

OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE Mn/Zn LIBRES DE Hg PROVENIENTES DE PILAS ALCALINAS GASTADAS

L. Pérez-Nicolás¹, I. Espinosa-Ramírez¹, M. Aguilar², E. Palacios-Beas¹

¹Instituto Politécnico Nacional, UPALM, México, D. F., 07738,
Tel: 57296000 ext. 55270, mail: lepeni@hotmail.com

²Instituto de Física. UNAM, México, D. F., 04510, Tel: 56225148

RESUMEN

En México como en muchos otros países, el consumo excesivo de pilas alcalinas ha generado desechos altamente contaminantes, con contenidos de metales pesados como Mn, Zn, Fe, Hg, Cu y Ni entre otros, que han provocado un gran deterioro en el medio ambiente repercutiendo en la salud de los seres vivos. Dado que no se tiene una regulación en cuanto a la disposición de pilas gastadas, éstas se desechan con el resto de los residuos domésticos o directamente a la naturaleza, terminando en basureros al aire libre o contenedores donde son incinerados, contaminando el ambiente, los suelos y los mantos acuíferos del planeta. Por lo anterior, en el presente trabajo se estudia la obtención de soluciones de Mn y Zn ($Mn/Zn \geq 1$) libres de Hg a partir de pilas alcalinas gastadas, para su utilización en la síntesis de ferritas $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ por vía húmeda. Se analiza el efecto del medio disolvente (H_2SO_4/H_2O_2 , HCl y HCl/NO_3), la temperatura y el tiempo sobre el porcentaje de disolución de los metales presentes en el material electrodico, utilizando espectroscopía de absorción atómica (AA) y difracción de rayos X (DRX) para la caracterización. Los resultados de la investigación indican que las mejores condiciones de disolución son MD= H_2SO_4/H_2O_2 , T=50°C y t=30 min, donde se obtiene 94.1 y 90.7 % (w/w) de Mn y Zn respectivamente, con $Mn/Zn = 1.51$. Se determinó que el contenido de mercurio es 3.91%, superior al declarado en las especificaciones de las pilas, que se recupera mediante disolución con HCl/HNO_3 en el sólido remanente.

1.-Introducción

Las pilas representan una fuente de energía portátil muy importante por sus diferentes aplicaciones eléctricas; sin embargo, el alto consumo de éstas constituye un enorme problema cuando terminan su vida útil, debido a su alto contenido de metales pesados, entre los que se encuentran Hg, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd, Li y Co¹⁻³. A nivel mundial, la mayor parte de la investigación sobre el reciclaje de metales contenidos en pilas de desecho se enfoca a la recuperación de metales de alto valor comercial, como tierras raras, Li, Co y Cd¹⁻⁴. Sin embargo, el volumen de ventas de las pilas alcalinas, que contienen Mn, Zn y Hg, supera con mucho el de otros tipos de pilas y sigue en aumento, por lo que es importante implementar procedimientos y procesos para la separación de las pilas alcalinas del resto de los residuos domésticos, su recolección, manejo y reciclado, de manera que se obtengan beneficios tanto financieros como ecológicos. En este sentido, la obtención de ferritas magnéticas (Mn,Zn)Fe₂O₄ a partir de pilas alcalinas gastadas es potencialmente rentable, considerando su contenido de Zn y Mn. Se ha reportado la obtención de las ferritas Mn_{0.26}Zn_{0.24}FeO₂ y MnZn_{0.85}Fe₂O₄ a partir de pilas agotadas de dióxido de manganeso⁵ y alcalinas⁶, por coprecipitación química y calcinación en el primer caso y vía sol-gel y combustión propagada de los geles en el segundo.

El control de la estequiometría, la pureza y el tamaño de partícula es fundamental para producir ferritas de alta densidad y propiedades magnéticas adecuadas para aplicaciones electrónicas⁵⁻¹⁰, por lo que en este trabajo se estudia la obtención de soluciones de Mn/Zn (Mn/Zn ≥ 1) libres de Hg a partir de pilas alcalinas gastadas, para su posterior utilización en la síntesis de ferritas (Mn,Zn)Fe₂O₄ por vía húmeda y calcinación.

2.- Métodos experimentales

Se recolectaron y dismantelaron pilas alcalinas gastadas de diferentes marcas y tipos; en la figura 1 se muestran los componentes de una pila cilíndrica, donde se observan el cátodo (figura 1a) y el ánodo (figura 1b). El material electrodico obtenido, molido en mortero de ágata y tamizado hasta malla 100 (149 µm), se somete al proceso de disolución variando medio disolvente, temperatura y tiempo de disolución (tabla 1). Para la eliminación de mercurio de las soluciones, se analizaron NH₄OH, NaOH y Fe₂(SO₄)₃ como agentes precipitantes. La caracterización química de sólidos y soluciones se llevó a cabo mediante AA (Espectrofotómetro Perkin-Elmer 2380) y se utilizó DRX (Difractómetro D8 Focus Broker AXS) para la determinación de los compuestos presentes en la materia prima y los sólidos remanentes de la disolución.

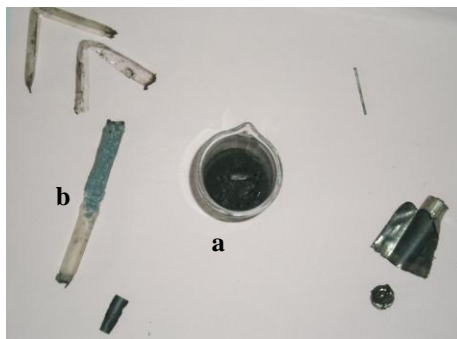


Figura 1. Pila cilíndrica desmantelada. a) cátodo, b) ánodo.

Tabla 1. Condiciones para la disolución de la materia prima.

MEDIO DISOLVENTE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)
HCl conc.	50	30, 60
H ₂ SO ₄ (3M) + H ₂ O ₂ (2.5 % vol)	50, 60	30, 60, 180
HCl:HNO ₃ (1:3 vol)	ambiente	180

3.-Resultados y discusión

En la figura 2 se presenta el difractograma correspondiente a la materia prima utilizada, donde se identifican¹¹ 3 de los compuestos correspondientes a la reacción global del ciclo de carga-descarga de las pilas alcalinas (ecuación 3), además de ZnO, que probablemente se genere por la exposición de las pilas desechadas al medio ambiente.



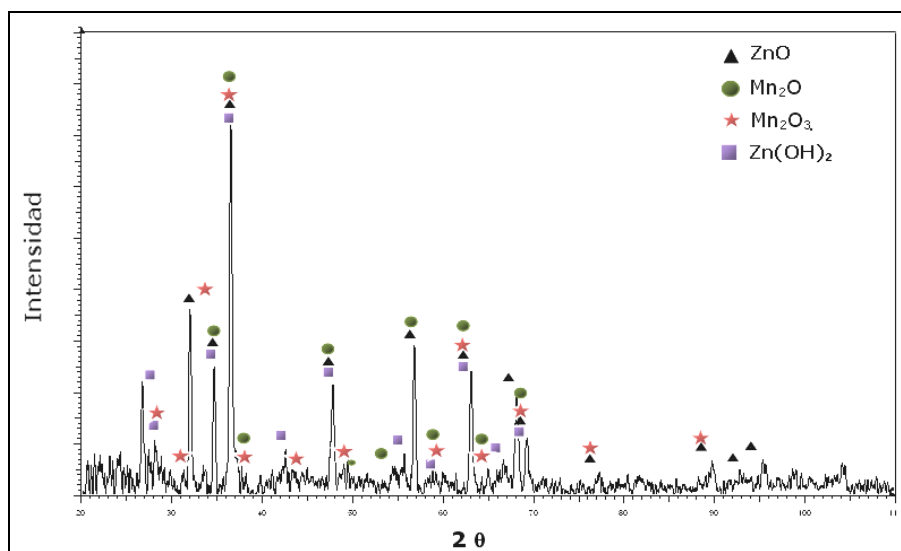


Figura 2. Difractograma de la materia prima utilizada

Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 2, donde se resaltan los valores de disolución máxima de cada metal. Como puede observarse, el mejor medio disolvente para Mn y Zn (30.70 y 25.30 % respectivamente) resulta ser la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, a $T = 60^\circ\text{C}$ mantenida durante 180 minutos; sin embargo, a los niveles bajos de temperatura y tiempo (50°C y 30 min), el porcentaje de disolución de manganeso es solo 2.78% menor, mientras que el correspondiente a zinc se mantiene constante. Con respecto a Hg, al disolver con agua regia a temperatura ambiente se obtiene 3.89% de disolución, i.e., el contenido de mercurio determinado es mucho mayor al declarado en las especificaciones de las pilas alcalinas ($<1\%$) de marcas comerciales de prestigio. Además de Mn, Zn y Hg, el material electrodico contiene trazas de Fe, Cu y Ni; Co y Pb no fueron detectados en ningún caso.

En la figura 3 se compara la eficiencia de los medios ácidos analizados sobre la disolución de Mn, Zn y Hg, tomando como 100% los valores de disolución máxima obtenidos (resaltados en la tabla 2) para cada metal; se observa que el mejor agente para obtener soluciones que favorezcan la obtención de ferritas es el $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, ya que los porcentajes de Mn y Zn son los más altos (90.94 y 99.92 % respectivamente), mientras que el medio solo disuelve el 0.05% del Hg contenido en el material electrodico.

Tabla 2. Análisis químico de muestras disueltas a diferentes condiciones, mostrando porcentaje de metales obtenidos.

MD	T (°C)	t (min)	METAL (% peso)					
			Mn	Zn	Hg	Fe	Cu	Ni
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	50	30	27.92	25.28	0.0020	0.058	0.0009	0.0016
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	50	60	27.95	25.21	0.0021	0.049	0.0007	0.0015
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	60	30	29.51	25.30	0.0018	0.047	0.0008	0.0015
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	60	180	30.70	25.30	0.0019	0.045	0.0005	0.0015
HCl	50	30	25.34	12.43	2.36	0.039	0.0014	0.0035
HCl	50	60	25.35	12.43	2.35	0.021	0.0021	0.0035
HCl/HNO ₃	ambiente	180	25.06	15.81	3.89	0.038	0.0009	0.0045

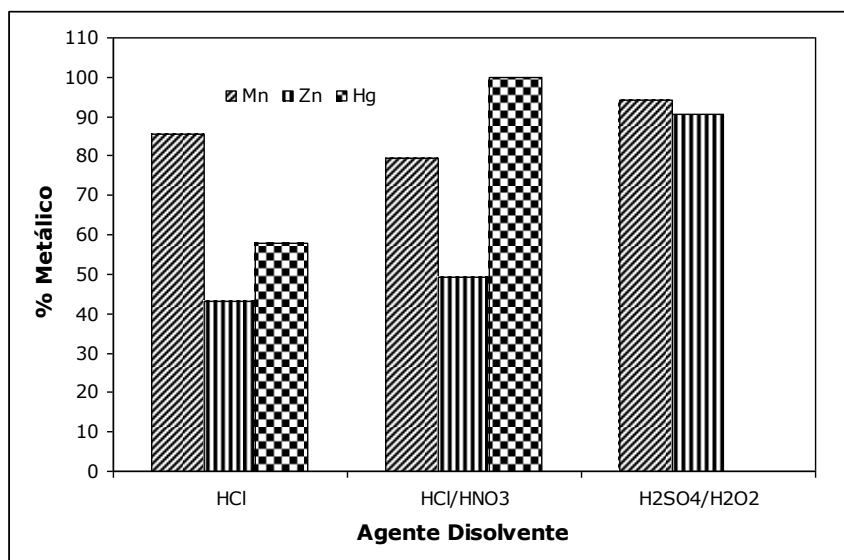


Figura3. Efecto del agente disolvente sobre la disolución de Mn, Zn y Hg.
T=50°C, t = 30 min (HCl y H₂SO₄/H₂O₂), T amb, t = 180 min (HCl/HNO₃).

El valor calculado de X en la estequiometría probable de las ferritas se muestra en la tabla 5, considerando que el total de Mn y Zn presentes en la solución precipiten; como puede observarse, Mn/Zn > 1 en todos los casos. Estas ferritas pueden obtenerse sin agregar metales divalentes, solo ajustando la concentración de hierro presente en el sistema, que por un lado eliminará el mercurio por reducción y permitirá obtener la concentración de hierro requerido.

Tabla 5. Estequiometria de las ferritas que posiblemente se puedan obtener.

Mn	Zn	Total
0,67	0,33	1
0,67	0,33	1
0,58	0,42	1
0,60	0,40	1
0,59	0,41	1
0,57	0,43	1

Por otro lado, una alternativa para recuperar el mercurio del sólido remanente es mediante tratamiento con HCl/HNO_3 después de la digestión inicial con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, para removerlo en su totalidad o dejarlo en niveles de concentración mínimos, como se establece en las normas oficiales mexicanas (NOM-001-ECOL-1996¹² y NOM-002-ECOL-1996¹³). De acuerdo a ellas, la concentración de mercurio en aguas residuales debe ser menor a 0.02 mg/l, para poder ser descargadas, ya sea en aguas o bienes nacionales¹² o en la red pública de alcantarillado¹³.

Los resultados obtenidos para la eliminación de mercurio de soluciones acuosas, aplicable a las provenientes de la disolución de la materia prima y a las de los sólidos remanentes, se discuten a continuación. El tratamiento con NH_4OH reporta precipitados de color blanco a $\text{pH} > 7$; los compuestos presentes de acuerdo al programa EVA¹¹ son $\text{MnO}(\text{OH})$ y Hg_2SO_4 (figuras 4 y 5), además de algunos picos correspondientes a sulfato de zinc (figura 5). De acuerdo al análisis químico, la concentración de Mn y Zn disminuye 3 y 10% respectivamente en la solución remanente, por lo que la técnica no es apropiada para la eliminación de Hg.

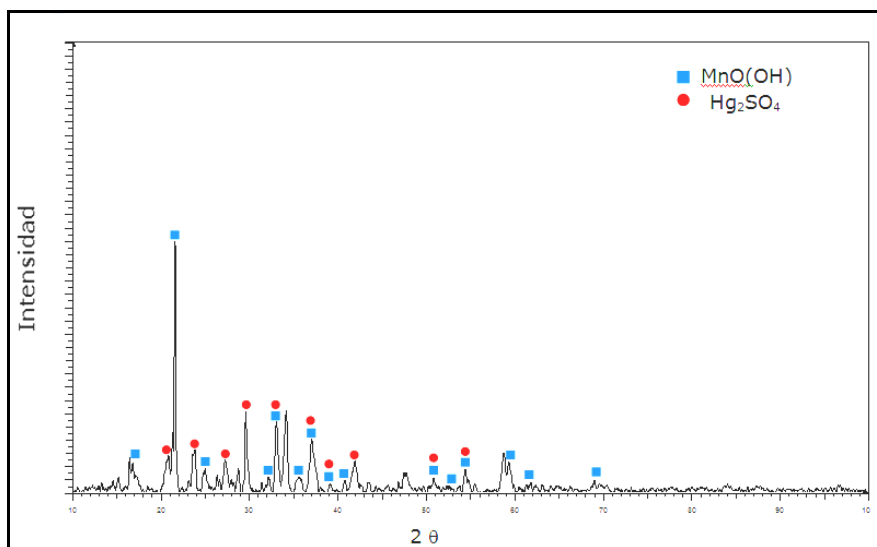


Figura 4. Difractograma de los precipitados obtenidos con NH_4OH como agente precipitante

Al utilizar NaOH como agente precipitante, se obtienen precipitados color rosa oscuro, correspondientes a un complejo de $\text{Hg/Fe/SO}_4/\text{OH}$ (ver figura 6), además de Mn , Hg y Fe como sulfatos¹¹. Debido a la presencia de Mn en los precipitados, éste agente no resulta adecuado para el tratamiento.

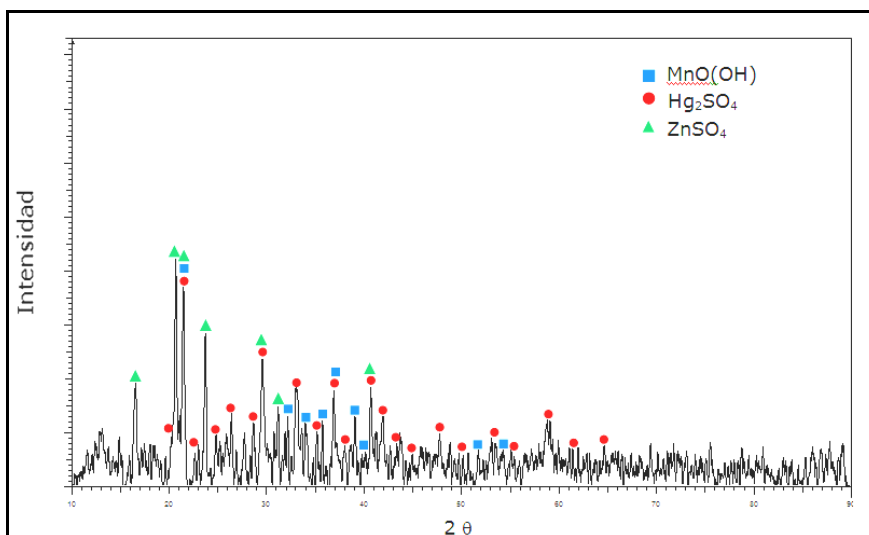


Figura 5. Difractograma de los precipitados obtenidos con NH_4OH como agente precipitante

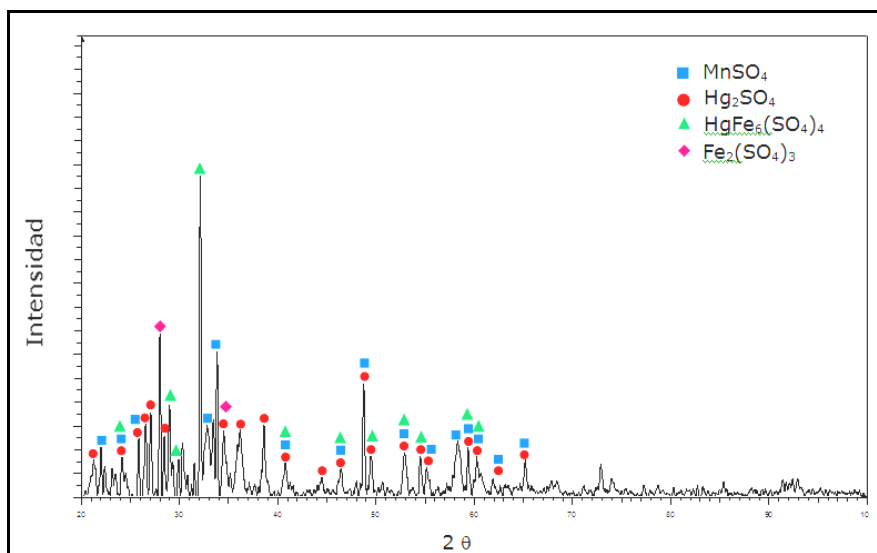


Figura 6. Difractograma de los precipitados obtenidos con NaOH como agente precipitante.

Utilizando $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ y NaOH en un intervalo de pH entre 4 y 6, se obtuvieron precipitados de color amarillo. El difractograma de la figura 7 muestra que Hg_2SO_4 y $\text{MnO}(\text{OH})$ son las especies presentes. Se observa que los picos correspondientes a $\text{MnO}(\text{OH})$, presentan un comportamiento inverso al obtenido anteriormente en la figura 5, es decir los picos correspondientes a Hg_2SO_4 predominan sobre los de manganeso. Este comportamiento favorece la eliminación de mercurio presente en las soluciones, sin afectar la concentración de Mn y Zn.

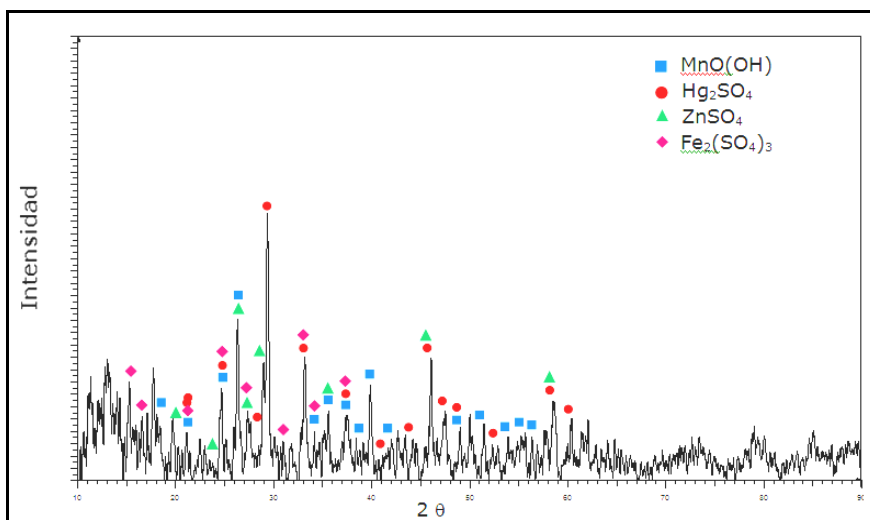


Figura 7. Difractograma de los precipitados obtenidos con NaOH/ $[Fe_2(SO_4)_3]$ como agente precipitante.

4.- Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

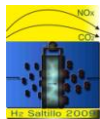
- El contenido de mercurio es mayor al manejado comercialmente en las pilas.
- Las mejores condiciones de disolución para Mn y Zn son AD = H_2SO_4/H_2O_2 , T = 50°C, t = 30 min.
- La relación molar de manganeso y zinc en las soluciones provenientes del material electródico es adecuada para producir ferritas.
- La recuperación de Hg del material electródico es mayor con HCl/ HNO_3 .
- Utilizando NaOH/ $[Fe_2(SO_4)_3]$ como agente precipitante se recupera mercurio de las soluciones sin afectar la concentración de Mn y Zn.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6.- Referencias

- ¹ Página WEB Alternativas de cuidado del Medioambiente
<http://www.biocenosis.com/toxicodiver/pilas.htm>
- ² Página WEB Pilas y clasificación. Fundación ECOPILAS
<http://www.asimelec.es/htmventa/Depilas/Index.htm>
- ³ Página WEB Reciclado de pilas o baterías



<http://www.manueljodar.com/pua/pua5.htm>

⁴ Página WEB Reciclaje de pilas o baterías

<http://www.jornada.unam.mx/2005/08/22/6n1sec.html>

⁵ J. Nan, D. Han, M. Cui, M. Yang, L. Pan, Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials. *J. Hazardous Materials*, 133, (2006), 257.

⁶ X. Guoxi, L. Yang, L. Maixi, Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn-Mn batteries. *Materials Letters*, 60 (2006), 3582.

⁷ Peng, C-h., Bai, Chen Y., Study on the preparation of Mn-zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn-Mn dry batteries, *Waste Management*, 28, (2007), 326.

⁸ Kim, Kang, Sohn, Lee, Shin, Preparation of Mn-Zn ferrite from spent Zinc-Carbon batteries by alkali leaching, acid leaching and Co-precipitation, *Metals and Materials*, 14, No 5 (2008), 655.

⁹ Kim, Senanayake, Kang Sohn, Rhee, Lee, Shin, Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles, *Hydrometallurgy*, 96 (2009), 154.

¹⁰ Azadmanjiri, Preparation of Mn-Zn ferrite nanoparticles from chemical sol-gel combustion method and the magnetic properties after sintering, *Journal of Non Crystalline Solids*, 353 (2007), 4170.

¹¹ Programa EVA, Equipo Difracción ESIQIE-IPN.

¹² NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-ECOL-1996.

¹³ NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-ECOL-1996