



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE
RESIDUOS SÓLIDOS PELIGROSOS: BATERÍAS NO
RECARGABLES DE ZINC-CARBÓN Y ALCALINAS**

Autor

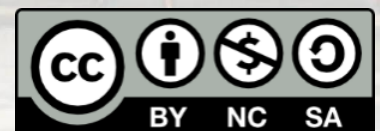
Simón Restrepo Tobón

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica

Medellín, Colombia

2021



Desarrollo de materiales compuestos a partir de residuos sólidos peligrosos:
baterías no recargables de zinc-carbón y alcalinas

Simón Restrepo Tobón

Trabajo de grado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Mecánico

Asesor:

Henry Alonso Colorado Lopera
PhD en Ciencia de Materiales
MS en Ingeniería Mecánica

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica
Medellín Colombia
2021

CONTENIDO

	Pág.
1. Introducción.....	8
2. Objetivos	9
2.1. Objetivo General.	9
2.2. Objetivos Específicos.	9
3. planteamiento del problema	10
3.1. Definición del problema	10
3.2. Justificación.....	11
4. Alcances y limitaciones de la propuesta	12
4.1. Alcances	12
4.2. Limites.....	12
5. Marco teórico	13
5.1. Estado del arte, resumen de investigaciones	13
5.2. Historia de las baterías primarias o pilas	35
5.2.1. Baterías de zinc-carbono.....	36
5.2.2. Baterías alcalinas	37
5.3. Generalidades y conceptos básicos	37
5.3.1. Zinc carbón	38
5.3.2. Alcalinas.....	40
5.4. Contexto operacional del ciclo de vida útil de las baterías primarias	43
5.5. Gestión y aprovechamiento de los residuos de las baterías de zinc carbón y alcalinas	47
5.5.1. Procesos de separación	49
6. Desarrollo del proyecto	49
6.1. Análisis del desarrollo del proyecto	50
6.2. Cronograma	51
6.3. Presupuesto	52
7. Procedimiento experimental	53
7.1. Caracterización del residuo	53
7.2. Caracterización del compuesto	55

8.	Resultados	59
8.1.	Microscopia electrónica (SEM)	59
8.2.	Ensayos de compresión	71
8.3.	Análisis de resultados	80
9.	Conclusiones.....	81
10.	Bibliografía	82

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema interno de una pila de zinc carbón.	40
Figura 2. Vista esquemática típica de una celda o batería alcalina	41
Figura 3. Tamaños típicos de pilas alcalinas y sus dimensiones en milímetros	42
Figura 4. niveles de mercurio en residuos de baterías a través del tiempo	44
Figura 5. Ilustracion del ciclo de vida del producto.....	47
Figura 6. Ejemplo sintetizado de un proceso común de separación.....	49
Figura 7. Izquierda: Residuos o partes de baterías desintegradas. Derecha: Masa o polvo negro mixto de baterías Zn-C y alcalinas.....	50
Figura 8. Proceso de tratamiento de baterías propuesto	51
Figura 9. Interior de una pila alcalina (corte transversal). 1 polvo negro de óxidos de manganeso y carbón. 2 carcasa metálica. 3 Zn en polvo en solución con KOH. 4 separador permeable de los electrodos.	54
Figura 10. Interior de una pila zinc carbón. 5 carcasa exterior. 6 barra de grafito. 7 óxidos de manganeso.	54
Figura 11. Muestras de residuo recolectadas para ensayo en laboratorio	55
Figura 12. Moldes para la elaboración de probetas de resina y residuo.....	57
Figura 13. probetas solidificadas. Izq: Resina + Residuo. Der: Solo Resina	58
Figura 14. Muestras listas para ensayo de compresión. (Los porcentajes que se indican en la imagen son de composición en masa de residuo).....	58
Figura 15. Imagen de electrones.	60
Figura 16. Espectro de muestra.....	60
Figura 17. Imagen de electrones.	61
Figura 18. Espectro de muestra.....	61
Figura 19. Imagen de electrones.	62
Figura 20. Espectro de muestra.....	62
Figura 21. Imagen de electrones.	63
Figura 22. Espectro de muestra.....	63
Figura 23. Masa negra de baterías tronex zinc carbón. (Aumento: imagen Izq: 100X, imagen der: 30000X)	64
Figura 24. Masa negra mixta de baterías zinc carbón y alcalinas. (Aumento: imagen Izq: 200X, imagen der: 50000X)	64
Figura 25. Masa negra de baterías tronex alcalinas. (Aumento: imagen Izq: 200X, imagen der: 1500X).....	65
Figura 26. Masa gris de baterías tronex alcalinas. (Aumento: imagen Izq: 200X, imagen der: 10000X).....	65
Figura 27. probetas de resina sin residuo.	66
Figura 28. Probetas con 5% de residuo.	66
Figura 29. Probetas con 5% de residuo.	67
Figura 30. Probetas con 5% de residuo.	67
Figura 31. Probetas con 10% de residuo.	68

Figura 32. Probetas con 10% de residuo. micropartículas presentes.	68
Figura 33 . Probetas con 20% de residuo.	69
Figura 34. Probetas con 20% de residuo.	69
Figura 35. Probetas con 50% de residuo.	70
Figura 36. Probetas con 50% de residuo, mayor presencia de micropartículas. ...	70
Figura 37. Montaje en la máquina de universal de ensayos con una probeta fatigada.	71
Figura 38. Probeta con 0% de residuo antes del ensayo.	72
Figura 39. Probeta con 0% de residuo después del ensayo	72
Figura 40. Probeta con 10 % de residuo antes del ensayo.	73
Figura 41. Probeta con 10 % de residuo después del ensayo.	73
Figura 42. Probetas destruidas en el ensayo de compresión.....	74
Figura 43. Grafica de los esfuerzos máximos a compresión, de las probetas según el porcentaje de residuo que contienen	75
Figura 44. Tendencia promedio del esfuerzo máximo a compresión, respecto al porcentaje de residuo.....	76
Figura 45. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.	76
Figura 46. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.	77
Figura 47. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.	77
Figura 48. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.	78
Figura 49. Grafica de esfuerzo vs deformación de ingeniería a compresión.	78
Figura 50. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión	79

Lista de tablas

Tabla 1. mercado de baterías zinc carbón	38
Tabla 2. composición aproximada de baterías primarias	43
Tabla 3. Procesos comunes de reciclado de baterías primarias.....	48
Tabla 4. Cronograma del proyecto.....	51
Tabla 5. Presupuesto global (en millones de pesos).....	52
Tabla 6. Descripción de los gastos de personal (en millones de pesos).	52
Tabla 7. Descripción de los materiales y servicios. (en millones de pesos).	52
Tabla 8. Composición de las muestras	55
Tabla 9 Tabulación de resultados para estadísticas con las muestras y su nomenclatura.	55
Tabla 10. Resumen de la composición de espectro de las muestras.....	59
Tabla 11. Resultados de composición.	60
Tabla 12. Resultados de composición.	61
Tabla 13. Resultados de composición.	62
Tabla 14. Resultados de composición.	63
Tabla 15. Resumen de datos	75
Tabla 16. Grafica de densidad de las probetas conforme se aumenta la cantidad de residuo.	79

RESUMEN

Las pilas alcalinas y zinc carbono desgastadas son un problema en Colombia y otros países subdesarrollados debido al alto consumo, uso y disposición de estos residuos en rellenos sanitarios comunes, que contaminan los suelos y acuíferos subterráneos cercanos, en este proyecto de investigación se analiza una forma de aprovechar tal desperdicio desarrollando un material compuesto de matriz polimérica mediante un procesamiento simple, el enfoque de la aplicación radica en la mezcla de masa negra dentro de las baterías, pues otros elementos como los metales son fáciles de reutilizar en la industria y la forma de aprovechamiento es bien conocida. Se hacen probetas cilíndricas con varios tipos de composiciones (% en peso) para someterlas a ensayos de compresión en una máquina de ensayos universal, se encontró que los residuos en una matriz polimérica de poliéster además de teñir de color de negro el compuesto, mejoran un poco las propiedades del mismo en comparación con solo el polímero, se tomaron imágenes SEM de las probetas y de la masa interior de las baterías para caracterizar los residuos y observar la morfología superficial, encontrando compatibilidad en la adherencia entre la matriz y el refuerzo de residuo de baterías el cual se compone principalmente de MnO_x y $ZnCl_x$, además, se evidencia la factibilidad de aprovechar las baterías usadas en diversas aplicaciones.

Palabras clave: Material compuesto, microscopio electrónico de barrido, prueba de compresión, residuos de baterías

1. INTRODUCCIÓN

Una batería es un dispositivo que almacena energía eléctrica a través de reacciones químicas transitorias, generalmente son cilíndricas y constan de dos electrodos en su interior, un ánodo y un cátodo de materiales metálicos y no metálicos en una solución electrolítica. Las baterías primarias o pilas no recargables se utilizan ampliamente en muchas aplicaciones, para alimentar dispositivos portátiles como herramientas, juguetes, iluminación, dispositivos de comunicación, radios, y más significativamente, dispositivos electrónicos de consumo.

El presente estudio se enfoca en el aprovechamiento de pilas no recargables después de su ciclo de vida, debido a que sus elementos constituyentes se alteran químicamente al descargarse y no se pueden utilizar más para almacenar energía, generando un problema ambiental al no ser aprovechadas. El propósito de esta investigación es estudiar la manera de clasificar, sintetizar, separar y extraer estos materiales que componen las pilas y aprovecharlos en la fabricación de materiales compuestos, mitigando su impacto en el medio ambiente y promoviendo una economía circular.

A pesar de los esfuerzos de las autoridades ambientales, en los programas de recolección se estima que más de la mitad de las pilas primarias terminan en vertederos, por verificación propia se constata que hay una creciente preocupación por el medio ambiente y sensibilización de la población, sin embargo, los gobiernos locales no facilitan lo suficiente las disposiciones de residuos peligrosos como lo son las baterías alcalinas y de zinc carbón, ni tampoco tienen planes contundentes para el manejo de estos residuos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General.

Estudiar las maneras de sintetizar, extraer y separar los elementos de los que están compuestas las baterías no recargables para la utilización de los mismos en materiales compuestos.

2.2. Objetivos Específicos.

- Determinar la composición química y porcentajes de composición de los componentes de las baterías primarias zinc carbón y alcalinas no recargables.
- Desarrollar un procedimiento de separación de los elementos componentes de las baterías primarias zinc carbón y alcalinas no recargables.
- Proponer un material compuesto con base en las baterías primarias zinc carbón y alcalinas no recargables con bajo impacto al medio ambiente.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

3.1. Definición del problema

En Colombia no se está generando capacidad de ahorro ambiental, los actuales patrones de consumo están comprometiendo los recursos naturales de forma preocupante, sumado a que no se tratan o recuperan gran parte de los productos desechados, los cuales contienen materiales valiosos que pueden ser aprovechados para otros productos, como el caso de las pilas o baterías primarias (no recargables: zinc carbón y alcalinas), que tienen materiales difíciles de separar, son corrosivos y dañinos para el medio ambiente cuando son incinerados o dispuestos sin tratar en rellenos sanitarios o en fuentes hídricas, pero a su vez se pueden reciclar sus componentes internos como materia prima para la elaboración de otros elementos, como materiales compuestos e incluso darles tratamiento y convertirlos en fertilizantes.

Formulación del problema

¿Es posible caracterizar, separar, clasificar y utilizar los elementos internos que componen las baterías primarias y hacer con ellos materiales compuestos?

3.2. Justificación

las baterías o pilas se utilizan en diversos aparatos electrónicos; muchas personas pasan por alto su impacto negativo cuando son desechadas al medio ambiente, lo cual es motivo de peligro para los mismos usuarios debido a los componentes que las conforman, pues son elementos muy contaminantes y tóxicos. Por esta razón, es muy importante el trato que se les da después de su vida útil, no es recomendable depositar pilas en el bote de basura junto con los residuos domésticos, ya que contaminan los suelos, cuerpos de agua o se emiten al aire sus componentes tóxicos a través de la quema de basura.

El proceso de reciclaje de las baterías, es bastante complejo y varía significativamente según el tipo. En caso de tener mercurio, se someten a calentamiento, donde se extrae el mercurio con la condensación de los gases mercúricos. En el caso de las pilas convencionales, se trituran y se utilizan diversos métodos físico químicos para la separación de los elementos constituyentes.

Los componentes constituyentes de baterías no recargables zinc carbón y alcalinas tienen usos potenciales, no solo como materia prima en procesos industriales, sino también como abono para cultivos y otras aplicaciones poco convencionales para un residuo considerado peligroso, claro está, que deben pasar por un debido acondicionamiento y así separar para obtener los elementos necesarios para tal fin.

Según el ministerio de ambiente¹, se estima que en promedio al año se generan 11.000 toneladas de residuos de pilas primarias en el país de los cuales el 60% no se están reciclando, y generalmente terminan en vertederos.

¹ (COLOMBIA, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. resolución 1297 (08, julio, 2010) por lo cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Bogotá, D.C., 2010. p.2

4. ALCANCES Y LIMITACIONES DE LA PROPUESTA

4.1. Alcances

El proyecto se presenta como una alternativa que contribuye con el medio ambiente a través del reciclaje de residuos peligrosos como lo son las pilas primarias, (Zinc-Carbón y alcalinas) para darles otro uso y contribuir con una economía circular.

4.2. Limites

La viabilidad económica de la propuesta y lo modelos teórico-experimentales establecidos que puedan afectar la posibilidad de uso de los materiales que componen las baterías en la fabricación de materiales compuestos.

5. MARCO TEÓRICO

5.1. Estado del arte, resumen de investigaciones

Titulo

Recycling spent zinc-carbón batteries through synthesizing nano-crystalline Mn-Zn ferrites

País y fecha de publicación

Arabia Saudí, 2014

Autores

M.A. Gabal, R.S. Al-Iuhaibi, Y.M. Al Angari

Abstract

In the present study, spent Zn-C dry batteries were used as a source of Zinc, manganese and iron for preparing manganese-zinc ferrites through citrate sol-gel auto-combustion method. The battery contents were leached with nitric acid and the chemical composition was estimated using atomic absorption spectroscopy (AAS). Stoichiometric amounts of the respective metal nitrates were used to adjust the proper compositions to reach $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (with $x = 0.2-0.8$). Thermal analysis measurements (DTA-TG-DSC) were carried out on the gel precursors to characterize the thermal decomposition reaction. X-ray diffraction (XRD) of as-prepared precursors showed single-phase cubic nano-crystalline ferrites. For different compositions, the lattice parameter, X-ray density and size were estimated and discussed. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) exhibited the characteristic absorption bands of ferrites and was used in cooperation with XRD to estimate the proper cation distribution of the systems. Transmission electron microscopy (TEM) was used to describe the morphology of the prepared ferrites and to estimate their sizes. The magnetic properties of the prepared ferrites were measured using vibrating sample magnetometer (VSM) and the different magnetic parameters were calculated and discussed. The effect of zinc substitution on the structural and magnetic properties of prepared ferrites was also estimated and discussed.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Descripción general

En este artículo se utilizan pilas secas de Zn-C gastadas como fuente de zinc, manganeso y hierro para preparar ferritas de manganeso-zinc mediante el método de autocombustión de citrato de sol-gel. El contenido de la batería se lixivió con ácido nítrico y la composición química se estimó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS). Se utilizaron cantidades estequiométricas de los respectivos nitratos metálicos. Además, se llevaron a cabo medidas de análisis térmico (DTA-TG-DSC) en la reacción de descomposición térmica caracterizada. La difracción de rayos X (XRD) de los precursores preparados mostró ferritas nanocristalinas cúbicas monofásicas. Para diferentes composiciones, se estimaron y discutieron el parámetro de la red, la densidad de rayos X y el tamaño. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) exhibió las bandas de absorción características de las ferritas y se usó en cooperación con XRD para estimar la distribución catiónica adecuada de los sistemas. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para describir la morfología de las ferritas preparadas y estimar sus tamaños. Las propiedades magnéticas de las ferritas preparadas se midieron utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y se calcularon y discutieron los diferentes parámetros magnéticos. También se estimó y discutió el efecto de la sustitución del zinc sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las ferritas reparadas.

Contenido resumido

- Materiales (pilas Zn-C usadas)
- Método de preparación de los materiales
- Técnicas de separación implementadas
- Implementación pruebas: Rayos x, imágenes TEM espectroscopia FT-IR, estudio VSM

Conclusiones

- Se prepararon con éxito ferritas nanocristalinas de manganeso-zinc a partir de baterías secas de Zn-C gastadas utilizando autocombustión por el método citrato de sol-gel.
- La XRD de las ferritas preparadas mostró ferritas cúbicas monofásicas. El cambio de los parámetros de la red con el aumento del contenido de Zn puede explicarse en base al radio iónico relativo de los respectivos metales y su distribución de cationes. Además, la densidad de rayos X mostró una

dependencia relativa tanto del peso molecular como del volumen de las muestras.

- Las imágenes TEM mostraron partículas aglomeradas con un cristalito promedio tamaño que concuerda bien con el obtenido de XRD.
- Los espectros FT-IR muestran dos bandas de absorción características para ferritas cúbicas. Su comportamiento cambiante con el contenido de Zn concuerda bien con el calculado para radios iónicos de sitios tetraédricos y octaédricos, que sugiere una distribución de cationes adecuada.
- Las mediciones de bucle de histéresis mostraron caracteres ferromagnéticos para todas las muestras investigadas. Los cambios en las propiedades magnéticas están influenciados por la estequiometría catiónica.
- Se encontró que la sustitución de Zn afecta tanto a la estructura como a las propiedades magnéticas de las ferritas preparadas.

Bibliografía básica

- C.B. Mee, E.D. Daniel, Magnetic Technology, McGraw Hill, New York, 1999.
- J. Azadmanjiri, Mater. Chem. Phys. 109 (2008) 109–112.
- X. Hou, J. Feng, X. Liu, Y. Ren, Z. Fan, M. Zhang, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 524–529.
- K. Praveena, K. Sadhana, S.R. Murthy, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1096–1103.
- Thakur, M. Singh, Ceram. Int. 29 (2003) 505–511.
- E. Sayilgan, T. Kukrer, G. Civelekoglu, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, Hydrometallurgy 97 (2009) 158–166.
- T.H. Kim, G. Senanayake, J.G. Kang, J.S. Sohn, K.I. Rhee, S.W. Lee, S.M. Shin, Hydrometallurgy 96 (2009) 154–158.
- A.A. Baba, A.F. Adekola, R.B. Bale, J. Hazard. Mater. 171 (2009) 838–844.

Título

Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials.

País y fecha de publicación

China, 2005

Autores

Junmin Nan, Dongmei Han, Ming Cui, Minjie Yang, Linmao Pan

Abstract

A novel process to reclaim spent zinc manganese dioxide batteries (SDBs) through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials is present. Firstly, the dismantling, watering, magnetism, baking and griddling steps were consecutively carried out to obtain iron battery shells, zinc grains and manganese compounds using the collected SDBs, and then these separated substances were dissolved with 4 mol L⁻¹ H₂SO₄ to prepare FeSO₄, ZnSO₄ and MnSO₄ reactant solutions. Secondly, Zn–Mn ferrites with stoichiometric ratio of Mn_{0.26}Zn_{0.24}FeO₂ were synthesized using chemical co precipitation process with ammonium oxalate precipitator. The XRD results showed that the obtained Zn–Mn ferrites had spinel structure and high purity at the calcining temperatures of 850–1250 °C. With the increase of calcining temperature, the finer crystalline structure could be formed, and their intensity of saturation magnetization reached the highest value at 1150 °C. The magnetization performances of Zn–Mn ferrites prepared from the SDBs were similar to that of from analysis reagents, suggesting the feasibility to synthesize Zn–Mn ferrites with high properties from SDBs.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Descripción general

Se presenta un proceso novedoso para recuperar dióxido de manganeso y zinc (SDBs) de baterías gastadas de mediante la síntesis de materiales magnéticos de ferrita de Zn-Mn. En primer lugar, se llevaron a cabo consecutivamente los pasos de desmantelamiento, riego, separación magnética y horneado para obtener el hierro de las carcasas de las baterías, los granos de zinc y compuestos de manganeso se recolectaron utilizando los SDBs, y luego estas sustancias separadas se disolvieron con ácido sulfúrico para preparar soluciones reactantes de sulfatos de hierro, de zinc y de manganeso. En segundo lugar, se sintetizaron ferritas Zn-Mn con mediante un proceso de coprecipitación química con un precipitador de oxalato de amonio. Los resultados de XRD mostraron que las ferritas de Zn-Mn obtenidas tenían estructura de espinela y alta pureza a las temperaturas de calcinación de 850-1250 °C. Con el aumento de la temperatura de calcinación, se pudo formar la estructura cristalina más fina y su intensidad de magnetización de saturación alcanzó el valor más alto a 1150 °C. El rendimiento de magnetización de las ferritas de Zn-Mn preparadas a partir de los SDBs fue similar al de los reactivos de análisis, lo que sugiere la viabilidad de sintetizar ferritas de Zn-Mn con altas propiedades a partir de los SDB.

Contenido resumido

- Materiales (pilas Zn-Mg AA usadas)
- Método de análisis

- Implementación pruebas: Rayos x, sistema de medición de propiedades magnéticas

Conclusiones

- Durante la preparación de los reactivos FeSO₄, MnSO₄ ZnSO₄ de SDB, fueron necesarias las etapas de desmantelamiento, irrigación, horneado y disolución. Los SDB se podrían desmontar con una máquina especialmente diseñada, luego se regaron las sustancias de desmontaje y se separaron las carcasas de hierro de las baterías por método magnético. Después del tratamiento de horneado para que los residuos eliminen aproximadamente el zinc y el manganeso, se pudieron obtener los reactivos de solución de FeSO₄, MnSO₄ y ZnSO₄ utilizando H₂SO₄ como agente disolvente
- Usando el FeSO₄, MnSO₄ y ZnSO₄ recuperados como reactivos, se sintetizaron materiales de ferrita magnética de Zn-Mn. Los productos se caracterizaron como ferritas espinela de Zn-Mn de alta pureza con una temperatura de calcinación de 850-1250 °C. Con el aumento de la temperatura de calcinación a 1150 °C, la magnetización de saturación de las ferritas espinelas de Zn-Mn aumentó al máximo
- El rendimiento de las ferritas de Zn-Mn sintetizadas a partir de baterías gastadas fue similar al de los reactivos de ensayo. Además, el proceso de reciclaje dado era ambientalmente aceptable y tenía una demanda de energía relativamente baja, lo que indica la viabilidad de sintetizar ferritas de Zn-Mn con altas propiedades de SDB.

Bibliografía básica

- J.P. Wiaux, J.P. Waefler, Recycling zinc batteries: an economical challenge in consumer waste management, *J. Power Sources* 57 (1995) 61–65.
- D.M. Han, J.M. Nan, Advances on the recycling and reusing of spent batteries, *Chin. J. Power Sources* 29 (2005) 128–131.
- D.C.R. Espinosa, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, An overview on the current processes for the recycling of batteries, *J. Power Sources* 135 (2004) 311–319.
- D.C. de Oliveira, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries, In: *Proceedings of the TMS Annual Meeting 2001, New Orleans, Louisiana, EUA, February 11–15, 2001, TMS, Warrendale*, pp. 167–171.
- Y. Saotome, Y. Nakazawa, Y. Yamada, Disassembling and materials recovering process of alkaline manganese dry batteries by vacuum-aided recycling systems technology (VARS Tech.), *Vacuum* 53 (1999) 101–104.

- N. Vatistas, M. Bartolozzi, S. Arras, The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material, *J. Power Sources* 101 (2001) 182–187.
- C.C.B.M. de Souza, J.A.S. Tenório, Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *J. Power Sources* 136 (2004) 191–196.
- M.B.J.G. Freitas, M.K. de Pietre, Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn–MnO₂ batteries, *J. Power Sources* 128 (2004) 343–349. A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum,
- M.B. Mansur, Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources* 115 (2003) 367–373.T.
- Kanemaru, T. Iwasaki, S. Suda, T. Kitagawa, Preparation of ferrite from used dry cells, United States Patent 5,707,541 (1998).

Titulo

Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries

País y fecha de publicación

Italia, 2008

Autores

Francesco Ferella, Ida De Michelis, Francesco Veglio

Abstract

In this paper a recycling process for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc–carbon batteries is proposed. Laboratory tests are performed to obtain a purified pregnant solution from which metallic zinc (purity 99.6%) can be recovered by electrolysis; manganese is recovered as a mixture of oxides by roasting of solid residue coming from the leaching stage. Nearly 99% of zinc and 20% of manganese are extracted after 3 h, at 80 °C with 10% w/v pulp density and 1.5M sulphuric acid concentration. The leach liquor is purified by a selective precipitation of iron, whereas metallic impurities, such as copper, nickel and cadmium are removed by cementation with zinc powder. The solid residue of leaching is roasted for 30 min at 900 °C, removing graphite completely and obtaining a mixture of Mn₃O₄ and Mn₂O₃ with 70% grade of Mn. After that a technical-economic assessment is carried out for a recycling plant with a feed capacity of 5000 t y⁻¹ of only alkaline and zinc–carbon batteries. This analysis shows the economic feasibility

of that plant, supposing a battery price surcharge of 0.5 D kg⁻¹, with a return on investment of 34.5%, gross margin of 35.8% and around 3 years payback time.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Descripción general

En este documento se propone un proceso de reciclaje para la recuperación de zinc y manganeso de baterías alcalinas y de zinc-carbón gastadas. Se realizan pruebas de laboratorio para obtener una solución purificada de la cual se puede recuperar zinc metálico por electrólisis (pureza 99,6%); El manganeso se recupera como una mezcla de óxidos tostando el residuo sólido proveniente de la etapa de lixiviación. Casi el 99% del zinc y el 20% del manganeso se extraen después de 3 h, a 80 °C con una densidad de pulpa del 10% y una concentración de ácido sulfúrico de 1,5M. El líquido lixiviado se purifica mediante una precipitación selectiva de hierro, mientras que las impurezas metálicas, como el cobre, el níquel y el cadmio, se eliminan mediante cementación con polvo de zinc. El residuo sólido de la lixiviación se tuesta durante 30 min a 900 °C, removiendo el grafito por completo y obteniendo una mezcla de Mn₃O₄ y Mn₂O₃ con un 70% de Mn. Posteriormente se realiza una evaluación técnico-económica para una planta de reciclaje con una capacidad de alimentación de 5000 T de baterías alcalinas y zinc-carbón. Este análisis muestra la viabilidad económica de esa planta, suponiendo un recargo en el precio de la batería de 0,5 D kg, con un retorno de la inversión del 34,5%, un margen bruto del 35,8% y un plazo de amortización de alrededor de 3 años.

Contenido resumido

- Revisión y síntesis bibliográficas
- Desarrollo experimental
- Materiales y métodos utilizados, caracterización y pruebas
- Obtención y análisis de resultados
- Análisis de proceso

Conclusiones

- Se llevaron a cabo algunas pruebas de lixiviación para recuperar Mn y Zn de baterías alcalinas y de zinc-carbono gastadas. Estas pruebas mostraron que el Zn se disuelve completamente en 3h con ácido sulfúrico al 1.5M a 80 °C.
- La solución se purificó mediante precipitación de hierro como hidróxido férrico por medio de KOH. Después, se neutraliza y purifica con polvo de zinc para eliminar metales más electropositivos como el níquel, cadmio y cobre. El zinc se recuperó mediante electrodeposición, obteniendo un depósito metálico con 99,6% de zinc:

- la eficiencia actual era del 72,4% y el requerimiento de energía eléctrica fue de 4.3kWh/kg. Después de 2 h, se eliminó aproximadamente el 98% del zinc contenido en la solución, junto con el 13% de manganeso que se deposita en el lado del ánodo como una mezcla de óxidos.

Bibliografía básica

- European Portable Battery Association, 2008, <http://www.epbaeurope.net>.
- European Battery Recycling Association, 2008, <http://www.ebrarecycling.org>.
- European Union, 2008, <http://europa.eu.int>.
- D.C.R. Espinosa, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenorio, J. Power Sources 135 (2004) 311–319.
- W. Lindermann, Process for the recovery of raw materials from pre-sorted collected waste, especially scrap electrochemical batteries and accumulators, United States patent application US 5,575,907 (1996).
- C. Poinsignon, L. Jeanne, F. Tedjar, Method for electrolytical processing of used batteries, European patent application EP 0,620,607 (1997).
- Serstevens, Process for the recycling of salt and alkaline batteries, European patent application EP 1,148,571 (2001).
- Batrec Process, 2008, <http://www.batrec.ch>.
- A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum, M.B. Mansur, J. Power Sources 115 (2003) 367–373.
- F. Ferella, I. De Michelis, F. Pagnanelli, F. Beolchini, G. Furlani, M. Navarra, F. Veglio, L. Toro, Acta Metall. Slov. 12 (2006) 95–104.

Título

A corona-electrostatic technology for zinc and brass recovery from the coarse fraction of the recycling process of spent alkaline and zinc carbon batteries

País y fecha de publicación

Romania, 2020

Autores

Laur Calin, Andrei Catinean, Mihai Bilici, Adrian Samuila.

Abstract

The recycling of spent alkaline and zinc-carbon batteries aims to minimize the waste, to avoid environmental pollution, and to provide valuable secondary raw materials. The paper presents the development of a new technology, based on corona-

electrostatic separation, for the recovery of zinc and brass granules from the coarse fraction obtained in the recycling process of alkaline and zinc-carbon batteries.

A free-fall electrostatic separator was equipped with an extended needle-type corona electrode, to strongly charge by ion bombardment all the components of the granular mixture. The difference in density between metallic granules (zinc and brass) and other non-metallic components leads to different trajectories and makes possible their collection as separated fractions. The recovery rate and purity of the metallic fraction - as high as 99% and 92% respectively, was obtained with a 52% recovery rate the nonmetallic fraction. A new electrode configuration was employed to improve the granule collection efficiency, leading to a significant increase in both the recovery rate of non-metallic fraction, and the purity of the metallic fraction - 97.6% and 99.2% respectively. The experimental results show that the proposed corona-electrostatic technology allows the recovery of about 390 kg of zinc and brass with over 99% purity from 1,000 kg of granular mixture, with an energy consumption of about 48 kWh. The corona electrostatic technology represents a competitive alternative for the recovery of zinc and brass granules from spent alkaline and zinc-carbon batteries.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Descripción general

El trabajo presenta el desarrollo de una nueva tecnología, basada en la separación corona-electrostática, para la recuperación de gránulos de zinc y latón a partir de la fracción gruesa obtenida en el proceso de reciclaje de pilas alcalinas y zinc-carbono. Se equipó un separador electrostático de caída libre con un electrodo de corona de tipo aguja extendido, para cargar fuertemente por bombardeo de iones todos los componentes de la mezcla granular. La diferencia de densidad entre los gránulos metálicos (zinc y latón) y otros componentes no metálicos conduce a trayectorias diferentes y posibilita su recogida como fracciones separadas.

También se empleó una nueva configuración de electrodo para mejorar la eficiencia de recolección de gránulos, lo que llevó a un aumento significativo tanto en la tasa de recuperación de la fracción no metálica como en la pureza de la fracción metálica, Los resultados experimentales muestran que la tecnología corona-electrostática propuesta permite la recuperación de aproximadamente 390 kg de zinc y latón con más del 99% de pureza a partir de 1.000 kg de mezcla granular, con un consumo energético de unos 48 kWh.

Contenido resumido

- Descripción de materiales y métodos a usar
- Tabulación de resultados experimentales

- Descripción de procedimientos experimentales
- Análisis de resultados
- Comparación con simulación numérica

Conclusiones

La tecnología corona-electrostática representa una alternativa competitiva para la recuperación de gránulos de zinc y latón a partir de la fracción gruesa obtenida en el proceso de reciclaje de baterías alcalinas y Zn-C. La tasa de recuperación y la pureza de la fracción metálica tan alta como 99% y 92% respectivamente, se obtuvieron a un nivel de alto voltaje de 88 kV y un ángulo de entrada de 31, con una tasa de recuperación de fracción no metálica de aproximadamente 52%.

Se empleó una nueva configuración de electrodos para mejorar la eficiencia de recolección de gránulos, lo que llevó a un aumento significativo tanto en la tasa de recuperación de la fracción no metálica como en la pureza de la fracción metálica, 97,6% y 99,2%, respectivamente. La pureza de la fracción plástica fue prácticamente del 100%.

Bibliografía básica

- Abid Charef, S., Affoune, A., Caballero, S., Cruz-Yusta, M., Morales, J., 2017. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: a comparative study. *Waste Manag.* 68, 518e526. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.048>.
- Buzatu, T., Buzatu, M., Saceanu, M., Petrescu, M., Ghica, G., 2014. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *J. Power Sources* 247, 612e617. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.001>.
- Chemistry, 2016. Chapter 17. Electrochemistry, 17.5 batteries and fuel cells. Primary batteries. <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/17-5-batteries-and-fuelcells/> (accessed 02 April 2020).
- Chen, W.-S., Liao, C.-T., Lin, K.-Y., 2017. Recovery zinc and manganese from spent battery powder by hydrometallurgical route. *Enrgy. Proced.* 107, 167e174. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.162>.
- Dascalescu, L., Morar, R., Iuga, A., Samuila, A., Neamtu, V., Suarasan, I., 1994. Charging of particulates in the corona field of roll-type electroseparators. *J. Phys. D Appl. Phys.* 27, 1242e1251. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/6/023>.

- Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators as regards placing batteries and accumulators on the market <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0103&from=GA> (accessed 10 November 2019).

Titulo

Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn–MnO₂ batteries

País y fecha de publicación

Brasil, 2003

Autores

M.B.J.G. Freitas*, M.K. de Pietre

Abstract

In this work, zinc from the spent Zn–MnO₂ batteries is recycled. Ionic zinc is recovered from acidic or alkaline solutions using a galvanostatic technique. An optimum current density between 10.0 and 25.0 mA cm⁻² was obtained for recovery of ionic zinc from acidic solutions. The optimum current density is equal to 15.0 mA cm⁻² for zinc electrodeposition from alkaline solution. The charge efficiency is 80.0% and decreases with increase of current density. In acidic solutions, hydrogen adsorption catalyses Zn²⁺ electrodeposition. In alkaline solutions, a parallel reaction of the hydrogen evolution inhibits zincate electrodeposition.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Descripción general

El artículo cita fuentes para demostrar que el reciclaje electroquímico del zinc de las baterías agotadas de Zn-MnO₂ es de gran interés científico, tecnológico y medioambiental. Ya que este tipo de baterías es utilizado por la mayoría de la población, un promedio de seis unidades por persona, y en Brasil las baterías de Zn-MnO₂ agotadas se desecha una gran parte en la basura doméstica y municipal lo que se ha convertido en un grave problema ambiental. La incineración no es apropiada debido a las emisiones de gases tóxicos, en cambio el reciclaje electroquímico del zinc de las baterías gastadas es viable desde un punto de vista medioambiental. (Reciclaje electroquímico de Zn²⁺)

El reciclaje electroquímico de zinc debería reducir la cantidad de baterías de Zn-MnO₂ agotadas en la basura y proteger el medio ambiente de la contaminación con metales tóxicos. La eficiencia de carga máxima es igual al 80,0%. Por tanto, el reciclaje electroquímico también es viable económicamente.

Contenido resumido

- Introducción
- Descripción de materiales y métodos a usar
- Tabulación de resultados experimentales
- Descripción de procedimientos experimentales
- Análisis de resultados

Conclusiones

El reciclaje electroquímico también es viable económicamente. La disminución de la eficiencia de la carga se produce debido al aumento de la resistencia a la polarización (solución ácida). Una reacción paralela de desprendimiento de hidrógeno reduce la eficiencia de carga para la recuperación de zinc de la solución alcalina. Los mecanismos de recuperación de zinc de las baterías gastadas de Zn-MnO₂ dependen de si la solución es ácida o alcalina. En soluciones ácidas, el hidrógeno adsorbido cataliza la electrodeposición de Zn²⁺. En soluciones alcalinas, el desprendimiento de hidrógeno tiende a bloquear la electrodeposición de zinc.

Bibliografía básica

- ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Eletro-Eletrônica). <http://abinee.org.br>
- L.C. Ferracin, A.E. Chacon-Sanhueza, R.A. Davoglio, L.O. Rocha, D.J. Caffeu, A.R. Fontanelli, R.C. Rocha, S.R. Biaggio, N. Bochi, Hydrometallurgy 65 (2002) 137.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolution No. 257, June 30, 1999, Diário Oficial da União (DOU), July 22, 1999.
- H.P. Fahri, J. Power Sources 57 (1995) 47.
- S. Fröhlich, D. Sewing, J. Power Sources 57 (1995) 27.
- M.K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh, Resour. Conserv. Recycl. 33 (2001) 1.
- C.C.B.M. de Souza, D.C. de Oliveira, J.A.S. Tenório, J. Power Sources 103 (2001) 120.
- N. Batistas, M. Bartolozzi, S. Arras, J. Power Sources 79 (1999) 199.

- A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum, M.B. Mansur, J. Power Sources 115 (2003) 367.
- C. Cachet, R. Wiert, Electrochim. Acta 44 (1999) 4751.
- Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 1451.
- Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 04-0831.

Titulo

Characterization of spent zinc–carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis

País y fecha de publicación

Italia, 2011

Autores

G. Belardia, P. Ballirano, M. Ferrini , R. Lavecchiac, F. Medicic, L. Piga, A. Scoppettuoloc

Abstract

The aim of this paper is to characterize spent zinc–carbon and alkaline batteries. Characterization is essential to any process devoted to recovering the valuable materials contained in the batteries. In particular, the status of zinc and manganese has been established to permit treating only the zinc and manganese bearing components in a recovery process, thus using smaller equipments and reducing both the material to treat and the energy consumption. At present, in fact, industrial processes treat the spent batteries as a bulk, only performing a preliminary separation with physical methods followed by a pyro- or hydrometallurgical process to recover zinc and manganese. Characterization has been carried out by chemical analysis, TGA/DTA analysis, XRPD and SEM analysis after having dismantled the batteries into the single components. Zinc and manganese are well separated in alkaline batteries while in zinc–carbon batteries the two metals are mixed, thus rendering difficult a preliminary separation by picking up the components containing the two metals separately.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

Descripción general

El objetivo de este artículo es caracterizar las pilas alcalinas y de zinc-carbono gastadas. La caracterización es fundamental en cualquier proceso dedicado a recuperar los valiosos materiales contenidos en las baterías. En particular, se ha

establecido el estado del zinc y el manganeso para permitir el tratamiento únicamente de los productos que contienen zinc y manganeso.

La caracterización se ha realizado mediante análisis químico, análisis TGA / DTA, análisis XRPD y SEM después de haber desmontado las baterías en los componentes individuales. El zinc y el manganeso están bien separados en las pilas alcalinas, mientras que en las pilas de zinc-carbono los dos metales se mezclan, lo que dificulta una separación preliminar al recoger los componentes que contienen los dos metales por separado.

Contenido resumido

- Fundamentos
- Materiales y métodos
- Análisis de resultados
- Presentación de imágenes XRD y SEM
- Resultados y discusión
- Fotografías anexas

Conclusiones

pila zinc-carbono y para la pila alcalina respectivamente. La diferencia de peso se debe sustancialmente a la presencia de la caja de acero en el último tipo de batería. El peso de cada componente es el promedio calculado a partir de los diez componentes del mismo tipo.

Los cátodos pesan más de la mitad de la batería, siendo 77% y 57% en la batería de zinc-carbono y en la batería alcalina respectivamente.

El ánodo representa el 22,5% de la batería alcalina pero menos del 2% en la batería de zinc-carbono, ya que es una capa delgada entre el cátodo y la carcasa externa. Esta fina capa queda muy ajustada con el separador y era imposible separarlos sin romper uno de ellos y por eso se pesaron juntos.

En la batería alcalina, el Zn y el Mn se encuentran principalmente en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los dos componentes se pueden tratar por separado para recuperar los dos metales. De hecho, el ánodo y el cátodo se separan fácilmente entre sí y del otro.

La fina capa de zinc que representa el ánodo de la batería de zinc-carbono no se puede recuperar en su totalidad. Además, tanto Zn como Mn están presentes en el cátodo en aproximadamente la misma cantidad. No se detectaron otros elementos en cantidades superiores al 1%, excepto Fe y Cl en la batería de Zn – C y K en la batería alcalina. En la parte externa de la batería se produce cloro debido a la presencia de PVC utilizado en el plástico

Bibliografía básica

- S. Karnchanawong, P. Limpiteeprakan, Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste, *Waste Manag.* 29 (2009) 550–558.
- S.M. Xara, J.N. Delgado, M.F. Almeida, C.A. Costa, Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries, *Waste Manag.* 29 (7) (2009) 2121–2131.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2009.
- Directive, 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC, L 266/1-L 266/14.
- G. Xi, L. Yang, M. Lu, Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn–Mn batteries, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3582–3585.
- J.M. Nan, D.M. Han, M. Cui, M.J. Yang, L.M. Pan, Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials, *Hazard. Mater.* 133 (1–3) (2006) 257–261.
- G. Xi, Y. Li, M. Lu, Study on preparation of manganese–zinc ferrites using spent alkaline Zn–Mn batteries, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1164–1167.
- E. Ozel, G. Unluturk, S. Turan, Production of brown pigments for porcelain insulator applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (4–5) (2006) 735–740.
- I. De Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, E. Beolchini, F. Veglio, Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc–carbon spent batteries, *J. Power Sources* 172 (2007) 975–983.
- M. Toita, T. Matsuoko, S. Kurozu, T. Ishimori, Treatment and resources recovery of used dry batteries, *Sumitomo Jukikai Giho* (1988).

Titulo

PORTLAND CEMENT WITH BATTERY WASTE CONTENTS

País y fecha de publicación

Colombia, 2016

Autores

Henry A. Colorado, Sergio A Colorado

Abstract

Waste from alkaline and carbon batteries is processed in this research and combined with White ordinary Portland cement. In Colombia, battery waste is not used or recycled at all, and those that are collected are put in a landfill facility. After

removing the metal, plastic and paper from the battery, the waste is mostly composed of zinc, manganese and iron oxides. This research presents results for the use of these materials, and characterization of the by-products. Scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence, and compression tests were conducted in this investigation. It was found that samples have good compressive strength, this is over 20MPa for 50wt% of battery waste for a process suitable to improve and increase this value. As expected, results showed that compressive strength decreased as waste content increased.

Descripción general

En esta investigación se realizaron pruebas de compresión donde se encontró que las muestras tienen una buena resistencia a la compresión, esto es más de 20MPa en las muestras con 50%. Como se esperaba, los resultados mostraron que la resistencia a la compresión disminuyó a medida que aumentaba el contenido de desechos.

Contenido resumido

- Introducción y teoría
- Procedimiento experimental
- Resultados
- Discusión

Conclusiones

Añadiendo hasta un 50% en peso de residuo de baterías al cemento se obtuvieron más de 20 MPa en compresión. Las imágenes de microscopía mostraron una buena impregnación de polvo y baja porosidad para muestras de 10% en peso de residuos y menos. Debido a la gran cantidad de estos desechos en todo el mundo y su impacto sustancial en las personas y el medio ambiente, esta solución podría tener una influencia significativa en muchos países.

Bibliografía básica

- Informe Convenio de Cooperación Científica y Tecnológica para Desarrollar Actividades Relacionadas con la Gestión de los Residuos Posconsumo de Fuentes de Iluminación, Pilas Primarias Y Secundarias. Ministerio de Medio Ambiente, Universidad Nacional de Colombia. 2008.
- Li, Po-Chieh, Chi-Chang Hu, Tai-Chou Lee, Wen-Sheng Chang, and Tsin Hai Wang. "Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zincair batteries." *Journal of Power Sources* 269 (2014): 88-97.
- Gallegos, María V., Lorena R. Falco, Miguel A. Peluso, Jorge E. Sambeth, and Horacio J. Thomas. "Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination." *Waste management* 33, no. 6 (2013): 1483-1490.

- Belardi, G., P. Ballirano, M. Ferrini, R. Lavecchia, F. Medici, L. Piga, and A. Scoppettuolo. "Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEMEDS, TGA/DTA and XRPD analysis." *Thermochimica Acta* 526, no. 1 (2011): 169-177.
- Ma, Ya, Yan Cui, Xiaoxi Zuo, Shanna Huang, Keshui Hu, Xin Xiao, and Junmin Nan. "Reclaiming the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries collected from the manufacturers to prepare valuable electrolytic zinc and LiNi 0.5 Mn 1.5 O 4 materials." *Waste Management* 34, no. 10 (2014): 1793-1799.

Titulo

Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons

País y fecha de publicación

Korea, 2020

Autores

Young-Kwon Park, Hocheol Song, Min Ki Kim, Sang-Chul Jung , Ho Young Jung, Sang Chai Kim*

Abstract

A spent alkaline battery-based (SB) catalyst was prepared from the black mass of a spent alkaline battery to determine the potential of recycling spent alkaline batteries as catalysts for the total oxidation of hydrocarbons. Five different acids (H₂SO₄, HNO₃, C₂H₂O₄, HCl, and H₃PO₄) were used to examine the effect of acid treatment on catalytic activity during catalyst preparation. Hexane, benzene, toluene, and o-xylene (HBTX) were adopted as the VOCs for experiments. The properties of the prepared catalysts were studied using ICP/OES, BET, XRD, ATR/FTIR, TGA, SEM, and H₂-TPR analyses. The results showed that acid treatment significantly influenced the activity of the SB (400) catalyst, with the type of acid also found to greatly influence the activity of the catalyst. The order of activity according to the type of acid was H₂SO₄ > HNO₃ > C₂H₂O₄ > HCl > H₃PO₄ > none. Good performance of an acid-treated SB catalyst was associated with high concentrations of manganese and iron and a large BET surface area. In addition, the sequence in which the TPR peaks appeared at low temperatures according to each acid treatment was consistent with that of catalyst activity.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Descripción general

se preparó un catalizador basado en baterías alcalinas gastadas con la masa negra para determinar el potencial de reciclado y aplicación en catalizadores para la oxidación total de hidrocarburos. Se utilizaron cinco ácidos diferentes (H_2SO_4 , HNO_3 , $C_2H_2O_4$, HCl y H_3PO_4) para examinar el efecto del tratamiento con ácido sobre la actividad catalítica durante la preparación del catalizador. Se adoptaron hexano, benceno, tolueno y o-xileno (HBTX) como los COV para los experimentos. Las propiedades de los catalizadores preparados se estudiaron mediante análisis ICP / OES, BET, XRD, ATR / FTIR, TGA, SEM y H₂-TPR. Los resultados mostraron que el tratamiento con ácido influyó significativamente en la actividad del catalizador SB (400), y también se encontró que el tipo de ácido influía en gran medida en la actividad del catalizador.

El buen rendimiento de un catalizador SB tratado con ácido se asoció con altas concentraciones de manganeso y hierro y una gran superficie BET. Además, la secuencia en la que aparecieron los picos de TPR a bajas temperaturas según cada tratamiento ácido fue consistente con la de la actividad del catalizador.

Contenido resumido

- Fundamentación
- Procedimiento experimental
- Resultados y discusión
- Caracterización

Conclusiones

- Los principales componentes de los catalizadores SB (400) fueron manganeso, zinc y hierro, siendo el potasio el siguiente elemento más prevalente. La secuencia de actividad del catalizador SB (400) tratado con diferentes soluciones ácidas fue $H_2SO_4 > HNO_3 > C_2H_2O_4 > HCl > H_3PO_4 >$ ninguno.
- El tratamiento con ácido aumentó las concentraciones de manganeso y hierro pero disminuyó la concentración de zinc. Cuanto mayor sea la concentración de manganeso y hierro, mejor será la actividad catalítica. Cuando el catalizador SB (400) se trató con ácidos, su área superficial BET aumentó. Por tanto, una gran superficie es asociada con alta actividad catalítica

Bibliografía básica

- Almeida, M.F., Xar´a, S.M., Delgado, J., Costa, C.A., 2009. Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. Waste Manage. 29, 342–349.

- Avgouropoulos, G., Oikonomopoulos, E., Kanistras, D., Ioannides, T., 2006. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 65, 62–69.
- Babu, S.K., Reddy, A.R., Sujatha, Ch., Reddy, K.V., Mallika, A.N., 2013. Synthesis and optical characterization of porous ZnO. *J. Advan. Ceramics.* 2 (3), 260–265.
- Barresi, A.A., Baldi, G., 1994. Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: reciprocal inhibition effects and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2964–2974.
- Becker, L., Förster, H., 1998. Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites. *Appl. Catal B: Environ.* 17, 43–49.
- Bigum, M., Damgaard, A., Scheutz, C., Christensen, T.H., 2017. Environmental impacts and resource losses of incinerating misplaced household special wastes (WEEE, batteries, ink cartridges and cables). *Resour. Conser. Recyc.* 122, 251–260.
- Charef, S.A., Affoune, A.M., Caballero, A., Cruz-Yusta, M., Morales, J., 2017. Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. *Waste Manage.* 68, 518–526.
- Chen, B., Luo, J., Hendryz, M., 2015. Zinc compound air releases from Toxics Release Inventory facilities and cardiovascular disease mortality rates. *Environ. Res.* 142, 96–103.

Titulo

Production of Liquid Micro- Element Fertilizer Using Scrap Alkaline Zinc-Manganese Battery and Fertilizer Effect on Corn

País y fecha de publicación

China, 2005

Autores

Lin Hui-dong, WANG De-han, Li hai bin

Abstract

Organic trace element fertilizer was produced using spent alkaline zinc manganese battery (SLR) adopting the process of baking, acidification and chelation, after baking, the release mercury ratio of SLR powder was 100%, its major metals were

found to be Zn (25.51 %) and Mn (35.02%). The results of acidifying SLR powder indicated that Zn^{2+} and Mn^{2+} contents of lixivium were $20.17 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $30.46 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, the trace element fertilizer contained Zn^{2+} ($11.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Mn^{2+} ($13.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and K^+ ($3.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), the quality of heavy metals such as Hg, Pb, Cd and As were in little levels. The trace element fertilizer was used to grow corn in greenhouse experiment. Our results showed evidence of increased yield with increasing quantity of fertilizer. Dosages for Zn from 0.5 to $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ were used and $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ had the maximum yield, with the increase by 38.5% comparison with the control. In addition, increasing quantity of the fertilizer reduced the corn P content, thus indicated that Zn and P both had negative correlation. In analyzing the cost producing the trace element fertilizer, it was found that 30% of the major element could be re-sourced directly for the SLR and 60% had to be further processed. This technique can serve as a way of achieving disposal metal of SLR, with little or no harm on environment and economically feasible.

Descripción general

En este artículo se utilizan baterías alcalinas gastadas como material de prueba, el micro-fertilizante orgánico se prepara mediante el proceso de tostado, acidólisis y quelación. no se detectan metales pesados nocivos como Hg, Pb, cd, As, etc. Los resultados del experimento muestran que el micro-fertilizante orgánico preparado tiene un buen efecto de aplicación y una amplia gama de dosis de aplicación, existe un cierto efecto antagónico entre Zn y P, los resultados del análisis de costos muestran que los residuos se pueden reciclar directamente el 60% se puede utilizar para producir micro orgánicos fertilizantes, los beneficios económicos son considerables después de que los desechos de baterías sean tratados.

Contenido resumido

- Profundización teórica
- Materiales y métodos
- Análisis de resultados

Conclusiones

El efecto de diferentes dosis de aplicación sobre el peso seco de la planta, todos los tratamientos aumentan la producción Con 2 mg de zn por kg. la tasa de aplicación al suelo es la mejor Puede aumentar la producción en un 38,5% Cuando la tasa de aplicación es inferior a 10 mg Zn por kg

No tiene mucho efecto sobre el crecimiento de las plantas de maíz% Cuando el nivel de aplicación excede 10 mg Zn por kg

El análisis económico mostró que es rentable el procesamiento de los residuos como materia prima para la elaboración de micronutrientes que la compra directa en el mercado y después de procesados no generan peligro.

Bibliografía básica

- Ma Ruixin, Li Guoxun, Zhao Jianmin. Research on the Comprehensive Utilization of Waste Dry Batteries[J]. Batteries, 1999, 29 (6):275A277.
- Peng Changhong, Mu Siguo, Tang Motang. Comprehensive utilization of waste zinc-manganese batteries and analysis of new technologies [J]. Comprehensive Utilization of National Resources, 2003, (10): 15A18.
- Lin Huidong, Wang Dehan, Huang Jianlin, et al. Effects of roasting conditions on mercury release from waste dry batteries Research [J] .Journal of Safety and Environment,2004,4(3):48A51.
- Wang Dehan, Lin Huidong, Peng Junjie, et al. Growth of lignin zinc fertilizer on calcareous soil in northern Guangdong Study on physical effectiveness[J]. Journal of Applied Ecology,2004,15(7):1236A1240.
- Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, Ren Jianli, et al. Measurement and control technology of mercury emissions from coal combustion[J]. Power Engineering, 2002, 22(6): 2099A2105.

Título

New Manufacturing Process of Composites Reinforced with ZnO Nanoparticles Recycled from Alkaline Batteries

País y fecha de publicación

España, 2020

Autores

Isaac Lorero, Mónica Campo, Gilberto Del Rosario, Félix Antonio López, and Silvia González Prolongo

Abstract

A new manufacturing method of thermosetting resins reinforced with dense particles is developed in the present work. A rotary mold is used, avoiding the natural sedimentation of particles through applying centrifuge forces. A deep study of the sedimentation phenomenon is carried out in order to evaluate the main experimental parameters which influence the manufacturing of composite. The used reinforcement is zinc oxide (ZnO) obtained by a new recycling method from spent alkaline batteries. In order to compare the benefits, commercial ZnO nanoparticles are also analyzed. Recycled ZnO particles enhance the interaction of the epoxy

matrix due to their inner moisture, allowing the manufacture of composites with relatively high ceramic content. Moreover, an increment in the glass transition temperature of the epoxy matrix and in the mechanical properties, such as its stiffness and hardness, is achieved.

Descripción general

En el presente trabajo se desarrolla un nuevo método de fabricación de resinas termoendurecibles reforzadas con partículas densas. Se utiliza un molde rotatorio, evitando la sedimentación natural de partículas mediante la aplicación de fuerzas centrífugas. Se realiza un estudio profundo del fenómeno de la sedimentación con el fin de evaluar los principales parámetros experimentales que influyen en la fabricación de composites. El refuerzo utilizado es óxido de zinc (ZnO) obtenido mediante un nuevo método de reciclaje a partir de pilas alcalinas gastadas. Para comparar los beneficios, también se analizan micropartículas comerciales de ZnO. Las partículas de ZnO recicladas mejoran la interacción de la matriz epoxi debido a su humedad interna, lo que permite la fabricación de compuestos con contenido de cerámica relativamente alto. Además, se logra un incremento en la temperatura de transición vítrea de la matriz epoxi y en las propiedades mecánicas, como su rigidez y dureza.

Contenido resumido

- Descripción experimental materiales y métodos
- Caracterización
- Diseño
- Análisis de resultados

Conclusiones

En este trabajo se desarrolla un nuevo uso de las partículas de óxido de zinc de las pilas alcalinas gastadas, evitando problemas ambientales y de salud. En resumen, el compuesto reforzado con un 30% en peso de partículas de ZnO recicladas presenta mejoras en su temperatura de transición vítrea (1,4%), su rigidez (19,2%) y dureza (82,3%). Además, este método da como resultado una forma de fácil aplicación para optimizar cualquier otra red de polímero reforzado con resultados positivos, como se demostró con los compuestos epoxi-ZnO comerciales.

Bibliografía básica

- Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y.; Wang, Z. Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 621–633.

- Peng, W.; Gou, X.; Qin, H.; Zhao, M.; Zhao, X.; Guo, Z. Creation of a multifunctional superhydrophobic coating for composite insulators. *Chem. Eng. J.* **2018**, 352, 774–781.
- Han, S.; Yao, T.; Yang, X. Preparation and anti-icing properties of a hydrophobic emulsified asphalt coating. *Constr. Build. Mater.* **2019**, 220, 214–227.
- Ammar, S.; Ramesh, K.; Vengadaesvaran, B.; Ramesh, S.; Arof, A.K. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. *Prog. Org. Coat.* **2016**, 92, 54–65.
- Ramezanzadeh, B.; Attar, M.M.; Farzam, M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* 2011, 72, 410–422.

5.2. Historia de las baterías primarias o pilas

Para TAKAMURA², Las baterías más comunes en el mercado constan de arreglos electroquímicos de óxidos de manganeso-zinc, que tienen un voltaje nominal de 1.5V, se encuentran en diferentes tamaños, formas que por lo general son cilíndricas y tienen dimensiones estandarizadas. Se destacan dos tipos, de zinc carbón de menor duración, y alcalinas que tienen mayor duración, las cuales tienen electrolito de hidróxido de sodio, el cual es alcalino porque tiene un ph alto y de ahí su nombre. Algunas variantes que contienen plomo o mercurio han sido descontinuadas por su toxicidad

Las baterías son una fuente de energía conveniente para dispositivos eléctricos y electrónicos portátiles, iluminación, equipo fotográfico, PDAs, equipos de comunicación, audífonos, relojes, juguetes, respaldo de memoria y una amplia variedad de otras aplicaciones, proporcionando libertad de energía eléctrica. Las principales ventajas de la batería primaria son la conveniencia, simplicidad y facilidad de usar, no requieren mantenimiento y se puede dimensionar para adaptarse a la aplicación, sin embargo, su precio por unidad de energía es bastante elevado si se compara con otras fuentes de energía,

Las baterías primarias existen desde hace más de 100 años, pero hasta 1940, la batería de zinc-carbono era la única de uso generalizado. Durante la Segunda

² TAKAMURA, T. Primary batteries – aqueous systems. Harbin: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources., 2009. ISBN: 9780444527455.

Guerra Mundial y el período de posguerra, se lograron avances significativos, no solo con el sistema zinc-carbono, sino con tipos de baterías nuevos y superiores.

Muchos de los avances significativos se realizaron durante el período 1970-1990 y fueron estimulados por el desarrollo simultáneo de tecnología electrónica, nuevas demandas de fuentes de energía portátiles y apoyo para programas de mejoramiento espacial, militar y ambiental.²

5.2.1. Baterías de zinc-carbono

Según LIDEN³, Las baterías de zinc-carbono o pilas "secas" son celdas galvánicas bien conocidas desde hace más de un siglo. En la actualidad, aun se utilizan las baterías de zinc-carbono que proporcionan una fuente de energía económica. Desde sus inicios en la década de 1860, la celda Leclanche tuvo éxito comercial porque el zinc del ánodo, el dióxido de manganeso para el cátodo y la sal de cloruro de amonio para el electrolito eran lo suficientemente disponibles y baratos.

La celda de Leclanche es la antecesora de las baterías zinc-carbono, a menudo llamada así en honor a su inventor, Georges Leclanche. La celda de Leclanche original utilizó electrolito líquido (una solución de cloruro de amonio), por lo que su uso estaba prácticamente restringido a los laboratorios debido a su contenido líquido.

Mas tarde, Karl Gassner contribuyó modificando el electrolito. Al principio, el electrolito estaba compuesto por una pasta compuesta de óxido de zinc, sal amoniaca y agua, y en 1887 Gassner patentó la variante de la celda Leclanché que llegó a ser conocida como la "batería seca", ya que no tiene un electrolito líquido libre, pues la celda original de Leclanché utilizaba material líquido. Una mezcla seca de dióxido de manganeso y carbono reemplaza la solución de despolarizante de la mayoría de las celdas anteriores, donde la barra de carbono, tenía la función de colector de corriente y como electrodo positivo.

En 1890, E.M. Jewett, un joven brillante que trabajaba para la National Carbon Company en cabeza de W.H. Lawrence, llevando 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. En 1896 la compañía que más tarde se convirtió en eveready (conocida hoy como Energizer), comercializó la primera batería diseñada para el uso generalizado de los consumidores en USA.

³ LINDEN D. REDDY T. zinc-carbon batteries leclanché and zinc chloride cell system. En: Handbook of batteries. 4 ed. McGraw Hill Companies, 2011. p. 203-214

5.2.2. Baterías alcalinas

Para TAKAMURA⁴, Las pilas alcalinas deben su desarrollo Lew Urry, nacido en Canadá. En 1949 se comercializó inicialmente una pila alcalina del tipo botón. Se dice que Urry desarrolló la pequeña celda alcalina en 1949 en Eveready Battery Branch, EE. UU. En ese momento, (incluso Eveready), nadie creía que Urry tendría éxito, y necesitó varios años más para la comercialización satisfactoria de una batería alcalina. Finalmente, su persistente esfuerzo por mejorar su celda alcalina lo hizo exitoso con su comercialización en Eveready, bajo la marca de "Energizer". En 1980, aprovechando su éxito, Eveready Company cambió el nombre de su empresa a "Energizer". Lewis falleció el 19 de octubre de 2004. Dan Carpenter, vicepresidente y jefe de tecnología de Energizer, dijo en esa ocasión: "Aquí en Energizer, nos referimos a Lewis como el 'Padre de los alcalinos'". La Institución Smithsonian en los Estados Unidos muestra su prototipo y células de tipo comercial en la misma habitación que la bombilla de Edison. Hasta el día de hoy, varios ingenieros y científicos se han esforzado constantemente por mejorar el rendimiento y la confiabilidad de las baterías alcalinas, lo que ha dado como resultado su aceptación por parte de los consumidores en todo el mundo y su distribución en todo el mundo.

5.3. Generalidades y conceptos básicos

Según LIDEN⁵, Las baterías o pilas (*), son dispositivos que almacenan energía, la energía química contenida en sus materiales activos se convierte directamente en energía eléctrica por medio de una reacción oxidación-reducción (redox). Este tipo de reacción implica la transferencia de electrones de un 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, pueden tener eficiencias más altas en la conversión de energía. una generalidad es el precio por densidad de energía, bastante elevado comparado con otras fuentes de energía.

Existen básicamente dos tipos de baterías, las primarias que no son recargables y las secundarias que, si son recargables, debido a la naturaleza química no reversible de las primarias no es posible recargarlas y son desechadas en mayor

⁴ TAKAMURA, T. Op. Cit., p. 261-273.

⁵ LINDEN D. REDDY T Op. Cit., p. 26-27.

(*) Una celda o comúnmente llamada "pila" es la unidad electroquímica básica que proporciona una fuente de energía eléctrica por conversión directa de energía química. La celda consta de un conjunto de electrodos, separadores, electrolito, contenedor y terminales. Una batería consta de una o más celdas electroquímicas, conectadas eléctricamente en una disposición apropiada en serie.

proporción que las que si son recargables, las baterías primarias son muy comunes en el mercado debido a su bajo costo, siendo las de zinc carbón y las alcalinas, las más habitualmente encontradas en puntos de recolección lo que muestra su popularidad.

5.3.1. Zinc carbón

Son muy populares y muy económicas, muy utilizadas en controles remotos, radios de onda corta, linternas y otros. En la siguiente tabla se puede evidenciar la presencia de las baterías zinc-carbón en el mercado global, se destaca la alta presencia de estas baterías en regiones subdesarrolladas como Latinoamérica.

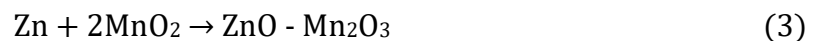
Tabla 1. mercado de baterías zinc carbón

Localización del mercado regional	Baterías zinc-carbón como un porcentaje del mercado global (%)
US & Canadá	6.8
Latinoamérica	64.3
Oeste de Europa	20.5
Este de Europa	32.1
Asia & Pacifico	45.3
Total en el mundo	34.5

Fuente: Freedonia Group, 1999 battery market study.

Las baterías de zinc-carbono utilizan un ánodo de zinc, un cátodo de dióxido de manganeso y un electrolito de cloruro de amonio o cloruro de zinc disuelto en agua. Carbón (negro de acetileno), se mezcla con el dióxido de manganeso para mejorar la conductividad y retener la humedad. A medida que la celda se descarga, el zinc se oxida y el dióxido de manganeso se reduce. Se utiliza un electrodo de grafito ya que el MnO₂ es un mal conductor de la electricidad.

Una reacción química general simplificada que ocurre al interior de una celda Zn-C es:

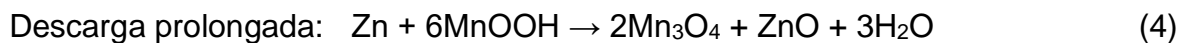
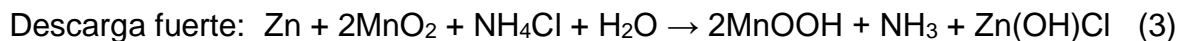
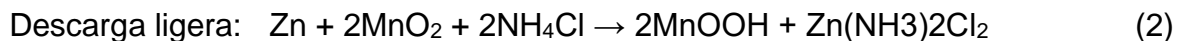


El dióxido de manganeso (MnO₂) es altamente positivo, al conectar el ánodo y el cátodo eléctricamente a través de una resistencia de carga adecuada, la corriente fluye a través de la resistencia de carga debido a la reacción redox entre el zinc y el dióxido de manganeso. La alta conductividad iónica del electrolito y la corriente de intercambio rápido en ambos electrodos permiten obtener una descarga de alta corriente con menos sobrepotencial.

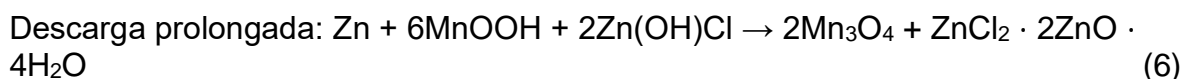
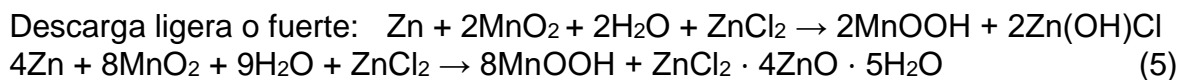
En la práctica, los procesos químicos que ocurren en una celda de Leclanché son significativamente más complicado. A pesar de los 125 años de su existencia, la controversia sobre los detalles del electrodo La reacción de "recuperación" química puede funcionar simultáneamente con las reacciones de descarga Esto podría dar lugar a varios estados intermedios que confunden los mecanismos de reacción. Además, la química es compleja porque es un óxido no estequiométrico y se representa con más precisión como MnO_x, donde x típicamente es igual a 1.9⁺. La eficiencia de la reacción química depende de tales cosas como la concentración de electrolitos, la geometría celular, la tasa de descarga, la temperatura de descarga, la profundidad de la descarga, las tasas de difusión y el tipo de MnO₂ utilizado.⁵

Dependiendo del tipo de descarga se pueden obtener diferentes reacciones como se muestra a continuación (Linden D. 2011)⁶.

Para celdas con cloruro de amonio como electrolito principal:

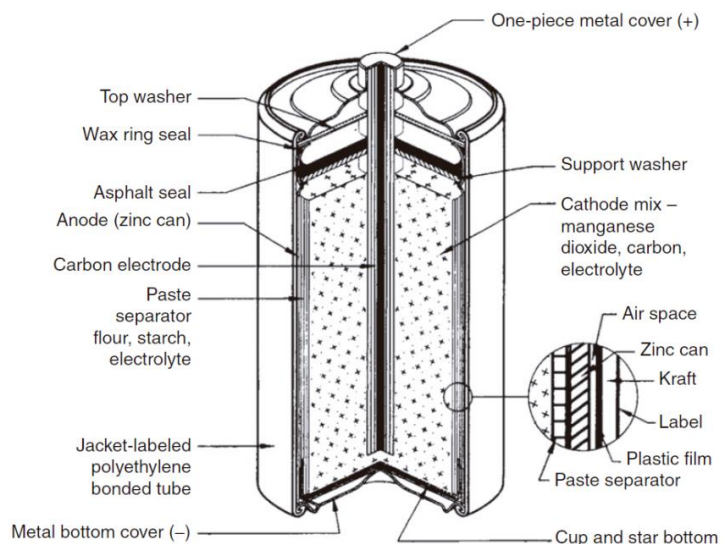


Para celdas con cloruro de zinc como electrolito principal:



⁶ LINDEN D. REDDY T Op. Cit., p. 203-214

Figura 1. Esquema interno de una pila de zinc carbón.



Fuente: Linden D.Reddy T. Handbook of batteries, 4ed. New York: Mcgraw Hill. 2011. p. 209.

5.3.2. Alcalinas

Para LIDEN⁷, Dentro de la categoría de baterías primarias, la celda alcalina se ha convertido en el sistema de batería dominante para su uso en dispositivos portátiles. El mercado de dispositivos ha aumentado, al igual que la cuota de mercado de este sistema de batería. Las pilas alcalinas se han convertido en las pilas preferidas en los Estados Unidos y en la mayoría de los demás países desarrollados debido a su mayor autonomía respecto a las de zinc carbón.

Los componentes activos de la celda de dióxido de manganeso alcalino incluyen zinc en polvo disuelto en un electrolito acuoso de KOH para el ánodo, y carbón (negro de acetileno) mezclado con dióxido de manganeso producido electrolíticamente para el cátodo. El MnO₂ electrolítico o EMD se usa en lugar del MnO₂ químico o el mineral natural debido a su mayor contenido de manganeso, mayor actividad y mayor pureza. El electrolito de KOH es una solución concentrada de alta pureza típicamente en el rango de 35 a 52%, que proporciona una alta conductividad y una tasa de gasificación reducida para las celdas alcalinas selladas en las diversas aplicaciones de dispositivos y condiciones de almacenamiento. El ánodo de polvo de zinc proporciona una gran área superficial para capacidad de alta tasa de descarga, es decir, baja densidad de corriente local, y facilita la

⁷ LINDEN D. REDDY T Op. Cit., p. 260-267.

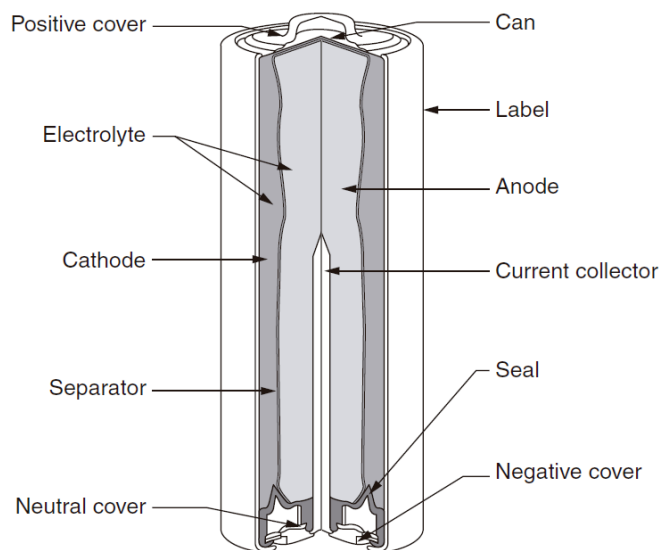
distribución homogénea de las fases sólida y líquida en el compartimiento del ánodo para minimizar la polarización de concentración de los reactivos y productos⁶.

Durante la descarga, el cátodo de dióxido de manganeso primero sufre una reducción de un electrón al oxihidróxido con expansión y distorsión de su red en electrolitos alcalinos concentrados. Una reacción típica sería como se muestra a continuación:



En la siguiente figura se puede observar las partes típicas de una batería alcalina:

Figura 2. Vista esquemática típica de una celda o batería alcalina



Fuente: (cortesía de Energizer, Inc.)

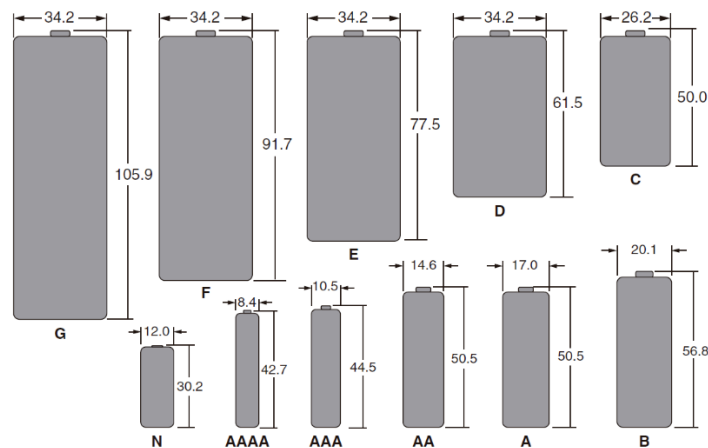
Se ha identificado que el dióxido de manganeso tiene al menos nueve estructuras cristalinas, una de las cuales es la forma gamma, conocida en la naturaleza como nsutita, esta forma estructuralmente desordenada de dióxido de manganeso la que se encuentra en las celdas alcalinas

El zinc es el componente electroquímicamente activo del electrodo negativo de la celda alcalina, el zinc puro que es aceptable para su uso en pilas alcalinas se obtiene comercialmente mediante un proceso de destilación térmica, o mediante deposición electrolítica de una solución acuosa. Este zinc se convierte en polvo atomizando una fina corriente de metal fundido con aire comprimido a alta presión. Dependiendo de la configuración y los requisitos, la forma de las partículas del zinc obtenido puede variar desde "papas" a "huesos de perro". Las mejoras en el proceso

han permitido a los fabricantes de zinc controlar mejor el tamaño y la forma del polvo de zinc final para satisfacer las crecientes demandas de mejoras de rendimiento y ahorros de costos. El zinc típico de grado de batería varía en tamaño de partícula de 20 a 500 micrones en una distribución logarítmica normal. Este zinc es muy puro, pero se agregan elementos de aleación para controlar mejor la formación de gases normal que ocurre en un electrolito básico. Dichos aditivos metálicos pueden incluir indio, plomo, bismuto y aluminio en proporciones variables.

Las baterías vienen en una variedad de tamaños dictados por los diferentes dispositivos portátiles y sus características de descarga. La *Figura 2* muestra tamaños estándares de baterías

Figura 3. Tamaños típicos de pilas alcalinas y sus dimensiones en milímetros



Fuente: Linden D.Reddy T. Handbook of batteries, 4ed. New York: Mcgraw Hill. 2011. p. 273.

Como ejemplo, el tamaño B se usa comúnmente en luces de bicicleta en Europa, mientras que la D se ha usado en baterías de linternas. Reconociendo la necesidad de aplicaciones de dispositivos más pequeños, delgados y livianos, la batería alcalina premium AAAA (4A) se ha introducido comercialmente recientemente. Aunque inicialmente tenía una distribución limitada, ahora se está volviendo más popular con las ventas de dispositivos electrónicos más pequeños y portátiles. Básicamente es más delgado que las pilas AA o AAA. Sus aplicaciones actuales incluyen dispositivos Bluetooth, reproductores de audio flash, controles remotos y otros⁸.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los elementos que componen los diferentes tipos de baterías, en este estudio se presta particular atención a las dos

⁸ LINDEN D. REDDY T Op. Cit., p. 268.

primeras ya que son las de mayor uso cotidiano y por lo tanto las que se desechan en mayor cantidad.

Tabla 2. composición aproximada de baterías 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, X. Tratamiento y valorización energética de residuos, citado por AYALA, Carlos. propuesta metodológica para la recuperación de las pilas alcalinas y zinc-carbono. universidad pedagógica y tecnológica de Colombia. Colombia, 2009. p. 31)

5.4. Contexto operacional del ciclo de vida útil de las baterías primarias

Consultando las normativas a nivel mundial, se realiza una comparación entre las más influyentes con la legislación colombiana en materia de la disposición de baterías usadas o sus componentes, ya lo que debe hacerse con las pilas desechadas depende de la legislación de cada país. En Europa, por ejemplo, hay disposiciones que indican que todas las baterías deben ser recicladas.

En el enfoque de la comisión de las comunidades europeas⁹, para el desperdicio de baterías ha sido reducir el impacto en el medio ambiente de las baterías que contienen metales pesados. La directiva del Consejo 91/157 / EEC se introdujo con el objetivo de restringir el uso de pilas que contienen cadmio, mercurio y plomo y controlar su eliminación, específicamente, la Directiva prohíbe la comercialización de pilas alcalinas de manganeso de uso general que contengan más de 0,025% de mercurio (0,05% para tipos de uso especial). Además, exige el marcado y la recogida selectiva para la recuperación o eliminación controlada de baterías que contienen más de 0,025% de cadmio, 0,4% de plomo o 25 miligramos de mercurio. El efecto de esta Directiva en la industria europea de baterías primarias debería haber sido limitado, ya que ni las baterías alcalinas de manganeso ni las de zinc-carbono contenían cantidades significativas de estos metales, ciertamente muy por

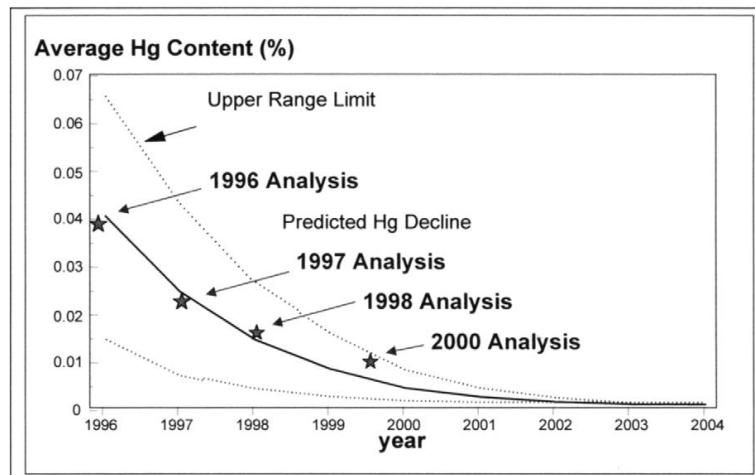
⁹ TSIARTA, C. WATSON, S. & HUDSON, J. Final implementation report for the directive 2006/66/EC on batteries and accumulators. United Kingdom, 2015, p.35-85

debajo de los niveles de la directiva, si es que los había, ni las pilas alcalinas de manganeso ni las de zinc-carbono contienen cadmio añadido, pues el cadmio puede estar presente como un contaminante de origen natural dentro del componente de zinc hasta en un 0,002% en peso.

Para WATSON¹⁰, El plomo a veces todavía se usa en ambos sistemas de baterías. En las baterías de zinc-carbono se emplea principalmente como adición de aleación para mejorar las características de formación de la lata de zinc, y además actúa como inhibidor de la corrosión. En las alcalinas se ha encontrado uso en la aleación para revestimiento del clavo de latón que ayude a reducir la formación de gases. En celdas de zinc-carbono, el contenido de plomo es del orden de 0,02% y en las pilas alcalinas de manganeso donde todavía se utiliza plomo, la adición es de unas pocas partes por millón.

En la siguiente imagen se ilustra como se ha reducido drásticamente el uso del mercurio en baterías zinc carbón y alcalinas a través de los años, en la actualidad es prácticamente inexistente en dichas baterías.

Figura 4. niveles de mercurio en residuos de baterías a través del tiempo



Fuente watson, neil. Promedio de mercurio en %. Primary Battery Recycling in Europe. El sevier. 2001. 184-194.

Los datos sobre el mercado de la Unión Europea¹¹ de baterías primarias muestran que aproximadamente 160.000 toneladas de baterías portátiles cada año se producen y finalmente se eliminan. Aunque las baterías primarias no necesariamente causan impactos ambientales dañinos graves durante su fase de uso, estas baterías pueden contener metales que contaminan el medio ambiente al

¹⁰ WATSON, N. Promedio de mercurio en %. Primary Battery Recycling in Europe. El sevier. 2001. p.184-194.

¹¹ TSIARTA, C. WATSON, S. & HUDSON, J. Op. Cit., p. 260-267

final de su ciclo de vida. El mercurio, el plomo y el cadmio son las sustancias más peligrosas presentes en las baterías.

En Colombia, al realizar el análisis de impacto normativo para las pilas tipo zinc – carbón y alcalinas se llevaron a cabo consultas a los actores identificados, como las firmas importadoras, productora nacional, comercializadores, al gremio ANDI, consumidores, entidades de control como la Superintendencia de Industria y Comercio, Organismo Nacional de Acreditación de Colombia, laboratorio de ensayos acreditado, organismos certificadores acreditados, y otros con el fin de obtener los datos necesarios; así como también los datos obtenidos mediante un estudio sobre las pilas tipo zinc- carbón y alcalinas adelantado por el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación - Icontec para el Ministerio de Comercio, Industria y Turismo en cumplimiento de una contratación estatal.

Uno de los problemas identificados es que se presentan casos de engaño al consumidor en razón a la asimetría de la información como falla de mercado, debido a que algunos productos no contienen la información necesaria para el consumidor, a pesar de que Colombia cuenta con un reglamento técnico que aplica a estos productos, y otro problema es que se encuentran pilas con contenidos de mercurio, cadmio y plomo mayores a los permitidos.

La Resolución 0172 del 23 de enero de 2012 corresponde al mencionado reglamento técnico que aplica a las pilas tipo zinc-carbón y alcalinas, expedido de forma conjunta por los Ministerios de Comercio, Industria y Turismo, y de Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. El reglamento técnico establece requisitos mínimos para rotulado, etiquetado y límites máximos permisibles del mercurio, cadmio y plomo (metales pesados), contenidos en las pilas de zinc-carbón y alcalinas, con el fin de proteger los objetivos legítimos de país de prevenir prácticas que puedan inducir a error a los consumidores y protección del medio ambiente.

El propósito planteado por la entidad reguladora es de disminuir en un 40% los casos de engaño al consumidor en la comercialización de pilas tipo zinc-carbón y alcalinas, que de acuerdo con datos suministrados por las empresas productoras e importadoras representan un 80% del consumo total de pilas en Colombia.

De acuerdo con el análisis realizado en el AIN fueron identificadas cuatro opciones para formular la medida adecuada mediante la cual será posible cumplir el objetivo planteado, a saber: No adelantar nada (statu quo), Actualizar el Reglamento Técnico, Adelantar campañas de información a los consumidores sobre uso de pilas y derogar el reglamento técnico, y finalmente una Autorregulación.

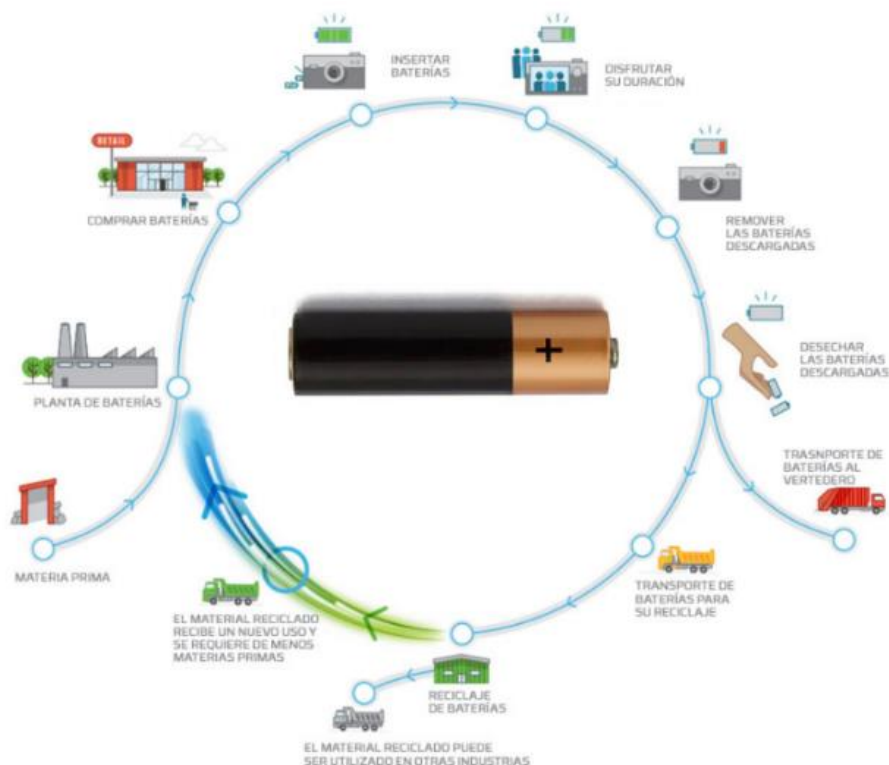
Para BELTRAN¹², Cuando las pilas usadas son llevadas a un relleno sanitario, el blindaje está expuesto a procesos de corrosión que terminan destruyéndolo y liberando sus componentes tóxicos, las pilas que no entran al sistema de recolección selectiva y gestión ambiental establecido en Colombia mediante la Resolución 1297 de 2010, siguen la misma ruta que los residuos domésticos: son recolectadas en carros compactadores de residuos y enviadas a rellenos sanitarios, donde son compactadas por aplanadoras en las celdas diarias de los rellenos. En estos sitios, la descomposición de residuos domésticos orgánicos genera lixiviados ácidos que promueven la corrosión de las pilas y favorecen la liberación de los metales pesados. En aquellos sitios de disposición final que no cuentan con los sistemas de control adecuados los metales pesados pueden continuar su ruta con los lixiviados llegando a aguas subterráneas o superficiales o liberarse a la atmósfera como compuestos volátiles o como polvo fugitivo. Aún en el caso de rellenos sanitarios que disponen de tecnología para el tratamiento de lixiviados y gases, generalmente los metales pesados aportados por las pilas no son eficientemente retenidos y entorpecen los tratamientos biológicos

Según una encuesta del grupo Fredonia¹³, en los Estados Unidos en cambio, “no se considera que las pilas alcalinas o de zinc carbón sean un peligro”, debido a la cantidad relativamente pequeña de metales peligrosos que contienen, y a que ya no contienen mercurio como solían llevar originalmente debido a que está prohibido; además, dicha nación cuenta con tecnología de punta en recolección y aprovechamiento de residuos sólidos, son rígidos respecto al control sobre los productos que se comercializan y existe más conciencia social respecto a las basuras de a pesar del consumismo masivo de aparatos electrónicos que dependen de estas baterías como fuente de energía.

¹² BELTRÁN, J. SALAS, F. análisis de impacto normativo para pilas tipo zinc carbón y alcalinas ministerio de comercio, industria y turismo. Colombia. 2016. p. 3-4.

¹³ FREEDONIA GROUP ©, Global Batteries. 2020.

Figura 5. Ilustración del ciclo de vida del producto.



Fuente: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/438/cap5.html>

5.5. Gestión y aprovechamiento de los residuos de las baterías de zinc carbón y alcalinas

Actualmente están en desarrollo diversas propuestas en el país acerca del uso de estos residuos, algunos de los programas más reconocidos que se encargan de recoger las pilas usadas, son “Recopila” y “pilas con el ambiente” que cuentan con la participación de varias empresas, la ANDI, productores, distribuidores y centros comerciales, estos últimos es donde cuentan con contenedores especiales para que la gente deposite las pilas usadas.

Una búsqueda bibliográfica en publicaciones y revistas científicas destacadas, permitió profundizar sobre los diferentes métodos de tratamiento de las baterías desechadas y soluciones innovadoras a la problemática de estos residuos, a continuación, se enuncian algunos procesos de reciclaje por el que se someten las baterías usadas y descripciones según Habashi¹⁴ y Frederick¹⁵.

¹⁴ HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy. 2005. p. 15-22

¹⁵ FREDERICK, C. Bakewell Electric science; its history, phenomena, and applications, Ingram. 1853 p. 27–31.

Tabla 3. Procesos comunes de reciclado de baterías primarias.

Proceso	Producto final
Pirometalurgia	Metales y/o material de relleno
Hidrometalurgia	Metales y/o material de relleno
Reciclado electroquímico	Metales con alto grado de pureza
Mezclas directas	Material compuesto
Tratamientos químicos	Fertilizantes agrícolas, insumos y otros
Tratamiento y aporte de valores agregados	Ej. Catalizadores para oxidación de hidrocarburos

Pirometalurgia: Se incineran los residuos de baterías para obtener metales de un buen grado de pureza mediante altas temperaturas (>950°C).

Hidrometalurgia: Se lixivian y precipitan los residuos mediante soluciones líquidas, acuosas y orgánicas, para obtener sales del metal de interés (por lo general son sales de manganeso y zinc).

Reciclado Electroquímico: las soluciones de los residuos se procesan por gravimetría y se utilizan diferentes configuraciones de electrodos para mejorar la eficiencia de recuperación, se hace fluir un voltaje y corriente determinados por los electrodos para que el proceso surja efecto, la fracción metálica recuperada puede superar el 90 % con purezas de hasta 99% y la fracción no metálica presenta tasas de recuperación de 50 % o más.

Mezclas directas: se mezclan los residuos triturados sin tratamientos complejos con otro material para obtener un material compuesto, el cual puede utilizarse para fabricar determinada pieza, o aprovecharse en determinada aplicación como por ejemplo con el cemento o el pavimento, este proceso también suele llevarse a cabo con residuos radioactivos, por ejemplo, para facilitar su transporte y almacenamiento, los cuales no se pueden procesar y deben enterrarse.

Tratamientos químicos: mediante molienda, secado, acidificación y quelación de los residuos de baterías se pueden obtener fertilizantes agrícolas que mejoran la productividad de las cosechas, particularmente de maíz

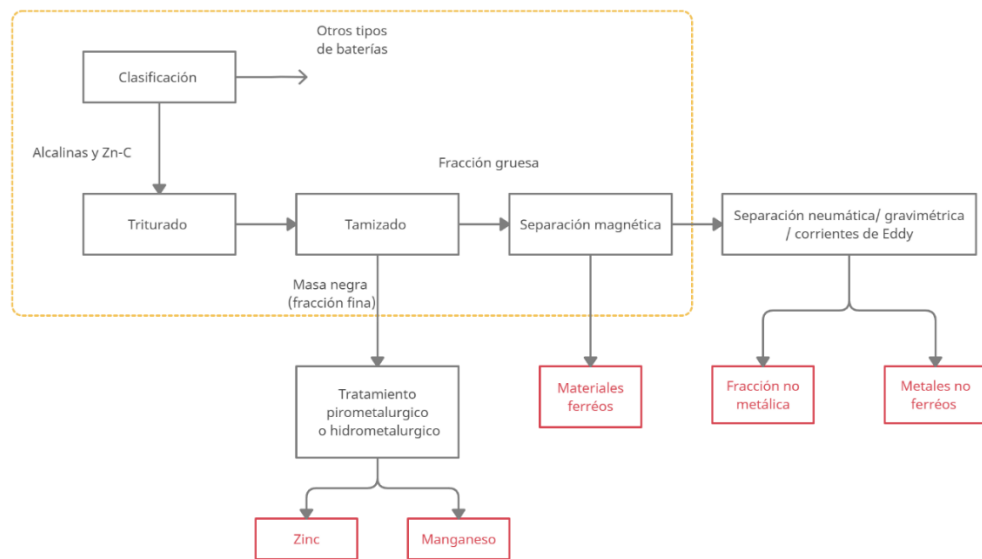
Valores agregados: desarrollo de biocompuestos, aplicaciones de micropartículas, recubrimientos, catalizadores para hidrocarburos y otras novedosas aplicaciones

donde se aprovecha la masa negra que contienen las baterías usadas de Zn-C y alcalinas

5.5.1. Procesos de separación

A continuación, se ilustra un proceso típico que se da a las baterías usadas, nótese que la masa negra a partir del tamizado puede ser sometida a diferentes tratamientos a los enunciados en la gráfica, esto varía según el tipo de planta de procesamiento o requerimientos específicos que se tengan.

Figura 6. Ejemplo sintetizado de un proceso común de separación.



6. DESARROLLO DEL PROYECTO

Cada año un gran volumen de baterías incluidas las alcalinas y zinc-carbón (Zn-C), termina en un vertedero, lo que agrava la carga de la eliminación de desechos en tales lugares y crea una amenaza para el medio ambiente y la salud. Por lo tanto, la transformación de las baterías en una nueva aplicación es de gran importancia para las estrategias sostenibles, muchos países desarrollados están a la vanguardia en tecnologías y cuentan con fabricas para reutilizar y recuperar este tipo de residuos, además de contribuir al medio ambiente, la reutilización de estos residuos es rentable para varias formas de aplicación.

En comparación con procesos químicos complejos, que en su mayoría aplican ácidos tóxicos para recuperar materiales de pilas usadas, se propone la recuperación de los componentes de las mismas de una forma simple, donde se

realice una clasificación para descartar todo lo que no sea una batería alcalina o Zn-C, después se trituran y se tamizan separando la masa negra de óxidos metálicos de zinc y manganeso, de materiales metálicos, la investigación se enfoca en el aprovechamiento de los componentes internos más reactivos (masa negra), ya que el reciclado de los metales es trivial en el contexto industrial local

Se puede demostrar también, que las baterías alcalinas y de Zn-C se pueden utilizar incluso para aplicaciones de fertilizantes agrícolas, almacenamiento de energía, entre otros, proporcionando beneficios económicos y sostenibles¹⁶.

En la siguiente imagen se muestran diversas baterías disgregadas y el polvo negro objeto de este estudio.

Figura 7. Izquierda: Residuos o partes de baterías desintegradas. Derecha: Masa o polvo negro mixto de baterías Zn-C y alcalinas



6.1. Análisis del desarrollo del proyecto

El insumo es la masa negra que se encuentra al interior de las celdas o pilas primarias solamente, ya que otro tipo de baterías contienen elementos mucho más tóxicos como cadmio, mercurio, litio u otros, que requieren un proceso diferente y supondrían un riesgo para la aplicación final.

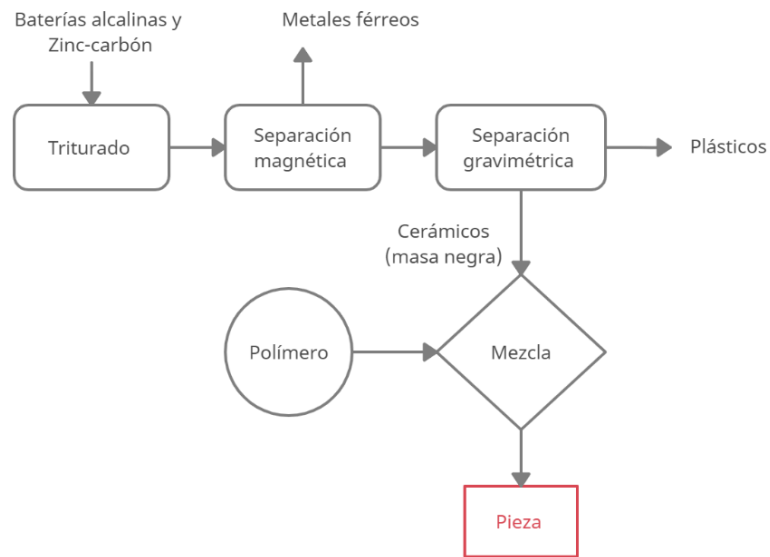
El proceso propuesto consiste en la trituración de las baterías primarias usadas, tanto las alcalinas como Zn-C, ya que comparten similitudes químicas, luego mediante una separación magnética y gravimétrica, separar metales de plásticos cuyo aprovechamiento por aparte es trivial, el producto de interés es la masa negra

¹⁶ LINDEN D. REDDY T Op. Cit., p. 187-234

de granulometría variada, que se mezcla con un polímero para fabricar una pieza de aplicación mecánica.

En la siguiente figura se ilustra el proceso propuesto:

Figura 8. Proceso de tratamiento de baterías propuesto



6.2. Cronograma

En la siguiente tabla se muestra el cronograma programado para la investigación

Tabla 4. Cronograma del proyecto

Actividad	Meses					
	1	2	3	4	5	6
1. Revisión bibliográfica.						
2. Diseño de método						
3. Pruebas en laboratorio.						
4. Ensayos de calidad y satisfacción.						
5. Análisis de resultados y de impacto medioambiental.						

6.3. Presupuesto

Tabla 5. Presupuesto global (en millones de pesos).

Rubros	Aportes
Personal	12.000.000
Materiales servicios	5.000.000
Total	17.000.000

Tabla 6. Descripción de los gastos de personal (en millones de pesos).

Personal	Horas (sema)	CCComposites		Total
		Efectivo	Especie	
Prof. Henry Colorado	10		10	10
Estudiante Simón Restrepo	12		2	2
Total		0	12	12

Tabla 7. Descripción de los materiales y servicios. (en millones de pesos).

Materiales y servicios	CCComposites		Total
	Efectivo	Especie	
Materiales e insumos		1	1
Caracterización de materiales (SEM, XRD, compresión)		2	2
Fabricación de piezas		2	2
Total	0	5	5

7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. Caracterización del residuo

Las baterías de zinc-carbón y alcalinas están compuestas por metales, plásticos, óxidos metálicos y otros, para estudiar su composición se deben dismantelar e introducir en pequeños recipientes el contenido de interés que es la masa negra y la masa gris claro del ánodo en el caso de las alcalinas, esto se pretende analizar mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM)

Materiales utilizados

Gafas, guantes, tapabocas, calzado cerrado, bata, accesibilidad a agua potable y jabón en caso de derrame o contacto con la piel.

Herramientas

Alicate, pinza, destornilladores, segueta, prensa, recipientes plásticos con tapa para almacenar las muestras (Figura 7), cucharas plásticas, probetas plásticas, papel desechable, libreta de anotaciones con lápiz y marcador permanente

Los procedimientos se resumen de la siguiente manera:

- Clasificar baterías por tipo y marca
- Desensamblar baterías, cortándolas con la segueta y utilizar el alicate o destornilladores para extraer su contenido
- Clasificar materiales y separarlos por su tipo
- Marcar las probetas con el marcador
- Tomar muestra de la pasta negra empacando en las probetas marcadas, anotar la nomenclatura asignada para el tipo de residuo
- Tomar muestra de pasta gris claro en probetas para SEM (alcalinas solamente)

Nótese que aun de tratarse de residuos peligrosos, no son tóxicos para su manipulación manual en espacios cerrados, sin embargo, se realiza y se recomienda en un espacio ventilado.

En las siguientes imágenes se muestra el interior de una batería.

Figura 9. Interior de una pila alcalina (corte transversal). **1** polvo negro de óxidos de manganeso y carbón. **2** carcasa metálica. **3** Zn en polvo en solución con KOH. **4** separador permeable de los electrodos.

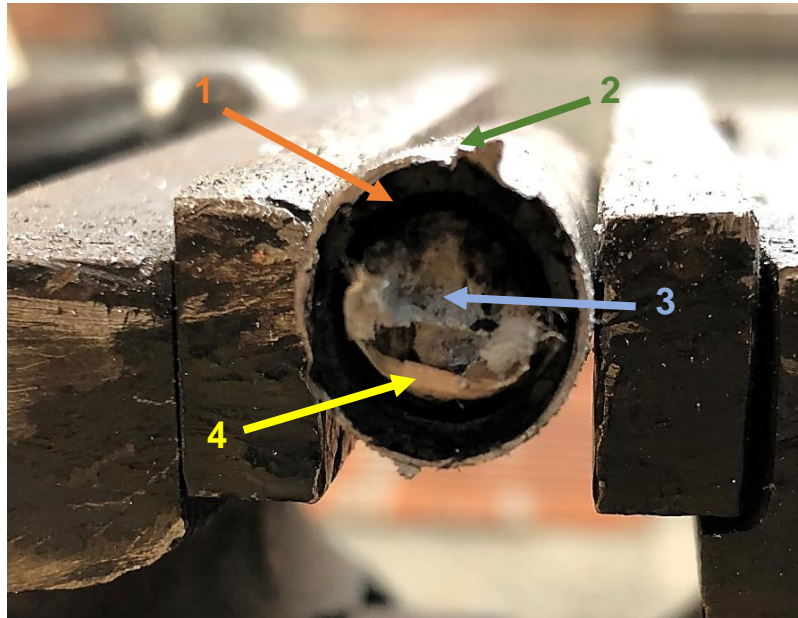
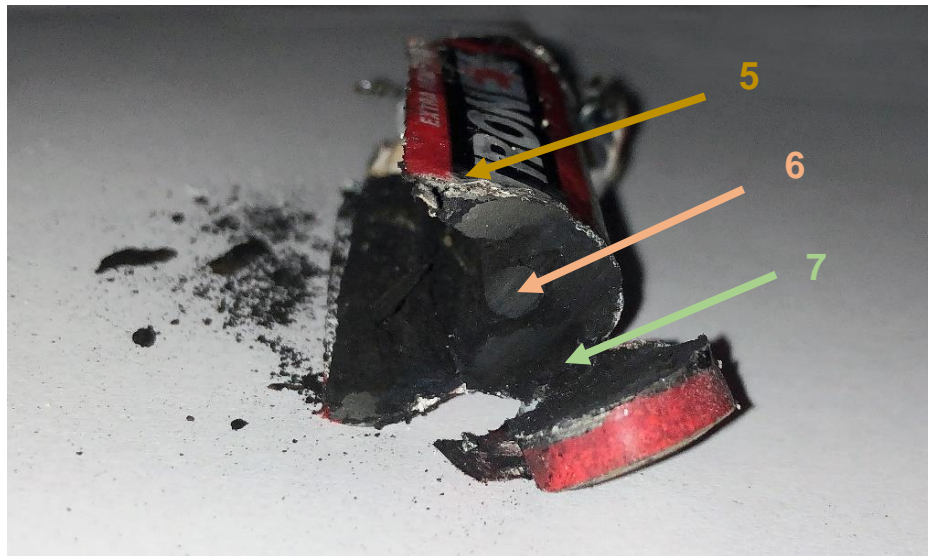


Figura 10. Interior de una pila zinc carbón. **5** carcasa exterior. **6** barra de grafito. **7** óxidos de manganeso.



Para las pruebas de microscopia electrónica se toman muestras de los polvos de las pilas, corresponden al **1, 3 y 7** que se ven en las anteriores figuras.

Figura 11. Muestras de residuo recolectadas para ensayo en laboratorio



7.2. Caracterización del compuesto

El polvo negro residuo de las baterías se mezcla con resina de poliéster para la elaboración de probetas con cinco tipos de composición, donde se aumenta el contenido de residuo en la resina del 0% hasta el 50 %, y para cada tipo se sacan 5 muestras de igual composición para control estadístico, los valores para las muestras se muestran en las siguiente en tablas:

Tabla 8. Composición de las muestras

Tipo de muestra	Resina * (%W)	Residuo * (%W)
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	80	20
5	50	50

Tabla 9 Tabulación de resultados para estadísticas con las muestras y su nomenclatura.

Tipo de muestra	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 5
1	0%-1	0%-2	0%-3	0%-4	0%-5
2	5%-1	5%-2	5%-3	5%-4	5%-5
3	10%-1	10%-2	10%-3	10%-4	10%-5
4	20%-1	20%-2	20%-3	20%-4	20%-5
5	50%-1	50%-2	50%-3	50%-4	50%-5

(*) %W: Porcentaje en peso

Resumen del procedimiento:

El objetivo principal es determinar las propiedades del material en función del porcentaje de residuos adicionado, para esto se deben de someter las probetas a ensayos no destructivos como microscopia electrónica (SEM) y luego a ensayos de carácter destructivo como lo son de dureza y compresión.

Materiales utilizados

Gafas, guantes, tapabocas, calzado cerrado, bata, accesibilidad a agua potable y jabón en caso de derrame o contacto con la piel

Herramientas

Balanza electrónica ($\pm 0.01g$), molde para curado de probetas (tubos de pvc de $\frac{1}{2}$ " con fondo cerrado), recipientes plásticos, papel desechable, libreta de anotaciones con lápiz y marcador permanente, multímetro con termopar, alcohol polivinílico, recipiente calibrado para volumen, cinta pegante, prensa de banco, martillo y punzón.

Procedimiento detallado

Nota: ¡La preparación de la resina debe realizarse en un espacio ventilado!

1. Para los moldes, se corta un tubo de pvc de $\frac{1}{2}$ " en pedazos de longitud x y se cierra una abertura con cinta.
2. Lubricar el molde con alcohol polivinílico.
3. Preparar en un recipiente un volumen suficiente de resina de poliéster para llenar los moldes y pesarlo.
4. Pesar la cantidad correspondiente del residuo dependiendo del tipo de muestra a realizar (*Tabla 8*) y mezclar homogéneamente con la resina.
5. Medir 1.3% en masa de catalizador (peroxicol) respecto a la masa medida en el paso 4 y adicionarlo a la resina, mezclar bien por no más de 2 minutos.
6. Verter el contenido preparado en los moldes y esperar un día que solidifique la resina por completo.
7. Se retira la cinta, luego con un punzón de punta plana y un martillo, se golpea suavemente la resina para sacarla del molde en caso de que no sea posible con la mano
8. Se cortan las piezas cilíndricas para obtener pedazos pequeños de 30 mm de longitud aproximados

9. Se refrenta en torno ambas caras de las piezas para que queden bien alineadas y se desbastan hasta obtener una longitud de 27.5mm, lo que es igual a 1.5 veces el diámetro de las piezas el cual es de ≈ 15 mm. Se manejan tolerancias dimensionales de ± 0.5 mm
10. Se toma una probeta aleatoria de cada tipo de muestra para microscopía electrónica (SEM)
11. Se ensayan las muestras en una máquina universal de ensayos a compresión y se evalúa su resistencia mecánica teniendo en cuenta los criterios de la norma ASTM D6641 / D6641M con una velocidad de 5mm/min
12. Análisis de resultados.

Figura 12. Moldes para la elaboración de probetas de resina y residuo.

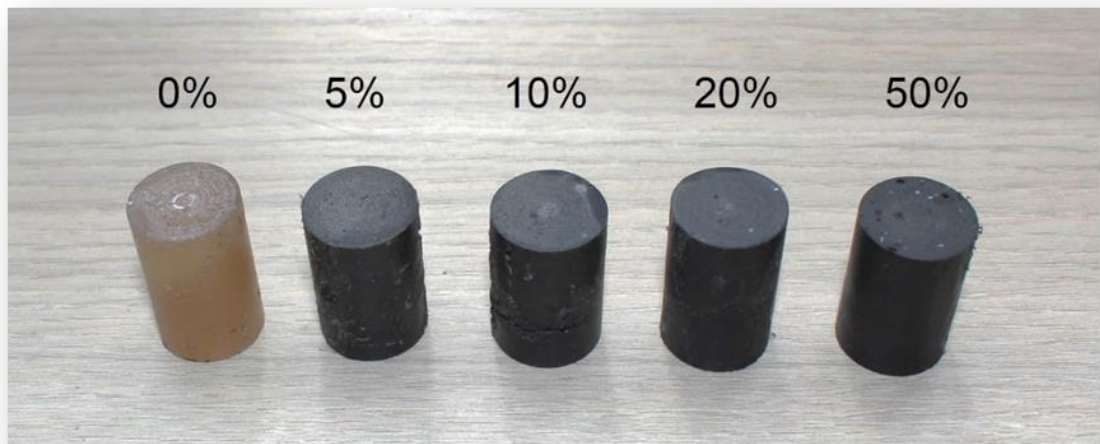


En las siguientes imágenes se muestran las probetas curadas, se pueden observar poros de diferentes tamaños debido al aire atrapado durante el proceso de endurecimiento, también se puede ver el tono negro que toman las muestras cuando se mezclan con residuo, un tono que permanece prácticamente invariante sin importar la cantidad de residuo que se adicione.

Figura 13. probetas solidificadas. Izq: Resina + Residuo. Der: Solo Resina



Figura 14. Muestras listas para ensayo de compresión. (Los porcentajes que se indican en la imagen son de composición en masa de residuo).



8. RESULTADOS

8.1. Microscopia electrónica (SEM)

Se realizan las pruebas a los residuos de baterías de la marca Tronex[®], alcalinas y zinc carbón; sin embargo, las probetas se hicieron mezclando resina de poliéster con polvo residuo mixto, es decir, la combinación de polvo negro de pilas alcalinas y de zinc carbón, de varias marcas (véase *Figura 7 Der.*). En la tabla a continuación se muestra la composición correspondiente obtenida en el ensayo para cada muestra a manera de resumen.

Tabla 10. Resumen de la composición de espectro de las muestras.

Muestra	Porcentaje en peso (W%)							
	O	Al	Si	Cl	K	Mn	Fe	Zn
Tronex Zn-C (masa negra)	3.2	x	x	35.2	x	29.17	x	32.43
Tronex alcalina (masa negra)	11.56	x	x	x	15.3	64.41	x	8.72
Tronex alcalina (masa gris)	9.35	x	x	0.51	6.67	x	x	83.47
Masa negra mixta de referencia	8.74	2.7	3.41	14.8	0.82	40.58	2.99	25.96

*Nótese que las baterías alcalinas están compuestas por una masa negra y gris, por lo que la composición total de reactivos de una batería alcalina promedio sería la suma de dichas masas, además el carbono está presente en las muestras en forma de grafito (excepto pilas alcalinas); sin embargo, no se incluye en los resultados debido a que no se reporta en el espectro de muestra por la naturaleza física del ensayo, donde se recubre la muestra con carbón para hacerla conductora y se omite la detección y cuantificación de carbón.

Las siguientes cuatro páginas corresponden a los resultados de laboratorio detallados para cada muestra.

Tronex zinc carbón (masa negra)

Figura 15. Imagen de electrones.

Spectrum processing:

Peaks possibly omitted: 1.646, 11.494, 13.760 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

Standard:

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

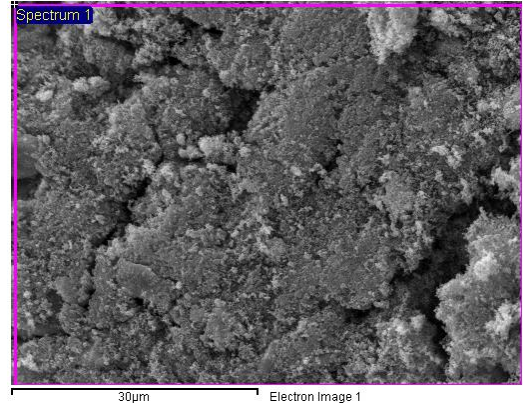
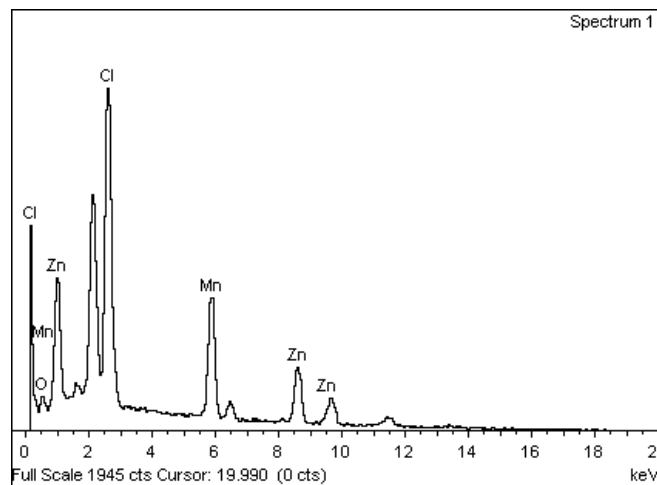


Tabla 11. Resultados de composición.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	0.67	0.6448	3.20	0.92	9.01
Cl K	9.50	0.8295	35.20	0.56	44.73
Mn K	8.95	0.9426	29.17	0.53	23.92
Zn K	9.64	0.9136	32.43	0.70	22.35
Totals			100.00		

Figura 16. Espectro de muestra.



Se observa la presencia de cloro, zinc y manganeso, probablemente como ZnCl₂ y MnO₂ correspondientes al electrolito y el ánodo respectivamente, los cuales se encuentran mezclados como se ilustra en la Figura 1

Tronex alcalina (masa negra)

Figura 17. Imagen de electrones.

Spectrum processing:

Peaks possibly omitted: 1.625, 2.150, 11.485 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

Standard:

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

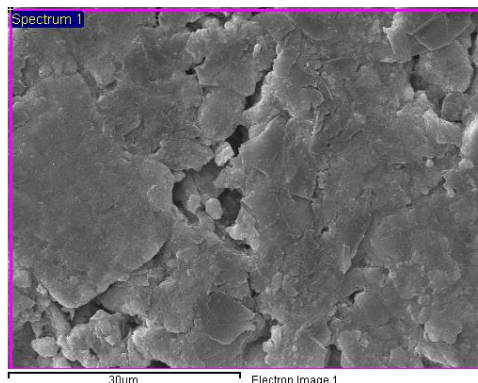
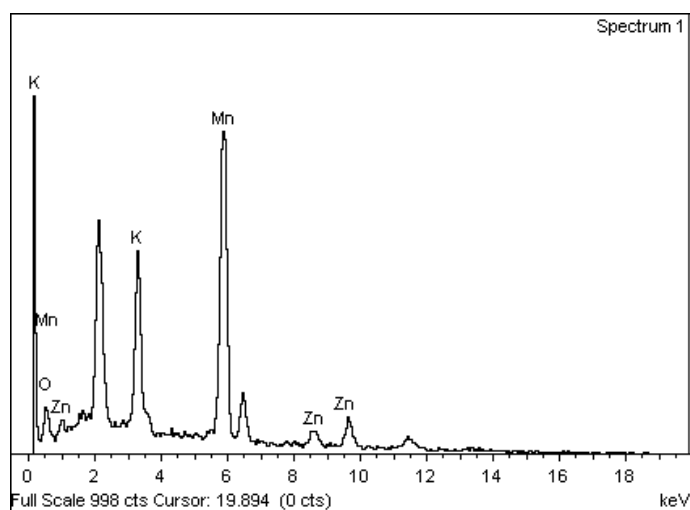


Tabla 12. Resultados de composición.

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	1.85	0.9149	11.56	0.84	29.86
K K	3.19	1.1903	15.30	0.41	16.17
Mn K	10.61	0.9402	64.41	0.91	48.45
Zn K	1.35	0.8844	8.72	0.78	5.51
Totals			100.00		

Figura 18. Espectro de muestra.



Los picos de potasio y manganeso se deben a la presencia de MnO₂ y KOH como electrolito, típico en las baterías alcalinas

Tronex alcalina (masa gris)

Spectrum processing:

Peaks possibly omitted: 1.680, 11.469 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard:

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Figura 19. Imagen de electrones.

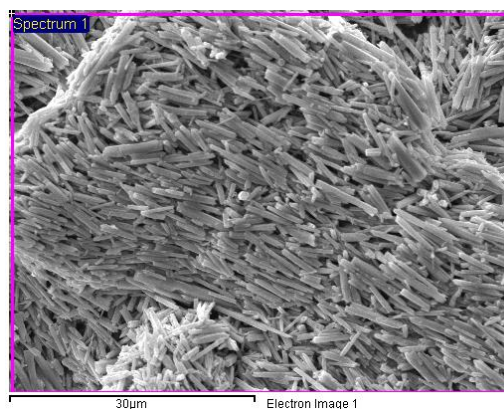
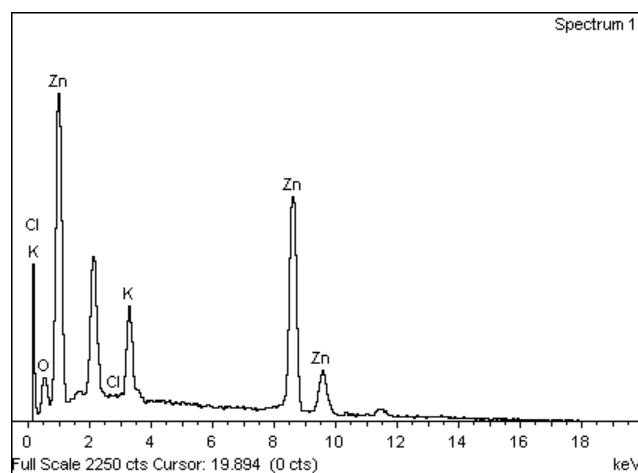


Tabla 13. Resultados de composición.

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	4.79	0.8346	9.35	0.46	28.57
Cl K	0.22	0.7148	0.51	0.12	0.71
K K	4.37	1.0678	6.67	0.17	8.33
Zn K	49.27	0.9615	83.47	0.48	62.40
Totals			100.00		

Figura 20. Espectro de muestra.



Más del 80% de la masa corresponde a zinc que se encuentra generalmente acompañado de un electrolito de KOH

Masa negra mixta

Spectrum processing:
Peak possibly omitted: 11.482 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard:

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Figura 21. Imagen de electrones.

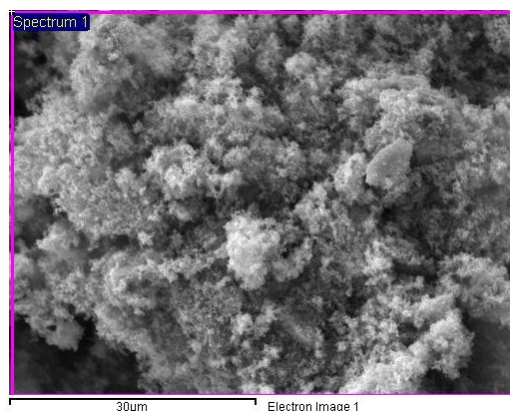
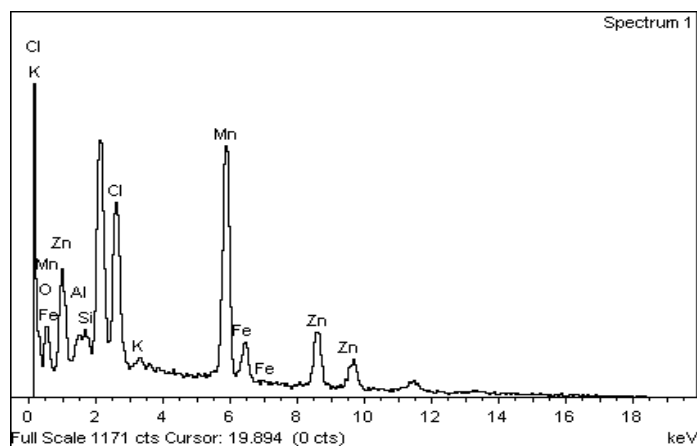


Tabla 14. Resultados de composición.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	2.23	0.8995	8.74	1.39	22.80
Al K	0.41	0.5397	2.70	0.31	4.17
Si K	0.63	0.6545	3.41	0.29	5.07
Cl K	3.34	0.7955	14.80	0.41	17.43
K K	0.25	1.0574	0.82	0.19	0.88
Mn K	10.92	0.9499	40.58	0.85	30.84
Fe K	0.83	0.9836	2.99	0.40	2.24
Zn K	6.62	0.9004	25.96	0.80	16.58
Totals			100.00		

Figura 22. Espectro de muestra.



Se observan una gran variedad de elementos, pero la mayor parte corresponde a MnO₂ y ZnCl₂ como los productos típicos en estos arreglos electroquímicos.

Galería de imágenes (SEM)

Las *Figuras 23 a 26* corresponden a las muestras de residuo de baterías, se puede observar la presencia de micropartículas en las *Figuras 23 y 24* derechas.

Figura 23. Masa negra de baterías tronex zinc carbón. (Aumento: imagen Izq: 100X, imagen der: 30000X)

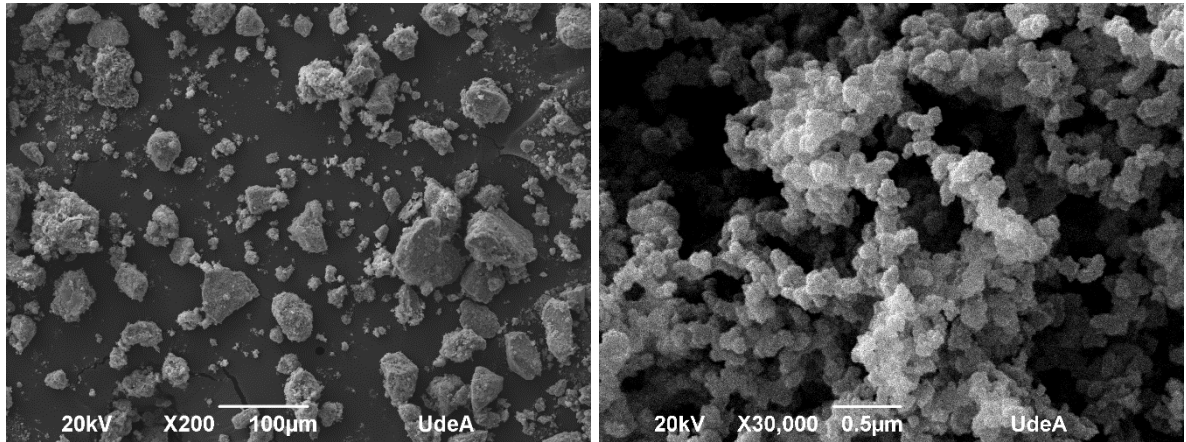


Figura 24. Masa negra mixta de baterías zinc carbón y alcalinas. (Aumento: imagen Izq: 200X, imagen der: 50000X)

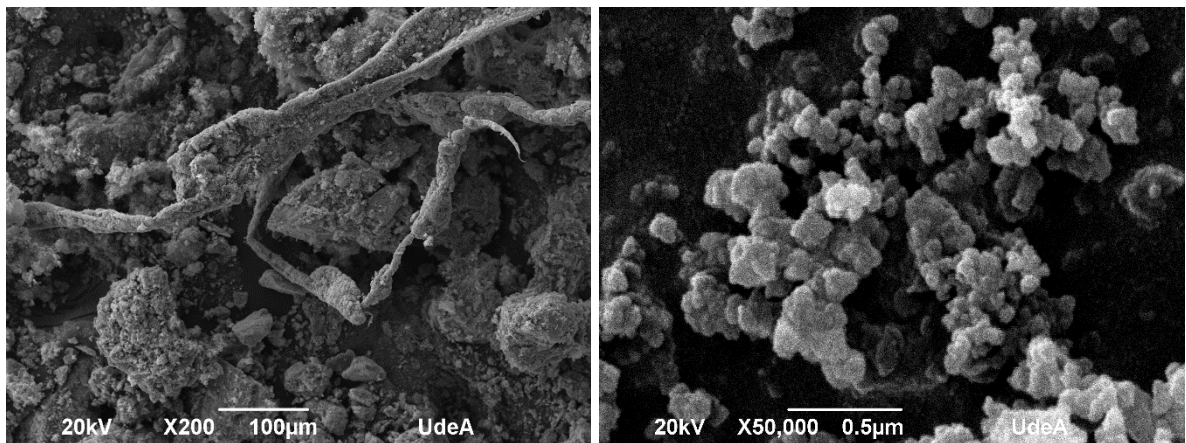
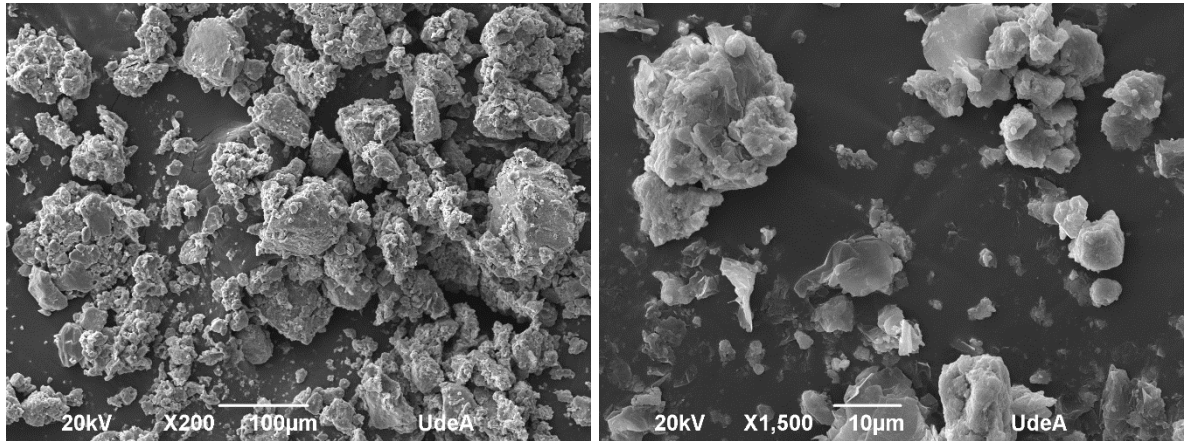
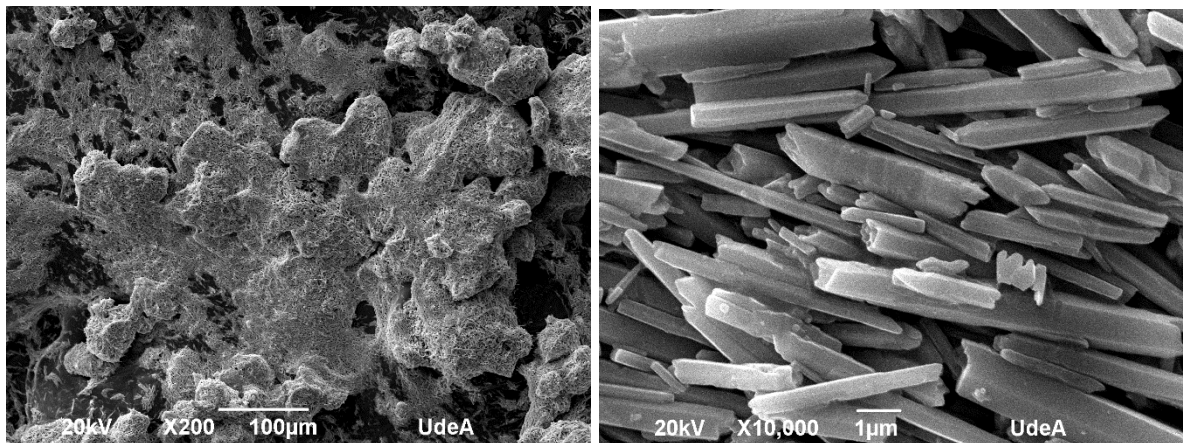


Figura 25. Masa negra de baterías tronex alcalinas. (Aumento: imagen lzq: 200X, imagen der: 1500X)



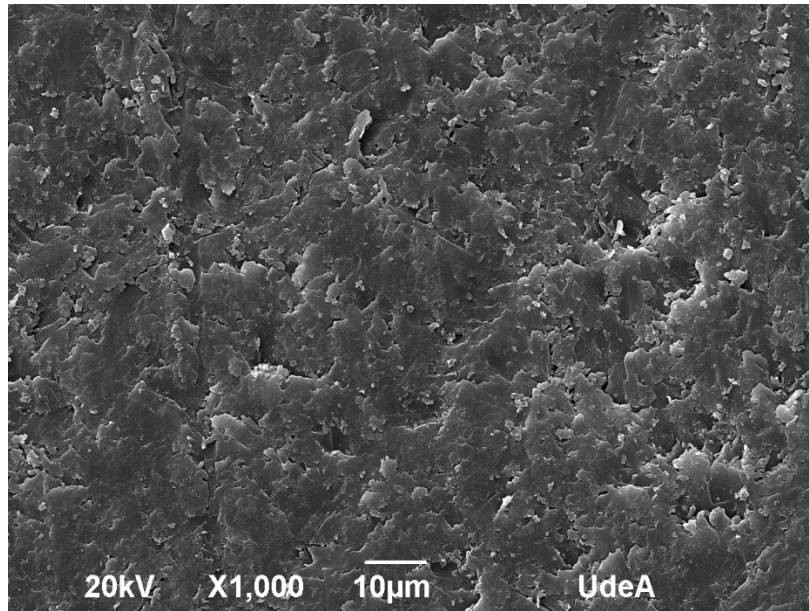
La *Figura 26* corresponde al ánodo de una batería alcalina, se observa que la morfología se presenta fibrosa, notándose whiskers de pocos micrómetros de longitud cuando el aumento se vuelve considerable lo suficiente, compuesta en su mayor parte de óxido de zinc

Figura 26. Masa gris de baterías tronex alcalinas. (Aumento: imagen lzq: 200X, imagen der: 10000X)



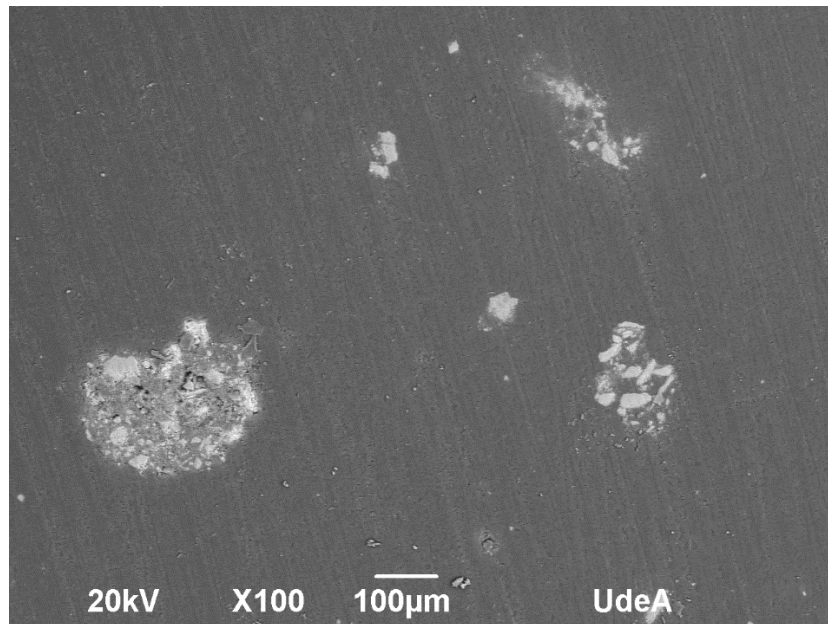
En la *Figura 27* se observa morfología de “escamas” propia de la rugosidad del polímero, influenciada también por el corte y pulido de la zona

Figura 27. probetas de resina sin residuo.



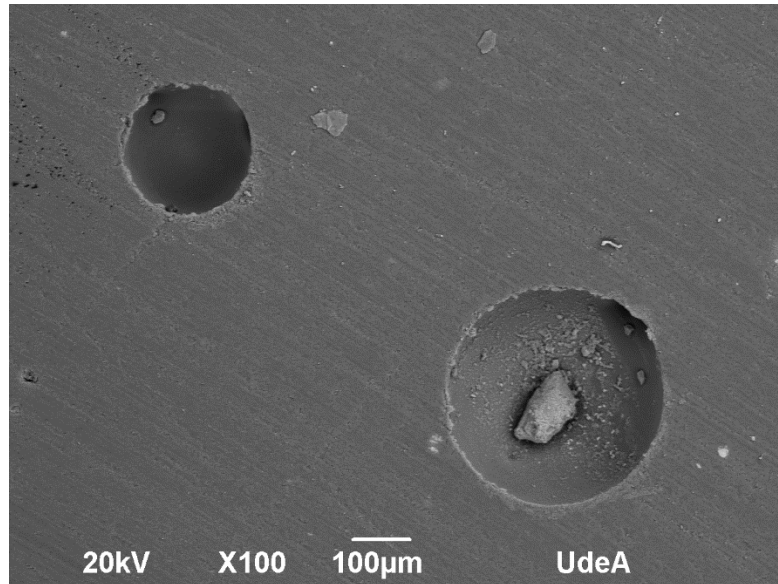
A medida que se adiciona residuo a la resina se van formando cúmulos del residuo de varios tamaños, dispersos en la matriz polimérica.

Figura 28. Probetas con 5% de residuo.



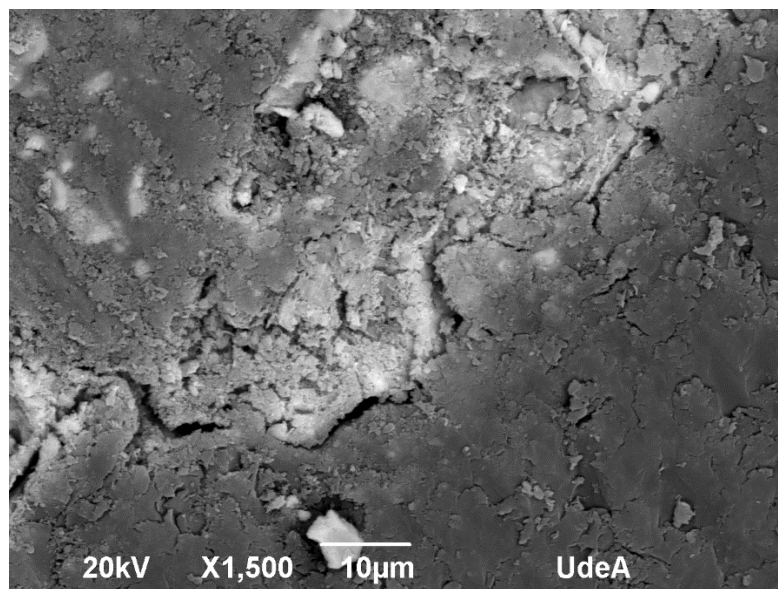
Es posible ver micro poros en algunas zonas de las probetas como se ilustra en la *Figura 29*

Figura 29. Probetas con 5% de residuo.



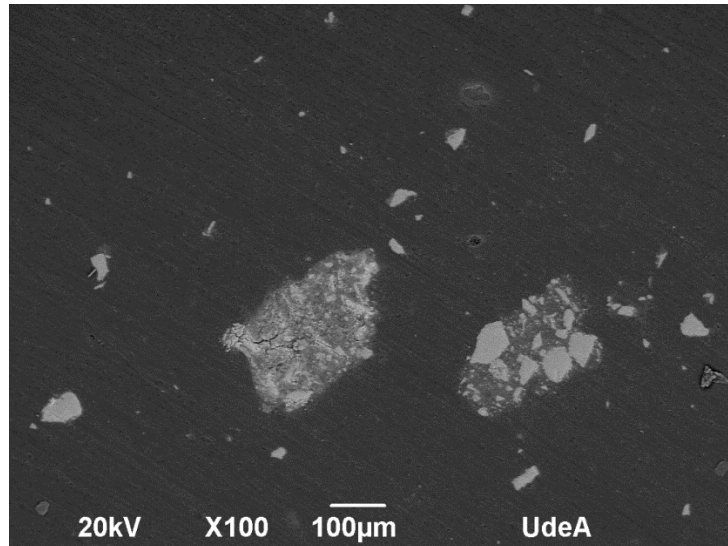
En la *Figura 30* se observa la interfase formada entre el residuo (blanco) y el polímero (negro)

Figura 30. Probetas con 5% de residuo.



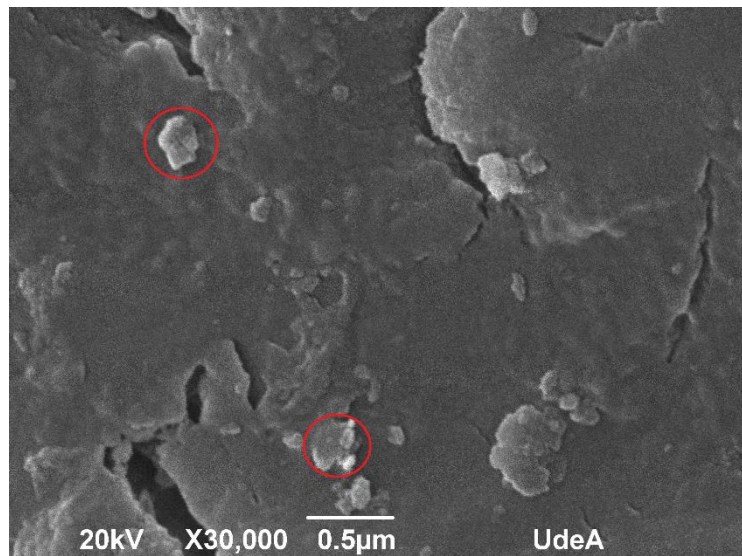
En la *Figura 31* se ven cúmulos de residuo con mayor densidad superficial, similar a la *Figura 28*.

Figura 31. Probetas con 10% de residuo.



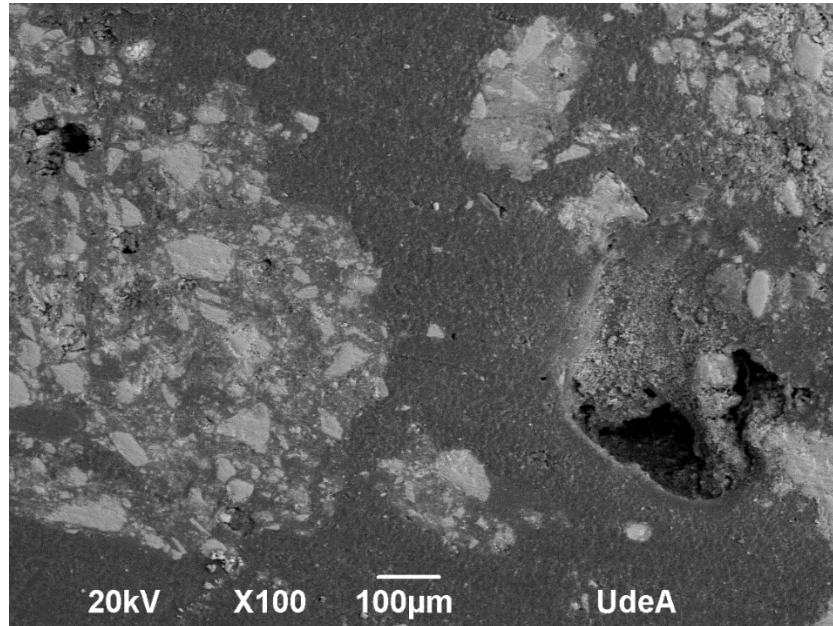
En la *Figura 32* se pueden observar micropartículas menores a 500 nm presentes en la matriz mezclada con residuo.

Figura 32. Probetas con 10% de residuo. micropartículas presentes.



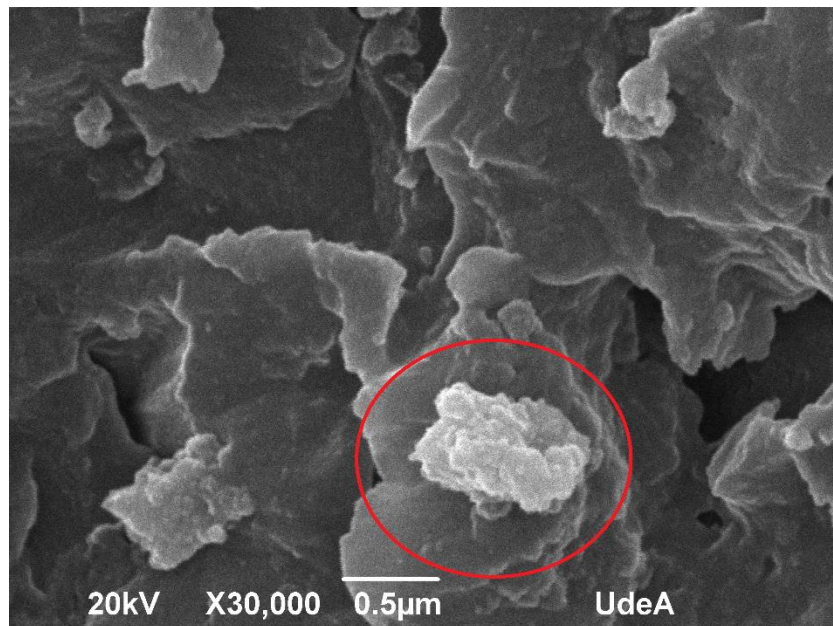
En la *Figura 33* se nota la presencia de cúmulos mucho más grandes dispersos en la matriz polimérica, como sería lógico esperarse al aumentar en porcentaje de residuo presente en la resina

Figura 33 . Probetas con 20% de residuo.



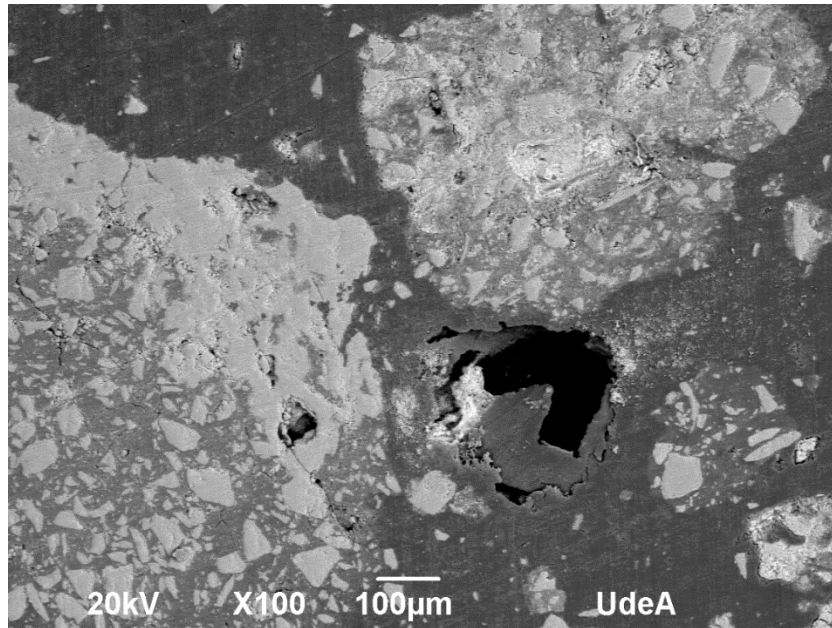
También se nota un ligero aumento de tamaño de las micropartículas

Figura 34. Probetas con 20% de residuo.



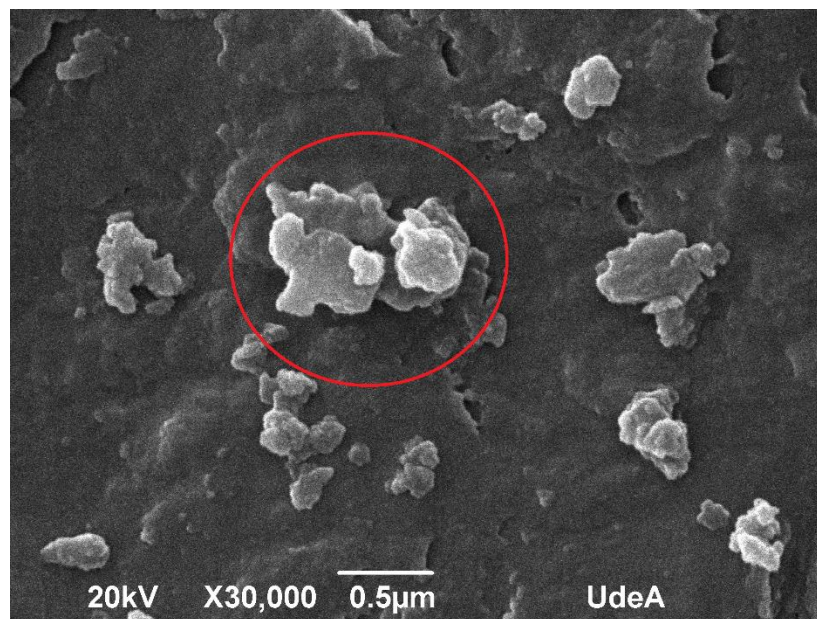
En la *Figura 35* se nota la grandeza y presencia de cúmulos de residuo; sin embargo, se observan cavidades porosas y microgrietas debido al alto contenido de residuo en la matriz.

Figura 35. Probetas con 50% de residuo.



Así como los grandes cúmulos de residuo son notables por la alta composición, se notan micropartículas ligeramente más grandes e incluso con tendencia juntarse.

Figura 36. Probetas con 50% de residuo, mayor presencia de micropartículas.

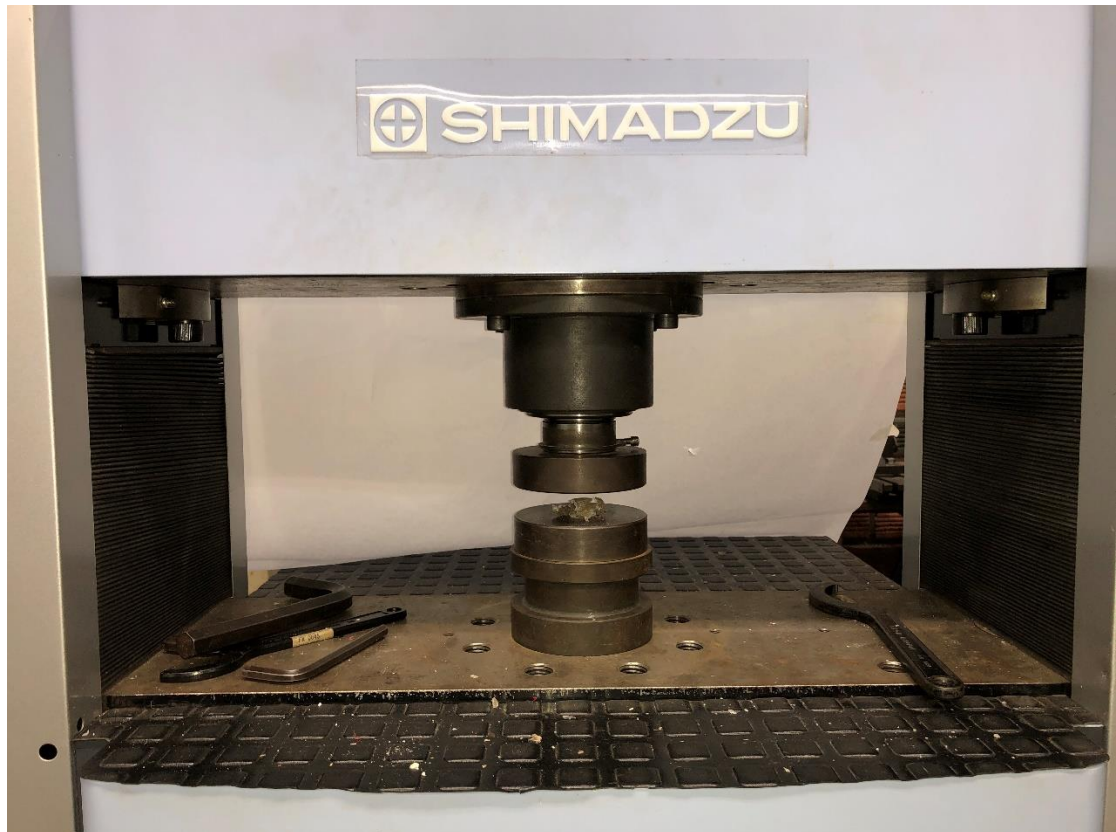


8.2. Ensayos de compresión

Los ensayos de compresión se llevaron a cabo en la máquina universal de ensayos shimadzu del laboratorio de resistencia de materiales de la universidad de Antioquia bajo la norma ASTM D6641, se ensayaron 25 muestras y se ajustó el avance a 5 mm/min para todas las probetas que son de igual tamaño, se registró con pie de rey un diámetro de 15.0 ± 0.1 mm y 22.5 ± 0.1 mm de largo, las pequeñas variaciones en las dimensiones de las probetas se consideran insignificantes para el análisis. Los datos se graficaron utilizando el programa Microsoft Excel ®

A continuación, se muestra el montaje en la maquina

Figura 37. Montaje en la máquina de universal de ensayos con una probeta fatigada.



En las siguientes imágenes se puede detallar como quedan las probetas antes y después del ensayo de la maquina universal de ensayos.

Figura 38. Probeta con 0% de residuo antes del ensayo.

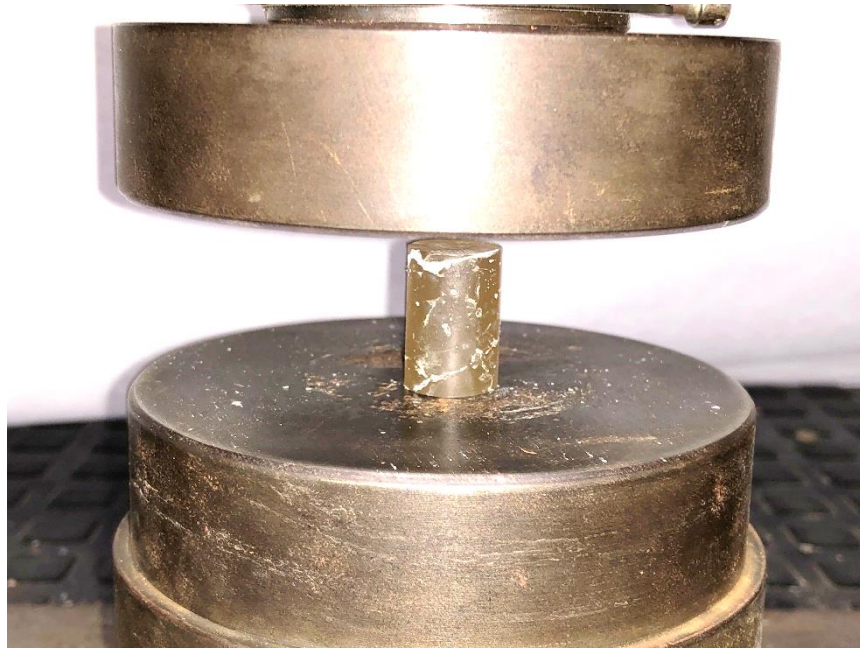


Figura 39. Probeta con 0% de residuo después del ensayo

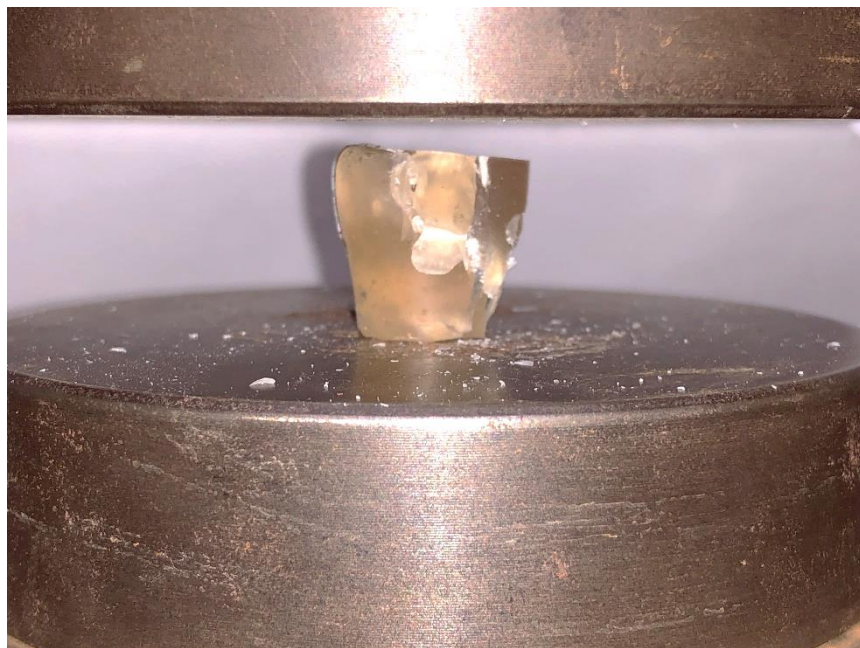


Figura 40. Probeta con 10 % de residuo antes del ensayo.

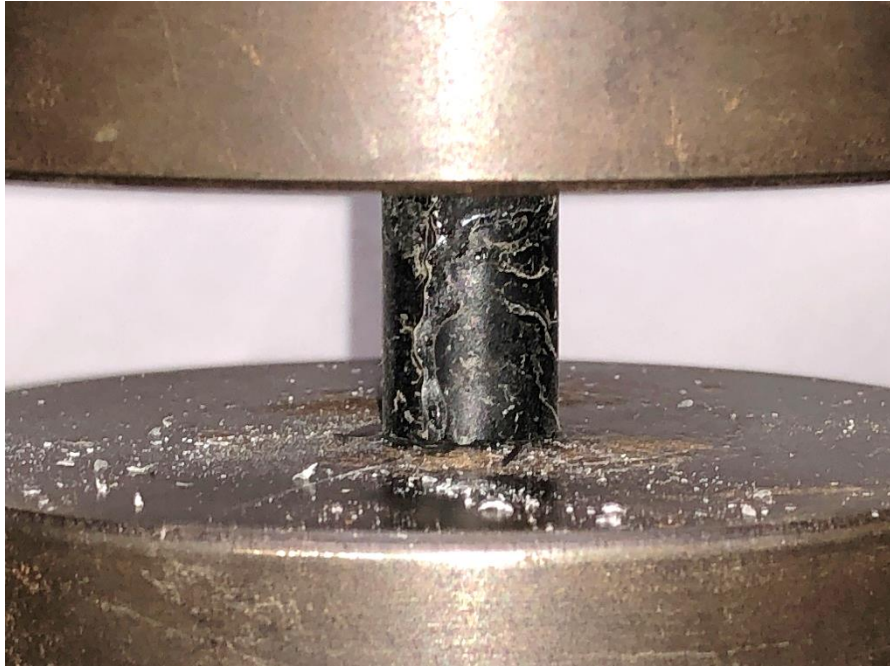


Figura 41. Probeta con 10 % de residuo después del ensayo.



Figura 42. Probetas destruidas en el ensayo de compresión



Los datos del ensayo son la fuerza en [N] y desplazamiento en [mm] los cuales fueron suministrados por una computadora a la cual está conectada la celda de carga y el encoder de la máquina, con el diámetro de las muestras se calcula el área y con la longitud se calcula la deformación como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\sigma_i = \frac{F_i}{A} \quad (8)$$

Donde

σ_i : Es el esfuerzo de ingeniería correspondiente para cada deformación en [Mpa]

F_i : Es la fuerza correspondiente para cada desplazamiento en [N]

A : Es el área de sección transversal de la probeta la cual se asume constante para todo instante de tiempo y para todas las probetas en [mm²]

La deformación unitaria se halla realizando el cociente del desplazamiento entre la longitud de la muestra

$$\varepsilon_i = \frac{d_i}{L} \quad (9)$$

Donde

ε_i : Es la deformación unitaria para cada instante.

d_i : Es el desplazamiento en [mm] para cada instante.

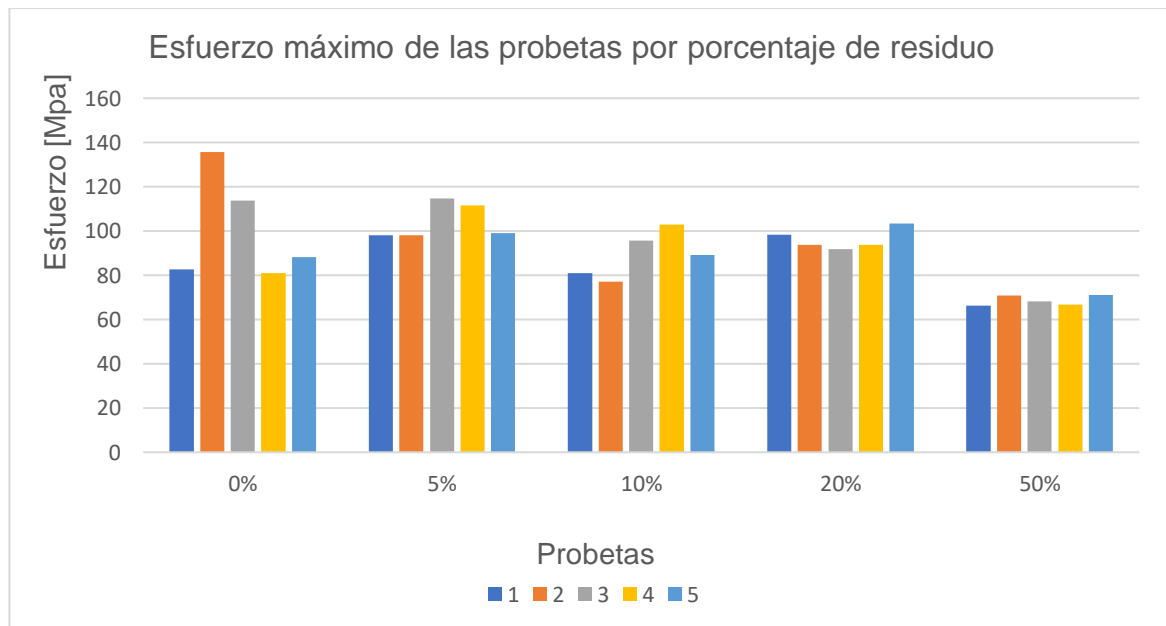
L : Es la longitud de la muestra en [mm]

Tabla 15. Resumen de datos

DATOS	DIMENSIÓN	UNIDADES
LONGITUD PROBETA	22,5	mm
DIÁMETRO PROBETA	15,0	mm
ÁREA DE SECCIÓN TRANSVERSAL PROBETA	176,7	mm ²

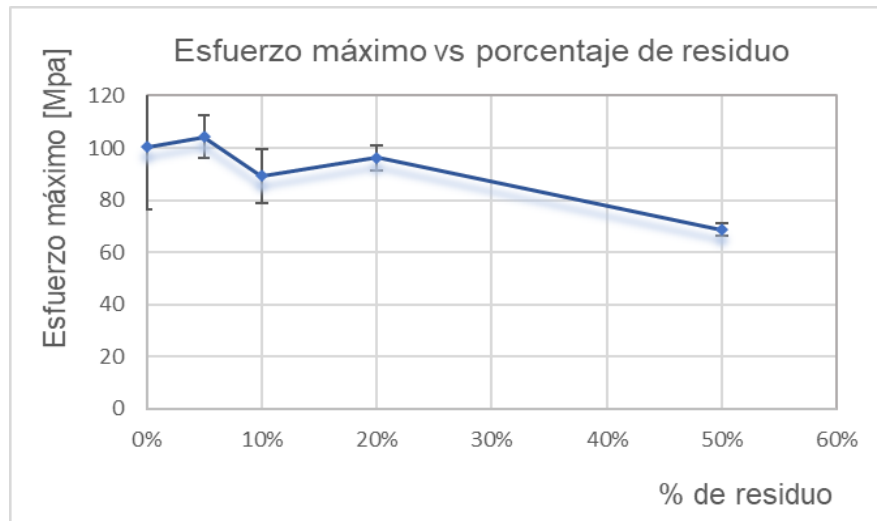
Utilizando la *Ecuación 8* para el conjunto de datos del ensayo, se halla el mayor valor para cada muestra y se grafica; a continuación, se ilustran los resultados.

Figura 43. Grafica de los esfuerzos máximos a compresión, de las probetas según el porcentaje de residuo que contienen



La tendencia del esfuerzo máximo al aumentar el porcentaje de residuo se muestra a continuación.

Figura 44. Tendencia promedio del esfuerzo máximo a compresión, respecto al porcentaje de residuo



Similar al tratamiento anterior, mediante las *Ecuaciones 7 y 8* se resuelve para cada probeta su correspondiente conjunto de datos el esfuerzo y deformación para realizar las respectivas curvas de ingeniería. A continuación, se muestran las gráficas obtenidas.

Figura 45. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.

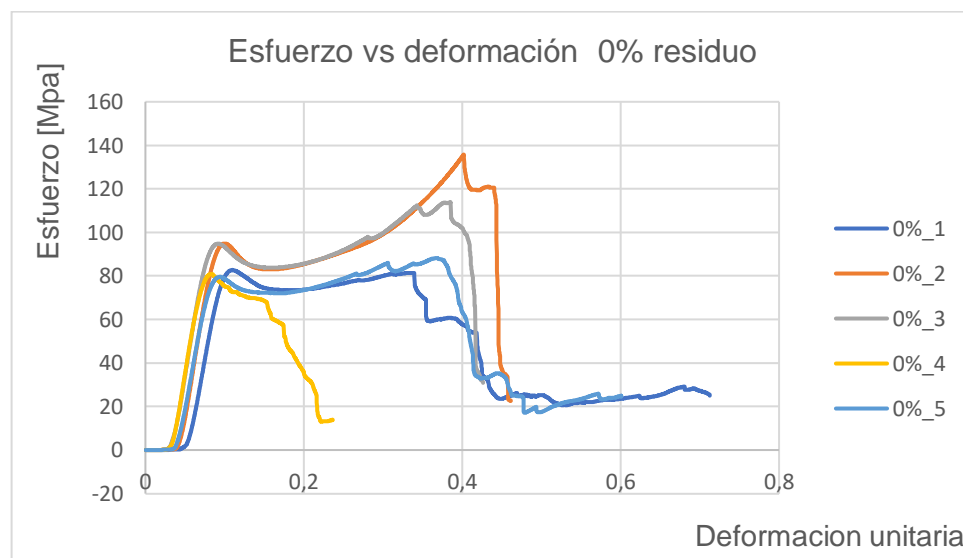


Figura 46. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.

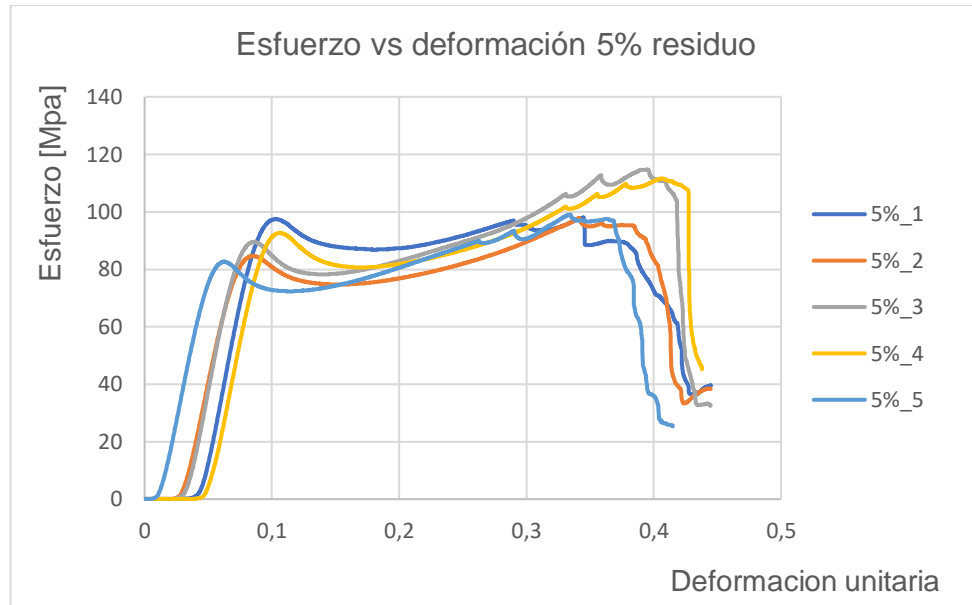
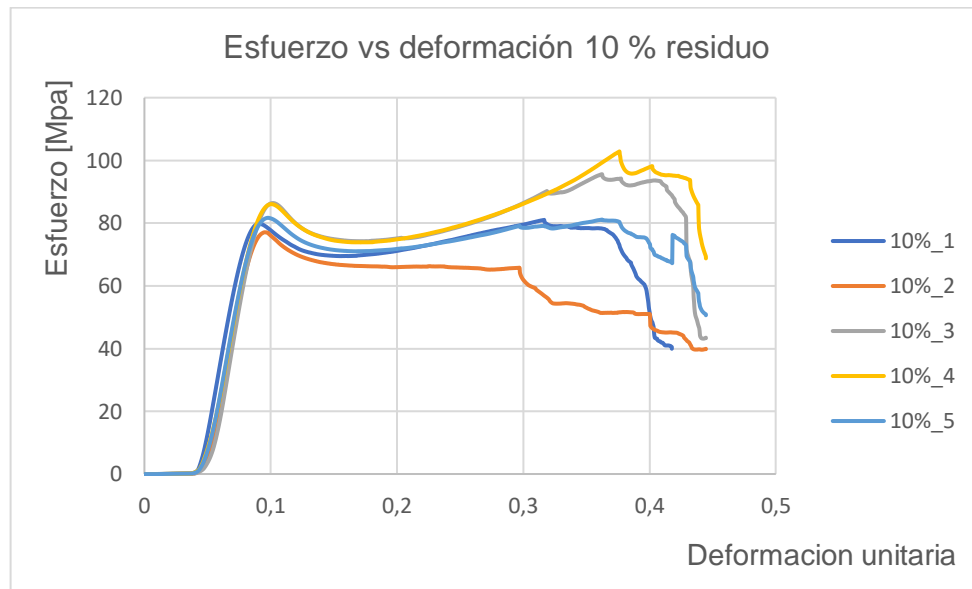


Figura 47. Grafica de esfuerzo vs deformacion de ingeniería a compresión.



Al aumentar la cantidad de residuo en las muestras se estabiliza la desviación estándar de la curva esfuerzo deformación

Figura 48. Grafica de esfuerzo vs deformación de ingeniería a compresión.

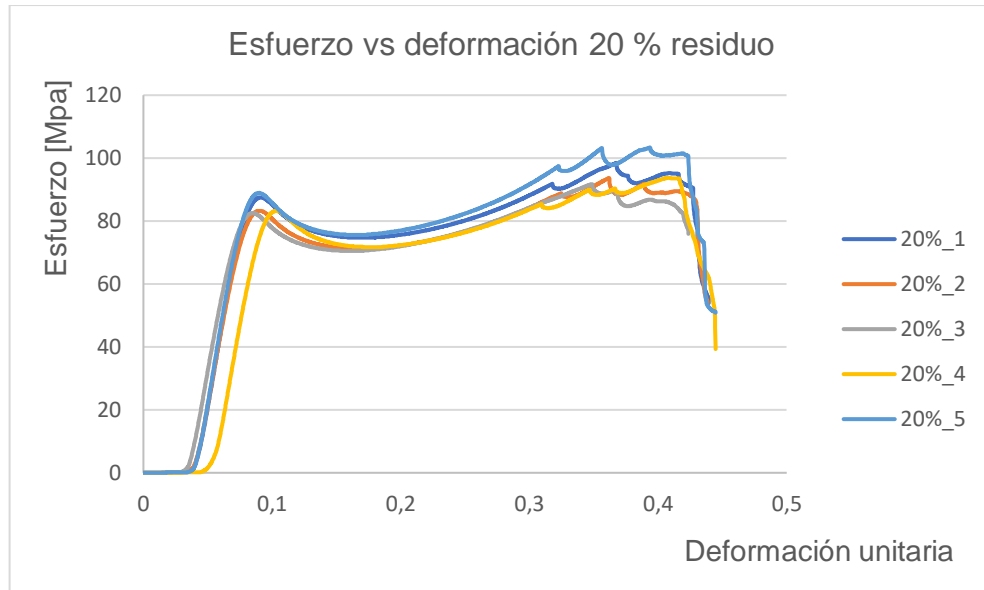
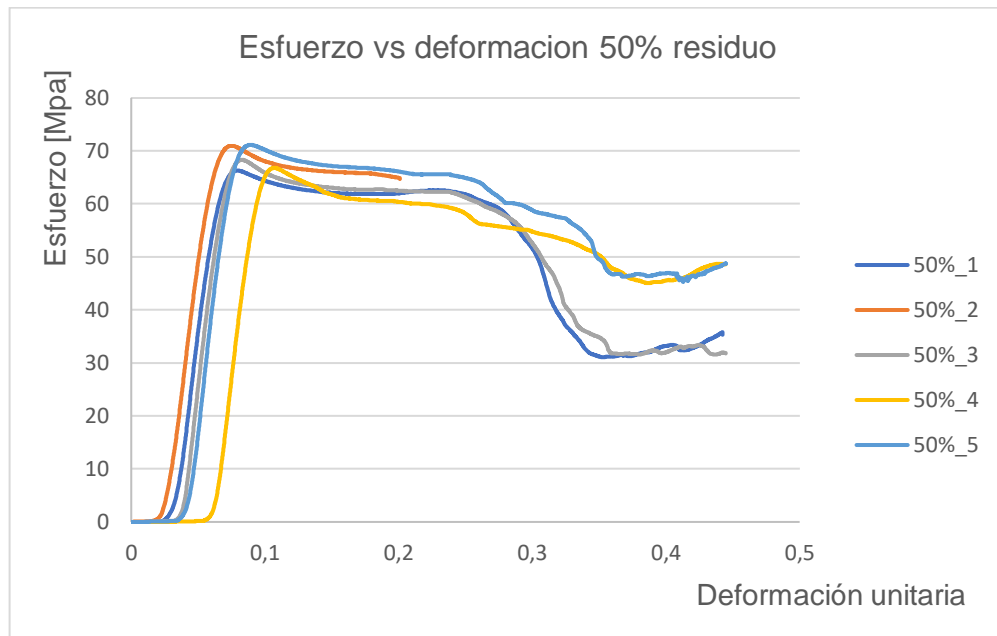


Figura 49. Grafica de esfuerzo vs deformación de ingeniería a compresión.



En la zona elástica todas las probetas tienen un comportamiento muy similar exceptuando las que tienen mayor concentración de residuo (50%)

Figura 50. Grafica de esfuerzo vs deformación de ingeniería a compresión

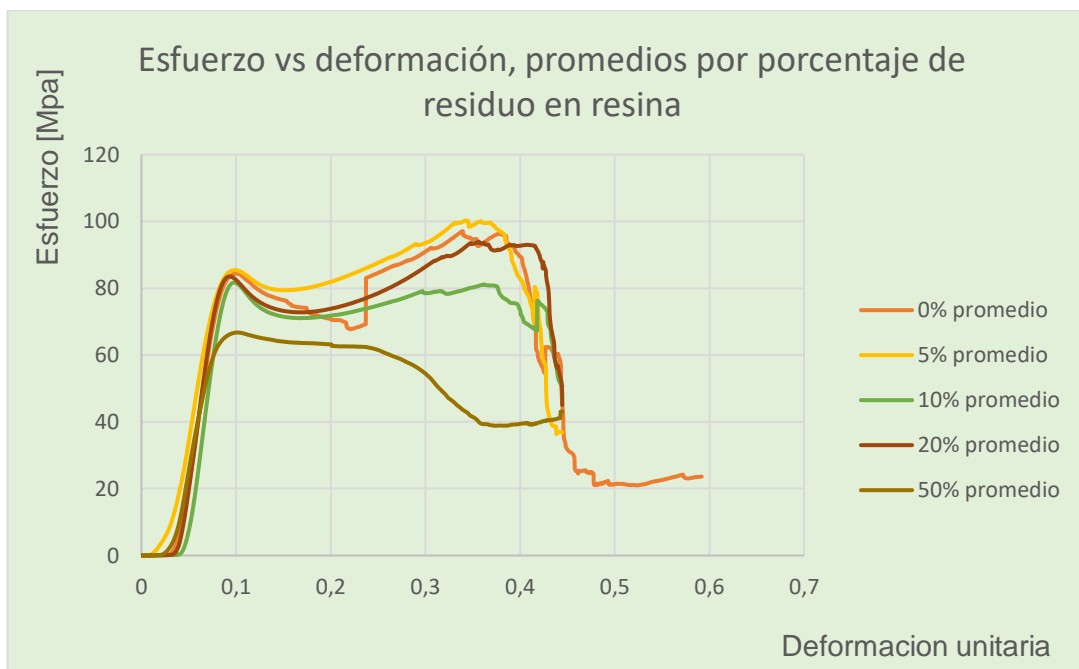
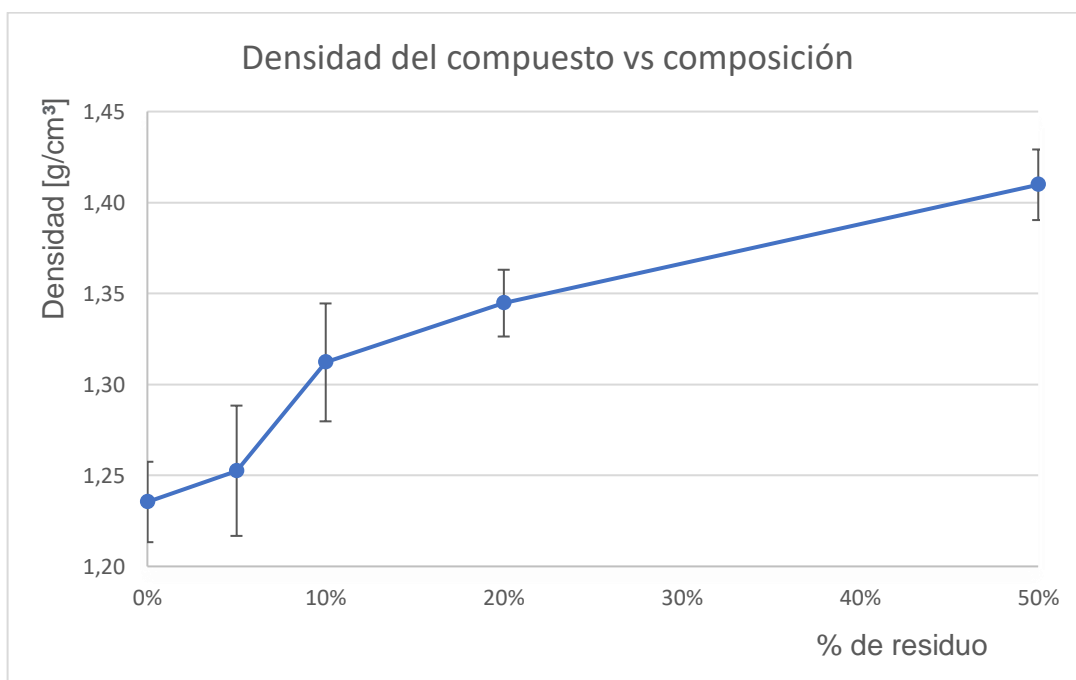


Tabla 16. Grafica de densidad de las probetas conforme se aumenta la cantidad de residuo.



8.3. Análisis de resultados

Los residuos tienen una composición alta en óxidos de manganeso y zinc, este último es esperado en forma de cloruro principalmente, también se encuentran algunos metales en pequeñas trazas como el hierro y el aluminio los cuales son indicadores de la calidad del proceso de separación, puesto que son ampliamente valorados, deben ser retenidos en la mayor proporción posible para destinarlos en otras aplicaciones.

El color negro del compuesto se debe principalmente al dióxido de manganeso y negro de carbón, este último es ampliamente utilizado como pigmento en la industria, pero en este caso, lo utilizan los fabricantes de baterías para mejorar la pobre conductividad del MnO_2 ; además, dependiendo del proceso de obtención del negro de carbón, puede tener diversos tamaños de partícula (en nm)

Se evidencia un ligero aumento de la tenacidad (Figura 50) y del esfuerzo máximo al añadir poco residuo de baterías a la resina, las muestras con residuo no son distinguibles entre sí por color, ya que todas quedan bastante pigmentadas de negro, en las figuras 43 y 44 se puede ver como varía el esfuerzo máximo soportado por las probetas antes de la falla.

Con más del 5% de residuo se nota una leve disminución de las propiedades mecánicas de las probetas debido a que la cantidad eficaz de la resina como aglutinante disminuye en el material compuesto y aumenta la aglomeración de la masa residual reduciendo la resistencia a la compresión; sin embargo, el esfuerzo máximo soportado está por encima de 60 Mpa y cuanto más residuo hay, el esfuerzo tiene menor variabilidad entre muestras.

El espectro de composición indica los elementos esperados según la literatura, en cuanto a cantidades se notan las variaciones típicas relativas a la fórmula propia de cada fabricante, el manganeso y el zinc que componen la mayor parte de las pilas o baterías generalmente se encuentran en estados de oxidación (MnO_x) o en forma de cloruros ($ZnCl_x$), además es posible encontrar trazas de hierro, aluminio y silicio en la masa negra mixta de residuos de pilas primarias.

Las imágenes SEM en diferentes escalas muestran las características morfológicas del compuesto, la resina de poliéster impregna la masa de residuo de las baterías bastante bien, sin embargo se evidencia una alta porosidad debido a que el método de elaboración de las probetas no se contempló una eliminación eficaz de burbujas

Utilizar este residuo como relleno es una solución ecológica, pues los residuos de baterías primarias de zinc carbón y alcalinas altamente contaminantes.

9. CONCLUSIONES

- Al añadir 5% de residuo a la resina mejora la resistencia mecánica, pero cuando la cantidad es más elevada (>10%), el esfuerzo máximo disminuye; sin embargo, las propiedades mecánicas en general se mantienen bastante aceptables para los porcentajes de residuo analizados.
- La resistencia del material en la zona elástica es aproximadamente igual para porcentajes de residuo de hasta el 20%, también se encuentra que la densidad del compuesto aumenta directamente proporcional con el aumento de residuo, sin embargo, este aumento no es muy significativo.
- Utilizar este residuo como relleno es una solución ecológica, pues es una fuente importante de contaminación de los suelos cuyo impacto no se ha podido cuantificar con precisión, actualmente se evidencia un buen apoyo en los programas de recolección locales por parte de corporaciones privadas, sin embargo, muchas veces no se lleva bien a la práctica, por eso es necesario fomentar aún más la educación en los temas de reciclaje de este tipo de residuos.
- Se encuentra un uso potencial de los residuos de las baterías primarias como insumo para la elaboración de fertilizantes agrícolas, algo que se viene implementado en países como Canadá¹⁷.
- Al cortar las probetas se desprende material pulverulento muy oxidante, se recomienda no mecanizar piezas elaboradas con el residuo de pilas como relleno puesto que se liberarían partículas al ambiente, afectando el posible beneficio que se trata de obtener con tales residuos.
- No se evidencia reducción de la impregnabilidad de la resina para combinar con otros refuerzos para mejorar propiedades mecánicas y elaborar piezas como carrocerías de autos o partes de botes, el residuo pigmenta de color negro, esto puede ser un pro o un contra dependiendo el acabado deseado, tampoco es recomendable saturar de refuerzos la matriz polimérica.
- Es factible extraer, sintetizar y separar los elementos que componen las baterías primarias de zinc carbón y alcalinas ya sea para utilizar como insumos en las diferentes industrias y aplicaciones, o para la elaboración de materiales compuestos.

¹⁷ TRACEGROW. Using alkaline batteries safely as raw material for fertilizers [en línea] [citado 10 mar.,. 2021]. Disponible en Internet: <URL: <https://de.cdn-website.com/19a681ebb190474ebb566283b55af776/files/uploaded/Using%2520alkaline%2520batteries%2520safely%2520as%2520raw%2520material%2520for%2520fertilizers.pdf>>

10. BIBLIOGRAFÍA

BELTRÁN, J. SALAS, F. análisis de impacto normativo para pilas tipo zinc carbón y alcalinas ministerio de comercio, industria y turismo. Colombia. 2016. p. 3-4.

CASTELLS, X. Tratamiento y valorización energética de residuos, citado por AYALA, Carlos. propuesta metodológica para la recuperación de las pilas alcalinas y zinc-carbono. universidad pedagógica y tecnológica de Colombia. Colombia, 2009. p. 31)

COLOMBIA, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. resolución 1297 (08, julio, 2010) por lo cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Bogotá, D.C., 2010. p.2

FREDERICK C. Bakewell Electric science; its history, phenomena, and applications, Ingram. 1853 p. 27–31.

FREEDONIA GROUP ©, Global Batteries [en línea]. 2020. [citado 10 marzo, 2021] disponible en internet: <<https://www.freedoniagroup.com/World-Batteries.html>>.

HABASHI, FATHI. A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy. 2005. p. 15-22

INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO. Sistema de Inventario Nacional de Sustancias Químicas [en línea]. 2020. [citado 10 marzo, 2021] disponible en internet: <URL: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/438/cap5.html>>

LINDEN D. REDDY T. zinc-carbon batteries leclanché and zinc chloride cell system. En: Handbook of batteries. 4 ed. McGraw Hill Companies, 2011. p. 203-214

TAKAMURA, T. Primary batteries – aqueous systems. Harbin: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources., 2009. ISBN: 9780444527455.

TRACEGROW. Using alkaline batteries safely as raw material for fertilizers [en línea] [citado 10 mar., 2021]. Disponible en Internet: <URL: <https://de.cdnwebsite.com/19a681ebb190474ebb566283b55af776/files/uploaded/Using%20alkaline%20batteries%20safely%20as%20raw%20material%20for%20fertilizers.pdf>>

TSIARTA, C. WATSON, S. & HUDSON, J. Final implementation report for the directive 2006/66/EC on batteries and accumulators. United Kingdom, 2015, p.35-85

WATSON, N. Promedio de mercurio en %. Primary Battery Recycling in Europe. Elsevier. 2001. p.184-194.