA) FUERA DE USO EN EL SALVADOR

Autores

Ana Elena Ortez Sandoval

Karen Rocío Parada Arévalo

Descripción general de la temática

Se presenta un informe sobre la situación actual de las pilas y baterías fuera de uso en el salvador y se estudia una gestión ambiental adecuada para el manejo de estos y varias opciones por la cuales se le puede dar una solución al mismo problema.

También revisa la normativa legal relaciona con el manejo adecuado de las pilas y baterías.

Bibliografía consultada

- BBC News (27 Febrero, 2003), "Riddle of Baghdad's batteries, abril, 2007.
- SIGET, Superintendencia General de Electricidad y telecomunicaciones, diciembre, 2007

Contenidos

1. Fundamentos sobre pilas y baterías electroquímicas.
2. Tipos de pilas y baterías.
3. Disposición final de pilas y baterías.
4. Marco legal actual para pilas y baterías en el salvador.
5. Diagnóstico de la situación actual del manejo de pilas y baterías electroquímicas en el salvador.
6. Propuesta para el manejo de pilas y baterías fuera de uso en el salvador.

Conclusiones

- “Respecto a la peligrosidad de las pilas agotadas, en el salvador no existe normativa concerniente a regular el ingreso de pilas con determinada cantidad de elementos tóxicos, por lo que el criterio usado es el Reglamento Especial en Materia de Residuos y Desechos Peligrosos, el cual incluye ciertos elementos constituyentes de las pilas. Sin embargo se debe contar con una legislación especial para pilas y baterías que contemple los límites en el contenido de elementos tóxicos y realizar a las pilas que ingresan a El Salvador un análisis característico como el Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) o Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad para determinar que esos valores límites fijados se cumplan.”
- “La totalidad de pilas y baterías de todo tipo que se encuentra en el mercado Salvadoreño corresponden a importaciones. Según cifras de la Dirección General de Aduanas de El Salvador para el año 2006 el 97 % de las pilas y baterías primarias importadas corresponden a la partida arancelaria cuya clasificación es “Pilas cilíndricas secas de 1.5 V, de volumen exterior inferior o igual a 300 cm³ y peso unitario inferior o igual a 100 g”.

TITULO

PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DERIVADA DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE LAS PILAS USADAS EN COLOMBIA

Autores

Ximena Seba Zapata

Belkys Gonzales Barrera

Descripción general de la temática

Trata sobre la ineficiencia energética y la problemática ambiental que se ocasiona por el mal manejo de las pilas. Revisa varios procesos existentes para la recuperación de pilas, y el manejo adecuado que se debe dar a las mismas en los rellenos sanitarios.

Hace una revisión del marco legal vigente sobre el manejo adecuado de las pilas y la forma adecuada de manejar los mismos en los rellenos sanitarios.

Bibliografía consultada

- AGUADO MOSONET, Miguel A, Nuevas tecnologías para baterías: desarrollos prometedores, octubre 2006.
- ALTOLAGUIRRE Leandro, Residuos peligrosos generados en nuestras casas, mayo 2004.
- BANCO INTERAMERICANO DE DESARROLLO, Diagnostico del manejo de residuos sólidos municipales de américa latina y el caribe septiembre 2002.

Contenidos

1. Marco teórico.
2. Alternativas de disposición final de las pilas usadas.
3. Gestión de disposición final de pilas en Colombia.

Conclusiones

- “La contaminación que se produce por las pilas se genera cuando estas pierden su cubierta protectora por corrosión y liberan diferentes tipos de metales.”
- “Para que el reciclado o tratamiento de las pilas sea exitoso, se requiere que todas sean fáciles de identificar y debe existir un sistema simple de red recogida y el consumidor debe aceptar su colaboración.”
- “Todo el proceso de reciclado, requiere un elevado consumo de energía y los tratamientos posteriores para recobrar el resto de componentes exige una elevada inversión económica.”

TITULO

INFLUENCIA DE RELACIÓN MATERIA PRIMA/ SOLVENTE EN LA EXTRACCIÓN DE MANGANESO DE PILAS ALCALINAS UTILIZANDO ÁCIDO ACÉTICO Y ÁCIDO CÍTRICO

Autor

Juana Medina Llerena

Descripción general de la temática

Trata sobre el proceso de extracción de manganeso de las pilas alcalinas, estudiando diversos factores que afectan el proceso y la reacción del manganeso frente al ácido acético y al ácido cítrico teniendo en cuenta las propiedades de cada uno.

Bibliografía consultada

- Almeida F, Xara S, Delgado J. Characterization of spent AA household alkaline batteries.waste, management, 2006.
- Belardi G, Ballirano P, Ferrini M, Lavecchia R, Medicic F, Piga L. Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries, Thermochimica acta 526, 2011.
- De Michelis I, Ferella F, Karakaya E, Beolchini F, Vegli F. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbono spent batteries. Journal of power sources. 2007.

Contenidos

1. Equipos, Materiales y Reactivos.
2. Variación del pH durante el tiempo de agitación.
3. Tiempo de reacción.
4. Influencias de la reacción de la materia prima/ agua.
5. Influencia de la concentración del ácido.

Conclusiones

- “El pH de la solución incrementa su valor proporcionalmente al porcentaje de extracción.”
- “La extracción de manganeso es total cuando se encuentra como Mn^{+2} y en estado iónico. En cambio cuando esta como Mn^{+4} no es lixiviable.”

TITULO

THE DISMANTLING OF THE SPENT ALKALINE ZINC MANGANESE DIOXIDE BATTERIES AND THE RECOVERY OF THE ZINC FROM THE ANODIC MATERIAL

Autores

N. Vatistas

M. Bartolozzi

S. Arras

Descripción general de la temática

Trata sobre el proceso de desmantelamiento de las pilas alcalinas, las reacciones químicas que ocurren en las pilas alcalinas gastadas y los procesos para la recuperación del zinc teniendo en cuenta las propiedades del mismo.

Bibliografía:

- T.J.A. Soares, D.D. Correa, C.A. Pinto. Process global symp recycl, Waste Treat. 1999.
- K. Oigai, E. Mineo, J. Nakagawa. Processing and extraction of zinc, tokio 1995.

Contenido

1. Recuperación del zinc por comportamiento anódico.
2. Composición de las baterías agotadas.
3. Tratamiento del zinc mediante lixiviación.

Conclusiones

- “Se estudió la recuperación del zinc del compartimento anódico y se propuso un método sencillo para separar y recuperar el zinc metálico no cubierto mediante una etapa de lixiviación y sucesivamente, recuperar el zinc convertido por electrodeposición.”
- “El resultado experimental de lixiviación indica que una parte elevada del zinc metálico no convertido se recupera en esta forma incluso cuando el material anódico zinc se somete a un pre-tratamiento térmico.”
- “Con el método de recuperación propuesto del material anódico, aproximadamente el 30% del zinc se separó en la forma metálica, utilizando un método de lixiviación simple y económico, mientras que el pre-tratamiento térmico permite la recuperación del resto del zinc alrededor del 70% con una eficiencia de corriente elevada.”

TITULO

Recuperación y Reutilización de Componentes Químicos Provenientes de Pilas y/o Baterías por Vía Húmeda

Autores

Pablo Bonilla Valladares

Milton Villacís

Descripción general de la temática

Este trabajo estudia la recuperación y reutilización de los componentes químicos de las pilas y baterías mediante métodos húmedos basados en procesos fisicoquímicos y métodos de fusión.

Bibliografía consultada

- Bagotsky V.S. Fundamentals of Electrochemistry, 2nd ed.; John Wiley & Sons. Inc., Hoboken New Jersey,2005.
- Glynn,H, Ingeniería Ambiental, segunda edición ,Ed. Prentice Hall, 1999.
- León, C, Química Analítica Cualitativa, 1ra.ed., 1984.

Contenidos

1. Análisis y estudio de la composición de las pilas y baterías.
2. Composición de las pilas y baterías.
3. Métodos de separación de los componentes químicos de las pilas.

Conclusiones

- “Por tanto puede concluirse que controlando adecuadamente el proceso de digestión, puede separarse componentes insolubles de aquellos solubles de una mezcla de componentes de pilas, para luego mediante un seguimiento adecuado del pH ir precipitando de forma fraccionada el compuesto solubilizado y de esta forma obtener las diversas sustancias químicas que las componen.”
- “Además podemos de esta forma producir o proveer de sustancias químicas básicas para industria y laboratorios del país, la mayoría de las cuales son importadas y sus costos elevados.”

TITULO

UN MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS PILAS Y BATERÍAS DOMÉSTICAS USADAS DE TAMAÑO MEDIO

Autores

D. de Juan,

V. Meseguer

A. Perales

L.J. Lozan

Descripción general de la temática

Este proyecto estudia dos esquemas básicos para el tratamiento de las baterías primarias gastadas, analizando el método de lixiviación acida y le método de lixiviación alcalina.

Bibliografía consultada

- DE JUAN D. y LEHMAN, R. Recuperación del cinc soluble de los residuos de lixiviación de la hidrometalurgia del cinc mediante la extracción por disolventes orgánicos. 6a Asamb. Gral. del CENIM. Madrid, 1985.
- DE JUAN, D. y SELKE, A. Zinc recovery by solvent extraction. Proc. Intem. Symp. on Productivity and Technology in the Metallurgical Industries. Minerals, Metals & Materials Soc. Colonia (RFA), 1989.
- MONTOYA, A.A. Tratamiento de muestras artificiales (óxidos Waelz) mediante lixiviación amono-amoniaca. Diseño de una planta piloto. Trabajo Fin de Carrera. Esc. Politéc. Sup. de Cartagena (Univ. de Murcia), 1994.

Contenido

1. Métodos de recuperación de metales.
2. Características comerciales de los productos obtenidos.
3. Análisis de pilas y baterías usadas.
4. Estudio de métodos de recuperación.

Conclusiones

- “A primera vista, parece que el método ácido presenta mejores resultados en cuanto a la recuperación de cinc, cadmio, cobre y níquel. Sin embargo, hay que tener en cuenta la repercusión que puede tener, en la posterior obtención de estos metales, la presencia en la lejía de otros elementos, tales como hierro, manganeso y mercurio. Asimismo, es oportuno ahora constatar la implicación medioambiental que conlleva el conseguir aislar el mercurio en un producto, el bióxido, en el tratamiento de tipo alcalino.”
- “En el caso del tratamiento ácido, el hierro presente en la lejía representa un problema añadido, que sólo es abordable por dos caminos: Precipitación hidrolítica, con la generación de un precipitado de hidróxido de hierro de difícil eliminación, o bien separación del hierro en la etapa de extracción, lo que supone un aumento en los costes, así como la generación de una lejía clorhídrica de la que se debe eliminar el hierro como en el caso precedente. Además, se presenta el problema adicional de la acidez residual libre.”

TITULO

DECONSTRUCCIÓN MANUAL DE PILAS ALCALINAS GASTADAS Y RECUPERACIÓN DEL ZINC QUE CONTIENEN EMPLEANDO ÁCIDO ACÉTICO

Autor

Pedro Delvasto

Descripción general de la temática

Proyecto sobre el estudio de la composición de las pilas alcalinas gastadas desensamblando las mismas para establecer el contenido total de materiales, también se analiza el proceso de recuperación del zinc mediante una lixiviación con ácido acético al 5% y un proceso de evaporación y cristalización.

Bibliografía consultada

- Root, M. The Tab Battery Book – An In-Depth Guide to Construction, Design, and Use. The McGraw-Hill Companies. United States of America. (2011)
- Dell, R.; Rand, D. Understanding Batteries. The Royal Society of Chemistry. Great Britain. (2001)
- Ferella, F., Michelis, I., Pagnanelli, F., Beolchini, F., Furlani, G., Navarra, M., Vegliò, F. Toro, L. Acta Metallurgica Slovaca, 12 (2006)
- Silva, L., Oliveira, L., Alvarenga, D., Silva, F., Borges, M. Journal of Power Sources, 152 (2005)
- Moscardini, E., Furlani, G., Pagnanelli, F., Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L. Chemical Engineering Transactions, 17 (2009).
- Gega, J., Walkowiak, W. Physicochemical Problems of Mineral Processing, (2011).

Contenidos

1. Deconstrucción de las pilas.
2. Caracterización de los materiales de las pilas.
3. Recuperación del zinc.
4. Caracterización de los productos obtenidos luego de la lixiviación con ácido acético.

Conclusión

- “En el presente trabajo, el procesamiento hidrometalúrgico planteado para el tratamiento de las pilas alcalinas gastadas, basado en la lixiviación selectiva del zinc con ácido acético, se muestra como una ruta efectiva para recuperar dicho metal en forma de una sal orgánica. Dicha sal orgánica de Zn no presenta contaminación apreciable por Mn, lo que implica una alta selectividad del reactivo utilizado, lo cual es conveniente, de cara a la separación del Zn y del Mn presente en los materiales electródicos.”

TITULO

A MULTI-PARAMETER TITRATION METHOD FOR THE DETERMINATION OF FORMATION pH FOR METAL HYDROXIDES

Autores

Z.X. Sun

R.O. Skold

Descripción general de la temática

Estudio sobre la conductividad y turbiedad del plomo, cadmio, cobre y zinc al ser sometidos a diferentes niveles de pH teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de cada uno, para determinar un rango de pH en donde se logre una decantación de los mismos.

Bibliografía consultada:

- Barrado, E., Vega, M., Pardo R., and Ruiperez M., J. Medina, Application of the Taguchi experimental design to the removal of toxic metals from waste waters by precipitation as magnetic ferrites, *Anal. Lett.* 1996.
- Basak, S. and Charewicz, W. A., Flotation of metal hydroxide precipitates 2. flotation of Zinc and cobalt hydroxides, *J. Chem. Technol. Biot.* 1986.
- Demirel, B., Yenigun, O. and Bekbolet, M., Removal of Cu, Ni and Zn Iron] wastewaters by the ferrite process, *Environ Technol*, 1999.
- Debroy, M. and Dara, S. S., Immobilization of zinc and lead from wastes using simple and fiber-reinforced lime-pozzolana admixtures, *J Environ. Sci. Heal.* 1994.
- Fazeli, M. S., Khosravan, F., Hossini, M., Sathyanarayan, S. and Satish, P. N., Enrichment of heavy metals in paddy crops irrigated by paper mill effluents near Nanjangud, Mysore District, Karnataka, India, *Environ Geol* 1998.

Contenidos

1. Reactivos y procedimiento.
2. Determinación de la formación de hidróxido metálico pH.
3. Medidas separadas de tamaño de partícula.
4. Determinación de la solubilidad de los productos.

Conclusiones

- “En general, una inspección de la Tabla la demuestra los valores de pH de formación relativos esperados, es decir, un valor de pH inferior La concentración de metal se asocia con un valor de pH de formación superior. Esto indica que las fuerzas iónicas ($T < 0,005$) de los presentes sistemas son lo suficientemente bajos para aproximarse a las condiciones ideales.”
- “Una comparación de los datos actuales con datos basados en los valores de la literatura para los productos de solubilidad están en bien, especialmente cuando se considera la gran variación en los datos de la literatura. Debe observarse que Resultados en el presente estudio dependen principalmente de los datos antes de la precipitación, con discontinuidades en las características de pH, conductividad específica y turbidez dando indicación temprana del inicio de la fase separación.”

Luego de la revisión de documentos de investigación se determina que los siguientes temas han sido tratados.

- Cantidad de pilas consumidas en Colombia durante los últimos años.
- Cantidad de desechos producidos por las pilas en Colombia.
- Estudios sobre la composición de las pilas.
- Estudios sobre las reacciones químicas que ocurren en las pilas.
- Daños ocasionados al medio ambiente por el mal manejo de las pilas.
- Estudios sobre procesos para la recuperación de los componentes de las pilas.
- Análisis de la recuperación de los componentes de las pilas mediante el proceso pirometalúrgico.
- Análisis de la recuperación de los componentes de las pilas mediante el proceso biohidrometalúrgico.
- Análisis de la recuperación de los componentes de las pilas mediante el proceso hidrometalúrgico.

Autores e investigadores consultados

- Jacott Marisa. Greenpeace.
- Michael W. The Florida State University.
- Sun Z.X. Chamers University of Technology.
- Skold R.O. Chamers University of Technology.
- Elias Castells Xavier. Universidad Politécnica de Cataluña.

Que hace falta sobre el tema

Luego de la revisión de documentos de investigación se determina que los siguientes temas no han sido tratados.

- Estudios de factibilidad económica en los procesos de recuperación de pilas.
- Análisis sobre la logística de recolección de las pilas agotadas.
- Estudios específicos sobre los procesos de recuperación de las pilas alcalinas y zinc-carbono.

8. MARCO TEORICO

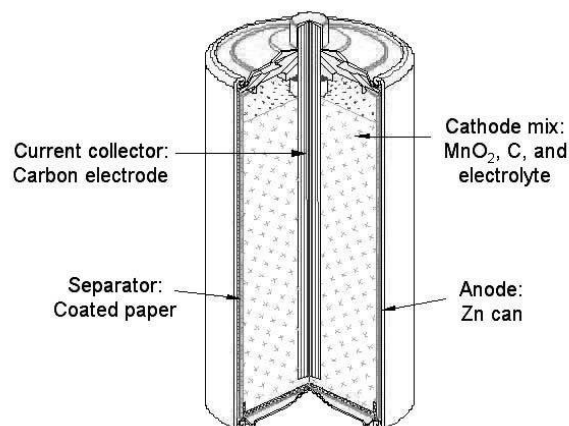
8.1. HISTORIA DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

La celda de zinc-carbono, o la pila seca, es el antepasado de las células de hoy en día, se llama la celda Leclanché de su inventor, Georges Leclanché. La célula original de Leclanché utiliza un solo material líquido, una solución de cloruro de amonio que sustituye el electrolito ácido utilizado en las células anteriores. Un dióxido de manganeso y mezcla seca de carbono reemplazado la solución de despolarización de la mayoría de las células anteriores, y una barra de carbono, cuya función era tanto un colector de corriente y el electrodo positivo, se fueron por la mitad. En su invención, se ha restringido a laboratorios debido a su contenido de líquido. (Michael W, 2015).

Imagen 1.

Partes y reacción que ocurre en las pilas de zinc-carbono.

Carbon Zinc Cell and Reactions



1.62 V

Fuente: American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks

En 1880 cuando Carl Gassner, un científico alemán, inventó la primera pila seca. Gassner utiliza zinc como el contenedor para alojar otros componentes de la célula; al mismo tiempo, se utiliza el contenedor sellado zinc como ánodo. El cátodo rodeado de una varilla de carbono. Gassner también añadió cloruro de zinc al

electrolito, lo que reduce notablemente la corrosión del zinc cuando la célula estaba ocioso, añadiendo considerablemente a su vida útil.

En 1890, un joven brillante y con talento, EM Jewett, trabajaba en la planta de Lakewood NCC en el lado oeste de Cleveland, bajo la dirección de George Little. Jewett se interesó en las células secas y, en su tiempo libre, llevó a cabo experimentos en el laboratorio. Desarrolló una pila seca de 1,5 voltios cilíndrica cubierta con papel que mostró a Lawrence, quien dio luz verde para comenzar la fabricación de pilas secas comerciales. La marca "Columbia" fue propuesta por Nelson C. Cotabish, gerente de ventas de NCC. En 1896 la compañía comercializó la primera batería diseñada para el uso generalizado de los consumidores. (American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks, 2005).

8.2. CONCENTOS BÁSICOS

8.2.1. PILA

Las pilas son dispositivos que convierten la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de una reacción oxidación-reducción (redox). Este tipo de reacción implica la transferencia de electrones de una material a otro por un circuito eléctrico. Cuando los dispositivos electroquímicos convierten la energía química en energía eléctrica, no están sujetos, como en la combustión, a las limitaciones del ciclo de Carnot dictado por la segunda ley de termodinámica y por lo tanto, son capaces de tener eficiencias más altas en la conversión de energía. (Linden D. Reddy B, 2001).

8.2.2. CÁTODO, ÁNODO Y ELECTROLITO

Según **Linden y Reddy (2001)** la celda o pila está formada por tres componentes principales:

1. El ánodo o electrodo negativo: proporciona electrones al circuito externo y se oxidada durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo o el electrodo positivo: acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción de electroquímica.
3. El electrolito: es el conductor iónico que proporciona el medio para la transferencia de la carga, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, tal como agua u otros solventes, con sales disueltas, ácidos, o álcalis. Algunas baterías usan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos a la temperatura de operación de la celda.

Las combinaciones más ventajosas de materiales para ánodo y cátodo son aquellos que sean más ligeros y den a la celda un voltaje y capacidad altos. Sin embargo, tales combinaciones no siempre pueden ser prácticas debido a la reactividad con otros componentes de la celda, la polarización, la dificultad en el manejo, el costo alto, y otras deficiencias. En un sistema práctico, el ánodo se escoge teniendo en consideración las propiedades siguientes: la eficiencia como un agente reductor, alta capacidad coulombica, buena conductividad, estabilidad, fácil fabricación, y bajo costo. Prácticamente, los metales se usan principalmente como materiales para el ánodo. El Cinc ha sido un ánodo predominante porque tiene estas propiedades favorables. El litio, el metal de peso más ligero, con un valor alto de capacidad coulombica (amperios-hora), ha llegado a ser un ánodo muy atractivo y se han desarrollado diseños de celdas con electrolitos compatibles para controlar su actividad.

El cátodo debe ser un eficiente agente oxidante, estable cuando esté en contacto con el electrolito, y tener un voltaje de trabajo útil. El oxígeno se puede usar directamente del aire del ambiente para ser introducido en la celda, como en la batería Cinc/aire. Sin embargo, la mayor parte de los materiales comunes para cátodo son óxidos metálicos. Otros materiales como halógenos, oxihaluros, azufre y sus óxidos, se usan para cátodos en sistemas especiales de batería.

El electrolito debe tener una conductividad iónica buena, pero no ser electrónicamente conductor, ya que esto causaría corto circuito interno. Otras características importantes que debe poseer son: no reactividad con los materiales de los electrodos, cambio pequeño en las propiedades con el cambio en la temperatura, la seguridad en el manejo, y en el costo bajo. La mayoría de los electrolitos son soluciones acuosas, pero hay excepciones importantes como, por ejemplo, las baterías de ánodo de litio, donde sal fundida y otros electrolitos no acuosos se usan para evitar la reacción del ánodo con el electrolito. Físicamente el ánodo y el cátodo se aíslan electrónicamente en la celda para prevenir corto circuito interno, pero están rodeados por el electrolito. En diseños prácticos de celdas un material separador se usa para separar el ánodo y el cátodo. El separador, sin embargo, es permeable al electrolito para mantener la conductividad iónica deseada. En algunos casos el electrolito se inmoviliza para un diseño sin derrame.

Las celdas se puede construir en muchas formas y configuraciones cilíndrica, botón, plana, y prismática y los componentes de la celda se diseñan para acomodarlos a la forma particular de ésta. Las celdas se sellan de una gran variedad de maneras para prevenir derrames, algunas celdas están provistas con artefactos u otros medios para permitir que gases acumulados puedan escapar. (Linden D. Reddy B, 2001).

8.3. FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA ALCALINA Y ZINC-CARBONO

Una pila es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica por un proceso químico transitorio. En este proceso las características químicas de los componentes resultan alteradas.

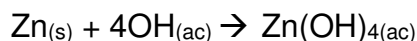
Para producir una corriente eléctrica a partir de una reacción química, es necesario tener un oxidante, es decir, una sustancia que gane electrones fácilmente, y un reductor, es decir, una sustancia que pierda electrones fácilmente. Dicha reacción química es la resultante de 2 reacciones parciales (semirreacciones) en las cuales un elemento químico es elevado a un estado de oxidación superior (semirreacción de oxidación), a la vez que otro elemento es reducido a un estado de oxidación inferior (semirreacción de reducción). El diseño constructivo en una pila determina que cada una de estas 2 semirreacciones ocurra en “compartimentos” independientes llamados semiceldas. El medio que posibilita el transporte interno de carga eléctrica entre ambos compartimentos es una sustancia conductora llamada electrolito. A su vez, cada semicelda está constituida por un electrodo metálico y una solución de una de las sales del metal. (Fisicanet®, 2007).

8.4. REACCIÓN QUÍMICA DE LA PILA

Se fundamenta en la reacción de oxidación reducción que se da entre el zinc metálico y el dióxido de manganeso en medio básico (de ahí el nombre de “alcalina”). Como electrolito contiene hidróxido de potasio, KOH, que es el que aporta el medio básico requerido por la reacción y cuya migración evita la polarización de la pila

En el ánodo, es decir, en el electrodo de polaridad negativa, se produce la oxidación del Zn pulverizado, mientras que en el cátodo, es decir, en el electrodo de polaridad positiva, se produce la reducción del óxido de manganeso (IV), MnO_2 , (que actúa como oxidante) para dar óxido de manganeso (III), Mn_2O_3 . Las semirreacciones que se producen son las siguientes: (Quimitube, 2012).

Ánodo: semirreacción de oxidación.



Cátodo: semirreacción de reducción.



8.5. COMPOSICIÓN DE LAS PILAS

Tabla 1.

Composición en (%) aproximado de las pilas primarias.

COMPOSICIÓN EN (%) APROXIMADO DE LAS PILAS PRIMARIAS												
Tipo pila	Zn	MnO ₂	Hg	Ag	C	Fe	Ni	Cd	Pb	KOH/ NaOH	Papel + Plast.	H ₂ O
Zn/C (Lenclanche)	18 a 20	28	<0,01%	-	8	16	-	0,01%	0,05	-	9	10
Zn/Mn (Alcalina)	13 a 15	23	<0,025%	-	3	35 a 37	-	<0,025%	0,05	5	4	8
Mercurio	10 a 11	-	30%	-	4	40	-	-	-	7	5	3
Oxido de plata	30	-	<1%	28 a 30	-	40 a 45	-	-	-	8	5	3
Zn/Aire	-	-	1%		Alto	45	-	-	-	5	5	3
Litio (2%Li)	-	25	-		-	50 a 60	-	-	-	-	5	-
Ni/Co (Cerrada)	-	-	-		-	20 a 25	13 a 15	-	10	32	20	-
Plomo/Acido	-	-	-		-	-	-	-	65	-	10 a 20	12 a 15
Verde (Lenclanche)	18 a 20	28	<1 ppm		8	16	-	<15 ppm	?	-	9	10

Fuente. (Castells ,2009).

8.6. CONSUMO DE PILAS EN COLOMBIA

El ministro de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, (2010) mediante la Resolución 1297 del 08 Julio del 2010 presenta la siguiente información sobre el consumo de pilas en Colombia y los residuos producidos por las mismas.

La Asociación Nacional de Industriales, Andi, y su Grupo Post Consumo de Pilas de la Cámara de Electrodomésticos, dio a conocer cifras del mercado y algunas recomendaciones a los consumidores para que sepan cuáles son las que más se ajustan a sus necesidades.

En el año 2009, el consumo de baterías llegó a 175 millones, pero a septiembre la comercialización ya había remontado esa cifra y estaba por los 180 millones.

En el 2009 la importación fue de 130 millones de unidades, mientras que en los primeros nueve meses de este año se contabilizó 116 millones. Estimativos de la Andi dicen que, como máximo, un 15 por ciento de las pilas que están en el mercado son de contrabando.

Según la entidad, las pilas de zinc carbón son las que más compran los colombianos (58 por ciento) por su economía, y un 35 por ciento se inclina por las alcalinas, teniendo en cuenta que son durables.

Que como resultado de los estudios técnicos realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial en el año 2008, sobre la generación y gestión de residuos de pilas primarias y secundarias se concluyó lo siguiente:

- En promedio al año se generan 11.000 toneladas de residuos de pilas en el país, de las cuales 8.000 toneladas corresponden a pilas zinc carbón, 2.000 toneladas a pilas alcalinas y el resto lo componen los residuos de pilas secundarias y de botón.
- En los últimos 7 años se han generado y dispuesto en los rellenos sanitarios y botaderos a cielo abierto en Colombia cerca de 77.000 toneladas de residuos de pilas.
- Entre el 2002 y el 2008, se han descargado al ambiente cerca de 14.000 toneladas de zinc, 13.000 toneladas de manganeso, 60 toneladas de cadmio, 15 toneladas de cromo, 100 toneladas de níquel, 30 toneladas de plomo, 350 kg de mercurio y 350 kg de litio, especialmente a los rellenos sanitarios y botaderos a cielo abierto, provenientes de las pilas que desechan los consumidores junto con la basura doméstica.

- El 80% de los desechos de pilas se disponen en rellenos sanitarios y que el restante 20% va a parar a botaderos y otros sitios de disposición final no adecuados

8.7. EFECTOS AL MEDIO AMBIENTE OCASIONADOS POR LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

La investigación realizado por Marisa Jacott (2005), presenta los siguientes datos sobre los daños ocasionados al medio ambiente por parte de las pilas.

- Fabricar una pila consume 50 veces más energía de la que ésta produce y se calcula que la corriente generada por cada pila es 450 veces más cara que la generada por la red eléctrica.
- Alrededor del 30% de los materiales contenidos en pilas y baterías son tóxicos; si se trata de pilas de óxido de mercurio su contenido tóxico es de 50%
- Las pilas de zinc-carbono duran poco y son de baja toxicidad; las alcalinas (dióxido de manganeso y zinc) duran más y son de toxicidad media.
- la cantidad de agua que puede llegar a contaminar cada tipo de pilas es la siguiente:
 - Una pila de mercurio puede contaminar 600 mil litros.
 - Una de zinc-aire, 12 mil litros.
 - Una de óxido de plata, 14 mil litros.
 - Una alcalina, 167 mil litros.
 - Una de zinc-carbono 3 mil litros.
- Para contaminar 6.5 millones de litros de agua se necesitarían sólo 11 pilas de botón de óxido de mercurio o 40 alcalinas.

8.8. MARCO LEGAL

8.8.1. INTERNACIONAL

- DIRECTIVA 2006/66/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, del 6 de Septiembre de 2006 relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores.
- DIRECTIVA 2000/76/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, del 4 de Diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos.
- RESOLUCIÓN DEL CONSEJO NACIONAL DE MEDIO AMBIENTE DE BRASIL (CONAMA) N° 257, del 30 de Junio de 1999, sobre la regularización de la eliminación y la administración ambiental adecuada de las pilas y baterías usadas, en cuanto a la recolección, reutilización, reciclaje, tratamiento y disposición final.
- LEY N° 104-142 DE LA AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE LOS ESTADOS UNIDOS (USEPA), del 13 de Mayo de 1996, sobre la gestión de baterías con contenido de mercurio y recargables.
- Real Decreto 710/2015, de 24 de julio, por el que se modifica el Real Decreto 106/2008, de 1 de febrero, sobre pilas y acumuladores y la gestión ambiental de sus residuos.

8.8.2. COLOMBIA

- LEY 1252 DE 2008, de 27 de noviembre, Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los residuos y desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones.
- RESOLUCION 02309 DE 1986, de 24 de febrero, Por la cual se dictan normas para el cumplimiento del contenido del Título III de la parte 4a. del Libro 1o. del Decreto Ley No. 2811 de 1974 y de los Títulos I, II y XI de la Ley 09 de 1979, en cuanto a Residuos Especiales.
- RESOLUCIÓN 0172 DE 2012, de 09 de abril, reglamento técnico pilas zinc-carbono y alcalinas.
- Resolución 1297 de 2010, de 08 de julio, Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones

8.9. PROCESOS PARA LA RECUPERACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

8.9.1. BIO HIDROMETALURGIA

La definición que presenta Castells (2009) sobre Bio Hidrometalurgia es el siguiente:

Técnica basada en la utilización de bacterias que degraden los metales, evitando de esta forma el impacto ambiental causado por su presencia. El proceso de tratamiento de metales incluye la concentración de las especies de interés mediante un proceso de bioflotación, y una posterior recuperación de los elementos presentes mediante biolixiviación y biooxidación.

En la práctica la recuperación de metales queda limitada a aquéllos que tienen un mayor valor económico, como la plata y el níquel, y eventualmente el cobre.

El proceso de acción bacteriológica sobre los lixiviados (bioleaching) también puede ser aplicado a la recuperación de metales contenidos en ciertos residuos sólidos, como cenizas y polvo fino de escorias de incineración. El principio de funcionamiento se basa en la afinidad de ciertos microorganismos (bacterias y hongos principalmente) para poder transformar determinados compuestos en sustancias desde donde sea fácil recuperar los metales. Las reacciones básicas de estos procesos son las siguientes:

- Reacciones redox.
- Formación de ácidos orgánicos o inorgánicos.
- Expulsión de agentes complejantes.

Tabla 2.

Relación de microorganismos adecuados para el tratamiento de metales.

MICROORGANISMO	METAL LIXIVIADO	COMPUESTO
<i>Alternaria sp</i>	Fe	oxalato, melato
<i>Aspergillus ficuum</i>	Al, Li, Fe, Mn	oxalato
<i>Bacillus sp</i>	Au, Mn	aminoácidos
<i>Penicillium simplicissimus</i>	Zn, Ni, Ti, Cr, Fe, Al	citrato, oxalato, gluconato
<i>Penicillium sp</i>	Mn, Au, Ni, Ag, Co	tartrato, citrato, gluconato

Fuente. (Castells, 2009).

8.9.2. PIRO METALURGIA

La definición que presenta Castells (2009) sobre Piro Metalurgia es el siguiente:

Este tipo de proceso habitualmente se aplica a los sulfuros que normalmente son los minerales de mayor abundancia en la mayoría de los metales de interés comercial.

Básicamente consiste en tres etapas bien definidas que prácticamente son universales, cambiando el proceso según el tipo de mineral de interés.

La vía seca es un proceso que, normalmente, produce mayor impacto al medio por sus características de consumo energético, emisiones, transformaciones químicas que, con frecuencia, corresponden a residuos peligrosos.

Este tipo de beneficio comienza por una concentración gravitacional, cementación, flotación, etc., procesos utilizados para llegar a los primeros pasos del beneficio por pirometalurgia. La etapa siguiente se inicia con el proceso de fundición. En ella, el concentrado se somete a procesos de pirometalurgia en hornos a elevadas temperaturas, mediante los cuales el mineral del concentrado es transformado en metal que se separa de los otros minerales.

El proceso de fundición se realiza en diversas etapas:

- a) Tostación (optativo).
- b) Fundición de matas.
- c) Conversión.
- d) Piro refinación.

Tostación

La tostación es la etapa por la que se logra la oxidación parcial de sulfuros y su transformación en óxidos y SO_2 . Este proceso se puede realizar cuando los concentrados reaccionan a temperaturas comprendidas entre los $500\text{ }^\circ\text{C}$ - $700\text{ }^\circ\text{C}$ (también es utilizada en algunas compañías para oxidar los residuos que contienen arsénico de As^{+3} a As^{+5}). El producto final llamado «calcinado» tiene una composición variable de óxidos, sulfatos y algunos sulfuros que dependerá del control de la temperatura.

Fundición de eje o matas

El objetivo de esta etapa es formar una fase líquida de sulfuro (mata) el cual es oxidado teniendo como resultado a la salida el mineral fundido, escorias y gases. Este tipo de fundición tiene como principal objetivo lograr la separación por densidad del mineral de interés segregando la escoria por inmiscibilidad. La fusión corresponde a una etapa de concentración a alta temperatura. En esta se rompe el conglomerado mineralógico para liberar la especie metálica de interés.

Proceso de conversión

La conversión consiste básicamente en la oxidación (con aire) de la mata proveniente de la etapa de fusión permitiendo diferenciar por peso específico el metal puro y las escorias a las que se les han reducido su peso específico al oxidarlo.

El producto de la conversión es un metal impuro que contiene niveles importantes de azufre, oxígeno, además de los otros metales que se concentraron en la mata durante la fusión. Mediante el proceso de conversión se tratan los productos obtenidos en la fusión para obtener metales de alta pureza.

Proceso de pirorrefinación

La mata obtenida en la fusión debe ser convertida en metal. Esta operación se realiza en las unidades de conversión llamadas convertidores. En ellas se eliminan en forma progresiva el hierro y el azufre de la mata mediante la oxidación de éstos por el oxígeno del aire que se insufla en el convertidor que opera a elevadas temperaturas. En el proceso se genera una gran cantidad de escoria y de anhídrido sulfuroso (SO_2). Este último es alimentado a una planta de ácido sulfúrico ya que no puede ser emitido directamente a la atmósfera. Es importante destacar que la conversión es un proceso autógeno ya que las reacciones de oxidación generan toda la energía requerida por el proceso.

8.9.3. HIDROMETALURGIA

La definición que presenta Castells (2009) sobre Hidrometalurgia es el siguiente:

Los minerales oxidados normalmente no se pueden concentrar eficientemente por flotación, concentración gravitacional o magnética; por tanto se tratan por técnicas hidrometalúrgicas, es decir por cementación, lixiviación (LX) seguida de precipitación o electrólisis, o nuevamente la cementación de la especie de interés. Recientemente, ésta parece ser la mejor solución.

Los minerales a lixiviar son preparados mecánicamente con el fin de aumentar la superficie de exposición, con una reducción de tamaño que permita un contacto íntimo entre la solución y la superficie del mineral. Para lograr esta operación de forma eficiente, primeramente se realiza una etapa de aglomeración en la cual se consigue la adhesión de partículas finas a las más gruesas, permitiendo una distribución uniforme de tamaño en la alimentación a pilas de lixiviación, evitando además la migración de estas partículas con el flujo lixivante.

Los métodos de lixiviación que se utilizan en la extracción hidrometalúrgica son:

- Lixiviación in situ.
- Lixiviación en vertedero.
- Lixiviación en bateas.
- Lixiviación por agitación.
- Lixiviación en pilas.

La lixiviación in situ es aquella donde el mineral de interés es extraído desde la matriz rocosa que lo contiene a través de una solución específicamente preparada que percola en el lecho mineral capturando la especie útil.

Lixiviación en vertederos, son aquellos depósitos que se encuentran relativamente controlados, con un contenido bajo de mineral de interés. Es decir, a partir de material removido de una mina de baja ley. Por lo general este tipo de lixiviación es asociada a métodos de explotación a cielo abierto, por lo que esta práctica literalmente significa la recuperación de metal a partir de material considerado residuo.

La lixiviación en bateas consiste en la lixiviación de mineral utilizando un medio confinante, es decir, se puede saturar con mayor cantidad de solución lixivante dicho mineral. Este tipo de lixiviación es utilizada con preferencia en minerales de baja ley y gran valor comercial como el oro o la plata, pero también es utilizada en procesos de cobre.

La lixiviación por agitación es realizada en reactores cerrados o autoclaves en los que se puede controlar la presión interior del reactor y la temperatura de reacción. Normalmente es aplicada a minerales de gran valor comercial cuya extracción por los métodos convencionales es complicada operacionalmente o encarece el valor del negocio minero.

Lixiviación en pilas Es un proceso que consiste en la construcción de unos montones perfectamente definidos y controlados de un mineral, con una granulometría que asegure una recuperación óptima, considerando además un sellado de las bases con el fin de evitar las pérdidas por percolación.

La preparación de este tipo de lixiviación requiere considerar una serie de factores: la superficie dispuesta para formar la pila, sellar con capas impermeables la superficie de la base para evitar pérdidas por percolación, dimensiones de la pila, talud o ángulo de inclinación.

La solución procedente de las pilas de lixiviación, es liberada de muchas impurezas y se concentra su contenido mediante una extracción iónica.

La extracción por disolventes es un proceso fisicoquímico de separación y concentración, en el cual las especies solubles que están en una cierta fase líquida se distribuyen preferencial y selectivamente en una segunda fase, también líquida, siendo ambas fases completamente inmiscibles entre sí, es decir, que por un medio de un líquido selectivo son transportados a otro medio líquido teniendo lugar una concentración y/o purificación. Este proceso consta de dos etapas:

- **Extracción:** etapa en la que la fase portadora del metal de interés entra en contacto con la fase orgánica selectiva.

- **Reextracción:** o recuperación de la especie metálica de la fase orgánica cargada de un sistema de extracción por disolventes.

El residuo característico de este proceso es la borra contaminada con diferentes elementos que se han depositado en ella. Este tipo de residuo normalmente tiene características de peligroso por su toxicidad y su generación es continua dado que es resultado de una decantación de partículas que luego de ser retiradas están contenidas en el medio fluido que es el orgánico.

9. DISEÑO METODOLÓGICO

9.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

Esta investigación de acuerdo a su propósito fundamental, se presenta como estudio básico aplicado, debido a que se enfoca en el planteamiento de una propuesta metodológica, resultado el cual plantea dar un manejo adecuado a las pilas alcalinas y zinc-carbono, se utilizaron nociones de la investigación descriptiva que permite documentar e interpretar la diferente información bibliográfica existente sobre el manejo adecuado de las pilas alcalinas y de zinc-carbono, y además permite analizar la necesidad y viabilidad de la propuesta en Colombia.

9.2. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

Este proyecto se elaborará a través del método analítico, ya que se procesa la información existente sobre el manejo adecuado de las pilas y sus desechos, para con esto presentar una propuesta metodológica que contribuya con la solución del problema.

9.3. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN

La naturaleza de la información que se utilizara en esta investigación es de tipo secundario.

10. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

Tabla 3

Descripción metodológica

OBJETIVO	HERRAMIENTA	RESULTADO
Caracterizar los componentes de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.	Consulta de fuentes de información secundaria.	Caracterización completa de los componentes de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.
Determinar el consumo de pilas alcalinas y de zinc carbono en Colombia anualmente.	Consulta de fuentes de información secundaria.	Datos sobre consumo anual de pilas en Colombia, cantidades de zinc y manganeso depositados en rellenos sanitarios y botaderos al aire libre.
Revisar la normativa legal vigente sobre el manejo de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.	Consulta de fuentes de información secundaria.	Compendio de las leyes, reformas y decretos sobre el manejo de las pilas alcalinas, zinc-carbono y sus desechos.
Analizar procesos para la recuperación de zinc y manganeso de las pilas alcalinas y de zinc-carbono.	Consulta de fuentes de información secundaria.	Comprensión de procesos, su aplicación para el manejo de los residuos de las pilas alcalinas y de zinc-carbono

Fuente. Elaboración Propia

11. PROPUESTA METODOLOGICA PARA LA RECUPERACIÓN DEL Zn Y EL Mn DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

Para lograr la recuperación del Zn y el Mn de las pilas alcalinas y zinc-carbono, se propone la siguiente metodología

Caracterizar las pilas alcalinas y zinc-carbono para así determinar los componentes de las mismas.

Consultar reacciones químicas para la separación de los componentes de las pilas alcalinas y zinc-carbono con el fin de extraer en estado sólido el Zn y el Mn los cuales son los materiales de interés.

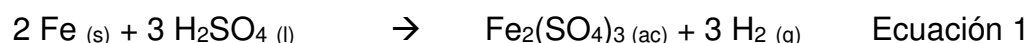
Establecer el proceso mediante el cual logremos la extracción del Zn y el Mn de los demás componentes de las pilas alcalinas y zinc-carbono.

11.1. REACCIONES QUÍMICAS PARA LA SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

Para lograr la separación de los componentes de las pilas alcalina y zinc-carbono, se consultaron las reacciones químicas adecuadas para la separación de cada uno de los componentes y lograr así la separación de los estos.

Las reacciones químicas adecuadas para lograr la separación del carbono según Sayilgan (2009) se presentan en Ecuación 1, Ecuación 2 y Ecuación 1; en donde mediante el uso de H_2SO_4 se disuelve el Fe, ZnO y el $\text{Mn}(\text{OH})_2$ pero no se disuelve el carbono.

En la siguiente ecuación se presenta la reacción del Fe en estado sólido con H_2SO_4 , mediante lo cual se obtiene $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en estado acuoso.



En la siguiente ecuación se presenta la reacción del ZnO en estado sólido con H_2SO_4 , mediante lo cual se obtiene ZnSO_4 en estado acuoso.



En la siguiente ecuación se presenta la reacción del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en estado sólido con H_2SO_4 , mediante lo cual se obtiene MnSO_4 (ac) en estado acuoso.

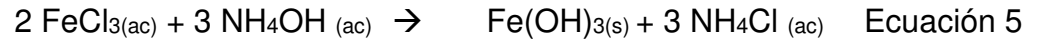


Según Charan (2011) mediante el uso de NH_4Cl y NH_4OH se logra un decantación del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sin afectar al ZnSO_4 ni al MnSO_4 .

Se presenta la reacción del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ con NH_4Cl para con esto obtener FeCl_3 .



A continuación el FeCl_3 reacciona con el NH_4OH y se obtiene $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en estado sólido.



Para lograr un cambio de estado del ZnSO_4 según Sun & Sköld (2001) se incrementa su Ph hasta un rango de 7,08 – 7,58 obteniendo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en estado sólido.

Según Daub (2005) mediante el uso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se logra un cambio de estado del MnSO_4 a estado sólido como MnS

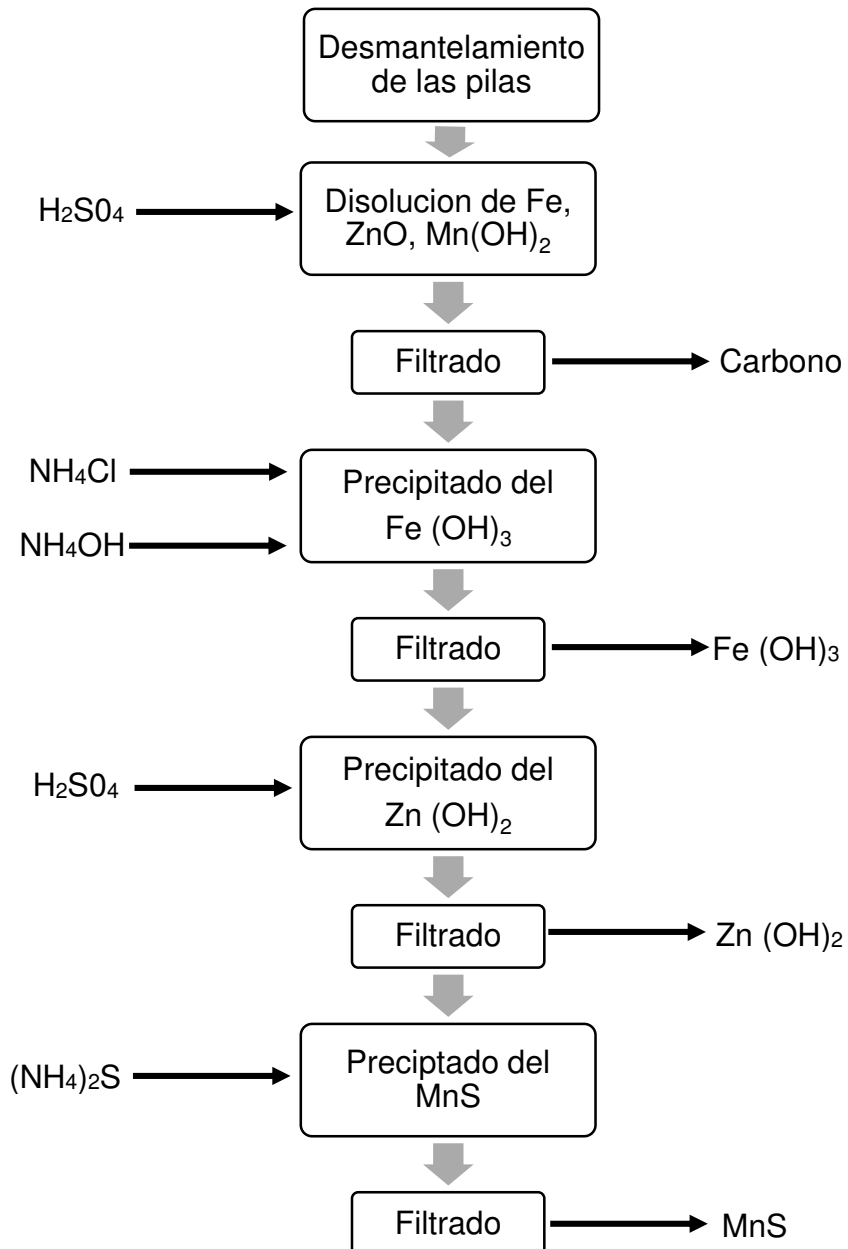


11.2. PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DEL ZN Y EL MN DE LAS PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBONO

1. El proceso de desmantelamiento de las pilas se lleva a cabo de manera manual, con ayuda de una sierra ingletadora realizando un corte a cada extremo de la pila, para extraer el contenido de la misma.
2. Se coloca el contenido de las pilas en un recipiente y se disuelve con una solución de H_2SO_4 2M como se muestra en la Ecuación 1, Ecuación 2 y Ecuación 3; con el objetivo de disolver el Fe, ZnO y el $\text{Mn}(\text{OH})_2$, este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 2 horas.
3. El siguiente paso es filtrar la solución de esta manera se extrae el carbono en estado sólido y una solución que contiene $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , y MnSO_4 en estado acuoso.
4. Se agregan NH_4Cl a la solución para así obtener FeCl_3 como se muestra en la Ecuación 4.
5. Se añade una solución de NH_4OH 10% para obtener la formación de un precipitado color pardo el cual es $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como se muestra en la Ecuación 5.
6. Se filtra la solución de esta manera se extrae el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en estado sólido y una solución que contiene ZnSO_4 , y MnSO_4 en estado acuoso.
7. Se agrega a la solución H_2SO_4 2M hasta llegar a un rango de PH 7,08 – 7,58 con esto se forma un precipitado color blanco el cual es el $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
8. A continuación Se filtra la solución para extraer el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en estado sólido y una solución que contiene MnSO_4 en estado acuoso.
9. Se añade una solución $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ para con esto formar un precipitado color rosa pastel el cual es el MnS como se muestra en la Ecuación 6.
10. Se filtra la solución de esta manera se extrae el MnS en estado sólido.

En la figura 1 se muestra el diagrama de proceso de la propuesta metodológica para la recuperación del Zn y el Mn de las pilas alcalinas y zinc-carbono, indicando los reactivos necesarios para la realización de cada operación y los resultados obtenidos en cada una de las operaciones

Figura 1 Diagrama de proceso.



Fuente. Elaboración Propia.

11.3. LABORATORIO

OBJETIVO

Separar el Zn y Mn que se encuentra en las pilas alcalinas y zinc-carbono, mediante el proceso propuesto por Ayala C “Propuesta Metodológica para la Recuperación de las Pilas Alcalinas y Zinc-Carbono”

MATERIALES

Vaso de precipitado	Agitador
Peachimetro	Papel de filtro
Equipo de filtración	Erlenmeyer

REACTIVOS

H ₂ SO ₄ (Ácido Sulfúrico)	NH ₄ OH (Hidróxido de Amonio).
NH ₄ Cl (Cloruro de Amonio)	(NH ₄) ₂ S (Sulfuro de Amonio)

Material de trabajo: polvillo de color negro que se extrajo de las pilas y el cual contiene Zn y el Mn.

El laboratorio se realizó tomando como base 33,425 gramos de material de trabajo el cual fue extraído manualmente de 2 pilas.

PROCEDIMIENTO

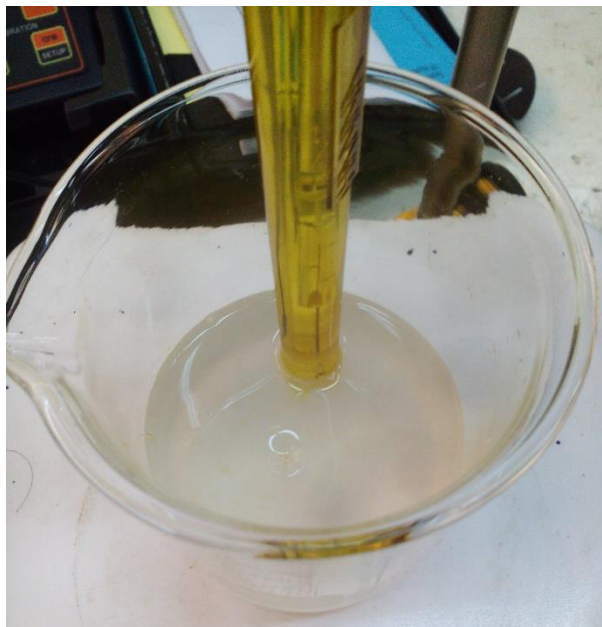
1. Se realiza el pesaje del material de trabajo.
2. Se deposita el material de trabajo en un vaso de precipitado.
3. Se agregan 24,421 mililitros de H_2SO_4 2M.



4. Se filtra la solución, separando en carbono de la solución.



5. A la solución restante se le agregan 33,618 gramos de NH_4Cl .
6. Se agregan 22,025 gramos de NH_4OH en una concentración de 10%.



7. Se filtra la solución, separando el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de la solución.
8. A continuación se agrega a la solución H_2SO_4 2M hasta alcanzar un rango de Ph entre 7,08 – 7,58 con ayuda de un peachimetro.



9. Se filtra la solución, separando el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ de la solución.



10. Agrega a la solución 5,889 gramos de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

11. Se filtra la solución, separando el MnSO_4 .



RESULTADO

Luego de realizar el procedimiento del laboratorio se obtuvieron el siguiente resultado:

Se recuperaron 4,260 gramos de Zn de los 4,679 gramos que se encontraban en los 33,435 gramos de material de trabajo, es decir se recuperó el 91% del Zn.

Se recuperaron 6,925 gramos de Mn de los 7,688 gramos que se encontraban en los 33,435 gramos de material de trabajo, es decir se recuperó el 90% del Mn.



12. CONCLUSIONES

- Se describió la cantidad de pilas alcalinas y zinc-carbono que se consumen anualmente en Colombia.
- Se caracterizaron las pilas alcalinas y zinc- carbono, identificando los componentes de las mismas.
- Se determinó el proceso químico para la separación de los componentes de las pilas alcalinas y zinc-carbono.
- Se seleccionó una metodología adecuada para la recuperación de los componentes de las pilas alcalinas y zinc-carbono basados en el beneficio medio ambiental y la facilidad de desarrollo de la misma.

13. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio de factibilidad económica en los procesos de recuperación de pilas.
- Se recomienda realizar un análisis sobre la logística de recolección de las pilas agotadas.

14. BIBLIOGRAFÍA

Charan D. (2011). Analytical Chemistry. India. PHI Learning Pvt.

Colombia. El ministro de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. (2010) Resolución 1297. (08, Julio, 2010). Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores y se adoptan otras disposiciones. (Bogotá) Diario Oficial Bogotá D.C.

Daub, W. (2005). Química. Octava edición. México: Enrique Quintanar Duarte.

Sayilgan E. Kukrer T. Civelekoglu G. Ferella F. Akcil A. Veglio F. Kitis M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. En: Hydrometallurgy.

Elías X. Altadill R. Soliva M. y otros. (2009). Reciclaje de Residuos Industriales. Residuos Sólidos Urbanos y Fangos de Depuradora. España.

Hernández O. Torres J. Gasca G. (2014). Reciclaje de pilas y extracción de metales. México. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo. Universidad Nacional Autónoma de México.

Linden D. Reddy B. (2001). Handbook of Batteries. United States of America.

Sun, Z. Sköld, R. (2001). Minerals Engineering. A multi-parameter titration method for the determination of formation pH for metal hydroxides. Suecia: Elsevier Ltd.

Urrutia, A. (2005). Procesos de metalurgia. Revista del instituto de investigación de la facultad de ingeniería geológica: minera, metalúrgica y geográfica. Vol 2, No 2. Lima:

WEBGRAFÍA

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY NATIONAL HISTORIC CHEMICAL LANDMARKS. (2005). The Columbia Dry Cell Battery. American Chemical Society. (Citado el 22 de marzo del 2017)
<https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/drycellbattery.html>

ASOCIACIÓN NACIONAL DE EMPRESARIOS DE COLOMBIA. (2010). Pilas Con El Ambiente. (Citado el 22 de marzo del 2017).
<https://www.pilascolombia.com/>

FISICANET ®. (2007). Electroquímica, Electrolisis Y Pilas. Fisicanet ®. (Citado el 22 de marzo del 2017).
http://www.fisicanet.com.ar/monografias/monograficos2/es14_electroquimica.php

MARISA JACOTT. (2005). Información básica sobre pilas y baterías. greenpeace.org. (Citado el 22 de marzo del 2017).
<http://www.greenpeace.org/mexico/es/Footer/Descargas/reports/Toxicos/informacion-basica-sobre-pilas/>

MICHAEL W. DAVIDSON AND THE FLORIDA STATE UNIVERSITY. (2015). Zinc-Carbon Batteries. Molecular Expressions. (Citado el 22 de marzo del 2017).
<http://micro.magnet.fsu.edu/electromag/electricity/batteries/zinccarbon.html>

PORTAFOLIO. (2010). El país usa 180 millones de pilas al año. Portafolio. (Citado el 22 de marzo del 2017).
<http://www.portafolio.co/economia/finanzas/pais-180-millones-pilas-ano-151734>

QUIMITUBE. (2012). La reacción redox implicada en el funcionamiento de una pila alcalina. QUIMITUBE. (Citado el 22 de marzo del 2017).
<http://www.quimitube.com/reaccion-redox-funcionamiento-pila-alcalina>