

Optimización de un proceso biohidrometalúrgico de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas

Trabajo de Tesis Doctoral

Año 2013

Universidad Nacional de La Plata

María Lorena Romina Falco



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO
BIOHIDROMETALÚRGICO DE RECUPERACIÓN
DE METALES DE PILAS ALCALINAS Y DE
CINC-CARBÓN AGOTADAS**

María Lorena Romina Falco

Director: Dr. Gustavo Curutchet
Codirector: Dr. Horacio Thomas

Año 2013

“A mis padres, Pascual y Felicia, que me enseñaron, cada uno con su ejemplo de vida, a perseguir mis sueños y luchar por hacerlos realidad.
A mi Nonnita que me sigue inspirando y guiando desde el cielo.”

*“Viva como se fosse morrer amanhã,
aprenda como se fosse viver para sempre”*

Mahatma Gandhi

Agradecimientos

A los Dres. Horacio Thomas y Gustavo Curutchet por la dirección de este trabajo de Tesis.

Al gobierno de la Región *Lazio* (con sede en Roma, Italia) por haber financiado el comienzo de este proyecto, y al Círculo Laziale de La Plata por gestionar esa financiación.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), por la financiación del proyecto y el constante apoyo institucional.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la financiación de parte del proyecto.

Al programa ERASMUS, por la financiación de una estadía doctoral en la Universidad de Coimbra, en Coimbra, Portugal.

A los Dres. Licínio Ferreira y Margarida Quina, quienes fueron mis tutores durante mi estadía doctoral de seis meses en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Coimbra, por los conocimientos compartidos y por hacerme sentir como en casa.

A todo el personal de Pla.Pi.Mu.-La.Se.I.Si.C. En especial a Norma Buceta, Marcelo Mauleón y Enrique Caviglia por su participación en el proyecto. Y a todos mis compañeros de trabajo por su colaboración con el proyecto en el día a día, y en especial por su compañerismo, las risas, los mates, las charlas.

A Norma y Marcela por su amistad, por el aguante del día a día, por escucharme y alentarme en los momentos difíciles, y por alegrarse conmigo por los logros obtenidos.

A mi Familia: a mis padres Pascual y Felicia, por sus enseñanzas, por alentarme y apoyarme en cada una de las decisiones que tomé a lo largo de este camino. A mi hermana María del Carmen, por su amistad, por alentarme y escucharme sobre todo en

los momentos difíciles, y por haberme regalado dos sobrinos hermosos: Maxi (mi ahijado adorado) y María Sol, que son la luz de mis ojos, y quienes me dibujaron una sonrisa aún en los momentos más difíciles de estos cinco años. A mi cuñado Luis, por auxiliarme ante las “emergencias informáticas”. A mi tía y madrina Mimí y mis primas Mariel, Carina, y Miriam, por su amistad, y por estar siempre al pie del cañón.

A mis amigas de toda la vida: Vicky y Claudia, por estar siempre a mi lado incondicionalmente, por escucharme, acompañarme, por soportar mis quejas y alegrarse conmigo en mis victorias. A Lu y Vale, por su amistad y por estar siempre.

A quienes están conmigo desde el comienzo de mi carrera: Andrea y Verónica, por su amistad, el camino recorrido a lo largo de estos años, los momentos compartidos, las charlas, el “apoyo logístico”, los consejos y el constante aliento.

A mis amigas y colegas, M. Emilia, Meche, Lorena, Marcela, Carolina, por su valiosa amistad y por los momentos compartidos.

A mis “hermanitas de directores de tesis”, amigas y colegas: Oriana, Romi y M. Pia, por los momentos compartidos, el aguante, y los conocimientos compartidos.

A mi amiga Ale, por las risas y por estar ahí siempre.

A mis amigos de Coimbra, en especial a Vanessa, Isma, Angela, Elaine, M. Inés, Clara, Silvia, Helena, Otavio, Rogerio y María, Cristian y Christian, quienes fueron mi familia durante los seis meses que estuve en esa maravillosa ciudad, por su amistad y por haber sido parte de una de las mejores experiencias de mi vida.

A Claudia, Bea, Mariel, Adri y Euge, por acompañarme en este último tramo del camino, por su amistad y los momentos compartidos dentro y fuera de la pile.

Y a todos, a todos y cada uno de los que me acompañaron a lo largo de estos cinco años, y que de una forma u otra, aportaron su granito de arena para que hoy haya llegado al final de este camino, lleno de experiencias buenas y malas y de aprendizajes. Sin ustedes no lo hubiera logrado. GRACIAS POR ESTAR!

*“Nel mezzo del cammin di nostra vita
mi ritrovai per una selva oscura
ché la diritta via era smarrita.
Ah quanto a dir qual era é cosa dura
esta selva selvaggia e aspra e forte
che nel pensier rinnova la paura!”*

*Dante Alighieri
La Divina Commedia*

Índice de Contenidos

Objetivos	14
------------------------	----

Resumen	15
----------------------	----

Introducción General

1. Introducción.....	17
2. Antecedentes.....	25
3. Referencias.....	27

Capítulo 1

Pilas y baterías. Descripción. Caracterización

1. Introducción.....	32
1.1. Historia de las pilas.....	32
2. Definiciones	
2.1. Pila.....	34
2.2. Batería.....	34
3. Descripción de las pilas utilizadas	
3.1. Alcalinas.....	35
3.1.1. Electroquímica.....	36
3.2. Cinc-carbón.....	36
3.2.1. Electroquímica.....	38
4. Antecedentes de disposición final y necesidad de reciclado	
4.1. Legislación en Argentina y el mundo.....	38
4.2. Antecedentes de reciclado de pilas.....	41
4.3. Metales reciclables en pilas alcalinas y de cinc-carbón	
4.3.1. Cinc.....	45
4.3.2. Manganeseo.....	46
4.4. Toxicidad de los componentes de las pilas alcalinas y de cinc-carbón.....	48

4.4.1.	Manganeso.....	48
4.4.2.	Cinc.....	49
5.	Caracterización de las pilas en el laboratorio	
5.1.	Recolección de las pilas.....	50
5.2.	Tipos de pilas utilizadas.....	51
5.3.	Apertura de las pilas.....	51
5.4.	Caracterización por digestión ácida y espectrofotometría de absorción atómica.....	52
5.5.	SEM-EDS.....	53
5.6.	Contenido de carbón y humedad.....	53
6.	Resultados y discusión	
6.1.	Caracterización de las pilas.....	53
6.2.	Digestión ácida del barro interno de las pilas y análisis por espectrofotometría de absorción atómica.....	54
6.3.	SEM-EDS.....	56
6.4.	Contenido de carbón y humedad.....	57
7.	Conclusiones.....	58
8.	Referencias.....	60

Capítulo 2

Recuperación de metales por tecnología biohidrometalúrgica I: Bacterias. Biorreactores *air-lift*

1.	Introducción.....	64
2.	Bacterias utilizadas en este trabajo	
2.1.	Características principales del género <i>Acidithiobacillus</i>	65
2.2.	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (<i>A. thiooxidans</i>).....	66
2.3.	Mecanismos de oxidación del azufre.....	68
3.	Tecnología de la recuperación de metales. Reactores empleados	
3.1.	Reactores en pilas (<i>bioheaps</i>).....	69
3.2.	Reactores agitados.....	70
3.3.	Biorreactores <i>air-lift</i>	71

3.3.1. Parámetros de diseño de los reactores <i>air-lift</i> de circulación interna	75
3.3.1.1. Coeficiente volumétrico de transferencia de masa (K_La).....	76
3.3.1.2. Retención de gas o <i>hold-up</i> gaseoso.....	76
3.3.1.3. Tiempo de mezclado (t_m).....	77
4. Referencias.....	79

Capítulo 3

Recuperación de metales por tecnología biohidrometalúrgica II: Planta piloto de biolixiviación de pilas alcalinas y de cinc- carbón. Producción biológica de ácido sulfúrico y politionatos

1. Introducción.....	83
1.1. Ventajas de la biolixiviación.....	83
2. Materiales y métodos	
2.1. Esquema de la planta piloto.....	84
2.2. Descripción de la planta piloto	
2.2.1. Descripción de los biorreactores.....	87
2.2.1.1. Caracterización de los biorreactores	
2.2.1.1.1. Determinación del K_La	91
2.2.1.1.1.1. Determinación de la transferencia de oxígeno. Método iodométrico.....	92
2.2.1.1.1.2. Determinación del K_La y productividad variando el caudal de aire.....	92
2.2.1.1.2. Determinación del tiempo de mezclado.....	93
2.2.1.1.3. Determinación del <i>hold-up</i> gaseoso.....	93
2.2.2. Máquina cortadora de pilas.....	94
2.2.3. Reactor de lixiviación.....	94
2.2.4. Reactor de recuperación.....	95

2.3.	Operación de la planta piloto.....	95
2.3.1	Acondicionamiento de las pilas.....	95
2.3.2	Operación de los biorreactores.Funcionamiento y seguimiento de la planta de producción de medio ácido reductor biogenerado.....	96
2.3.2.1	Medio de cultivo, inoculación, mantenimiento de cepas.....	96
2.3.2.2	Producción de medio ácido-reductor.....	98
2.3.2.2.1	Titulación ácido-base.....	98
2.3.2.2.2	pH.....	98
2.3.2.2.3	Producción de sulfatos: método turbidimétrico.....	99
2.3.2.2.4	Producción de politionatos: espectrofotometría uv.....	99
2.3.2.2.5	Crecimiento bacteriano: bacterias en solución, recuento en cámara de Thoma.....	100
2.3.2.2.6	Bacterias adheridas. Técnica de desorción.....	101
2.3.3	Operación del reactor de lixiviación.....	101
2.3.4	Caracterización del residuo sólido de la lixiviación.....	102
2.4.	Ensayos de lixiviación en laboratorio.....	102
2.4.1.	Comparación de la eficiencia de lixiviación del ácido sulfúrico biogenerado y del ácido sulfúrico comercial.....	102
2.4.2.	Experiencias de lixiviación en frascos.....	102
2.4.3.	Comparación de la eficiencia de extracción de cinc y manganeso a distintas composiciones del medio ácido reductor biogenerado.....	103
3.	Resultados y discusión	
3.1.	Caracterización de los biorreactores.....	104
3.1.1.	Determinación del K_La método del sulfito	104
3.1.2.	Tiempo de mezclado (t_m).....	104
3.1.3.	<i>Hold-up</i> gaseoso.....	105
3.2.	Funcionamiento de los biorreactores.....	106
3.2.1.	Cinéticas: producción de ácido, sulfatos, politionatos, biomasa.	
3.2.1.1.	Primer ciclo Br1.....	106
3.2.1.2.	Productividad volumétrica de protón en función del K_La	112
3.2.1.3.	Productividad de protón a lo largo de las distintas cargas del primer ciclo del Br1	113
3.2.1.4.	Producción de sulfatos y politionatos en Br1.....	114
3.2.1.5.	Comparación de ciclos en Br1.....	116

3.2.1.6. Biorreactor 2 (Br2).....	119
3.2.1.7. Comparación entre Br1 y Br2.....	124
3.3. Lixiviación de pilas alcalinas y de cinc-carbón.....	126
3.3.1. Ensayos de lixiviación en laboratorio.....	127
3.3.1.1. Comparación de la eficiencia de lixiviación del ácido sulfúrico biogenerado y del ácido sulfúrico comercial.....	127
3.3.1.2. Extracción con medio ácido reductor biogenerado. Efecto de la densidad de pulpa.....	129
3.3.1.3. Experiencias de lixiviación en frascos agitados. Estudio de la dependencia de la concentración de lixiviado con el tiempo.....	130
3.3.1.4. Comparación de la eficiencia de extracción de cinc y manganeso a distintas composiciones del medio ácido reductor.....	134
3.4. Lixiviación en planta	
3.4.1. Primera lixiviación.....	137
3.4.2. Segunda lixiviación.....	138
3.4.3. Tercera lixiviación.....	140
3.5. Análisis de otros compuestos en el lixiviado.....	142
3.6. Caracterización del residuo sólido de la lixiviación.....	143
4. Conclusiones.....	145
5. Referencias.....	148

Capítulo 4

Recuperación final de los metales. Electrólisis.

Extracción líquido-líquido

1. Electrólisis	
1.1. Introducción.....	152
1.2. Materiales y métodos.....	154
1.2.1. Reactor electrolítico.....	154
1.2.2. Operación del reactor electrolítico.....	154
1.2.3. Caracterización del depósito.....	155
1.3. Resultados y discusión	
1.3.1. Reactor electrolítico.....	155

1.3.2.	Caracterización del depósito por espectrofotometría de absorción atómica.....	157
1.4.	Conclusiones.....	158
2.	Extracción líquido-líquido	
2.1.	Introducción.....	159
2.2.	Materiales y métodos.....	160
2.2.1.	Soluciones y reactivos utilizados.....	160
2.2.2.	Selección del extractante.....	161
2.2.3.	Análisis de las condiciones de extracción.....	162
2.2.4.	Análisis del tiempo de extracción y <i>stripping</i>	164
2.2.5.	Isotermas de extracción.....	165
2.3.	Resultados y discusión.....	165
2.3.1.	Selección del extractante.....	165
2.3.2.	Recuperación del solvente (<i>stripping</i>).....	168
2.3.3.	Estudio de las condiciones de extracción, diseño factorial (2^k)....	169
2.3.4.	Eficiencia de extracción y <i>stripping</i> en función del tiempo.....	178
2.3.5.	Isotermas de extracción.....	180
2.4.	Conclusiones.....	182
3.	Referencias.....	184

Capítulo 5

Aplicaciones de los productos del proceso

1.	Introducción.....	187
2.	Materiales y métodos.....	188
2.1.	Catalizadores.....	188
2.2.	Caracterización de los óxidos obtenidos.....	188
2.3.	Actividad catalítica.....	189
3.	Resultados y discusión	
3.1.	Caracterización de los sólidos.....	190
3.2.	Actividad catalítica.....	194
4.	Conclusiones.....	200
5.	Referencias.....	201

Capítulo 6

Conclusiones Generales	205
-------------------------------------	-----

Apéndice I

Validación del método para la determinación de manganeso y cinc en lixiviados provenientes de la planta de recuperación de metales de pilas agotadas

1.	Introducción.....	211
2.	Verificación del método.....	211
3.	Parámetros a evaluar en la validación del ensayo.....	212
4.	Equipos, materiales y metodología de trabajo.....	212
4.1.	Equipos y materiales.....	212
4.2.	Reactivos.....	213
4.3.	Preparación de las soluciones madres.....	213
4.4.	Análisis instrumental.....	213
4.5.	Rango de trabajo.....	214
4.6.	Preparación de las soluciones de trabajo.....	214
5.	Resultados y discusión.....	214
5.1.	Estudio de linealidad en el rango de trabajo establecido.....	214
5.2.	Exactitud-veracidad evaluada a partir de la recuperación.....	217
5.3.	Precisión dentro del rango validado.....	219
5.4.	Selectividad.....	220
6.	Conclusiones.....	220
7.	Referencias.....	221

Objetivos

Objetivo general

- ✓ Estudio y optimización de sistemas de biolixiviación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas por lixiviación con sistemas de biorreactores con células inmovilizadas.

Objetivos específicos

- ✓ Estudio de aspectos básicos de la biolixiviación de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas por producción de medio ácido reductor en biorreactores rellenos con azufre elemental (sustrato y soporte).
- ✓ Estudios de recuperación de los metales en los lixiviados obtenidos.

Resumen

Se estudió un proceso biohidrometalúrgico de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas en una planta piloto constituida por dos biorreactores *air-lift* donde se produce medio ácido reductor mediante las bacterias acidófilas *Acidithiobacillus thiooxidans*, este medio se mezcla con las pilas en el reactor de lixiviación donde se extraen cinc y manganeso. La solución de estos metales se traslada al reactor de recuperación donde se obtiene el producto final del proceso: cinc y manganeso en forma de sales, óxidos o metales dependiendo del proceso de recuperación utilizado: electrólisis o extracción líquido-líquido.

La productividad máxima de los biorreactores fue de 25mMH⁺/día, equivalente a una producción mensual de 51 moles de H⁺.

La eficiencia máxima de lixiviación para el cinc fue 100% y para el manganeso, 60%.

En los ensayos de electrólisis, el cinc se depositó en el cátodo con un 90% de pureza y el MnO₂ en el ánodo, con una pureza de un 82%.

En la extracción líquido-líquido, utilizando *Cyanex 272* (ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfínico), la eficiencia de extracción fue 90% para el cinc y 10% para el manganeso.

Los óxidos de manganeso obtenidos en este proceso pueden ser utilizados como catalizadores para la eliminación de COVs.

Introducción general

Introducción general

1. Introducción

El objetivo principal de esta tesis es el de estudiar una posible solución a un problema ambiental que continúa creciendo: ¿Qué hacer con las pilas una vez agotadas? Si bien en los últimos años creció masivamente la preocupación por conservar el medio ambiente en el que vivimos, y se está trabajando mucho por mejorar la calidad del aire, suelo y agua, aun queda mucho por hacer, sobre todo en nuestro país. En particular la incertidumbre de qué sucede con las pilas una vez que termina su vida útil es motivo de preocupación para la población argentina en general, por lo que se han generado todo tipo de campañas para evitar que este residuo de características especiales, pero que en nuestro país, según lo que se observa a diario, se lo desecha como si fuera domiciliario, tenga como disposición final los rellenos sanitarios sin tratamiento previo. La mayoría de estas campañas se han concentrado en la recolección de las pilas, pero por lo general el resultado de éstas es la acumulación de un residuo potencialmente peligroso, sin saber luego qué destino final darle. Estas campañas pueden representar un riesgo potencial aún mayor que desechar las pilas como se desecha cualquier otro residuo domiciliario, ya que en este caso la contaminación se concentra. En los últimos años se han puesto en práctica algunas opciones de disposición final como la confinación de este residuo en bloques de cemento, lo cual, sin un adecuado sellado, impermeabilización e inmovilización de los componentes que pueden lixiviar, en períodos largos de tiempo conllevan un riesgo potencial de liberación de metales que se encuentran nuevamente muy concentrados, provocando accidentes como el derrame que ocurrió en un gimnasio municipal en Mendoza en el año 2001, al que habían construido en parte con bloques de cemento conteniendo pilas (nota diario La Nación, 2001). Por lo expuesto anteriormente, esta alternativa puede llegar a ser más peligrosa que la disposición final en relleno sanitario como residuo domiciliario común (Dirección Nacional de Control Ambiental, 2010; Greenpeace, 2010).

En este trabajo se propone la idea del reciclado de los metales que componen las pilas, se trata de mirar a las pilas agotadas como un recurso y no

como un residuo, ya que éstas contienen metales valiosos en altas concentraciones que, si las pilas son tiradas a la basura, contaminan el suelo y el agua, en cambio, si son vistas como materia prima para la recuperación de metales, se transforman en un recurso importante dado que se reutilizan minerales que de otra forma son extraídos de las minas con el consecuente impacto ambiental que esta actividad acarrea.

Según un estudio de la Unión Europea (*EU Battery Extended Impact Assessment*, 2003) desde el punto de vista ambiental, la recolección selectiva y reciclaje de pilas y baterías agotadas genera varios beneficios:

- ✓ Menos baterías son arrojadas a los rellenos sanitarios, o a incineradores.
- ✓ Reducción del uso de metales vírgenes en la producción de baterías, con la consiguiente reducción del impacto ambiental de la actividad minera.
- ✓ Aumento del uso de materiales reciclados, en consecuencia, menor consumo de energía.
- ✓ Menor polución de aire y agua causada por la disposición final de las pilas y baterías en rellenos sanitarios comunes.

Por ejemplo, al descartar baterías de Ni/Cd sin tratamiento adecuado, y teniendo en cuenta que el cadmio representa en promedio el 23% de cada batería, se estima que de cada 287 kg de baterías, que contienen unos 66 kg de cadmio, 13 kg de este metal van a lixiviar hacia las napas de agua. Si éstas se reciclan, esa cantidad se reduciría a cero.

A continuación se enuncia la cantidad de metales en toneladas por año en la Unión Europea, que dejarían de ser dispuestos en rellenos sanitarios y/o incineradores si son reciclados:

- ✓ Manganeso: 20.000 toneladas/año
- ✓ Cinc: 20.000 toneladas/año
- ✓ Hierro: 15.000 toneladas/año
- ✓ Plomo: 7.500 toneladas/año
- ✓ Níquel: 2.000 toneladas/año
- ✓ Cadmio: 1.500 toneladas/año
- ✓ Mercurio: 28 toneladas/año

El uso de metales reciclados en la producción de baterías en lugar de metales vírgenes, tiene un impacto ambiental positivo debido al menor consumo de energía, menor contaminación debida a la actividad minera. Para el cinc, por ejemplo, la relación entre la energía necesaria para su reciclaje y la requerida para la extracción del metal virgen es 2,2 a 8. Además, la producción primaria de metales es la responsable de aproximadamente el 10% de las emisiones globales de CO₂ (*EU Battery Extended Impact Assessment*, 2003).

En la actualidad existen varios procesos patentados para el tratamiento y reciclaje de pilas y baterías agotadas: algunos de los más importantes ya están trabajando a escala industrial y son *BATENUS*, *Recupyl*, *Batrec* y *Revabat* (Sayilgan *et al.*, 2009; Ferella *et al.*, 2008), así como muchos otros procesos han sido estudiados a nivel académico (Cerruti *et al.*, 1998; De Souza & Tenório, 2004; Provazi *et al.*, 2011; Xin *et al.* 2012).

En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha crecido considerablemente debido a su versatilidad para el uso de equipos electrónicos portátiles (De Souza *et al.*, 2001).

La Unión Europea reportó que aproximadamente 800.000 toneladas de baterías de automóviles, 190.000 toneladas de baterías industriales y 160.000 toneladas de baterías portátiles, son puestas anualmente en el mercado europeo (*EU Battery Extended Impact Assessment*, 2003). A su vez, el total en peso de las baterías vendidas en Europa del Este y del Oeste en 2003 fue de alrededor de 164.000 toneladas, de las cuales, 50.197 y 99.138 toneladas pertenecían a pilas de cinc- carbón y alcalinas, respectivamente, lo que corresponde al 30,5% y 60,3% del total anual de las ventas (EPBA, 2006).

El objetivo de este trabajo es la utilización de un proceso biohidrometalúrgico para el tratamiento y recuperación de metales de las pilas agotadas. La biohidrometalurgia es una rama de la metalurgia que utiliza los procesos de biooxidación y/o biolixiviación, denominados por un término general: biominería (Bosecker, 1997; Ehrlich, 2002; Olson *et al.*, 2003; Rawlings, 1997, 2002; Rohwerder *et al.*, 2002).

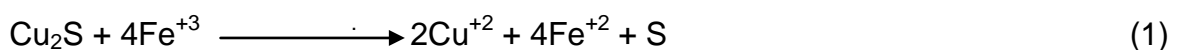
En resumen, la biohidrometalurgia es la aplicación de procesos microbiológicos para la recuperación de metales, fundamentalmente utilizados por la industria minera. La aplicación comercial de la biohidrometalurgia diseñada para facilitar la actividad de los microorganismos se inició en 1980 para la

lixiviación en pilas de cobre. La mina Lo Aguirre en Chile procesó unas 16.000 toneladas de mineral/día entre 1980 y 1996 utilizando el proceso de biolixiviación (Bustos *et al.*, 1993), aunque existe evidencia que los Romanos ya lo utilizaban en el siglo II DC en las minas del Rio Tinto (Huelva, sur de España) sin tener conocimiento de la actividad microbiana que estaban explotando (Rawlings, 2002).

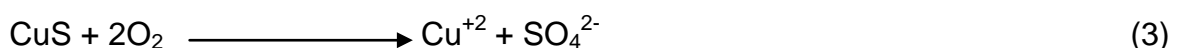
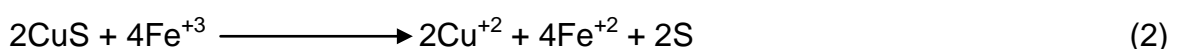
Dentro de la biohidrometalurgia se pueden diferenciar tres procesos: la **biolixiviación**, la **biooxidación** de minerales sulfurados y la **biolixiviación ácida de minerales no sulfurados** por formación indirecta de ácido generado *in situ* o en biorreactores:

✓ El proceso de **biolixiviación** se produce por la catálisis que ciertos microorganismos ejercen durante la disolución de algunas menas minerales. El microorganismo utiliza el mineral como fuente de energía, en general minerales sulfurados o con contenido de Fe (II), utilizando la transferencia de electrones generada en la oxidación del azufre formado en la superficie del sulfuro, o del Fe(II) para su supervivencia, y liberando metales (en síntesis, los sulfuros insolubles son transformados en sulfatos solubles) sin requerir la aplicación externa de energía (Rodríguez *et al.*, 2001).

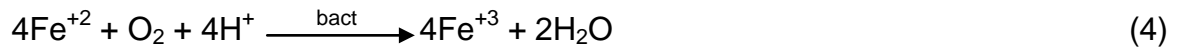
Por ejemplo, en la biolixiviación de cobre a partir de calcocita (Cu₂S), el Cu(I) reacciona con el Fe(III) (ec. 1), producido por la oxidación bacteriana del Fe(II)¹ (Olson *et al.*, 2003).



Luego, la covelita (CuS) puede reaccionar con el Fe(III) producido por las bacterias (ec. 2) o bien puede ser oxidado directamente el sulfuro a sulfato (ec. 3), reacción que es catalizada por bacterias (Olson *et al.*, 2003; Curutchet, 1996). El Fe(II) que se produce en las ecuaciones (1) y (2), queda disponible para que la oxidación bacteriana continúe (ec. 4).



¹ Se utilizará en las ecuaciones químicas la notación Fe⁺² y Fe⁺³ para simbolizar todas las especies solubles del Fe(II) y Fe(III) respectivamente. Lo mismo es extensivo a otros iones de transición como Mn⁺², Zn⁺², etc.



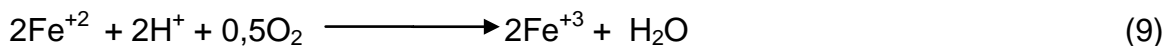
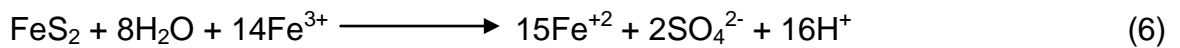
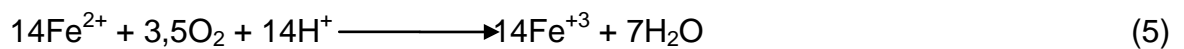
Existen muchas aplicaciones comerciales de la biolixiviación para la recuperación de cobre en el mundo: USA, Chile, México, etc.. Solamente en Chile, el mayor productor y exportador mundial, aproximadamente el 30% del cobre se recupera por biolixiviación. Entre otras, Quebrada Blanca, Zaldívar y Cerro Colorado recuperan parte del cobre que producen por biolixiviación *heap* mientras que Chuquicamata y Los Bronces entre otros, lo hacen por biolixiviación *dump*. Algunos procesos de biolixiviación se realizan mediante irrigación *in situ*; entre ellos, pueden mencionarse San Manuel (Arizona) y *Gunpowder's Mammoth mine* (Australia). En este caso, se aprovechan fracturas y rajaduras naturales en el cuerpo del mineral o, si es necesario, se realizan fracturas mediante explosiones controladas, y luego se irriga el mineral; la solución cae por gravedad y luego es bombeada para la recuperación del metal (Rawlings, 2002). Esta metodología ha sido utilizada también para la recuperación de uranio (Gargarello *et al.*, 2010; Olson *et al.*, 2003). En el caso de la biolixiviación *dump*, las pilas de escoria se riegan con lixiviados ácidos de las minas, y los microorganismos presentes en éstos catalizan la disolución de los metales presentes en la escoria, y la solución resultante que contiene el metal de interés es recolectada mediante canales impermeabilizados. *Heap leaching* se basa en el mismo principio que *dump leaching*, pero en este caso el mineral/escoria es molido y luego se aglomera en pilas en reactores especialmente diseñados y optimizados para este proceso (Rawlings, 2002).

✓ Se denomina **biooxidación** al proceso en el cual se descompone microbiológicamente un mineral, pero el metal de interés no es solubilizado, sino que es liberado del mineral en el que estaba atrapado. El ejemplo clásico es la biooxidación de minerales refractarios de oro, este metal ocurre naturalmente en forma elemental y las partículas microscópicas del mismo, presentes en arenas u otros minerales oxídicos, pueden ser extraídas eficientemente a partir del proceso de cianuración.

Sin embargo, como alrededor del 30% de las reservas mundiales de oro se encuentran en minerales refractarios tales como pirita, arsenopirita, pirrotita y calcopirita, en los cuales las partículas de oro están encapsuladas por el mineral o dispersas en la red de sulfuros, por lo que el proceso de cianuración sólo logra

extraer entre un 10% y un 30% del oro total. Por este motivo, se ha comenzado a poner en práctica la biooxidación previa a la cianuración, proceso que mejora la eficiencia de extracción del oro. Para este proceso, los microorganismos son utilizados para oxidar las piritas, arsenopiritas, calcopiritas, etc., y recuperar el oro que esta ocluido dentro de la matriz de los sulfuros. A continuación se detallan las reacciones de oxidación de la pirita (ec. 6) y de arsenopirita (ecs. 7-9) catalizadas por microorganismos acidófilos.

En el caso de la pirita, los microorganismos regeneran el Fe(III) que es el responsable de la oxidación del mineral (Correa, 2010).



Una vez disueltos los minerales en los cuales el oro se encuentra ocluido, se realiza la extracción por cianuración (ec. 10) (Chang, 2002).

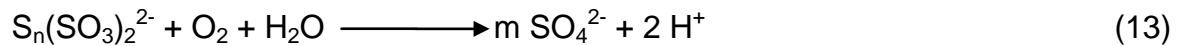
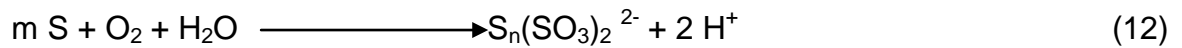


Luego el ion complejo se separa de los materiales insolubles por filtración y se trata con un metal electropositivo (ec. 11) como el cinc para recuperar el oro (Chang, 2002).



La planta más antigua de biooxidación es *Goldfields' BIOX process* en la mina de *Fairview*, Sud África (Olson *et al.*, 2003; Rawlings, 2002; Baran, 1995).

✓ La **biolixiviación ácida de minerales no sulfurados** utiliza el medio ácido reductor biogenerado por microorganismos para la solubilización de los metales. La ecuaciones (12) y (13) representan un posible mecanismo por el cual se genera el medio ácido reductor a partir de azufre por acción microbiana (Curutchet, 1996).



Este proceso puede ser aplicado al tratamiento de residuos con altos contenidos de metales, los que se asemejan a un mineral no sulfurado, por ejemplo, las pilas y baterías, residuos de computación, escorias provenientes de la industria metalúrgica, etc.. El medio ácido puede ser generado *in situ* en biopilas directamente sobre el mineral o residuo, o bien producido en biorreactores donde los microorganismos son cultivados, y luego puestos en contacto con el mineral o residuo, este último es el caso que se estudia en esta tesis. En los últimos años se han reportado trabajos científicos acerca de este proceso aplicado a la recuperación de metales de diferentes residuos, entre otros, pilas y baterías (Xin *et al.*, 2009; Cerruti *et al.*, 1998; Zhao *et al.*, 2008; Xiang *et al.*, 2010), aunque no se han reportado instalaciones comerciales existentes a la fecha. De allí el interés de este trabajo en el cual, como se verá, se ha centrado en el diseño y optimización de una instalación piloto y su operación continua por varios años.

Las bacterias utilizadas en este trabajo son *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*) estas bacterias son quimiolitotróficas y están asociadas en la naturaleza a los minerales sulfurados, debido a que son capaces de obtener energía por catálisis de la oxidación aeróbica de compuestos inorgánicos reducidos de azufre, estas bacterias son capaces de actuar directa o indirectamente sobre sulfuros metálicos, oxidando los compuestos reducidos del azufre hasta sulfato y liberando consecuentemente los metales. Por esta razón, estos microorganismos han sido usados para biolixiviar minerales sulfurados de baja ley incluso a escala comercial (Chiacchiarini *et al.*, 2000).

A. thiooxidans pueden ser aprovechadas para la generación *in situ* de ácido sulfúrico y compuestos reductores, los sistemas utilizados generalmente son biopilas o biorreactores.

En el caso de las biopilas, se colocan pilas del mineral. En el caso de minerales no sulfurados y/o residuos con alto contenido de metales, se agrega a la pila azufre elemental, y se riega con *A. thiooxidans*. El lixiviado percola a

través de la pila, recogiendo en la parte inferior del sistema una solución ácida de metales (Brierley & Brierley, 2001; Bhatti *et al.*, 2012).

Si se utilizan biorreactores, se cultivan *A. thiooxidans* en un medio de cultivo adecuado con el agregado de azufre elemental, suelen utilizarse columnas rellenas de azufre elemental, que en este caso actúa como sustrato y soporte, donde las bacterias forman un *biofilm*, generando un medio compuesto de ácido sulfúrico y compuestos reductores que luego es utilizado para la disolución de metales de minerales no sulfurados o residuos (Curutchet *et al.*, 2001; Pogliani *et al.*, 1997; Quiroga *et al.*, 1998). Este último proceso, aplicado a la recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas, es el estudiado en esta tesis.

Tanto las pilas alcalinas como las de cinc-carbón tienen como componentes principales cinc y manganeso, las ecuaciones generales de disolución de estos metales al reaccionar con el medio ácido reductor generado por *A. thiooxidans* (ecs. 14-16) se muestran a continuación (Li & Xi, 2005; De Michelis *et al.*, 2007):

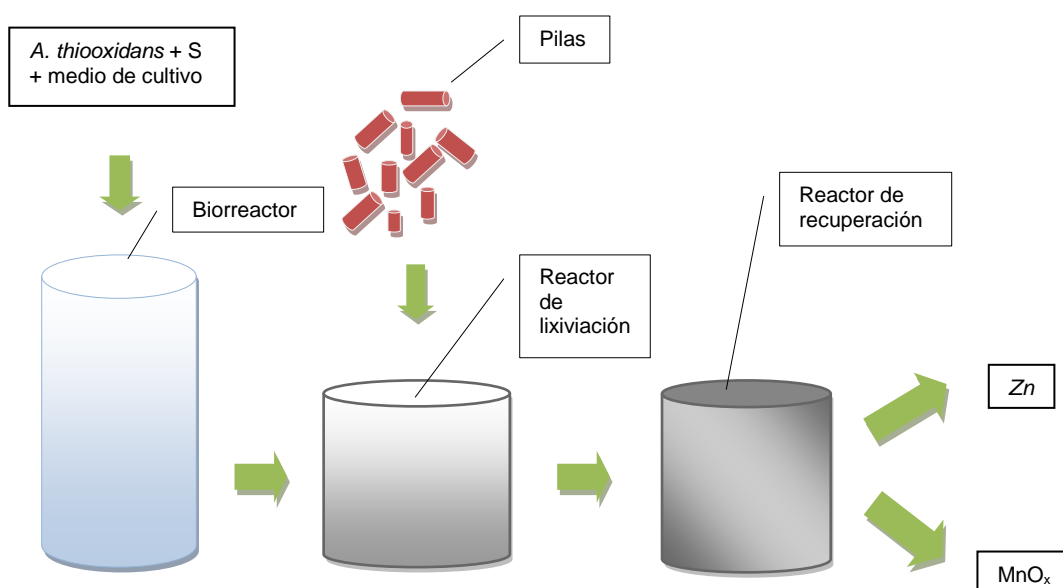
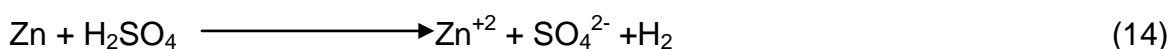


Figura 1. Esquema simplificado del proceso de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas.

En la figura 1 se muestra un esquema general de la planta piloto que se describirá en detalle en los capítulos que siguen. Dicha planta piloto consta de dos biorreactores donde se produce el medio ácido reductor mediante *A. thiooxidans*. Este medio se mezcla con las pilas agotadas en el reactor de lixiviación donde se produce la extracción de cinc y manganeso. La solución de los sulfatos de estos metales se traslada al reactor de recuperación donde se obtiene el producto final del proceso: cinc y manganeso en forma de sales, óxidos o metales dependiendo del proceso de recuperación que se utilice.

2. Antecedentes

En el año 2000 el Proyecto Megapilas (Corti, 2003), dirigido por los Dres. Horacio Corti y Gustavo Curutchet, fue el comienzo de una campaña educativa que formó una “red de escuelas” de Capital Federal y gran Buenos Aires. Durante este proyecto se recolectaron datos estadísticos sobre el consumo de pilas, se realizaron experiencias sobre la toxicidad de los metales presentes en los diferentes tipos de pilas y se buscaron y ensayaron alternativas para minimizar el impacto ambiental que éstas producen al convertirse en residuos.

Una de estas alternativas fue la utilización de las bacterias *A. thiooxidans* para la biolixiviación de metales de pilas y baterías agotadas. La aplicación de esta alternativa para la recuperación de los metales presentes en las pilas de Ni-Cd y Li-ion fue estudiada en una planta piloto consistente en un biorreactor de 20 litros de capacidad (una vez relleno con el lecho de azufre) y un reactor de lixiviación de 30 litros de capacidad. En estos estudios, realizados en el laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de San Martín (ECyT-UNSAM) y que formaron parte de la tesis de licenciatura de la Lic. M. Pia di Nanno (2003), se comprobó que este sistema es apto para el tratamiento de pilas de Ni-Cd y Li-ion.

Con el objetivo de continuar con este proyecto en la ciudad de La Plata y alrededores, se armó una nueva propuesta de trabajo, esta vez concentrada en el estudio de las pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas. Se solicitó con esta propuesta un subsidio a la Región *Lazio* (con sede en Roma, Italia) por intermedio del Círculo *Laziale* de La Plata (asociación sin fines de lucro de

inmigrantes italianos provenientes de la Región *Lazio*), para la ejecución de un proyecto científico-educativo que se denominó “Proyecto Pilas”. Dicho subsidio fue otorgado en el año 2006. Este proyecto consistió en el dictado del curso “Las pilas y el medio ambiente”, en ensayos preliminares de laboratorio realizados en el laboratorio de Análisis Ambiental, ECyT- UNSAM para probar la viabilidad del sistema (previamente utilizado en las pilas de Ni-Cd y Li-ion) para las pilas alcalinas y de cinc-carbón. Una segunda etapa del “Proyecto Pilas” consistió en el montaje y puesta en funcionamiento de una segunda planta piloto de tratamiento de pilas, esta vez enfocada en el tratamiento de pilas alcalinas y de cinc-carbón, en Pla.Pi.Mu- Planta Piloto Multipropósito (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires- Universidad Nacional de La Plata (CICPBA-UNLP)), en el cual participaron alumnos del curso “Las Pilas y el Medio Ambiente” a través de pasantías otorgadas por el proyecto. Además se dieron varias charlas y conferencias en centros y colegios, en la Feria del Libro de la Ciudad de Buenos Aires (años 2008 y 2010), y fueron recibidos varios grupos de colegios en visitas a la planta. Este proyecto tuvo una interesante repercusión en los medios, realizando notas en los principales diarios de nuestra ciudad (notas diario El Día, 2006, 2008(a), 2008(b)) y de la Ciudad de Buenos Aires, en programas radiales de La Plata y Ciudad Autónoma de Buenos Aires, y en los programas de televisión: TN Ecología, Científicos Industria Argentina y Recurso Natural. También fue declarado de interés provincial por la Honorable Cámara de Senadores de la Provincia de Buenos Aires en Agosto de 2009 (Expte. F 296/09-10). Una vez finalizado el período de ejecución del “Proyecto Pilas”, y terminado el subsidio, se continuó con la puesta a punto de la planta piloto instalada en Pla.Pi.Mu., siguiendo con el apoyo financiero de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), y bajo la dirección de los Dres. Horacio Thomas y Gustavo Curutchet se dio inicio a este trabajo de tesis.

3. Referencias

- Baran, E.J., Química Bioinorgánica, Mc. Graw-Hill/ Interamericana de España, Madrid, 1995.
- Bhatti, T.M., Vuorinen, A., Tuovinen, O.H., Dissolution of non-sulfide phases during the chemical and bacterial leaching of a sulfidic black schist, *Hydrometallurgy*, 117–118 (2012), 32–35.
- Bosecker, K., Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiology Reviews*, 20 (1997), 591–604.
- Brierley, J.A., Brierley, C.L., Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 59 (2001), 233–239.
- Bustos, S., Castro, S., Montealegre, S., The Sociedad Mineral Pudahuel bacterial thin-layer leaching process at Lo Aguirre, *FEMS Microbiology Reviews*, 11 (1993), 231-236.
- Cerruti C., Curutchet G., Donati E., Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*, *Journal of Biotechnology*, 62 (1998), 209-219.
- Chang, R., College, W., Química, Séptima Edición, Mc. Graw-Gill, México, 2002.
- Chiacchiarini, P., De la Fuente, V., Donati, E., Pre-tratamiento de un mineral refractario de oro mediante células de *Thiobacilli*. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 2000, 39-44.
- Correa, J.D.O., Mineralogía del proceso de oxidación bacteriana de arsenopirita (FeAsS) y pirita (FeS₂), Tesis de Magíster en Ingeniería – Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Facultad de Minas, 2010.
- Corti, H., Megapilas 2000: una red de escuelas que sabe qué hacer con las pilas usadas, *Revista de Ingeniería Sanitaria y Ambiental* N° 67 (2003).
- Curutchet G., Donati E., Pogliani C., Oliver C., Viera M., Development of *Thiobacillus* biofilm for metal recovery. M. *Microbial Growth in Biofilms, Methods in Enzymology*, 337 (B) (2001), 171-186.
- Curutchet, G., Comparación de dos especies del género *Thiobacillus* en la biolixiviación de sulfuros metálicos. Tesis Doctoral Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas, 1996.

- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglio, F., Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172 (2) (2007), 975–983.
- De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004), 191-196.
- De Souza, C.C.B.M., De Oliveira, D.C., Tenório, J.A.S., Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, *Journal of Power Sources*, 103 n°1 (2001), 120–126.
- Di Nanno, M.P., Sistema biohidrometalúrgico para la recuperación de metales baterías de níquel-cadmio agotadas. Tesis de Licenciatura en Análisis Ambiental, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, 2003.
- Dirección Nacional de Control Ambiental, Dirección de Residuos Peligrosos, Subsecretaría de Control y Fiscalización Ambiental y Prevención de la Contaminación, Informe Pilas en Argentina, 2010, www.ambiente.gob.ar
- Ehrlich, H.L., Geomicrobiology, Dekker, New York, cuarta edición, 2002.
- El Día: La ciudad. “En La Plata buscan reciclar pilas”. Nota Diario El Día de La Plata, lunes 18 de septiembre de 2006.
- El Día, Información general, Estudian método natural para recuperar las pilas, Nota Diario El Día de La Plata, domingo 6 de abril de 2008(a).
- El Día, La ciudad, Buscan ampliar planta de reciclado de pilas, Nota Diario El Día de La Plata, sábado 18 de octubre de 2008(b).
- EPBA, 2006 <http://www.epbaeurope.net>
- EU Battery Extended Impact Assessment, 2003. http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/exten_impact_assessment.pdf
- Expediente F 296/09-10: Declaración de interés provincial del “Proyecto Pilas”, Honorable Cámara de Senadores de la Provincia de Buenos Aires, Agosto de 2009.
- Ferella, F., Furlani, G., Navarra, M., Hydrometallurgical plant to recycle alkaline and Zn-C spent batteries: process and economic analysis, *Proceedings of*

- the 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorization, Patras, Greece, 2008.
- Gargarello, R.M., Di Gregorio, D., Huck, H., Fernandez Niello, J., Curutchet, G., Reduction of uranium(VI) by *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, 104 (2010), 529–532.
- Greenpeace. Gestión de residuos de pilas y baterías. Junio de 2010.
- La Nación: Información general. Fuga contaminante. Nota Diario La Nación, viernes 2 de noviembre de 2001,
- Li, Y., Xi, G., The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn–Mn batteries in HCl, *Journal of Hazardous Materials*, 127 B (2005), 244–248.
- Olson, G.J., Brierley, J.A., Brierley, C.L., Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63 (2003), 249–257.
- Pogliani, C., Curutchet, G., Donati, E., Bioleaching of a sulfide ore by combined attack of two species of *Thiobacilli*, *Proceedings of 3rd Southern Hemisphere Meeting of Mineral Technology*, Bs. As., 1997.
- Provazi, K., Amaral Campos, B., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. , Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques, *Waste Management*, 31 (2011), 59–64.
- Quiroga, A., Curutchet G., Donati, E., Producción de ácido sulfúrico mediante bacterias inmovilizadas por gelificación ionotrópica, *Actas de las V Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, San Juan, 1998.
- Rawlings, D.E., Heavy metal mining using microbes, *Annual Review of Microbiology*, 56 (2002), 65–91.
- Rawlings, D. E., *Biomining: theory, microbes and industrial processes*. Springer, Berlin Heidelberg, New York, 1997.
- Rodríguez, Y., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., La biolixiviación a comienzos del siglo XXI, *Revista de Metalurgia Madrid*, 37 (2001), 616-627.
- Rohwerder, T., Jozsa, P.G., Gehrke, T., Sand, W., Bioleaching. Bitton, G. (ed) *Encyclopedia of environmental microbiology*, vol 2, Wiley, New York, 2002, 632–641.

- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G, Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M.,
A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and
zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97 (2009), 158-166.
- Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., Liu, W., Wu, J., Li, P., Bioleaching of copper
from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid
mine drainage, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (2010), 812–818.
- Xin, B., Zhang, D., Zhang, X., Xi, Y., Wu, F., Chen, S., Li, L., Bioleaching
mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture
of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource
Technology* 100 (2009), 6163–6169.
- Xin, B., Jiang, W., Aslam, H., Zhang, K., Liu, C., Wang, R., Wang, Y., Bioleaching
of zinc and manganese from spent Zn–Mn batteries and mechanism
exploration, *Bioresource Technology*, 106 (2012), 147–153.
- Zhao, L., Zhu, N.W., Wang, X.H., Comparison of bio-dissolution of spent Ni–Cd
batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as
substrate, *Chemosphere*, 70 (2008), 974–981.

Capítulo 1

Pilas y baterías

Descripción

Caracterización

Capítulo 1

Pilas y baterías. Descripción. Caracterización

1. Introducción

1.1 Historia de las pilas

En el año 2000 se celebró el bicentenario de la primera pila eléctrica: la pila de Volta. El 20 de Marzo del año 1800 Alessandro Volta comunica por carta al presidente de la *Royal Society* de Londres la primera noticia de su invento: la "*pila a colonna*" (conocida hoy en día como "pila de Volta"). Posteriormente, en el año 1801, Volta a requerimiento de Napoleón Bonaparte presenta en París su invento y lee su "Disertación sobre la identidad del fluido eléctrico con el galvánico". Napoleón, en reconocimiento a sus aportaciones científicas, le otorgó el título de Conde nombrándole además Senador del Reino.

Volta fue un físico italiano, nacido en Como, que se interesó e investigó uno de los fenómenos más famosos en su época: la electricidad. En 1774 fue elegido Profesor de Física en el Colegio Superior de Como y tan sólo un año más tarde inventó el electróforo. Este invento provocó que su fama se extendiera muy rápidamente y que en 1779 se le asignara la cátedra de la Universidad de Pavía donde prosiguió sus trabajos sobre la electricidad. Inventó otros aparatos como el electroscopio condensador o el eudiómetro y todo ello llevó a que más adelante fuera elegido miembro de la *Royal Society* de Londres.

Pero el trabajo que más fama le ha dado está relacionado con la corriente eléctrica. Galvani había comprobado previamente que un anca de rana podía experimentar contracciones cuando se colgaba de un hilo de latón con un contrapeso de acero. A partir de los experimentos de Galvani, Volta comprobó que el efecto era debido a la presencia de los dos metales y que poniendo en contacto esos dos metales, u otros, se podía obtener una corriente eléctrica. Sus investigaciones le llevaron a concluir que algunas combinaciones de metales producían mayor efecto que otras y, con sus mediciones, hizo una lista del orden

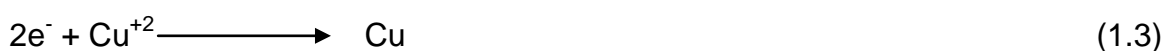
de eficacia. Es el origen de la serie electroquímica que se utiliza hoy en día en química.

Volta inventó una serie de aparatos capaces de producir un flujo eléctrico. Para ello utilizó recipientes con una solución salina conectados a través de arcos metálicos. Conectando varios de esos recipientes consiguió la primera batería eléctrica de la historia. Para reducir complicaciones debido a la necesidad de utilizar soluciones, empezó a utilizar pequeños discos redondos de cobre y cinc y otros de paño o cartón en agua acidulada. De manera que los unía formando una serie: cobre, cinc, paño, cobre cinc, paño, etc.; todos ellos apilados formando una columna. Cuando unía los extremos de la "pila" mediante un hilo conductor, al cerrarse el circuito se obtenía una corriente eléctrica.

La reacción de la pila de Volta se detalla en las ecuaciones (1.1-1.3). La reacción entre cinc metálico y iones Cu(II) en solución ilustra un cambio espontáneo en el cual se transfieren los electrones.



Podemos representar la ecuación (1.1) como una combinación de dos medias reacciones (ecs. 1.2, 1.3):



En la pila voltaica, estas medias reacciones ocurren en electrodos diferentes de forma tal que la transferencia entre electrones tiene lugar a través de un circuito eléctrico externo más bien que entre el cinc metálico y los iones Cu(II).

La pila de Volta despertó un gran entusiasmo entre los científicos de su época y sirvió de impulso para los experimentadores de toda Europa (casi inmediatamente se descubrió que la corriente eléctrica podía descomponer el agua) y sirvió de base para los trabajos químicos de Davy y para el estudio de los fenómenos electromagnéticos que hizo Faraday. En los 200 años que han transcurrido desde entonces se han construido muchos modelos de pilas, pero

todas ellas se basan en el mismo principio que la pila de Volta (Gómez, 2000; Mortimer, 1983).

2. Definiciones

2.1. Pila

Dispositivo capaz de generar electricidad a partir de una reacción redox espontánea. Son dispositivos de energía portátil que pueden servir como fuente de energía eléctrica directa a un voltaje constante. Están compuestas principalmente de un cátodo, un ánodo, y una solución salina que actúa como electrolito.

Existen varios tipos de pilas que difieren entre sí en su composición química, se pueden clasificar en dos grupos: primarias y secundarias.

Pilas primarias: son aquellas pilas en las que su fuente de energía es una reacción química irreversible. Es decir, sólo pueden utilizarse hasta su descarga completa y luego deben ser descartadas.

Pilas secundarias: Son aquellas pilas que utilizan como fuente de energía una reacción química reversible. Por lo tanto, pueden recargarse y tienen varios ciclos de uso, aunque su vida útil termina luego de varias recargas dependiendo del número de cargas, del tipo de pila y de la tecnología utilizada para su construcción (Mortimer, 1983; Chang, 2002).

2.2. Batería

Es un conjunto de pilas conectadas entre sí para generar mayor voltaje o amperaje (dependiendo si están conectadas en paralelo o en serie) que una pila individual (Mortimer, 1983; Chang, 2002).

3. Descripción de las pilas utilizadas

3.1. Alcalinas

Las pilas alcalinas están compuestas por un ánodo de cinc de una gran superficie específica, un cátodo de dióxido de manganeso de alta densidad, y un electrolito de hidróxido de potasio. En la figura 1.1 se ilustra el corte de una pila alcalina típica.

A continuación (fig. 1.1) se describen detalladamente las distintas partes de una pila alcalina:

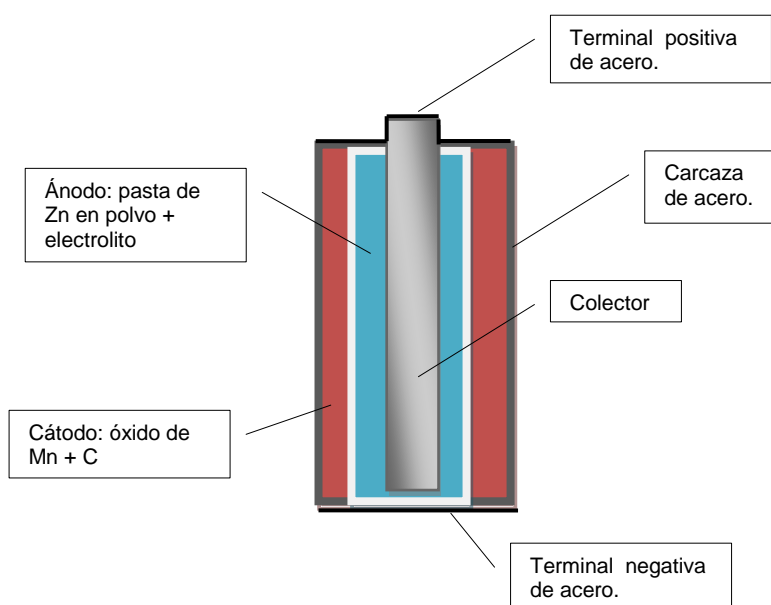


Figura 1.1. Esquema de una pila alcalina.

Cátodo: es una mezcla de dióxido de manganeso electrolítico de alta pureza y carbón conductor.

Ánodo: es una mezcla gelatinosa de cinc en polvo y electrolito.

Separadores: están compuestos de materiales especiales que previenen la migración de partículas sólidas en la pila.

Carcasa de acero: es el envase que contiene los materiales activos de la pila, y sirve como colector del cátodo.

Colector de latón: es el colector del ánodo.

Terminales positivas y negativas: son las superficies de contacto, están hechas de acero niquelado.

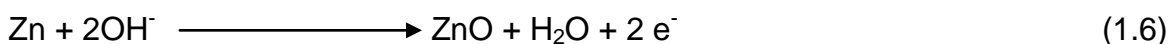
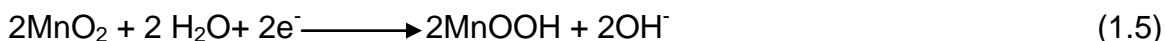
Film plástico: es el envoltorio plástico que aísla eléctricamente la pila (Energizer, 2008).

3.1.1. Electroquímica

Una pila alcalina produce electricidad cuando el cátodo de dióxido de manganeso es reducido y el ánodo de cinc oxidado, según la ecuación (1.4).



Durante esta reacción se consume agua y se produce el ion hidroxilo (OH^-) en el cátodo, como lo describe la ecuación (1.5). Mientras que en el ánodo, se consume el ion hidroxilo y se produce agua (ec. 1.6).



La velocidad de reacción depende de la calidad de la materia prima y de la disponibilidad de OH^- y agua. Cátodo y ánodo se separan para que la reacción no ocurra si no está el circuito cerrado, esto ocurre cuando la pila se conecta a un artefacto y éste se enciende, entonces los electrones comienzan a fluir.

La mayoría de las pilas alcalinas están diseñadas para operar en un rango determinado de voltaje (entre 1,6 y 0,9 V por celda) (Energizer, 2008).

3.2. Cinc-carbón

Están divididas en dos grupos: LeClanché o Cloruro de Cinc. Ambos sistemas están compuestos por un ánodo de cinc, cátodo de dióxido de manganeso y un electrolito ligeramente ácido. La diferencia entre estos dos tipos de pilas de cinc-carbón es precisamente el electrolito. En el caso de las pilas LeClanché, el electrolito es una mezcla de cloruro de amonio y cloruro de cinc en agua. Para las pilas Cloruro de Cinc, como su nombre lo indica, el electrolito es una solución de cloruro de cinc en agua.

A continuación se describen detalladamente las partes de una pila de cinc-carbón, ilustradas en la figura 1.2.

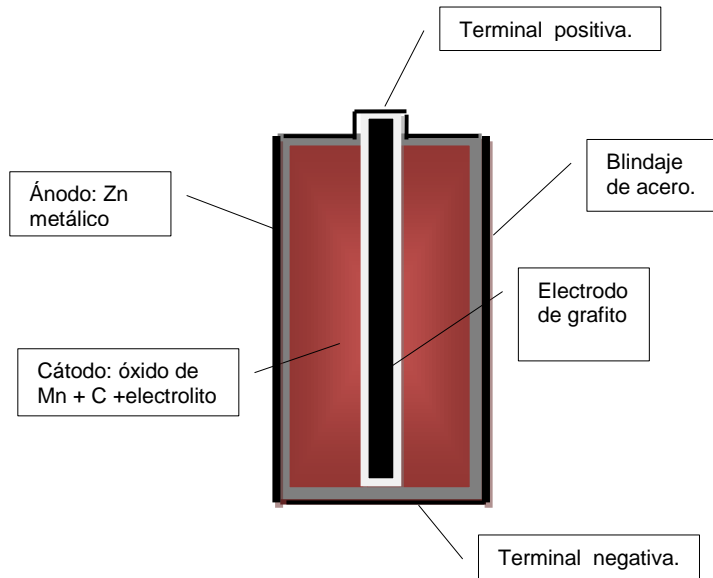


Figura 1.2. Esquema de una pila de cinc-carbón.

Cátodo: Es una mezcla de óxido de manganeso y carbón conductor, generalmente en forma de carbón *black*², y electrolito.

Ánodo: compuesto por una aleación de cinc de alta pureza, es también el envase que encierra los materiales activos de la pila.

Electrodo de carbón: es el colector de la corriente catódica.

Separadores: de pasta de almidón o papel estucado, que previenen la migración de partículas sólidas dentro de la pila.

Terminales positivo y negativo: de acero cromado.

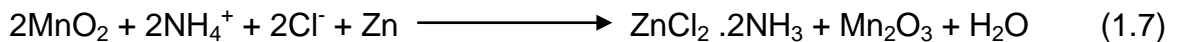
Cubierta exterior de nylon o plástico y sellado plástico. Para aislar la pila y evitar la pérdida de sus componentes (Eveready, 2001).

² Carbon *black* [C.A.S. NO. 1333-86-4]: Es carbón elemental en forma de partículas coloidales, producto de la combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos bajo condiciones controladas. (*International Carbon Black Association, 2006*)

3.2.1. Electroquímica

LeClanché

La reacción química que hace funcionar este tipo de pilas, se describe en la ecuación (1.7)

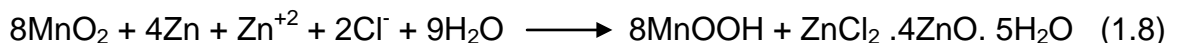


El voltaje de este tipo de pila es de 1,55 V (Eveready, 2001).

Cloruro de Cinc

La reacción que ocurre en este tipo de pilas es la descrita en la ecuación (1.8). Generalmente poseen mayor proporción de carbón *black* en el cátodo, mayor cantidad de electrolito, y mayor acidez del mismo, en comparación con las pilas LeClanché (Eveready, 2001).

El voltaje promedio es de 1,60 V.



4. Antecedentes de disposición final y necesidad de reciclado

4.1. Legislación en Argentina y el mundo

En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha crecido considerablemente debido a su versatilidad para el uso de equipos electrónicos portátiles (De Souza *et al.*, 2001). En el 2012, Xin *et al.* reportaron que las pilas de cinc-manganeso ocupan alrededor del 90% del total anual de ventas de pilas y baterías portátiles, principalmente debido a sus bajos precios respecto a otros tipos de pilas, especialmente en países en desarrollo como China.

En Argentina, no existen estadísticas oficiales actualizadas sobre la cantidad de pilas que se consumen por habitante. Un estudio realizado por la FIUBA/CEAMSE en 2009 (Greenpeace, 2010), sobre los residuos generados en

la Ciudad de Buenos Aires, el descarte de pilas agotadas aumentó en un 50% en 2009 respecto del año anterior, esto equivale al 0,03% del total de los residuos, lo que se traduce en unos 734 kg de pilas y baterías enterrados en el relleno sanitario por día, o sea, 264 toneladas durante el año del estudio (Greenpeace, 2010).

Otros datos relevantes fueron recolectados, en la misma ciudad, en el marco del Programa de Recolección de Pilas y Baterías desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Estos indican que el 69% de las pilas recolectadas en la ciudad son del tipo primarias, y que de esta cantidad, el 67% son AA y AAA y el 2%, pilas botón (Greenpeace, 2010).

La gran cantidad de pilas que se descartan, y el impacto ambiental que la inadecuada disposición de los residuos que las pilas agotadas producen impulsó a muchos países del mundo a reglamentar la disposición final de estos desechos y su reciclado.

Varios gobiernos locales de la Unión Europea han tratado el problema de las pilas a nivel legal: la Directiva 2006/66/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre Baterías y Acumuladores (modificada por la directiva 2008/12/CE respecto de los poderes conferidos a la Comisión) prohíbe la disposición en rellenos sanitarios y la incineración de pilas y baterías portátiles, acumuladores industriales, y baterías automotrices. También regula la recolección y transporte de pilas y baterías agotadas, e incentiva a los Estados Miembros para que financien a los centros de investigación y a las universidades proyectos de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para el reciclado de pilas y baterías agotadas.

En el MERCOSUR aún es poco lo que se ha hecho al respecto, aunque se está comenzando a trabajar en ello. El primer país en regular la disposición de las baterías fue Brasil, un organismo gubernamental de este país: el Consejo Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) creó la resolución 257/99 en junio de 1999 (Espinosa *et al.*, 2004), la que dispone límites de concentración de los metales más peligrosos como mercurio, cadmio y plomo, en la fabricación, importación y comercialización de las pilas alcalinas y de cinc-carbón. También dispone que el consumidor final, una vez agotadas las pilas, debe regresarlas al vendedor, quien tendrá la obligación de enviarlas al fabricante o importador,

quien tendrá que hacerse cargo de la recolección, tratamiento y reciclado o disposición final de las pilas y baterías (Espinosa *et al.*, 2004).

La ley brasilera numero 9.605/98 castiga con 1-4 años en prisión más fianza a quien sea atrapado desechando estos residuos junto a la basura común. Brasil es el único país en el MERCOSUR que ya posee legislación al respecto (Espinosa *et al.*, 2004).

Actualmente, las firmas que venden baterías ya tienen organizado un sistema de recolección y la disposición final depende de cada firma. Estudios sobre la situación actual en el municipio de São Paulo mostraron que el mayor problema detectado fue la falta de conocimiento de la población sobre las leyes y regulaciones que tratan el tema de la recolección selectiva y destino o tratamiento de pilas y baterías (Espinosa *et al.*, 2004).

En Argentina, las pilas y baterías son enviadas con los residuos domiciliarios a los rellenos sanitarios, solo una parte de las baterías de níquel-cadmio fueron tratadas con procesos pirometalúrgicos en un proyecto impulsado por empresas de telefonía celular, pero en la actualidad este tipo de pilas prácticamente desapareció del mercado, aunque aún algunas pueden estar circulando en el circuito de desechos, o en las casas, empresas, etc.

Según la Ley Nacional 24.051 de residuos peligrosos, las pilas agotadas deberían considerarse como residuos peligrosos, y ser tratadas como tales por su contenido de metales tóxicos tales como níquel, cadmio, mercurio, cinc, manganeso, cobalto, etc. y de líquidos corrosivos que son utilizados como electrolito: hidróxido de potasio y cloruro de amonio (Ley Nacional 24.051, anexo I). En noviembre del año 2006, se promulgó la Ley Nacional 26.184, que prohíbe la comercialización de pilas alcalinas y de cinc-carbón cuya composición exceda los siguientes límites: 0,0005% p/p de mercurio; 0,015% p/p de cadmio; 0,200% p/p de plomo. La resolución 14/2007 controla la certificación de este tipo de pilas. Sin embargo, no existe hasta el momento legislación alguna relativa específicamente al reciclado o disposición final de pilas y baterías en Argentina, aunque si hay registro de numerosos proyectos de ley al respecto esperando ser tratados (HCDN Trabajo Especial n°204, 2012).

4.2. Antecedentes de reciclado de pilas

En la actualidad existen numerosos enfoques a nivel internacional para encontrar la solución al problema de las pilas agotadas, pero ninguno de ellos ha sido aceptado universalmente. La tecnología nos brinda diferentes alternativas para la disposición final y/o tratamiento de las pilas como por ejemplo rellenos sanitarios de seguridad, estabilización, incineración o reciclado (Bernardes *et al.*, 2004). En los últimos años varias tecnologías para el reciclado de pilas y baterías han sido desarrolladas en muchos países, entre ellas está la pirometalurgia, hidrometalurgia (lixiviación ácida, lixiviación alcalina, lixiviación ácido-reductora, extracción por solvente, electrólisis y precipitación química) (Sayilgan *et al.*, 2009; Moscardini *et al.*, 2008; De Souza & Tenório, 2004). Muchos de estos procesos ya han sido patentados y están siendo aplicados: *BATENUS*, proceso hidrometalúrgico para mezcla de todo tipo de baterías (Frohlich & Sewing, 1995); *PLACID* para la recuperación pirometalúrgica de mercurio de las baterías que lo contienen; *RECYTEC*, para la recuperación de cinc y manganeso de pilas alcalinas y de cinc-carbón; *HYDROMETAL SPA* para baterías de plomo-ácido; *REVABAT/ REVATECH* tratamiento hidrometalúrgico para pilas alcalinas y de cinc-carbón, que luego de ser desmanteladas son tratadas con ácido sulfúrico y finalmente se recuperan cinc y manganeso como óxidos o sales; y *RECUPYL* para la recuperación hidrometalúrgica de cinc y manganeso provenientes de pilas agotadas, como sulfatos, utilizando ácido sulfúrico y agua oxigenada; entre otros (Ferella *et al.*, 2008; Sayilgan *et al.*, 2009; Moscardini *et al.* 2008; De Souza & Tenório, 2004).

A continuación se presenta una breve descripción de la metodología general y los casos particulares más aplicados para la tecnología de reciclado de pilas y baterías.

Al iniciar un proceso de recuperación de este tipo de residuos, es necesario clasificarlos y desmantelarlos, para esto se utilizan procesos físicos como separación por tipo y tamaño, separación magnética, molienda o trituración. Existen distintos tipos de pilas y baterías que funcionan con diferentes reacciones químicas de las alcalinas y de cinc-carbón, y por lo tanto, están compuestas por diferentes metales, por lo que la clasificación previa al comienzo del tratamiento es fundamental.

Luego es necesario abrirlas o triturarlas para dejar expuestos los compuestos químicos que se encuentran en su interior y para disminuir el tamaño de partícula, lo que facilita un mayor contacto del material de las pilas con el reactivo químico que se utilice para tratarlas.

Un segundo paso es la separación magnética, con lo que todas las partes compuestas por materiales ferrosos son separadas físicamente siendo éste el primer producto reciclable que se obtiene de las pilas, el que puede ser enviado a fundición y recuperado. Lo que queda ahora es un barro mezcla de compuestos metálicos que forman cátodo y ánodo, carbón, electrolito: hidróxido de potasio o cloruro de amonio según el tipo de pila, papel y plástico, estos últimos dos fácilmente identificables y separables. Luego se realiza una segunda molienda del barro para homogeneizar el tamaño de partículas. El tratamiento físico de molienda suele ser energéticamente costoso, por lo que se deben estudiar las condiciones de molienda y los tamaños de partícula necesarios para lograr una buena eficiencia de reciclado minimizando los costos de esta etapa del proceso.

Métodos pirometalúrgicos: la pirometalurgia es un método muy usado para el reciclado de baterías. Los métodos pirometalúrgicos consisten básicamente en la volatilización selectiva de los metales a elevadas temperaturas seguida de condensación. Algunas de las empresas que lo utilizan son *Batrec*, *Snam-Savan*, *Sab-Nife*, *Inmetco*. A excepción de *Batrec*, que recicla cinc y mercurio de pilas alcalinas y de cinc-carbón, el resto procesan baterías de níquel-cadmio volatilizando el cadmio a altas temperaturas (900°C), de lo que obtienen cadmio de alta pureza (99-95%), pero metales como el níquel y cobalto, no son recuperados con esta tecnología. Otro ejemplo es el proceso japonés *SUMIMOTO*, este proceso es totalmente pirometalúrgico y también es utilizado para el reciclado de todo tipo de baterías, a excepción de las de níquel-cadmio. Consiste en un tratamiento de pirólisis, donde el mercurio es recuperado del gas generado en una etapa de reducción, el cinc es recuperado en forma de polvo y se produce una aleación de hierro- manganeso.

Diferentes técnicas pirometalúrgicas han sido empleadas para diseñar procesos específicos para el reciclado de pilas y baterías.

Pirólisis y reducción: utilizando esta técnica, el agua y el mercurio son evaporados, separados y condensados. Los compuestos orgánicos son destruidos térmicamente y emitidos como CO₂ y agua. La fracción metálica que

queda en el horno luego de la pirólisis, se trata por reducción a 1500°C aproximadamente. En este paso se producen aleaciones metálicas. Las corrientes gaseosas generadas son incineradas a temperaturas alrededor de 1000°C y luego templadas para evitar la formación de dioxinas. La escoria generada en el proceso contiene mercurio y puede ser tratada por destilación. El agua residual utilizada para el enfriamiento del gas debe ser tratada en una planta de tratamiento de efluentes.

Métodos hidrometalúrgicos: otra tecnología muy utilizada para el diseño de procesos de reciclado de pilas y baterías es la hidrometalurgia. La hidrometalurgia tiene algunas ventajas respecto de la pirometalurgia, como por ejemplo, menos requerimientos para las instalaciones industriales, posible recuperación de los reactivos químicos utilizados para la lixiviación, y menores emisiones de gases y partículas, lo que se traduce en menor contaminación del aire. De todas formas, para mejorar la disolución de los metales es necesario realizar operaciones previas a la lixiviación, como pre-clasificación por tipo de pila y batería, desmantelamiento de las mismas, separación magnética. El procedimiento es largo y se necesita una gran cantidad de reactivos químicos. También se generan efluentes acuosos que deben ser tratados para evitar contaminación secundaria (Sayilgan *et al.*, 2009; Moscardini *et al.* 2008; De Souza & Tenório, 2004).

Estudios para la aplicación de procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales de pilas y baterías comenzaron a realizarse en 1984, cuando Franke y colaboradores patentaron un proceso en el cual las pilas eran tratadas en álcali y luego con ácidos, obteniendo óxidos de cinc y manganeso por electrólisis de las soluciones producto de la lixiviación (Franke *et al.*, 1984; Bartolozzi, 1990). En la actualidad existen varios procesos patentados, entre los cuales algunos ya fueron mencionados más arriba en este texto. Uno de estos es el proceso *BATENUS*, desarrollado para el tratamiento de todo tipo de baterías y pilas, exceptuando las pilas botón de óxido de mercurio. El cobre, níquel y cadmio del lixiviado son separados selectivamente por intercambio iónico, el cinc presente en la fase líquida se separa por extracción líquido-líquido y luego es recuperado por electrodeposición, y el óxido de manganeso es obtenido por electrólisis. El proceso *BATENUS* opera en Alemania con una capacidad de 7.500 toneladas de pilas por año. El primer proceso para el reciclado de baterías

a gran escala fue desarrollado por *Pira GmbH*, un instituto de investigación en *Stühlingen*, Alemania (Sayilgan *et al.*, 2009).

Toro y colaboradores (2006) desarrollaron y patentaron en Italia un proceso hidrometalúrgico para el reciclado de los componentes de las baterías usando mezcla de ácido sulfúrico con carbohidratos provenientes de aguas residuales como compuestos reductores. El proceso comprende los siguientes pasos: 1. Pretratamiento de las baterías. 2. Lixiviación ácido reductora utilizando como agentes reductores carbohidratos seleccionados de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y las mezclas correspondientes. 3. purificación por cementación, 4. Separación y recuperación de zinc metálico y dióxido de manganeso, 5. Tratamiento de las soluciones por concentración y purificación para el reciclado de reactivos y agua.

En 2006, los miembros de la *European Battery Recycling Association (EBRA)* reciclaron 30.870 toneladas de pilas y baterías portátiles y acumuladores, de las cuales, 26.928 toneladas (el 87%) eran pilas alcalinas, de cinc-carbón y de cinc-aire. Comparando estos datos con los del año 2005, hubo un incremento del 19% en la cantidad de pilas alcalinas desechadas (Ferella *et al.* 2008).

En Argentina, si bien existe conciencia social del peligro que implican las pilas y baterías una vez que se convierten en residuos (hecho demostrado por las continuas campañas de recolección de pilas en las ONG's, las que luego se encuentran almacenando grandes cantidades de este residuo sin encontrar donde enviarlas para su tratamiento) no se ha implementado aún ningún proceso a escala industrial que implique el reciclado de este residuo (Greenpeace, 2010). Según un informe de la Subsecretaría de Control y Fiscalización Ambiental y Prevención de la Contaminación, no se encuentran operadores habilitados por la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) en el Registro Nacional de Generadores y Operadores de Residuos Peligrosos, para el reciclado, incineración o inmovilización de pilas y baterías portátiles agotadas. Las únicas alternativas para la disposición final de este residuo, para las cuales se encuentran operadores habilitados por la SAyDS son la exportación (Convenio de Basilea), y la disposición en rellenos de seguridad, ejemplo de la implementación de esta última alternativa es el municipio de Bahía Blanca en el marco del Programa Integral de Pilas iniciado en 1998 (Dirección Nacional de Control Ambiental, 2010).

Sin embargo, a pesar de estos recursos que hoy en día existen en nuestro país, las pilas y baterías de todo tipo se siguen arrojando junto con la basura común sin que este hecho sea realmente controlado ni sancionado. La falta de conocimiento y de información acerca de cómo tratar este residuo hace que ni siquiera algunos municipios que emprenden campañas de recolección sepan luego dónde enviar las pilas que acumulan. Incluso basándose en la Ley Nacional 26.184, las autoridades aconsejan que las pilas alcalinas y de cinc-carbón que se encuentren dentro de los límites de concentración establecidos por dicha ley, pueden ser desechadas como un residuo común, lo que se contradice con la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos que enuncia:

*“....Residuo Peligroso: A los fines de lo dispuesto en el art. ° 2 de la ley, se denomina residuo peligroso a todo material que resulta de **desecho o abandono y pueda perjudicar en forma directa o indirecta** a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o al ambiente en general y cualquiera de los dos indicados expresamente en el anexo I de la ley 24.051 o que posea alguna de las características enumeradas en el anexo II de la misma ley...”*

El anexo I de esta ley enumera como “categorías sometidas a control”, la siguiente lista de compuestos que se encuentran en las pilas alcalinas y de cinc-carbón: Y23: compuestos de cinc; Y34: soluciones ácidas o ácidos en forma sólida; Y35: soluciones básicas o bases en forma sólida.

4.3. Metales reciclables en pilas alcalinas y de cinc-carbón

4.3.1. Cinc

El cinc no es muy abundante en la naturaleza (una proporción de aproximadamente 10^{-6} de la corteza terrestre), pero se conoce desde hace mucho tiempo debido a la facilidad con que se obtiene de sus minerales y la gran cantidad de aplicaciones en las que se usa.

En la actualidad, aproximadamente un 60% del cinc consumido en todo el mundo proviene de recursos mineros: el cinc se presenta en varios minerales como óxidos y carbonatos, pero su principal fuente es la esfalerita [(ZnFe)S], que se encuentra frecuentemente junto con la galena (PbS), y debido a la similaridad del cinc con el cadmio, suele encontrarse este último en casi todos los

minerales de cinc por sustitución isomórfica. Existen gran cantidad de métodos de obtención, que implican en la etapa inicial la flotación y la tostación; el cinc y el plomo por lo general se recuperan juntos mediante un método de alto horno. El otro 40% del cinc proviene del reciclado y del cinc secundario (Cotton, 1996). Como consecuencia del gran crecimiento en la demanda de este metal y del gradual agotamiento de las reservas naturales no renovables del mismo, se ha comenzado a poner más atención en el estudio de los métodos de recuperación y reciclado del cinc de recursos secundarios. Estos recursos alternativos incluyen: ceniza de cinc, escoria con contenido de cinc, el polvo residual de los hornos de arco eléctrico, fundición de latón, chatarra proveniente del desmantelamiento de automóviles, lodos de la industria del rayón, de la escoria que se produce en la manufactura de chapas de acero galvanizado, de la chatarra generada en la instalación de procesos industriales, etc. (*International Zinc Association*).

Otro importante recurso secundario para la obtención de cinc pueden ser las pilas alcalinas, de cinc-carbón y de cinc-aire, una vez que finaliza su vida útil como tales.

Una escasez mundial de 432.000 toneladas de cinc ha sido reportado en 2005, y el precio de este metal ha llegado a un valor record durante ese año de alrededor de U\$S 2.500 la tonelada (Baba *et al.*, 2009). En 2013, el cinc cotiza en un promedio de 2.600 U\$S por tonelada (www.metalprices.com).

4.3.2. Manganeso

El manganeso es un elemento relativamente abundante y constituye aproximadamente un 0,085% de la corteza terrestre. Entre los metales de transición sólo el hierro es más abundante. Aunque se encuentra ampliamente distribuido, se halla en algunos depósitos sustanciales, principalmente óxidos, óxidos hidratados o carbonatos. También se encuentra en forma de nódulos en el lecho del océano Pacífico, junto con níquel, cobre y cobalto. El metal se obtiene a partir de sus óxidos por reducción con aluminio (Cotton, 1996). El manganeso existe en varios estados de oxidación entre 0 y VII; sin embargo en la naturaleza los estados de oxidación que tienen importancia biológica son (II), (III) y (IV). De éstos, sólo el Mn(II) es el que puede encontrarse como ion libre en solución

acuosa. El Mn(III) puede encontrarse en solución acuosa sólo en forma de complejos. Los iones libres de Mn(III) tienden a desproporcionarse en Mn(II) y Mn(IV). Los óxidos de Mn(IV) son insolubles en agua, por este motivo, la recuperación hidrometalúrgica de manganeso a partir del MnO₂, debe realizarse en condiciones reductoras, este óxido es estable tanto en condiciones reductoras ácidas como alcalinas (Das *et al.*, 2011).

Los minerales de manganeso son clasificados en tres niveles, basados en la concentración del metal en el mineral: minerales de alta ley: son los que contienen más del 44-48% de manganeso; minerales de ley intermedia, y de baja ley, son los que contienen 35-44% y 25-35% de manganeso respectivamente (Acharya *et al.*, 2004).

La demanda de minerales de manganeso ha crecido considerablemente en los últimos tiempos, este crecimiento es debido principalmente a la industria del acero (que utiliza aproximadamente un 95% del manganeso extraído) y aún continúa en aumento (Zhang & Cheng, 2007). El manganeso en el acero mejora la calidad de este último. En los últimos años se está utilizando la pirometalurgia convencional seguida de procesos hidrometalúrgicos a partir de minerales de baja ley de manganeso para la producción de MnO₂ químico (CMD) o MnO₂ electrolítico (EMD) para las industrias del aluminio, del acero y en la manufactura de baterías (Zhang & Cheng, 2007). El uso del EMD en la industria de las pilas alcalinas en 2002 excedió las 230.000 toneladas por año, habiendo crecido esta demanda en un 9,6% respecto a 1996. Se espera que estas cifras sigan en aumento en los siguientes años como consecuencia de la creciente demanda global de pilas y baterías (Das *et al.*, 2011). Anualmente se utilizan en el mundo unas 1.500.000 toneladas de manganeso, y esta cifra aún continúa en aumento (Zhang & Cheng, 2007).

Al aumentar la demanda, la consecuencia obvia es la disminución de las reservas naturales de manganeso, las que están comenzando a escasear (Das *et al.*, 2011). Según el *International Manganese Institute*, en la Unión Europea (EU), los recursos naturales de MnO₂ hoy en día son escasos, y en general las reservas mundiales de minerales de alta ley de manganeso están disminuyendo a velocidades alarmantes (Das *et al.*, 2011). Los mayores recursos de estos minerales se encuentran en Australia, Rusia, Gabon, Sud África y en la India. Informes de la *Manganese Ore India Limited (MOIL)*, reportaron que la

producción de acero fue de 60-70 millones de toneladas en 2009-2010 y se espera una producción de 110 millones de toneladas para el 2020 (Das *et al.*, 2011).

Este hecho ha generado el aumento de los precios tanto del manganeso como de las aleaciones realizadas con este metal. En el año 2012, la tonelada de manganeso se cotizó en alrededor de U\$S 4.000 (www.metalprices.com).

Este rápido crecimiento mundial de la demanda de manganeso le ha dado año a año mayor importancia al estudio y desarrollo de tecnologías para el reciclado de este metal a partir de minerales de baja ley en manganeso, o bien de residuos que lo contengan (Das *et al.*, 2011). Siendo la pirometalurgia e hidrometalurgia tradicionales aplicadas al reciclado de manganeso de recursos que contengan bajas concentraciones de este metal, energéticamente costosas (sobre todo la pirometalurgia) (Das *et al.*, 2011), la biohidrometalurgia puede ser una alternativa interesante.

Materiales con alto contenido de manganeso como pilas agotadas y electrodos, chatarra de acero, lodos y escoria son recursos secundarios de manganeso. Por ejemplo, en los lixiviados de la *Murrin Murrin Operation of Minara Resources Ltd.*, la relación de concentración de Ni/ Mn está en el orden de 2/1. La producción anual de níquel de esta empresa es de alrededor de 36.000 toneladas, en consecuencia, de recuperarse el manganeso de estas aguas residuales, la producción de manganeso sería de unas 18.000 toneladas anuales (Zhang & Cheng, 2006).

4.4. Toxicidad de los componentes de las pilas alcalinas y de cinc-carbón

4.4.1. Manganeso

Es un elemento que, al igual que el cinc, está presente en varios alimentos, y es esencial para el funcionamiento de algunas enzimas. Se requieren micronutrientes de manganeso para el crecimiento de algunas plantas.

Pero así como es de necesario, puede ser tóxico y causar trastornos en la salud humana. La inhalación de manganeso tiene como consecuencia efectos neurológicos en personas expuestas en forma crónica a este metal, estos

trastornos se conocen como “manganismo”, tienen síntomas semejantes al mal de Parkinson: anorexia, dolor muscular, apatía, monotonía y lentitud al hablar, así como la falta de coordinación. Se han registrado algunos casos en que la ingesta de manganeso ocasionó trastornos neurológicos. Un estudio epidemiológico realizado en Japón registró los efectos adversos en ciudadanos que habían consumido agua con concentraciones cercanas a 28 mg/l. Estas aguas provenían de una toma subterránea que se encontraba cerca de un relleno donde fueron enterradas unas 400 pilas secas. Se registraron 15 casos de envenenamiento con síntomas como letargo, temblor y alteraciones mentales. A pesar de esto no se pudo cuantificar el nivel de exposición al manganeso (Greenpeace, 2010).

En otro estudio realizado en Bangladesh (Greenpeace, 2010), se registraron efectos neurológicos adversos, como disminución del rendimiento en la escuela y en exámenes neurológicos, en niños de 11 a 13 años que fueron expuestos al manganeso a través de la ingestión de agua contaminada y de trigo fertilizado con aguas residuales.

Las vías de exposición del manganeso son el agua, el aire, y algunos vegetales.

En medios ácidos el manganeso posee mayor solubilidad y puede incorporarse a los lixiviados, llegando a las napas de agua subterránea. Las principales vías de ingreso de este metal al organismo son la inhalación de partículas de manganeso y la ingestión junto con los alimentos y el agua.

La OMS ha establecido el límite máximo permitido de manganeso de 0,5 mg/l para el agua potable. La CONAMA (organismo brasilero de protección del medio ambiente), estableció los límites en las descargas líquidas conteniendo manganeso de 0,3 mg/l para aguas pluviales, 0,5 mg/l para aguas lacustres, y 0,3 mg/l para descargas a aguas subterráneas (Greenpeace, 2010; Arrieta *et al.*, 2007).

4.4.2. Cinc

El cinc es un elemento esencial para los seres vivos, está presente en numerosas enzimas y es necesario para el funcionamiento del sistema nervioso, el metabolismo del calcio, de la vitamina A, entre otras funciones.

Sin embargo, la exposición a altas concentraciones de este metal, puede llegar a ser tóxico tanto para humanos como para animales terrestres y acuáticos (Greenpeace, 2010).

Las principales rutas de exposición del cinc son el agua, el suelo y el aire. La solubilidad del cinc en agua aumenta con la acidez, por lo que puede disolverse en lixiviados ácidos, por ejemplo de los rellenos sanitarios, y percolar a través del suelo llegando a las napas. En los suelos, puede adherirse a la materia orgánica y a las arcillas y óxidos de hierro. En el aire, las partículas de cinc pueden transportarse largas distancias.

Las vías por las cuales el cinc ingresa al organismo son la ingestión, la inhalación y el contacto con la piel. La ingestión oral de grandes cantidades de cinc puede causar molestias en el estómago y diarrea. La vía mas peligrosa para el ingreso del cinc en el organismo es la respiratoria, la inhalación de humos de cinc en ambientes laborales genera la “fiebre del fundidor”. Este metal se bioacumula en algunos organismos acuáticos generando biomagnificación en la cadena trófica. El cinc metálico es tóxico para algunos organismos peces e invertebrados (Arrieta *et al.*, 2007).

Aunque no posee una elevada toxicidad, organismos responsables del cuidado del medio ambiente han establecido límites de concentraciones en las descargas de cinc. La CONAMA, por ejemplo, estableció el límite de 3 mg/l para las descargas a aguas subterráneas, de 5 mg/l para descargas hacia aguas pluviales, y de 0,02 mg/l hacia agua de lagunas (Arrieta *et al.*, 2007).

5. Caracterización de las pilas en el laboratorio.

5.1. Recolección de pilas

Las pilas utilizadas fueron recolectadas en Pla.Pi.Mu. a través de amigos, colegas, conocidos y vecinos que se acercaron al centro con bolsas, bidones, botellas, etc. conteniendo pilas que habían acumulado en sus hogares. Algunos de los alumnos de colegios que visitaron la planta de recuperación de metales de pilas agotadas trajeron bidones con pilas que habían recolectado en la escuela. No fue necesario realizar campañas de recolección, simplemente con la

divulgación del trabajo que se estaba desarrollando se lograron recolectar las pilas necesarias para el trabajo experimental.

5.2 Tipos de pilas utilizadas

Se utilizaron en este trabajo pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas de tamaño AA. Entre las pilas recolectadas la mayor parte eran de marcas reconocidas, mientras que una proporción de éstas eran de “marcas alternativas”. Algunas se encontraban hinchadas, otras semiabiertas, y presentaban diferente aspecto según el tiempo de almacenaje y desuso que tenían.

5.3 Apertura de las pilas

Mediante un equipo especialmente diseñado en Pla.Pi.Mu. para abrir pilas cilíndricas, se abrieron las pilas a la mitad. Luego se separaron manualmente la carcaza, el papel, plástico, y la parte interna que constituyen un barro húmedo color negro-marrón oscuro variando su aspecto con el tipo de pilas.

En el caso de las pilas alcalinas la carcaza es de acero, y en el interior se observa una pasta marrón oscura a negra (mezcla de MnO_2 con carbón), separada por un papel de otra pasta blanca grisácea (cinc en polvo), ambas húmedas, se mezclan fácilmente en la operación de apertura y separación de los componentes de las pilas. En adelante se llamará esta mezcla “barro interno de las pilas” o “barro pilas”. En el centro, un clavo de acero que funciona de colector, se encuentra rodeado de la pasta blanca. El plástico que cubre la carcaza externa es separado, así como unas pequeñas arandelas que se encuentran alrededor de la tapa superior del cilindro, que sirven para sellar la pila (fig. 1.3(a)). En las pilas de cinc-carbón de marca reconocida, se observa que dentro de la carcaza de acero, hay otra de cinc y en el interior solo se ve una pasta negra húmeda, que es la mezcla de dióxido de manganeso, carbón y electrolito. En el caso de las pilas de marcas alternativas, en la mayoría de los casos la carcaza de cinc no está blindada por una carcaza de acero externa, sino que solo están recubiertas por un plástico, por lo que son fácilmente abiertas, y algunas

ya presentan aperturas según el tiempo que tienen en desuso. El peso es mucho menor y la pasta interna es igual que en el caso anterior (fig. 1.3(b)).

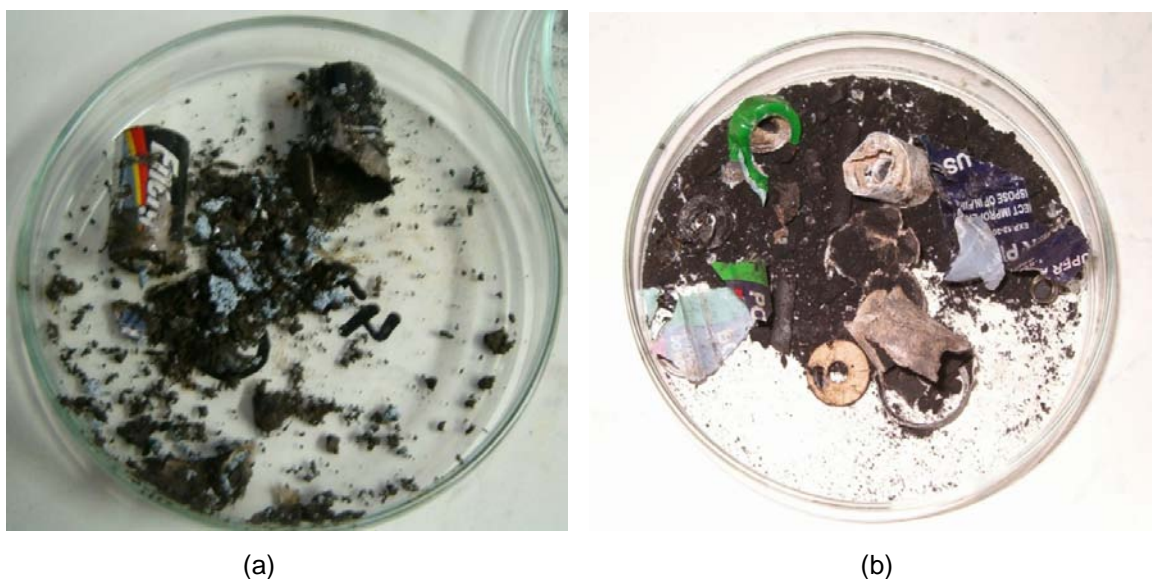


Figura 1.3. Imagen de las pilas abiertas: (a) pila alcalina; (b) pila cinc-carbón.

5.4 Caracterización por digestión ácida y espectrofotometría de absorción atómica

Con el objetivo de determinar su composición se realizaron caracterizaciones por digestión ácida del barro interno de las pilas estudiadas, previamente lavado varias veces con agua destilada y secado en estufa a 150°C hasta pesada constante. Se realizaron varias digestiones de pilas alcalinas y de cinc-carbón por separado, y del barro mezcla de ambos tipos de pilas resultante del corte de todas las pilas que se recolectaron en la planta. En todos los casos se tuvo cuidado de homogeneizar la muestra, dado que se trabajó con un sistema sólido heterogéneo cuya concentración depende del tipo y marca de pila y del estado en el que se encuentran, entre otros factores.

Se utilizó agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) (3:1) y calor, dejando en ebullición durante 2 horas. Luego se realizó el análisis de la solución resultante por espectrofotometría de absorción atómica en equipo Perkin Elmer modelo 3110. Se midió cinc, manganeso, cadmio, plomo, hierro, y mercurio.

5.5 SEM-EDS

La composición del sólido de las pilas fue obtenida mediante microscopía electrónica de barrido SEM-EDS, utilizando un microscopio Phillips SEM 505.

EDS se refiere a espectroscopía de dispersión de energía por rayos X (también llamado EDX, o EDAX). Es una técnica utilizada para identificar la composición elemental de una muestra o de un área de interés de la misma. El sistema de análisis EDS funciona en forma integrada con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

5.6 Contenido de carbón y humedad

Con la finalidad de determinar el contenido de carbón en la pila, se abrió una pila, se separó el sólido interno de la carcasa, el plástico y el material ferroso y luego de sendos lavados, se secó en estufa a 150°C y al otro día se calcinó en mufla a 500°C durante tres horas. Se pesó el sólido seco antes y después de la calcinación.

Para determinar el porcentaje de humedad de la pila, se pesó el barro interno antes y después de colocarlo en la estufa a 100°C, se pesó la muestra cada hora hasta pesada constante.

6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización de las pilas

Luego de cortar y dismantelar las pilas, se pesaron las partes que se pudieron separar: carcasa, barro, papel y plásticos. Los datos obtenidos se ordenaron en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Masa y porcentaje en peso de las distintas partes de las pilas dismanteladas.

Parte de la pila	Pila alcalina Duracell m pila: 23,89 g		Pila Zn-C Eveready m pila: 18,02 g	
	Masa (g)	% p/p	Masa (g)	% p/p
Carcasa acero	5,61	23,48	4,32	23,98
Carcasa cinc	-	-	3,55	19,72
Barro interno	17,74	74,24	10,14	56,30
Papel/plástico	0,54	2,26	-	-

6.2. Digestión ácida del barro interno de las pilas y análisis por espectrofotometría de absorción atómica

Se determinó por digestión ácida y espectrofotometría de absorción atómica la composición inicial de cinc, manganeso y de los otros elementos presentes en bajas concentraciones del barro mezcla de pilas alcalinas y de cinc-carbón utilizado para la lixiviación y de las pilas individuales, arrojando los resultados que se presentan en la tabla 1.2.

Luego, en la tabla 1.3 se presenta una comparación de los valores obtenidos en esta tesis para la composición inicial de las pilas analizadas con los valores hallados en la literatura.

Tabla 1.2. Composición química del barro interno de pilas alcalinas y de cinc-carbón.

Elemento	Barro Pila Alcalina (% p/p)	Barro Pila Zn-C (% p/p)	Barro Mezcla (% p/p)	
			Separando carcazas de Zn metálico	Sin separar carcazas de Zn metálico
Zn	24,56	19,85	14,84	30,43
Mn	38,73	22,26	31,82	21,87
Fe	2,35	0,002		
Pb	0,0064			
Cd	0,0006			
C	8,69			

Según los valores obtenidos tanto para el cinc como para el manganeso, se puede ver que las pilas alcalinas y de cinc-carbón son un interesante recurso secundario para la obtención de estos metales. Por ejemplo, el porcentaje de manganeso hallado en el barro pilas, sugiere que este material puede ser clasificado como un mineral de manganeso de ley intermedia en el caso de las pilas alcalinas, y de baja ley para las de cinc-carbón y el barro mezcla, según la clasificación descrita en la sección 4.3.2. de este capítulo.

El principal inconveniente para estas caracterizaciones fue la heterogeneidad de las muestras (las variaciones entre las composiciones de los metales fue del orden del 10%) por lo que se informa en este trabajo un promedio de los valores obtenidos de diferentes digestiones realizadas.

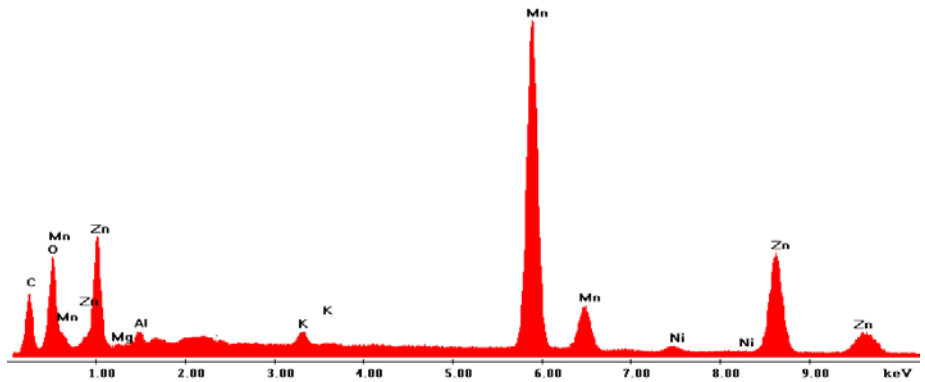
Tabla 1.3. Comparación de los valores experimentales hallados para la composición del barro de pilas alcalinas, de cinc-carbón y del barro mezcla de ambos tipos de pilas, con los valores hallados en la literatura.

Elemento	Barro pila alcalina %p/p	Barro pila alcalina %p/p	Barro pila alcalina %p/p	Barro pila alcalina %p/p	Barro pila alcalina %p/p	Barro pila Zn-C %p/p	Barro pila Zn-C %p/p	Barro mezcla pilas alcalinas y de Zn-C %p/p	Barro mezcla pilas alcalinas y de Zn-C %p/p
Zn	21,00	12 -21	19,56	17,05	24,56	28,30	19,85	15,46	14,84
Mn	45,00	26 -33	31,10	36,53	38,73	26,30	22,26	33,59	31,82
K	4,70	5,50-7,30	7,25	4,53		-		3,26	
Fe	0,36	0,17	0,174	0,07	2,35	3,40		0,50	
Pb	0,03	0,005	0,005	-	0,0064	-		-	
Hg	1,00	-	0,015	<0,002	0,00001	-	0,00002	-	0,00001
Cr	-	-	-	-		-		0,19	
Cd	0,06	-	-	-	0,0006	-		-	
Na	-	-	0,10	0,13		-		-	
Al								0,36	
Cl	-	-	-	-	-	-	-	3,38	
Ti								0,27	
Si								0,49	
Ni	-	0,010	-	-		-		-	
C					8,69				
Otros	30,00		41,80	41,69		21,60			
Referencia	De Souza & Tenório (2004)	De Souza <i>et al.</i> (2001)	Salgado <i>et al.</i> (2003)	Veloso <i>et al.</i> (2005)	Tesis Falco (2013)	Peng <i>et al.</i> (2008)	Tesis Falco (2013)	De Michelis <i>et al.</i> (2007)	Tesis Falco (2013)

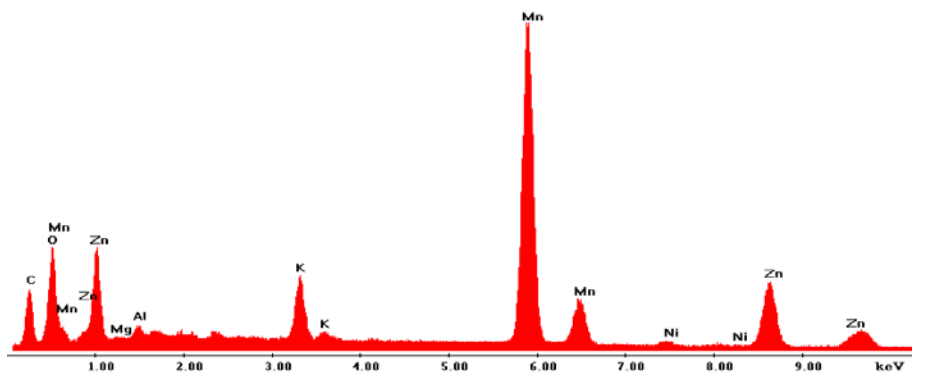
Al realizar la comparación con los valores hallados en la literatura, tal como lo publicaron Sayilgan *et al.* (2009), se observó un rango de valores para los distintos tipos de pilas y la mezcla que va del 15% al 28% para el cinc, y del 22% al 45% para el manganeso. Se tomaron como referencia 6 trabajos diferentes de diferentes autores. Los valores obtenidos en este trabajo se encuentran dentro de ese rango. Esta comparación demuestra la heterogeneidad del sistema con el que se trabajó en esta tesis.

6.3. SEM-EDS

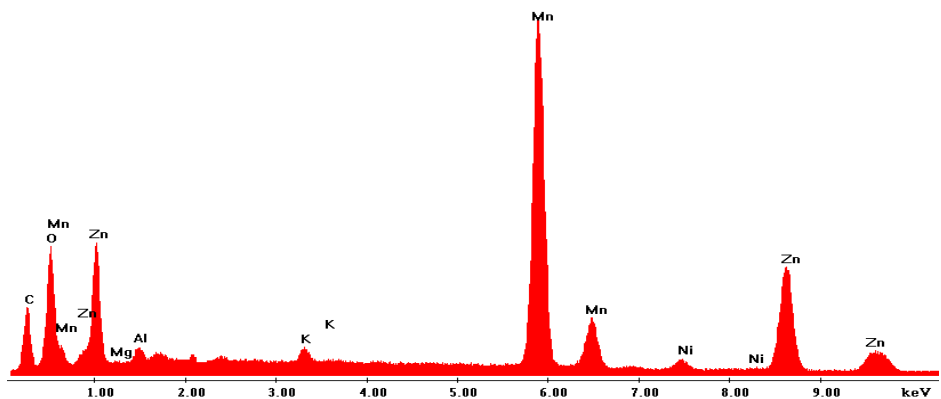
Análisis por SEM-EDS realizados en el barro mezcla de pilas alcalinas y de cinc-carbón antes de la lixiviación arrojaron los siguientes espectros:



(a)



(b)



(c)

Figura 1.4. Espectros EDS del barro pilas antes de la lixiviación. Nótese que si bien se trata de tres muestras del mismo barro (a,b,c), algunos picos difieren en la intensidad relativa si los comparamos entre los tres espectros.

De la observación de los espectros (fig. 1.4 (a), (b) y (c)) de tres muestras del mismo barro mezcla de pilas, se corrobora que manganeso y cinc son los metales más abundantes en estas muestras, y se pueden notar picos de carbón y oxígeno, y otros muy pequeños de níquel, potasio, aluminio y magnesio. Se observa al comparar los tres espectros que algunos picos de cinc y potasio varían en su intensidad relativa. El potasio proviene del electrolito remanente que no se consiguió lavar en el tratamiento previo. No se llegaron a detectar por este método cadmio, plomo ni mercurio, debido a las bajas concentraciones a la que éstos se encuentran y a que los límites de detección del método de análisis son superiores a las concentraciones encontradas por absorción atómica.

6.4. Contenido de carbón y humedad

La masa húmeda del barro interno de una pila recién abierta fue de 17,477 g. El peso luego del secado de la muestra fue de 14,79 g. Por lo que el porcentaje de humedad resultó ser del 15,4%.

La masa de una muestra de ese mismo barro seco antes de calcinar fue de 5,018 g, y luego de ser calcinado la masa de la misma muestra fue de 4,581 g. De la diferencia de masas se calculó el porcentaje de carbón presente en una pila y el resultado fue de un 8,69% de carbón.

7. Conclusiones

Del estudio y caracterización de las pilas alcalinas y de cinc-carbón se puede concluir que ambos tipos de pilas contienen principalmente manganeso y cinc. En el caso de las pilas de cinc-carbón el cinc está presente en forma de carcaza, en algunas marcas tienen un blindaje de acero alrededor de ésta, y otras poseen sólo la carcaza de cinc rodeadas de plástico, lo que representa un peligro debido a que el cinc es uno de los reactivos de la reacción química que produce la electricidad (ecs. 1.7 y 1.8) y por lo tanto se consume, generando grietas en la pila con la consecuente pérdida de los metales que contiene en su interior. La parte interna de este tipo de pilas está formada por un barro mezcla de óxidos de manganeso, óxido de cinc (ZnO) y cloruro de cinc, carbón y electrolito. En las pilas alcalinas, en cambio, al abrirlas se pueden identificar el ánodo de cinc en el centro en forma de una pasta de cinc en polvo, óxido de cinc y electrolito, separado por una capa de un papel especial del cátodo que consiste en una mezcla de óxidos de manganeso con carbón y electrolito. A modo de envase, una carcaza de acero que es fácilmente separable del material anódico y catódico. En ambos tipos de pilas, las carcazas son fácilmente separables y constituyen el primer material reciclable. En cuanto a la caracterización química del barro interno, tanto para las pilas alcalinas, las de cinc-carbón, como para el barro mezcla de ambas, la proporción de manganeso es mayor que la de cinc. Se encontraron además otros metales como hierro y níquel, ambos probablemente provenientes de la oxidación de la carcaza; plomo, cadmio y mercurio, estos últimos en muy bajas concentraciones las cuales están por debajo de los límites impuestos en las legislaciones vigentes en distintos países (ver sección 4.1); se estima que éstos metales están presentes como impurezas del cinc. Debido a la concentración de manganeso que posee el barro interno de las pilas (entre un 20% y un 40% p/p) podría ser considerado como un mineral de manganeso de ley intermedia o de baja ley, según lo expuesto en la sección 4.3.2.

Por todo lo expuesto en éste capítulo, se pueden considerar las pilas agotadas como materia prima para la obtención de cinc y manganeso en diferentes estados. Se ha visto que en varios países del mundo ya existen plantas industriales para el reciclado de pilas y baterías que emplean diferentes

procesos para la recuperación de metales de este residuo. En los capítulos siguientes se describe un método biohidrometalúrgico que, si bien ya ha sido estudiado para su aplicación en el reciclado de metales provenientes de diferentes residuos, aún no está siendo implementado a gran escala.

8. Referencias

- Acharya, C., Sukla, L.B., Vibhuti, N., Fungal leaching of manganese ore, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 57 (2004), 501–508.
- Arrieta J., Pérez, M.L., Caracterización de la generación y evaluación de riesgos de las pilas y baterías en desuso en la Ciudad de Cochabamba, *Acta Nova*, 3 n° 4 (2007), 627-660.
- Baba, A.A., Adekola, A.F., Bale, R.B., Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009), 838–844.
- Bartolozzi, M, The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature, *Resources, Conservation and Recycling*, 4 (1990), 233–240.
- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies, *Journal of Power Sources* 130 (2004), 291–298.
- Chang, R., College, W., Química, Séptima Edición, Mc. Graw-Gill, México, 2002.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Quinta Edición, Limusa, México, 1996.
- Das, A.P., Sukla, L.B., Pradhan N., Nayak, S., Manganese biomining: A review. *Bioresource Technology*, 102 (2011), 7381–7387.
- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglio, F., Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, *Journal of Power Sources*, 172 n°2 (2007), 975–983.
- De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004), 191-196.
- De Souza, C.C.B.M., De Oliveira, D.C., Tenorio, J.A.S., Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, *Journal of Power Sources*, 103 n°1 (2001), 120–126.
- Dirección Nacional de Control Ambiental, Dirección de Residuos Peligrosos, Subsecretaría de Control y Fiscalización Ambiental y Prevención de la Contaminación, Informe Pilas en Argentina, (2010) www.ambiente.gob.ar

Directiva 2008/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, Marzo de 2008.

Directive of the European Communities, Directive 2006/66/EC of The European Parliament and of The Council On Batteries and Accumulators and Spent Batteries and Accumulators and repealing Directive 91/157/EEC. Strasbourg, 6 September 2006.

Energizer Battery Manufacturing Inc. Alkaline Handbook, Version Alk1.3, 2008, www.energizer.com

Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling, Journal of Power Sources, 137 (2004), 134–139.

Eveready Battery Co. Inc., Energyzer Battery Application Manual, Eveready Carbon-Zinc Application Manual, 2001.

Ferella, F., Furlani, G., Navarra, M., Hydrometallurgical plant to recycle alkaline and Zn-C spent batteries: process and economic analysis, Proceedings of the 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorization, Patras, Greece, 2008.

Franke, L., Baronius, W., Bosch, A., Heinze, P., Michael, K., Stahlmann, H., Stiehl, H. U., Stockmann, V., Weise, A., DDR Patent No. 210819, 1984.

Frohlich, S., Sewing, D., The BATENUS process for recycling mixed battery waste, Journal of Power Sources, 57 (1995), 27-30.

Gómez, M. A., 200 años de la Pila de Volta, El Rincón de la Ciencia, nº5 (2000) <http://centros5.pntic.mec.es/ies.victoria.kent/Rincon-C/Cie-Hist/Volta/Volta.htm>

Greenpeace, Gestión de residuos de pilas y baterías, Junio de 2010.

Honorable Cámara de Diputados de la Nación (HCDN), Secretaría Parlamentaria, Dirección de Información Parlamentaria, Trabajo especial N°204, Pilas y Baterías (2012).

International Carbon Black Association (2006), http://www.carbon-black.org/what_is.html

International Zinc Association. http://www.zinc.org/basics/zinc_recycling

Ley Nacional Argentina 24.051 de residuos peligrosos.

Ley Nacional Argentina 26.184 - resolución 14/2007

Mortimer, Ch.E., Química, Grupo Editorial Iberoamérica, S.A., México, 1983.

- Moscardini, E., Furlani, G., Pagnanelli, F., Ferella, F., De Michelis, I., Vegliò, F., Beolchini, F., Toro L., Process for the treatment of alkaline spent batteries, 2008.
- Peng, C.H., Bai, B.S., Chen, Y.F., Study on the preparation of Mn–Zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn–Mn dry batteries. *Waste Management* 28 (2008), 326–332.
- Salgado, A.L. , Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources*, 115 (2003) 367–373.
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G, Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy* 97 (2009), 158-166.
- Toro, L., Veglio, F., Beolchini, F., Pagnanelli, F., Mariachiara, Z., Giuliana, F., Process and plant for the treatment of run-down batteries. European Patent Application, EP Number: 1 684 369, 2006.
- Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A., Magalhaes, F.S., Mansur, M.B., Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources* 152 (2005), 295–302.
- www.metalprices.com
- Xin, B., Jiang, W., Aslam, H., Zhang, K., Liu, Ch., Wang, R., Wang, Y., Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn–Mn batteries and mechanism exploration, *Bioresource Technology*, 106 (2012), 147–153.
- Zhang, W., Cheng, C.Y., Manganese metallurgy, recovery and control. A literature review, Part I: Manganese Metallurgy CSIRO Minerals, Australia, DMR-2809 (2006).
- Zhang, W., Cheng, C. Y., Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution, *Hydrometallurgy*, 89 (2007), 160–177

Capítulo 2

Recuperación de metales por
tecnología biohidrometalúrgica I

Bacterias

Biorreactores *air-lift*

Capítulo 2

Recuperación de metales por tecnología

biohidrometalúrgica I: Bacterias. Biorreactores *air-lift*

1. Introducción

Si bien las bacterias autótrofas acidófilas que participan en procesos biohidrometalúrgicos han sido ampliamente estudiadas a partir de inicios del siglo pasado, la biominería tiene una larga historia. El uso de microorganismos para la extracción de cobre tiene sus raíces en la antigüedad. No se tiene certeza de si realmente había actividad microbiana en las minas de *Welsh* en *Anlesey* (Gales del Norte), explotadas durante el siglo XVIII, pero sí se conoce la rica flora microbiana del Río Tinto, en Sevilla, sur de España, cuyas minas fueron explotadas por los pre-romanos, y luego por los antiguos romanos. El Río Tinto debe su nombre al color rojo que le provee la alta concentración de Fe(III) presente en sus aguas, disuelto en ellas debido a la actividad microbiana que se desarrolla naturalmente en este ecosistema tan particular (Rawlings, 2002).

Los archivos históricos indican que los procesos que utilizan este tipo de bacterias en el tratamiento de minerales han sido descubiertos y explotados hace siglos, pero no había ningún conocimiento de una contribución biológica al proceso. Los mineros sólo notaban que regando pilas de minerales sulfurados o colas de mineral con contenido de cobre, resultaban en la movilización de cobre que era luego recuperado en solución como sulfato cúprico, o luego del tratamiento de la solución, en cobre metálico. Pero no fue sino hacia mediados del siglo veinte que hubo evidencia convincente de la presencia de microorganismos en esas aguas de riego y de su participación activa en la lixiviación del cobre y de algunos otros metales. Esto condujo a un esfuerzo concertado por investigar cuáles eran estos microorganismos y cómo actuaban, dichos estudios continúan hasta nuestros días (Ehrlich, 2004).

Las bacterias acidófilas y quimioautótrofas *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*) (llamadas *Thiobacillus thiooxidans* antes del año 2000 (Kelly & Wood, 2000)) fueron originariamente aisladas de suelos enriquecidos en azufre

(Waksman & Joffe, 1922) y fueron reconocidas como “compañeras” de *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) (llamadas *Thiobacillus ferrooxidans* antes del año 2000 (Kelly & Wood, 2000)) en drenajes ácidos de minas (DAM) por Colmer & Hinkle (1947), entre otros autores. Como *A. thiooxidans* no conseguían oxidar el hierro, su crecimiento en DAM fue explicado como el resultado de su habilidad para oxidar compuestos reducidos del azufre. Luego, Temple & Delchamps (1953) y Leathen (1953) demostraron la producción de ácido sulfúrico por *A. thiooxidans* a partir de marcasita, una forma polimórfica de FeS_2 . Temple & Delchamps (1953) también atribuyeron esta producción de ácido sulfúrico por *A. thiooxidans* a partir de la oxidación de azufre elemental formado como intermediario en la oxidación química de pirita por Fe (III). Algo de ácido sulfúrico también pudo haberse formado por estos organismos a partir de tiosulfatos y politionatos generados también en la oxidación de la pirita (FeS_2) (Ehrlich, 2004).

En este capítulo se explicarán las características principales de *A. thiooxidans*, y se estudiarán los reactores tipo *air-lift* y las ventajas en su utilización.

El ácido sulfúrico y los compuestos reductores generados en los biorreactores pueden ser utilizados en la biolixiviación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas, lo que será estudiado en detalle en el capítulo siguiente.

2. Bacterias utilizadas en este trabajo

2.1. Características principales del género *Acidithiobacillus*

Las bacterias del género *Acidithiobacillus* (A.) (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus* y *A. albertensis*) estaban incluidas dentro del género *Thiobacillus* antes del año 2000, cuando como resultado del análisis de la secuencia del 16S rRNA se realizó una subdivisión del género *Thiobacillus* (Kelly & Wood, 2000; Rawlings, 2002). Pertenecen a la subclase γ de las proteobacterias.

El nombre *Acidithiobacillus* proviene de una combinación de palabras en griego y latín que describen las características principales del género: *Acidi*, del

Latín, agrio, ácido; *thios*, del Griego, azufre; *bacillus*, del latín, bacilo (pequeño bastón).

Son acidófilas obligadas, su pH óptimo está por debajo de 4, son aeróbicas, Gram negativas y con forma de bacilos (0,4 x 2 μm), se mueven mediante uno o más flagelos polares, son autotróficas: fijan el dióxido de carbono por medio del ciclo de Calvin-Benson y utilizan compuestos reducidos del azufre (sulfuros, azufre elemental, tiosulfatos, politionatos) como fuente de energía, aunque las *A. ferrooxidans* poseen también la capacidad de oxidar el Fe(II) generando de esta manera su energía. Su temperatura óptima de crecimiento está entre los 30-35°C para especies mesófilas y 45°C para especies moderadamente termófilas (*A. caldus*). Contienen ubiquinona Q-8. El contenido G+C de su ADN es 52-64 mol% (Kelly & Wood, 2000).

De este género, *Acidithiobacillus*, la especie utilizada a lo largo de esta tesis es *A. thiooxidans*, y será descrita a continuación.

2.2. *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*)

Thiooxidans: (*thio-oxidans*: *thios*=azufre, *oxidans*= oxidar) que oxidan el azufre.

Son bacilos de un tamaño promedio de 0,3x1,0-1,2 μm . Son Gram negativos, su pH óptimo de crecimiento es de 2-3,5, y el rango de pH en el que pueden vivir es de 0,5 a 5,5. Los sustratos que utiliza como fuente de energía son: S, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, S^{2-} . El producto final de la oxidación de los compuestos de azufre es el sulfato, pero pueden acumularse en el medio como intermediarios, compuestos como sulfuros, sulfitos o politionatos (Curutchet, 1996; Kelly & Wood, 2000; Rawlings, 2002).

Los requerimientos minerales de estos microorganismos son: trazas de potasio, magnesio, calcio y fosfatos. Como ya se dijo al describir el género, utilizan dióxido de carbono como fuente de carbono y oxígeno como aceptor de electrones (Waksman & Joffe, 1922; Silverman & Lundgren, 1959; Curutchet, 1996; Ehrlich, 2004, Rawlings, 2002).

A. thiooxidans crecen en medio líquido con agregado de azufre elemental, tiosulfato o tetracionato y ciertos sulfuros parcialmente solubles en ácido como covelita (CuS), esfalerita (ZnS), galena (PbS), etc.. La disolución de este tipo de

sulfuros es catalizada por *A. thiooxidans* debido a que estos microorganismos atacan el S que se acumula en la superficie del mineral durante la oxidación química permitiendo que la reacción de disolución prosiga (Sand *et al.*, 2001, Falco *et al.*, 2003). *A. thiooxidans*, a diferencia de *A. ferrooxidans* no es capaz de catalizar la oxidación de sulfuros de tipo pirítico (pirita (FeS_2), molibdenita (MoS_2) y tungstenita (WS_2)), debido a que el enlace M-S de éstos posee propiedades particulares respecto de otros sulfuros y requieren la presencia de Fe(III) para ser disociado (Sand *et al.*, 2001).

Al igual que en otras especies autótrofas y heterótrofas, la presencia de sustancias poliméricas extracelulares (EPS), excretadas por las bacterias, juegan un papel fundamental en la adherencia bacteriana, que a su vez regula la eficiencia de los procesos de biooxidación y biolixiviación. La composición de estas sustancias cambia según el medio en el que son cultivados los microorganismos, por ejemplo, *A. thiooxidans* crecidas sobre azufre como fuente de energía, producen EPS cuya composición presenta características hidrofóbicas, observándose un aumento en el contenido de fosfatos respecto a los EPS de otras bacterias (*A. ferrooxidans*, por ejemplo, cuya adhesión en sulfuros como covelita baja si éstas son cultivadas con azufre como fuente de energía en lugar de Fe(II)) (Porro *et al.*, 1997; Sand *et al.*, 2001; Curutchet *et al.*, 2001, Pogliani, 1999). Estas sustancias forman una matriz en la superficie del sustrato, donde se organizan las células formando el llamado *biofilm*, que se podría definir entonces como un sistema altamente organizado de microorganismos incrustados en una matriz auto producida, gelatinosa y altamente hidratada, compuesta por polímeros extracelulares (EPS) que comprenden el 50-90% del *biofilm*, iones, gases, compuestos coloidales y partículas, y canales abiertos de agua (Neu *et al.*, 2003, Curutchet *et al.*, 2001). Se ha comprobado que esta propiedad de las bacterias de adherirse al sustrato o a soportes inertes, así como las propiedades de los EPS, juegan un papel fundamental en la recuperación de metales mediada por microorganismos (Porro *et al.*, 1997; Vullo *et al.*, 2008).

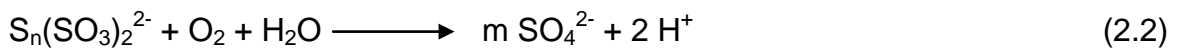
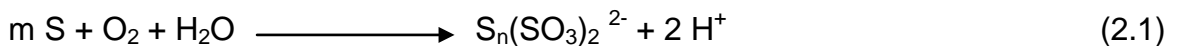
En esta tesis se cultivaron *A. thiooxidans* en biorreactores *air-lift* con lecho compacto de azufre elemental, el cual actúa como sustrato y soporte sobre el cual se forma el *biofilm*, en medio de cultivo 0K a 30°C.

2.3. Mecanismos de oxidación del azufre

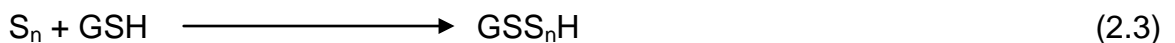
Dado que la solubilidad del azufre (S_8) ($5\mu\text{g/l}$) es extremadamente baja y que además es hidrófobo, se ha buscado la manera de identificar el mecanismo por el cual la célula lo internaliza para oxidarlo.

Se ha demostrado que las bacterias oxidadoras del azufre excretan moléculas de naturaleza anfílica tales como polisacáridos, fosfolípidos y péptidos que probablemente actúen como surfactantes favoreciendo la estabilidad de soles de azufre coloidal y los mecanismos de adherencia de la bacteria a la superficie del azufre (Pich Otero *et al.*, 1995, Curutchet *et al.*, 2001)

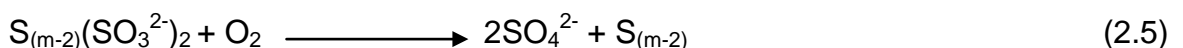
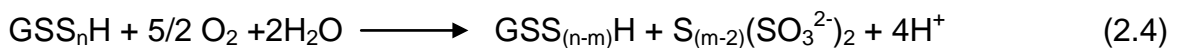
La reacción de obtención de energía de *A. thiooxidans* a partir de azufre se describe en las ecuaciones (2.1) y (2.2) (Steudel, 1989).



Los politionatos ($S_n(SO_3)_2^{2-}$) son compuestos reductores de cadena larga de S con n variables desde 2 hasta 140 que poseen alto carácter reductor (Steudel, 1989). Estos compuestos han sido detectados en cultivos de *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans* cultivados en azufre como fuente de energía (Alegretti *et al.*, 2006). En estos cultivos, es necesaria la presencia de glutatión reducido para oxidar el azufre, según lo describe la ecuación (2.3) (Steudel *et al.*, 1987; Quintana *et al.*, 2001; Donati *et al.*, 2003).



Y luego, el polisulfuro generado, se convierte por acción de las bacterias en tiosulfato, sulfito, y otros politionatos ($S_n(SO_3^{2-})_2$) a través de una serie de reacciones de oxidación que tienen como producto final el SO_4^{2-} (ecs. 2.4 y 2.5).



El aceptor final de electrones de la oxidación del azufre biocatalizada es el O₂, desconociéndose un aceptor alternativo en el caso de *A. thiooxidans*.

La presencia de politionatos en el medio ácido producido por *A. thiooxidans* es de gran utilidad en la biolixiviación de algunos metales y para procesos de biorremediación (Curutchet, 1996; Donati *et al.*, 2003; Gargarello *et al.*, 2009)

3. Tecnología de la recuperación de metales. Reactores empleados

3.1. Reactores en pilas (*bioheaps*)

La lixiviación *dump* consiste en la irrigación de las pilas de escoria, o minerales que son descartados de los procesos mineros tradicionales, en el mismo lugar donde son dispuestos para su descarte. Las pilas son irrigadas con ácido sulfúrico diluido, o con los mismos efluentes de la actividad minera (que contienen sulfatos o hierro) lo que estimula la flora bacteriana presente a su crecimiento y actividad catalítica para la disolución de los metales presentes en el mineral. El percolado se recolecta en la base de las pilas mediante canales (Pradhan *et al.*, 2008; Rawlings, 2002).

Para optimizar el proceso de extracción de metales de minerales de baja ley, escorias, o residuos dispuestos en pilas mediante irrigación, se comenzaron a diseñar reactores *heap* en los cuales el mineral es inicialmente molido, y luego colocado en pilas sobre láminas impermeables con canales de aireación y sistemas de irrigación especialmente diseñados para obtener una mayor eficiencia de extracción en menor tiempo. El medio con el cual se irriga el mineral también es optimizado para aumentar la velocidad de crecimiento de los microorganismos que producen Fe(III) o ácido sulfúrico para catalizar la disolución de los metales. Los microorganismos que crecen en los reactores *heap* son los que están presentes naturalmente en drenajes ácidos de minas: *Acidithiobacilli* y *Leptospirilli*, que por lo general crecen en cultivos mixtos. Esta tecnología ha sido ampliamente utilizada para la recuperación de cobre en minas de Chile, Australia y Estados Unidos, por citar algunos ejemplos (Pradhan *et al.*, 2008; Rawlings, 2002).

Reactores *heap* han sido utilizados para la lixiviación de minerales refractarios de oro. Las pilas del mineral son irrigadas inicialmente con un medio

ácido que contiene iones Fe(III) y bacterias y luego con efluentes reciclados del reactor *heap* (Rawlings, 2002).

El diseño de reactores para lixiviación *heap* para minerales polimetálicos complejos, mezclas de sulfuros, o silicatos, requiere diferentes condiciones de operación que los utilizados para lixiviar cobre. La experiencia con este tipo de minerales es limitada hasta el momento, pero se están realizando numerosos estudios para la ampliación de esta tecnología a todo tipo de minerales (Brierley, 2010).

3.2. Reactores agitados

La biolixiviación en tanques agitados es una alternativa costosa en comparación con los reactores *heap*, por lo que se utiliza para la biooxidación de concentrados o de minerales que contienen metales valiosos que puedan compensar los costos de instalación de los reactores.

Se instalan varios tanques agitados (a los que se les inyecta aire) en serie, y se operan generalmente en modo continuo, el mineral pasa de tanque en tanque hasta que se logra la eficiencia de extracción requerida.

Los primeros biorreactores son colocados en paralelo para asegurar el mayor tiempo de retención de los microorganismos, de manera de alcanzar un inóculo con gran cantidad de células. La alimentación de las bacterias es el concentrado del mineral suspendido en agua con agregado de sulfato de amonio y fosfato ácido de potasio. La agitación y la aireación deben ser vigorosas para asegurarse que el sólido se mantenga en suspensión y circule de un reactor al otro de manera fluida. La biooxidación es un proceso exotérmico, por lo que los tanques deben estar provistos de sistemas de refrigeración. Los biorreactores poseen sistemas de control de pH y temperatura (Rawlings, 2002).

La mayoría de los usos comerciales de estos sistemas de tanques agitados son aplicados al pretratamiento de minerales refractarios de oro (concentrados de arsenopiritas). El proceso *BIOX*[®], es marca registrada de la empresa *Gencor Process Research*, que optimizó y patentó esta tecnología en Johannesburgo, Sud África, donde la primer planta comercial *BIOX*[®] fue puesta en funcionamiento en las minas de *Fairview* en 1986. Actualmente este proceso está siendo comercializado en varios países de todo el mundo (Aswegen *et al.*, 2007).

Se han desarrollado aplicaciones de procesos de tanques agitados para otros tipos de minerales como por ejemplo, la planta de biolixiviación de cobalto en Kasese, Uganda, diseñada por la empresa francesa *BRGM*, y la planta a escala piloto *BioNIC* para la lixiviación de níquel, diseñada por *Billiton Process Research* en Sud África (Rawlings, 2002).

3.3. Biorreactores *air-lift*

Definición de reactor *air-lift*: Es un reactor en el cual el medio de reacción es mezclado y gasificado mediante la inyección de aire (o algún otro gas) en la base del reactor que está construido con dos tubos concéntricos (o un tubo principal y uno externo), de forma que el volumen del reactor queda separado en una región gasificada y una no gasificada lo que genera una corriente de circulación vertical (IUPAC, 1997).

Además de la agitación, la corriente de gas tiene la importante función de facilitar el intercambio de materia entre la fase gaseosa y el medio líquido; el oxígeno es transferido al líquido, y en algunos casos los productos de reacción son removidos a través de este intercambio con la fase gaseosa.

La principal diferencia entre los reactores *air-lift* y las columnas de burbujeo (que también son agitadas neumáticamente) reside en el tipo de flujo del fluido, que depende no sólo de la inyección de gas, sino también de la geometría del sistema. Las columnas de burbujeo son simples recipientes donde el gas se inyecta en la parte inferior del mismo, y se genera una agitación producida por el ascenso aleatorio de las burbujas de gas. En los reactores *air-lift*, los patrones de circulación del fluido están determinados por el diseño del reactor, que tiene un canal para el ascenso del flujo gas-líquido y un canal separado para el flujo descendente. Ambos canales están interconectados (Merchuk & Garcia Camacho, 2007).

Los reactores *air-lift* están divididos en cuatro secciones principales (Díaz Martín, 2001; Merchuk & Garcia Camacho, 2007):

✓ La zona de elevación, o *riser*: En esta zona el gas es inyectado, generalmente por la parte inferior del reactor, y dispersado produciendo una corriente ascendente de gas y líquido.

✓ La zona exterior o corona, en inglés *downcomer*, es la sección paralela al *riser*, está conectada a éste por la región inferior y superior del reactor. En esta zona, el flujo de gas y líquido es descendente. La fuerza impulsora de esta recirculación de fluidos es la diferencia de densidad entre el *riser* y el *downcomer*, que a su vez genera un gradiente de presión que provoca la recirculación del fluido.

✓ Zona superior, o de desgasificación (*gas separator*): Es la zona superior del reactor, donde se conectan el *riser* y el *downcomer*, aquí se produce la separación de la fase gaseosa y la fase líquida. Las fases más densas descienden por el *downcomer*, formándose el patrón de flujo característico de este tipo de reactores. El diseño de esta parte del reactor se centra en que el tiempo de residencia del gas en esta zona sea mucho mayor que el tiempo que necesitan las burbujas para deshacerse. De esta forma se minimiza la cantidad de gas que recircula en el *downcomer*. Es muy común el diseño de reactores *air-lift* con la zona de desgasificación agrandada, con el fin de disminuir en esta sección la velocidad del líquido y así facilitar la liberación de las burbujas de gas.

✓ Zona inferior o base: Es el otro punto de conexión del *riser* con el *downcomer*, por lo general la placa de inyección del gas se encuentra por debajo de esta zona. El diseño de la base puede influenciar en el *hold up* gaseoso (El *hold-up* gaseoso es la fracción volumétrica del gas en el volumen total de la dispersión gas-líquido-sólido), en la velocidad del líquido y en el flujo de la fase sólida en caso de existir, en este último caso también se produce la sedimentación en esta zona.

Está demostrado que la zona superior, donde se invierte el flujo ascendente a descendente y se produce la salida del gas de la etapa de contacto, es la zona de mayor homogeneización y mezcla, mientras que la zona anular de descenso de fases densas es la zona donde existen los menores índices de mezcla.

Existen numerosas variaciones en el diseño de este tipo de reactores, según el tipo de circulación con el que funcionan pueden clasificarse en (Díaz Martín, 2001):

✓ Tanques *air-lift* de circulación interna: Este tipo de configuración puede entenderse como una columna de burbuja sencilla transformada en un sistema con dos zonas diferenciadas con flujos ascendentes y descendentes gracias a la

inserción de un tubo elevador o *riser* donde convergen las burbujas del caudal de gas inyectado (fig. 2.1(a)). Otra posibilidad de circulación para este mismo diseño consiste en inducir el ascenso del flujo de burbujas por la zona exterior o *downcomer* obligando a las fases densas a descender por el tubo interior. Se necesita un diseño especial de la zona superior de desgasificación para una correcta separación gas-líquido. Esto puede ser logrado, por ejemplo, agrandando la zona transversal del *downcomer* en la parte superior (Freitas & Teixeira, 1998).

✓ Tanques *air-lift* de circulación externa: En este tipo de diseño el tubo elevador y la corona son tubos separados y conectados por la zona superior y la zona inferior (fig. 2.1(b)). Si están correctamente diseñados, la conexión superior entre el *riser* y el *downcomer* puede ser una efectiva zona de desgasificación, mejor que en el diseño con circulación interna. Esta es una de las mayores ventajas de este tipo de diseño (Merchunk & Garcia Camacho, 2007).

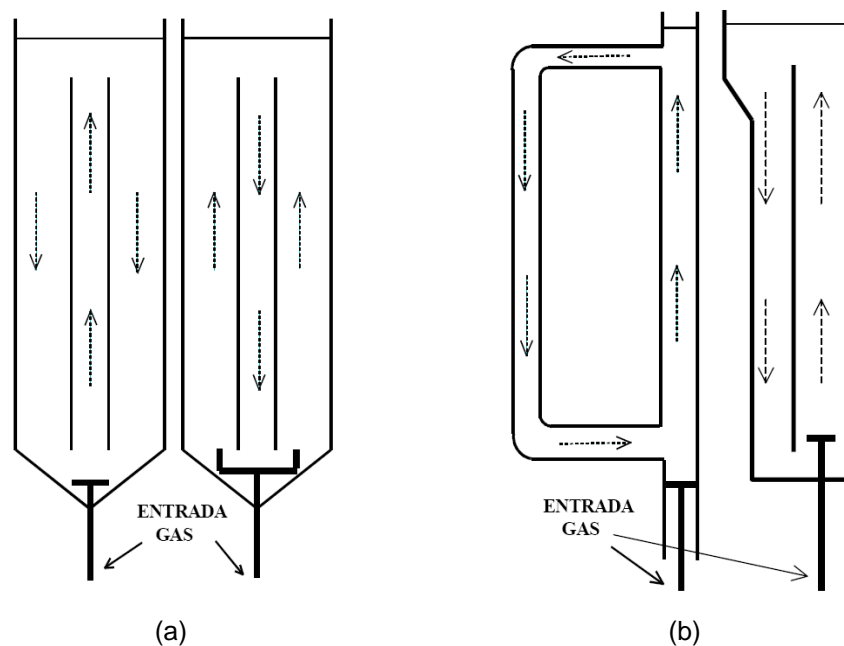


Figura 2.1. Diferentes diseños de reactores *air-lift*: con circulación interna (a) y con circulación externa (b) (Díaz Martín, 2001).

Los reactores *air-lift* pueden operar con dos o tres fases dependiendo de la presencia o no de sólidos en suspensión en el seno del líquido. Independientemente del diseño, los *air-lift* de tres fases crean un flujo de corriente pseudo homogénea ascendente gas- líquido- sólido de menor densidad

que el flujo de corriente bifásica líquido -sólido descendente, siempre que se cumpla una velocidad de gas superior a la de sedimentación de las partículas.

El estudio de los reactores *air-lift* ha experimentado un creciente interés en los últimos años debido a sus ventajas frente a otro tipo de reactores: son de diseño simple, alta eficiencia de mezclado, buena transferencia de masa, buena transferencia de calor y bajo consumo de energía (Sivasubramanian & Naveen, 2009). Además de todo esto, los prototipos *air-lift* poseen unas condiciones más favorables que el resto de sistemas para realizar el cambio de escala a nivel industrial debido a sus particulares características hidrodinámicas, y a la facilidad de realizarles modificaciones cambiando una serie de parámetros geométricos característicos, reproduciendo satisfactoriamente los resultados.

En particular, los reactores *air-lift* con tres fases están siendo cada vez más aplicados en Tecnología Química y en Biotecnología debido a sustanciales ventajas frente a otros equipos de mezcla y homogeneización de sistemas gas-líquido- sólido, como son los lechos fluidizados y las columnas de burbujeo. Además de las ventajas de los reactores *air-lift* ya mencionadas, encontramos que en los reactores *air-lift* trifásicos se necesitan menores caudales de gas para garantizar la suspensión y arrastre de los sólidos, se eliminan los volúmenes muertos y zonas de remanso, los tiempos de mezclado son menores, y no es necesario instalar circuitos de retorno que permitan la circulación externa del flujo bifásico líquido- sólido.

En la industria metalúrgica los reactores *air-lift* con tres fases se han empleado para el ataque y lixiviación de menas de oro, uranio, cobre, cinc y otros metales no férricos.

En operaciones de biolixiviación, los equipos *air-lift* también presentan importantes ventajas sobre los sistemas de columna de burbujeo y de lecho fluidizado, dado que aquellos son capaces de inducir una circulación de fases con velocidad reducida o en régimen laminar empleando bajos caudales de gas y logrando el arrastre de partículas sólidas constituidas por agregados de biomasa sin producir daños en sus estructuras y consiguiendo un óptimo contacto entre fases.

Los reactores *air-lift* también están siendo empleados en el tratamiento de aguas residuales, o en procesos industriales de hidrogenación. Por lo tanto, se puede indicar de forma general, que los *air-lift* tienen aplicaciones en el campo de

los procesos metalúrgicos, químicos y bioquímicos (Díaz Martín, 2001).

En este trabajo, se operaron dos reactores *air-lift* de circulación interna de manera particular e innovadora ya que se interpuso un lecho compacto de azufre en el *downcomer*. En el capítulo siguiente se describirán detalladamente los reactores utilizados, sus parámetros de diseño, su caracterización y funcionamiento.

3.3.1. Parámetros de diseño de los reactores *air-lift* de circulación interna

Las variables de diseño son la altura del reactor, la relación (R) entre las áreas del *riser* y del *downcomer*, el diseño geométrico de la zona de desgasificación, y la zona inferior. La relación $R = A_d/A_r$ se refiere al cociente entre el área libre del *downcomer* en la que el flujo desciende (A_d), y el área transversal del *riser* (A_r), y representa la resistencia del flujo en la entrada del *downcomer*. Un valor de R mayor, implica una menor resistencia de flujo (Gavrilescu & Tudose, 1998); a su vez, un descenso en el valor de R implica un aumento en el *hold-up* (Merchunk, 1990). Se ha demostrado que la disminución del área inferior del reactor restringe la velocidad del líquido, resultando en un mejor desprendimiento del gas en la zona superior del reactor, o zona de desgasificación (Gavrilescu & Tudose, 1998).

Las variables de operación más importantes son la velocidad de suministro de gas y la distancia entre la parte superior del *riser* y la superficie del líquido. Estas dos variables independientes determinan la velocidad del líquido en el reactor (Merchunk & Garcia Camacho, 2007).

Algunos de los parámetros hidrodinámicos de interés en el diseño de un biorreactor *air-lift* es el *hold-up* gaseoso, la magnitud de la circulación líquida inducida, el coeficiente de dispersión de la fase líquida en varias regiones del reactor, el tiempo de mezclado. Otro parámetro que depende fuertemente de la geometría del reactor es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($K_L a$) y el factor que más afecta el $K_L a$ es el factor de separación gas-líquido: $Y = (h_s + D_r)/D_s$, siendo h_s la altura de la zona de desgasificación, D_r el diámetro del *riser* y D_s el diámetro de la zona de desgasificación.

3.3.1.1. Coeficiente volumétrico de transferencia de masa (K_La)

El K_La es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, representa la velocidad de transferencia de materia a través de la interfase gas-líquido por unidad de fuerza impulsora (la fuerza impulsora es el gradiente de concentración entre la fase gaseosa y la fase líquida). El K_La puede definirse como el producto entre el coeficiente de transferencia de masa K_L y el área interfacial a . Su valor depende de las propiedades estáticas y dinámicas del fluido (densidad, reología, velocidad de flujo, dinámica del líquido, etc.).

Los métodos para determinar el K_La pueden clasificarse en estado estacionario y estado no estacionario. En estado estacionario, se mide la velocidad de consumo de oxígeno, ya sea por la medida directa de entrada y salida de oxígeno, o por el consumo de algún reactivo que reaccione con el oxígeno. En la medida directa de oxígeno, los cambios en las concentraciones de este gas suelen ser pequeños y por lo tanto el error en la medida es grande. Por este motivo, y por la sencillez del método, se eligió determinar la velocidad de consumo de oxígeno a través de un reactivo que reaccione con éste, en particular se empleó el método del sulfito. La desventaja de este método es que las concentraciones de las sales agregadas pueden modificar las propiedades del fluido, por ejemplo, modificando el tamaño de burbujas. Si el tamaño de éstas disminuye, aumenta el área interfacial, por lo tanto el valor de K_La que arroja este método suele ser mayor al que se obtendría en líquidos no coalescentes como lo son en general los medios de cultivo. De todas maneras, este es el método más utilizado para medir el K_La (Merchunk & Garcia Camacho, 2007; Di Nanno, 2003).

3.3.1.2. Retención de gas o *hold-up* gaseoso

El *hold-up* gaseoso (ϵ) es la fracción volumétrica del gas en el volumen total de la dispersión gas-líquido-sólido (ec. 2.6), en este trabajo la fracción de sólido en suspensión es tan pequeña que su volumen se desprecia.

$$\epsilon_i = [V_G / (V_G + V_L + V_S)]_i \quad (2.6)$$

Donde los subíndices de V : L , G y S , indican líquido, gas, sólido. El subíndice i indica la región en la cual el *hold-up* es considerado. Esto es, el área de desgasificación (s), el *riser* (r), el *downcomer* (d) o del reactor total (T).

La importancia del *hold-up* reside en dos principales características:

✓ El valor del *hold-up* brinda una indicación del potencial de transferencia de masa. En un sistema dado, un *hold-up* alto indica un área interfacial gas-líquido mayor.

✓ La diferencia en *hold-up* entre el *riser* y el *downcomer* generan la fuerza impulsora para la circulación del líquido, ya que la densidad aparente del fluido en ambas zonas es diferente. Esto es estrictamente así si el sistema es solo gas-líquido. Se debe hacer énfasis en que cuando se hace referencia al *hold-up* gaseoso como la fuerza impulsora de la circulación del líquido, sólo el volumen total del gas es relevante. Este no es el caso de fenómenos de transferencia de masa. En este caso, el área interfacial es de mayor importancia y se requiere información sobre el tamaño de burbuja para entender completamente el proceso. Cuando hay una buena separación gas-líquido, el *hold-up* gaseoso en el *downcomer* es despreciable y la fuerza impulsora para la circulación del líquido es máxima (Freitas & Teixeira, 1998).

El diseño geométrico de este tipo de reactores tiene una influencia significativa en el *hold-up* gaseoso. El volumen total del reactor depende del máximo *hold-up* que puede ser alcanzado. Cambios en la relación A_d/A_r , las áreas transversales del *downcomer* y del *riser* respectivamente, y el espacio inferior, resultan en cambios en los tiempos de residencia del líquido y el gas en cada parte del reactor y por lo tanto, modifican el valor del *hold-up* gaseoso. El *hold-up* gaseoso determina el tiempo de residencia del gas y del líquido, y, en combinación con el tamaño de burbuja, influye en el tamaño del área interfacial gas-líquido disponible para la transferencia de masa (Gavrilescu & Tudose, 1998; Merchunk & Garcia Camacho, 2007).

3.3.1.3. Tiempo de mezclado (t_m)

Conocer el comportamiento del mezclado en los reactores *air-lift* es de gran utilidad, sobre todo si se quiere realizar un escalado del reactor para pasar del laboratorio a la industria. Por lo general, el crecimiento óptimo de un

microorganismo, o la mayor productividad de un metabolito determinado, dependen de las condiciones de pH, temperatura, concentración de nutrientes, o de inhibidores, oxígeno disuelto, etc.. Las condiciones de mezclado cuando se trabaja con volúmenes grandes, no son las mismas que en un frasco de laboratorio. Es por ello que conocer los parámetros de mezclado de un reactor es de vital importancia para modelar e interpretar la transferencia de masa y de calor en el reactor.

El parámetro que se determinó en este trabajo, y uno de los más frecuentemente usados, es el tiempo de mezclado (t_m), ya que es de fácil determinación e interpretación, aunque posee la desventaja de ser específico para cada diseño de reactor y escala.

Se define t_m como el tiempo requerido para alcanzar el grado de homogeneidad deseado, por lo general entre un 90% y 95% inmediatamente después de inyectar un pulso de algún trazador, como puede ser un colorante, modificador de pH, etc.

$$h = \frac{(C_t - C_\infty)}{C_\infty} \quad (2.7)$$

Se tomó como definición de homogeneidad (h) a la ecuación (2.7) siendo C_t la diferencia de concentración a cierto tiempo y C_∞ la concentración a tiempo infinito, o sea la concentración promedio que alcanzaría el trazador si el mezclado fuera completo.

4. Referencias:

- Aswegen, P.C., Van Niekerk, J., Waldemar O., The BIOX™ Process for the treatment of refractory gold concentrates, *Biomining* (ed. by Douglas E. Rawlings and D. Barrie Johnson). Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- Brierley, C.L., Biohydrometallurgical prospects, *Hydrometallurgy*, 104 (2010), 324–328
- Colmer, A. R., Hinkle, M. E., The role of microorganisms in acid mine drainage, *Science*, 106 (1947), 253-256.
- Curutchet, G., Donati, E., Pogliani, C., Oliver, C., Viera, M., Development of *Thiobacillus* biofilm for metal recovery, *Microbial Growth in Biofilms, Methods in Enzymology*, 337 (B) (2001), 171-186.
- Curutchet, G.A., Comparación de dos especies del género *Thiobacillus* en la biolixiviación de sulfuros metálicos, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 1996.
- Díaz Martín, R., Estudio del flujo en reactores con tres fases por simulación. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- Donati, E., Oliver, C., Curutchet, G., Reduction of Chromium(VI) by the indirect action of *Thiobacillus thioparus*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20 n°1 (2003), 69-73.
- Ehrlich, H.L., Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy: A brief history, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4 n°2 (2004), 102-112.
- Falco L., Pogliani, C., Curutchet, G., Donati, E., A comparison of bioleaching of covellite using pure cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* or a mixed culture of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Hydrometallurgy*, 71 (2003) 31–36.
- Freitas, C., Teixeira, J.A., Hydrodynamic studies in an *air-lift* reactor with an enlarged degassing zone, *Bioprocess Engineering*, 18 (1998), 267-279.
- Gargarello, R.M., Di Gregorio, D., Huck, H., Fernandez Niello, J., Curutchet, G., Aerobic reduction of uranium(VI) by *Acidithiobacillus thiooxidans* cultures, *Advanced Materials Research*, 71-73 (2009), 641-644.

- Gavrilescu, M., Tudose, R.Z., Concentric-tube *air-lift* bioreactors. Part I: Effects of geometry on gas *hold-up*, *Bioprocess Engineering*, 19 (1998) 37-44.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997)
- Kelly, D.P., Wood, A.P., Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermobacillus* gen. nov., *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50 (2000), 511-516.
- Leathen, W.W., Bacteriologic aspects of bituminous coal mine effluents. *Proceedings of the Pennsylvania Academy of Science*, 27 (1953), 37-44.
- Merchuk, J.C., Why use *air-lift* bioreactors? Review, *Trends in Biotechnology*, 8 n° 3 (1990), 66-71
- Merchuk, J.C., Garcia Camacho, F., *Biorreactors. Air-lift reactors*, Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology (2007)
- Neu, T.R., Eitner, A., Paje, M.L., Development and Architecture of Complex Environmental Biofilm- lotic Biofilm Systems, In: Krumbein, W.E., Paterson, D.M., Zavarzin, G.A. (Eds.), *Kluwer Academic Publishers*, Amsterdam, (2003) 29–45.
- Pich Otero, A., Curutchet, G., Donati, E., Tedesco, P., *Thiobacillus thiooxidans* action on sulphur and calcium phosphate in presence of a tensioactive agent. *Process Biochemistry*, 30 n°8 (1995), 747-750.
- Pogliani, C.M., Inmovilización y crecimiento de *Thiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus ferrooxidans* sobre diferentes soportes. Uso de bio-películas en la biolixiviación de minerales sulfurados, Tesis Doctoral Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 1999.
- Porro, S., Ramirez, S., Reche, C., Curutchet, G., Alonso-Romanowski, S., Donati, E., Bacterial attachment: its role in bioleaching processes, *Process Biochemistry*, 32 n°7 (1997), 573-578.
- Pradhan N., Nathsarma, K.C., Srinivasa R.K., Sukla, L.B., Mishra, B.K., Heap bioleaching of chalcopyrite: A review, *Minerals Engineering*, 21 (2008) 355–365.
- Quilntana, M., Curutchet, G., Donati, E., Factors affecting chromium(VI) reduction by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biochemical Engineering Journal*, 9 (2001), 11–15.

- Rawlings, D.E., Heavy metal mining using microbes, *Annual Review of Microbiology*, 56 (2002), 65–91.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P. G., Schippers, A., Bio/ chemistry of bacterial leaching- direct vs. indirect bioleaching, *Hydrometallurgy*, 59 (2001), 159–175.
- Silverman, M.P., Lundgren, D.G., Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, 77 n°5, (1959), 642-647.
- Sivasubramanian, V., Naveen, P. B. S., Effects of superficial gas velocity and fluid property on the hydrodynamic performance of an *airlift* column with alcohol solution, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 1 n°1 (2009), 245-253.
- Studel, R., On the nature of the "elemental sulphur" (S^0) produced by sulfuroxidizing bacteria. A model for S^0 globules, H. G. Schegel, & B. Bowien (Edits.), *Biology of Autotrophic Bacteria*, 289-303 (1989), Science and Technology Publication.
- Studel, R., Holdt, G., Gobel, T., Hazeu, W., Chromatographic separation of higher polythionates SnO^{6-} ($n=3...22$) and their detection in cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*: molecular composition of bacterial sulfur secretions, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 26 (1987), 151-153.
- Temple, K.L., Delchamps, E.W., Autotrophic bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines. *Applied Microbiology*, 1 (1953), 255-258.
- Vullo, D.L., Ceretti, H.M., Daniel, M.A., Ramírez, S.A.M., Zalts, A., Cadmium, zinc and copper biosorption mediated by *Pseudomonas veronii* 2E, *Bioresource Technology*, 99 (2008), 5574–5581.
- Waksman, S. A., Joffe, J.S., Microorganisms concerned in the oxidation of sulfur in the soil. II. The *Thiobacillus thiooxidans* a new sulfur oxidizing organism isolated from the soil, *Journal of Bacteriology*, 7 n°2 (1922), 239-256.

Capítulo 3

Recuperación de metales por
tecnología biohidrometalúrgica II

Planta piloto de biolixiviación de
pilas alcalinas y de cinc-carbón

Producción biológica de ácido
sulfúrico y politionatos

Capítulo 3

Recuperación de metales por tecnología biohidrometalúrgica II: Planta piloto de biolixiviación de pilas alcalinas y de cinc-carbón. Producción biológica de ácido sulfúrico y politionatos

1. Introducción

Como ya se dijo en capítulos anteriores, en los últimos años ha habido un gran interés en la utilización de procesos biotecnológicos para la recuperación de metales pesados de menas y residuos. Estos procesos incluyen el uso de microorganismos para la extracción de metales de minerales, la concentración y recuperación de metales de soluciones diluidas. Los mismos son potencialmente útiles tanto para la recuperación económica de metales como para el tratamiento de efluentes y eliminación de residuos metálicos tóxicos, en este caso las pilas, para minimizar su impacto ambiental.

En la introducción general y en los capítulos anteriores se han definido los procesos de biolixiviación y biooxidación; se han presentado y descrito las bacterias utilizadas para la producción biológica de medio ácido reductor, que es el que se utilizó en este trabajo para la biolixiviación de metales de las pilas agotadas. En este capítulo se describirá la planta piloto para la recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas, su funcionamiento y los ensayos realizados en ella.

1.1 Ventajas de la biolixiviación

Los procesos biohidrometalúrgicos presentan numerosas ventajas que los hacen atractivos para su utilización en la industria (Brierley, 2008).

Entre estas ventajas se encuentran los bajos costos de producción: costos de energía; equipamiento básico, de fácil instalación y operación; recuperación de metales de minerales de baja ley y de residuos; bajos costos ambientales

(que para las operaciones mineras han crecido sustancialmente en los últimos años) (Watling, 2006; Brierley, 2008). Algunos procesos biohidrometalúrgicos para procesos y remediación tienen menor demanda de energía que las tecnologías alternativas y pueden reducir potencialmente los costos de la industria. Además, los procesos biohidrometalúrgicos eliminan las regalías netas de fundición asociadas a la fundición y refinación, y las potenciales penalidades asociadas a la fundición de metales con impurezas.

Los costos del ácido sulfúrico pueden ser variables dependiendo de la demanda y la ubicación. La biolixiviación puede ser utilizada para producción *in situ* de ácido sulfúrico y de esta manera eliminar o reducir los costos de la producción tradicional de ácido.

La explotación de depósitos de minerales de baja ley por procesos convencionales es, entre otras cosas, difícil de aprovechar. Un ejemplo de esto es la explotación de depósitos secundarios de sulfuros de cobre, los que pueden ser demasiado pequeños o de muy difícil acceso como para ser rentables realizando una flotación de concentrado tanto para despachar como para fundir *in situ*. Otro ejemplo es el procesado de sulfuros refractarios de oro que se encuentran en regiones donde las tecnologías de biooxidación son más factibles por costos y razones de fuerza laboral. Un tercer ejemplo son los depósitos de minerales cuya mineralogía es compleja. Estos depósitos son difíciles de tratar y la biohidrometalurgia puede ser una alternativa viable.

Los trámites para obtener los permisos ambientales para la explotación de minas pueden ser largos y dificultosos. El uso de la biohidrometalurgia tanto para el procesado de minerales como para el tratamiento de efluentes puede ofrecer algunas ventajas ambientales en comparación con las tecnologías convencionales. En algunos casos, los bioprocesos son vistos como “tecnologías verdes” (Brierley, 2010).

2. Materiales y métodos

2.1. Esquema de la planta piloto

En esta sección se realizará una descripción general de la planta piloto de recuperación de metales de pilas agotadas con el objetivo de tener una visión

integrada del proceso. El primer paso es la selección de las pilas alcalinas y de cinc-carbón, y el desmantelamiento de estas pilas abriéndolas con un equipo especialmente diseñado en Pla.Pi.Mu. para tal fin, y luego separando la parte interna (que es un barro marrón oscuro a negro) de la carcasa, el papel y el plástico que lo rodea. Luego este barro interno de las pilas se vierte dentro de un reactor tipo tanque agitado al que se le llamó reactor de lixiviación. En él el barro pilas se lava con agua para eliminar el electrolito, y luego se pone en contacto con el medio ácido reductor biogenerado producido en los biorreactores *air-lift* rellenos de azufre en los que se cultivaron las bacterias acidófilas *A. thiooxidans*, descritas en el capítulo anterior.

Como resultado de la lixiviación queda una suspensión del barro pilas en una solución de sulfatos de cinc y manganeso y otros contaminantes en bajas concentraciones. Esta suspensión se filtra en vacío, el sólido se lava y se seca, y la solución se vierte en el reactor de recuperación cuyo diseño dependerá del método de recuperación elegido para obtener por separado cinc y manganeso en forma de sales, metal u óxidos.

Los métodos de recuperación estudiados se detallan en el capítulo 4.

La figura 3.1 muestra un esquema general de la planta piloto de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas.

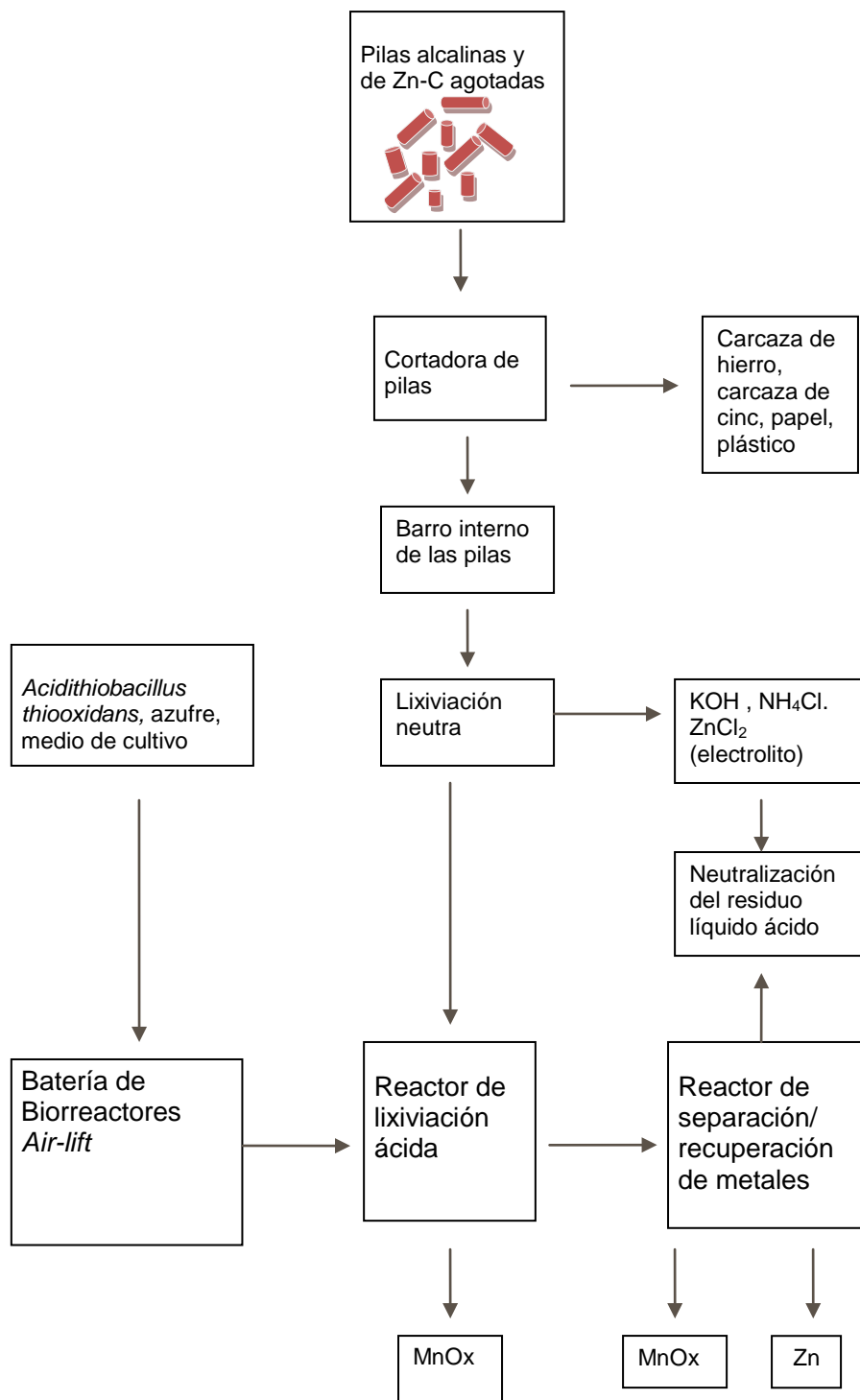


Figura 3.1. Esquema de la planta piloto de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas.

2.2. Descripción de la planta piloto

2.2.1. Descripción de los biorreactores

Se diseñaron y estudiaron dos biorreactores del tipo *air-lift* de circulación interna con características similares de diseño funcionando simultáneamente (fig. 3.2). Los reactores se identificaron como Br1 y Br2. La diferencia principal entre estos es que Br2 se diseñó con una zona de degasificación agrandada. Ambos reactores funcionan con tres fases: sólido: el lecho compacto de azufre; líquido: el medio de cultivo y las bacterias en suspensión; gaseoso: el aire inyectado por la parte inferior del reactor. Se eligió el diseño de circulación interna con inyección de gas en el tubo central (fig. 3.3) con el objetivo de utilizar la zona del *downcomer* para formar el lecho compacto de azufre, aprovechando el hecho que en esta zona la contribución a la transferencia de masa es despreciable (Merchuk & Garcia Camacho, 2007) . El *downcomer* fue relleno con un lecho de azufre molido a una granulometría determinada. Los reactores se inocularon con una cepa de *Acidithiobacillus thiooxidans* en medio de cultivo Ok. El lecho compacto de azufre actúa como sustrato y soporte de las bacterias. En la figura 3.3 se identifican en detalle las distintas partes del biorreactor relleno con azufre y el patrón de circulación del fluido.



Figura 3.2. Planta de producción de medio ácido reductor biogenerado compuesta por dos biorreactores *air-lift*. Br1 (izquierda) y Br2 (derecha).

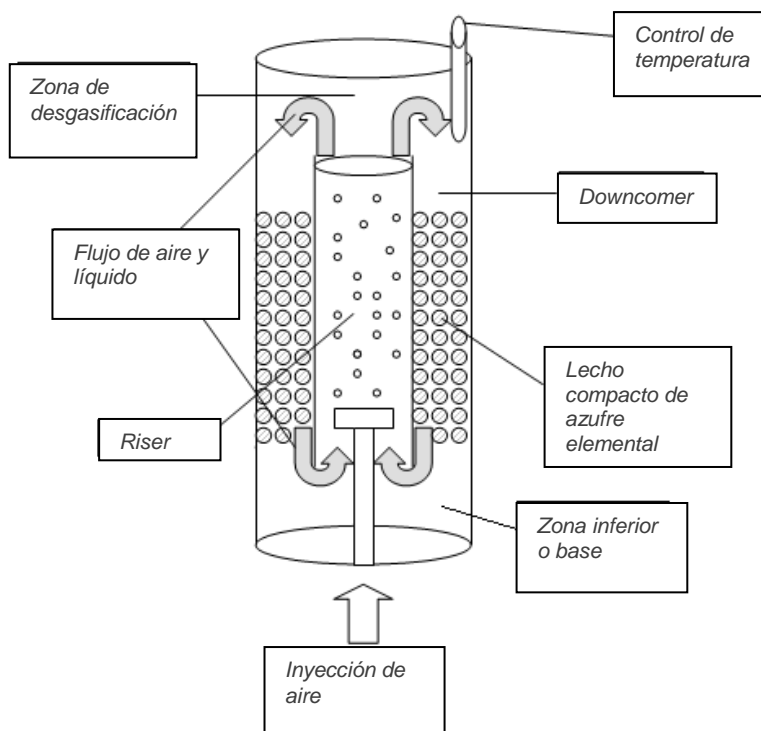


Figura 3.3. Esquema del biorreactor utilizado en la planta.

En la tabla 3.1 se encuentran detalladas las dimensiones de los biorreactores, y en las figuras 3.4 y 3.5 se presentan los esquemas simplificados de los reactores con las referencias de las dimensiones de tabla 3.1. En la figura 3.5 se indican las diferencias del Br2 respecto a Br1. Br2 se diseñó con una zona de desgasificación agrandada y con un h_b menor que el Br1. Otro agregado que tuvo el Br2 fue una válvula de drenaje en la base del reactor, para evitar el volumen muerto de aproximadamente 4 l que había en el Br1. Estas modificaciones se realizaron con el objetivo de mejorar la transferencia de materia y el mezclado dentro del biorreactor.

Tabla 3.1. Dimensiones de los biorreactores *air-lift*.

Dimensiones del reactor	Br1	Br2
Diámetro del <i>riser</i> D_r (cm)	11	11
Diámetro del <i>downcomer</i> D_d (cm)	18	18
Altura del <i>riser</i> H_r (cm)	150	145
Altura del <i>downcomer</i> H_d (cm)	200	160
Altura de la zona de desgasificación h_s (cm)	25	-
Altura de la zona de desgasificación agrandada h_s' (cm)	-	40
Altura del espacio inferior, (volumen muerto) h_b (cm)	25	15
Diámetro de la zona de desgasificación agrandada. D_s (cm)	-	22
$R = A_d/A_r$	1,67	1,67
$Y = (h_s + D_r)/D_s$	2,4	2,64
Volumen del reactor sin lecho de azufre V (l)	40	53
Volumen del reactor con lecho de azufre V' (l)	28	40

A_d = Área transversal del *downcomer*

A_r = Área transversal del *riser*

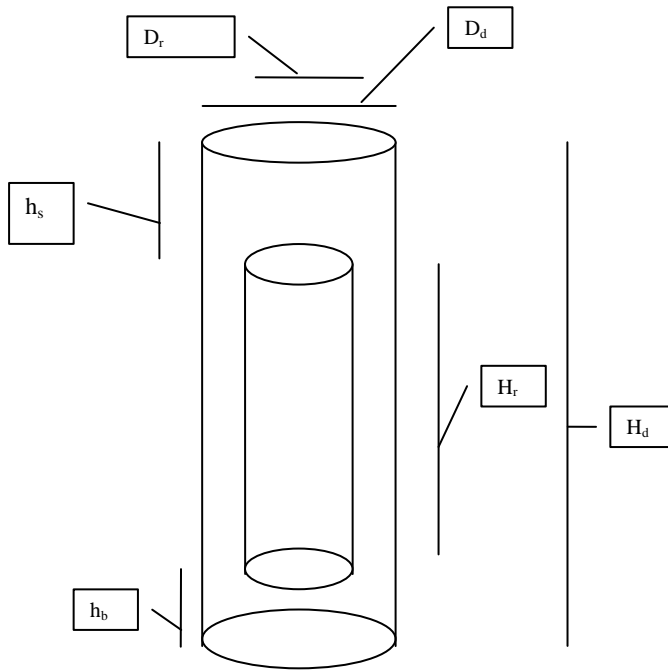


Figura 3.4. Esquema simplificado de Br1 detallando las dimensiones. D_r : diámetro del *riser*, D_d : diámetro del *downcomer*, H_r : altura del *riser*, H_d : altura del *downcomer*, h_s : altura de la zona de desgasificación, h_b : altura del espacio inferior.

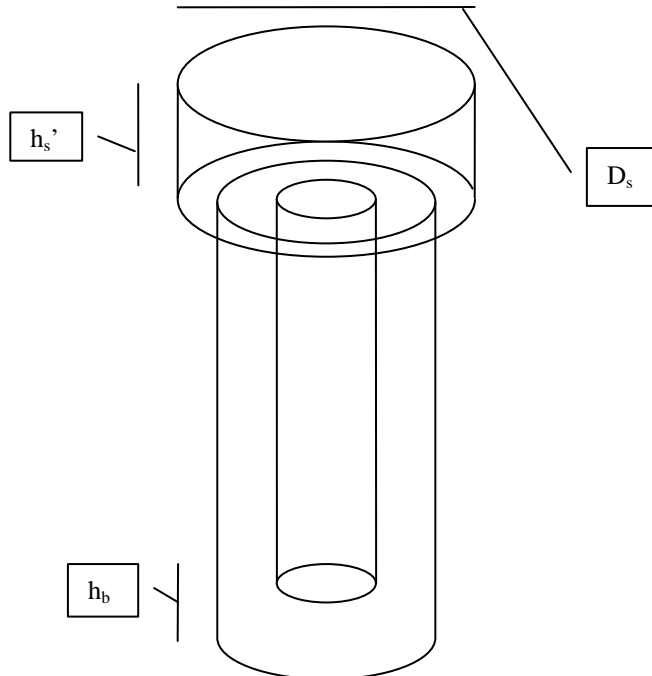


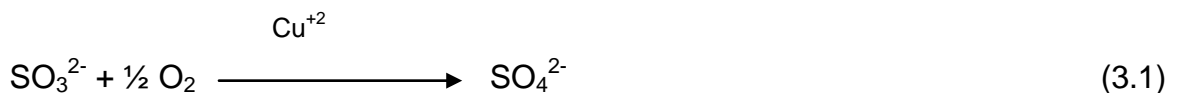
Figura 3.5. Esquema simplificado de Br2 detallando las modificaciones respecto a Br1. D_s : diámetro de la zona de desgasificación agrandada, h_s' : altura de la zona de desgasificación agrandada, h_b : altura del espacio inferior.

2.2.1.1. Caracterización de los biorreactores

2.2.1.1.1. Determinación del K_La

Se realizó la determinación del K_La por el método del sulfito a un caudal de 300 l/h.

El sulfito de sodio (Na_2SO_3) reacciona con el oxígeno en medio ligeramente alcalino y en presencia de iones Cu(II) o Co(II) que actúan como catalizadores, según se detalla en la ecuación (3.1).



Las condiciones de reacción para que la reacción sea lo suficientemente rápida como para que en todo momento el valor de la concentración de oxígeno disuelto (C_L) sea prácticamente nulo, pero no tan rápida como para que afecte el espesor de la película, deben ser las siguientes:

- ✓ Concentración de Cu(II) en el orden de $0,5 - 2 \times 10^{-3} \text{M}$
- ✓ pH neutro o ligeramente alcalino

Otras condiciones de reacción:

- ✓ La velocidad de la reacción no debe depender de la concentración de sulfito (reacción de pseudo orden cero). Para ello, esta debe ser mayor que $0,015 \text{M}$.
- ✓ El volumen ocupado por la película líquida debe ser muy pequeño en relación al volumen total de la fase líquida. Esto hace que el oxígeno, luego de difundir a través de la película, pueda reaccionar con un gran volumen de solución de sulfito de sodio garantizando así que $C_L=0$.

En estas condiciones la reacción de oxidación ocurrirá totalmente en el seno del líquido, y la velocidad de reacción r_{O_2} (ec. 3.2) estará controlada por la velocidad máxima de difusión de oxígeno, o sea, $K_La \times C^*$:

$$r_{\text{O}_2} = d[\text{O}_2]/dt = \frac{1}{2} d[\text{SO}_3^{2-}]/dt = K_La \times C^* \quad (3.2)$$

Donde C^* es la concentración que estaría en equilibrio con la presión parcial de O_2 (según la ley de Henry: $P_{O_2} = H \times C^*$, siendo H la constante de Henry). Conociendo el valor de C^* podemos estimar $K_L a$ a partir de las velocidades de reacción. La velocidad de oxidación del sulfito puede estimarse de diversos modos. En nuestro caso particular se optó por realizar una determinación del sulfito residual en el reactor mediante iodometría (Di Nanno 2003; Merchunk & Garcia Camacho, 2007).

2.2.1.1.1.1. Determinación de la transferencia de oxígeno. Método iodométrico

Luego de haber agregado sulfito de sodio (Cicarelli) al reactor *air-lift* en una concentración mayor a 0,015M (en este trabajo se utilizó una concentración aproximadamente 0,1M con el fin de asegurarse de mantener la concentración por encima del valor que indica la técnica durante toda la reacción), se agregó el catalizador sulfato de cobre (Cicarelli) ($10^{-3}M$). Este momento fue considerado el tiempo cero de la experiencia. El pH del sistema se reguló entre 7-8 con solución de hidróxido de sodio (Cicarelli) o ácido sulfúrico (Anedra) según lo requerido.

Se tomaron muestras periódicas de la solución de sulfito de sodio formada en el reactor, luego se midieron exactamente 2 ml de muestra y se agregaron sobre 2 ml de solución de iodo (Anedra) (aproximadamente 0,5N). Se dejó reaccionar 5 min en la oscuridad. Se tituló por retorno el exceso de iodo con tiosulfato de sodio (Biopack), con solución de almidón como indicador hasta aparición de color azul característico del complejo del iodo con el almidón.

Se graficó la concentración de sulfito de sodio en función del tiempo y de la pendiente de la recta se extrajo el valor de $K_L a$.

2.2.1.1.1.2. Determinación del $K_L a$ y productividad variando el caudal de aire

Con el objetivo de no discontinuar la productividad de los biorreactores Br1 y Br2, se utilizó para esta experiencia un biorreactor *air-lift* (de un volumen de 20 l luego de ser rellenado con azufre en el *downcomer*) instalado en el Laboratorio de Análisis Ambiental (ECyT-UNSAM), de características similares de diseño a

los instalados en Pla.Pi.Mu. Se realizó la determinación de K_La y productividad del reactor medida en milimoles de protón/l*día ($\text{mM H}^+/\text{día}$) a 4 caudales diferentes de aire: 75, 138, 180 y 240 l/h.

2.2.1.1.2. Determinación del tiempo de mezclado

El tiempo de mezclado se determinó utilizando el colorante azul de metileno (Cicarelli) como marcador (Di Nanno, 2003). Se preparó una solución del colorante a la cual se le realizó el espectro de absorción entre 400 y 700 nm para determinar el pico máximo de absorbancia, que se encontró a una $\lambda=662$ nm. Se agregó al reactor por la parte superior una solución de azul de metileno y se tomaron muestras a distintos tiempos midiendo luego la absorbancia de las mismas a la longitud de onda mencionada en espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 11/Bio. Se realizaron dos determinaciones, una antes y una después del agregado de azufre para cada biorreactor.

2.2.1.1.3. Determinación del *hold-up* gaseoso

El *hold-up* gaseoso (ϵ) fue medido por el método de expansión de volumen: se determinó marcando la altura del líquido en el *downcomer* antes de abrir la entrada de aire al reactor y midiendo esa altura desde la base del reactor, Luego se abrió la entrada de aire y se volvió a medir la altura del líquido en el *downcomer* de la misma manera.

Se realizó esta determinación con y sin el agregado de azufre.

Los cálculos se realizaron según lo indica la ecuación (3.3):

$$\epsilon = (h_D - h_L) / h_L \quad (3.3)$$

donde h_D es la altura de la dispersión gas-líquido y h_L es la altura del líquido no gasificado (Di Nanno, 2003).

2.2.2. Máquina cortadora de pilas

El equipo (fig. 3.6) consiste en dos discos de corte de acero de 115 mm de diámetro externo y 0,8 mm de espesor, girando a elevada velocidad (entre 12.000 y 15.000 rpm) en sentidos opuestos. Sus bordes asoman dentro de una guía de acero a través de la cual se hace bajar la pila forzándola con una varilla de madera. En la parte inferior de esta guía se encuentra un recipiente que recoge las pilas con sus dos cortes longitudinales.

Los discos se accionan mediante dos amoladoras puestas en oposición, instaladas en un gabinete estanco con extractor incluido para eliminar el polvo y los vapores originados por el corte de las pilas. Esta máquina es útil para esta escala de trabajo, pero al pensar en una planta industrial se debe pensar en molinos especiales o trituradores.

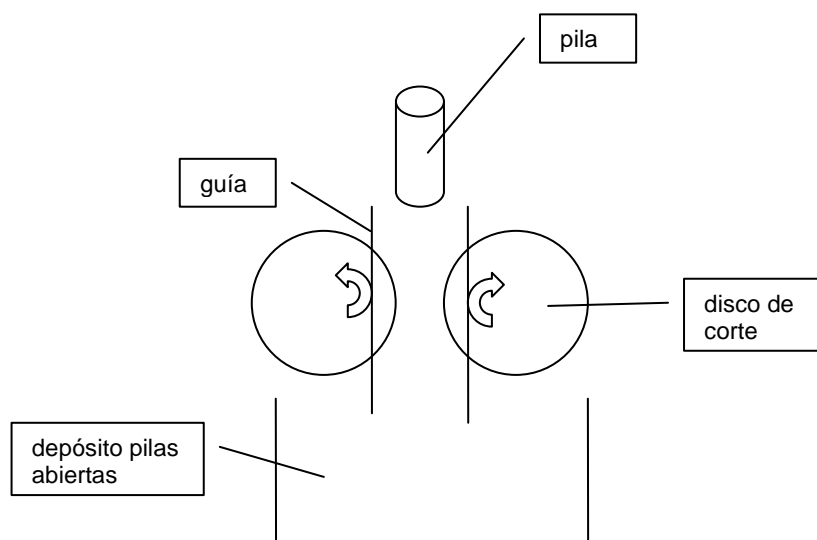


Figura 3.6. Esquema de la máquina cortadora de pilas.

2.2.3. Reactor de lixiviación

El medio ácido generado se envía al reactor de lixiviación, que consta de un reactor tipo tanque agitado de 50 l de capacidad, en el cual las pilas una vez abiertas y separadas de su carcasa son puestas en contacto con el medio ácido reductor proveniente del biorreactor, agitando con paletas de acero inoxidable impulsadas por un motor de velocidad variable (fig. 3.7).



Figura 3.7. Reactor de lixiviación: (a) Vista completa; (b) interior del reactor con la mezcla de barro pilas y el ácido biogenerado.

2.2.4. Reactor de recuperación

El diseño del reactor de recuperación dependerá del método de recuperación elegido para la planta. Se estudiaron en esta tesis dos métodos: la electrólisis y la extracción líquido-líquido con solventes orgánicos, ambos desarrollados en el capítulo 4.

2.3. Operación de la planta piloto

2.3.1. Acondicionamiento de las pilas

Las pilas fueron abiertas con la máquina cortadora de pilas de la figura 3.6 separando luego la carcasa de la parte interna manualmente, también se separaron el papel, cartón y plástico, quedando un barro interno que es la mezcla de óxidos de manganeso, cinc metálico, carbón y electrolito (fig. 3.8). El hierro de las carcasas es el primer producto reciclable (fig. 3.9).

El barro pilas se lavó hasta casi neutralidad en el reactor de lixiviación con agua corriente para eliminar el electrolito, se tomaron muestras del agua de lavado y se midieron por absorción atómica para comprobar que no hay lixiviación de metales en esta etapa de lavado. Luego se filtró y se colocó en estufa a 150°C hasta el día siguiente para secar.

Una vez seco se pesó la cantidad necesaria para comenzar la etapa de lixiviación, separando previamente una muestra del sólido para digestión ácida y posterior análisis de su composición inicial por espectrofotometría de absorción atómica en Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo 3110.



Figura 3.8. Barro mezcla de pilas alcalinas y de cinc-carbón. Se observa la pasta de cinc (blanco) el óxido de manganeso (marrón) y el carbón (negro).



Figura 3.9. Carcasas de acero de las pilas. En la imagen se aprecian también algunas carcasas de cinc metálico y envolturas de plástico.

2.3.2. Operación de los biorreactores. Funcionamiento y seguimiento de la planta de producción de medio ácido reductor biogenerado

2.3.2.1. Medio de cultivo, inoculación, mantenimiento de cepas

Cepas utilizadas: *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*) DSM 11478. Aislada originalmente en Morro Velho (Minas Gerais, Brasil). El medio de cultivo

utilizado es el denominado 0K (Silverman & Lundgren 1959) y tiene la siguiente composición: sulfato de amonio (Cicarelli) 3 g/l, sulfato de magnesio (Anedra) 0,5 g/l, fosfato di-ácido de potasio (Cicarelli) 0,5 g/l, cloruro de potasio (Cicarelli) 0,1 g/l, nitrato de calcio (Cicarelli) 0,01 g/l, ácido sulfúrico (Anedra) 1M gotas hasta llegar a pH=2,5.

Estas bacterias fueron cultivadas en medio 0K con agregado de azufre elemental (2% p/v) en frascos erlenmeyer a los que se les inyectó aire filtrado desde un aireador para facilitar la transferencia de oxígeno y la homogeneidad, y se colocaron en baño calefactor a 30°C, temperatura óptima de crecimiento de las bacterias *A. thiooxidans* (Kelly & Wood, 2000). Se mantuvieron siempre uno o más cultivos en *stock* en frascos, repicándolos semanalmente. Los parámetros de seguimiento y control de los cultivos del *stock* fueron: pH, recuento de células, titulación ácido-base.

Para los biorreactores se utilizó este mismo medio reducido en nitrógeno (1 g/l de sulfato de amonio) de manera de ahorrar costos y el agregado de nutrientes. El medio fue reformulado teniendo en cuenta la estimación de la biomasa generada en un reactor, la composición elemental de la biomasa, y datos cinéticos preliminares asegurando un agregado de nitrógeno que no limite el proceso estequiométrica o cinéticamente (Di Nanno, 2003; Gargarello, 2010).

El Br1 se rellenó con 19 kg de azufre en barras marca DISMAR, éste fue molido manteniendo el tamaño de partícula en el rango 6-16 mesh. El relleno del Br2 fue de 19 kg de azufre molido a la misma granulometría, en este caso se utilizó azufre provisto por Repsol-YPF. Ambos biorreactores funcionaron en *batch*. Se utilizó agua corriente para preparar el medio de cultivo 0K. Dadas las características de las bacterias utilizadas se omitió la operación de esterilización. Se colocó un calentador sumergible en la parte superior del biorreactor y se controló, con un termómetro sumergido a media altura del mismo, que la temperatura se mantenga en los 30°C. El caudal de aire se mantuvo a 300 l/h, controlado por válvulas agujas y rotámetros instalados en la entrada de aire. Cada cultivo se llevó a una concentración de protones de 300-350 milimolar (mMH⁺) en promedio antes de la descarga y renovación de medio de cultivo. Se llamó **carga** del biorreactor a cada agregado de medio de cultivo fresco luego de la descarga del ácido producido y **ciclo** a cada vez que la producción del biorreactor fue interrumpida ya sea por limpieza o reparación del mismo. En el

inicio de cada ciclo se agregó inóculo proveniente del *stock* de mantenimiento de cepas al medio 0K, lo que no fue necesario en las cargas subsiguientes una vez formado el *biofilm* en el lecho de azufre. La relación inicial de masa de azufre a volumen de medio fue de 678,57 gS/l para Br1 (19 kg de azufre en 28 l de medio) y de 475,00 gS/l para Br2 (19 kg de azufre en 40 l de medio).

El Br1 estuvo en funcionamiento durante cuatro años teniendo algunos períodos de inactividad por limpieza y/o reparación.

El Br2 fue terminado de ensamblar en el último período de este trabajo por lo que sólo estuvo en funcionamiento durante un año, también con períodos de inactividad.

2.3.2.2. Producción de medio ácido-reductor

2.3.2.2.1. Titulación ácido-base

El monitoreo de la evolución de la concentración de protones en función del tiempo se realizó mediante titulación ácido-base utilizando hidróxido de sodio de una concentración de alrededor de 0,02M, y fenolftaleína como indicador.

El hidróxido de sodio se valoró utilizando una solución de biftalato de potasio (Anedra) como patrón primario, se calculó la masa necesaria de biftalato de potasio para gastar unos 10 ml aproximadamente de hidróxido de sodio (Cicarelli) 0,02M. Se pesó esa masa y se disolvió en aproximadamente unos 50 ml de agua destilada en un *erlemeyer*, se agregó fenolftaleína como indicador ácido-base y se valoró con el hidróxido de sodio desde bureta.

2.3.2.2.2. pH

Las medidas de pH fueron realizadas con un pHmetro marca Bioamerican Science provisto con electrodo de vidrio calibrado a pH 4 con *buffer* comercial (Cicarelli) y a pH 1,5 con solución HCl/KCl preparada en laboratorio según se detalla a continuación:

Preparación de solución pH 1,5: se tomaron 25 ml de KCl (Cicarelli) 0,2M más 20,7 ml de HCl (Cicarelli) 0,2M llevando a un volumen final de 100 ml (*Handbook of Chemistry and Physics* (1976)).

2.3.2.2.3. Producción de sulfatos: método turbidimétrico

Es un método que permite medir la concentración de sulfatos en solución por medio del agregado de cloruro de bario (Carlo Erba) que precipita sulfato de bario en medio ácido formando una suspensión del mismo que dispersa la luz. La solución de dilución utilizada tiene función de acidificar (eliminar posible presencia de sulfito y otros aniones volátiles capaces de precipitar con Ba(II)), aumentar la viscosidad y favorecer la dispersión. Esta solución de dilución se preparó mezclando 45 ml de agua destilada (AD), 15ml de etanol (Cicarelli); 7,5 ml de glicerol (Anedra); 4,5 ml de HCl(c) y 11,25 g de NaCl (Anedra). Se agregó a 1ml de la solución de dilución, 2 ml de la muestra a medir, diluida de manera que la concentración de la muestra y de los patrones se encuentren en el rango de 100-500 mg/l. Se añadió una punta de espátula de cloruro de bario a cada muestra y a los patrones, se agitó y se midió absorbancia a 620 nm en espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer modelo Lambda 11/Bio.

Las reacción que se produce está representada en la ecuación (3.4):



2.3.2.2.4. Producción de politionatos: espectrofotometría UV

Existen trabajos en bibliografía (Shirihari *et al.*, 1993) en los cuales se utiliza esta técnica para evaluar la presencia de politionatos en cultivos de *A. thiooxidans* sobre azufre.

Se construyeron curvas de calibración con tiosulfato (el politionato de menor orden: $n=2$). A dichas muestras se les realizó un barrido entre 190 y 400 nm utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 11/Bio y cubetas de cuarzo. Se determinó el máximo de absorbancia a 214 nm. Para analizar las muestras del biorreactor se filtraron previamente con papel de filtro Whatman banda azul y se determinó su absorbancia a 214 nm. Se expresaron los compuestos reductores como concentración equivalente de tiosulfato, ya que en trabajos previos (Gargarello, 2010) se estudió este método correlacionando el

poder reductor del tiosulfato (determinado por titulación iodométrica) con la absorción UV, encontrando una relación lineal.

2.3.2.2.5. Crecimiento bacteriano: bacterias en solución, recuento en cámara de Thoma

Se ha demostrado que las estimaciones turbidimétricas de crecimiento bacteriano no son factibles para este tipo de sistemas debido a la presencia de precipitados inorgánicos en el medio (Silverman & Lundgren 1959). Es por ello que se eligió el método de recuento directo en microscopio para determinar la concentración de bacterias en suspensión, el recuento se realizó en microscopio óptico marca Arcano con un aumento de 1600x, utilizando una cámara de Thoma, realizando esta determinación en forma periódica en cada muestra tomada del biorreactor.

La fórmula para recuento en cámara de Thoma está representada en la ecuación (3.6), y se llega de la siguiente forma (Gabsystem):

$$\text{N}^{\circ} \text{ bacterias/ml} = (X \text{ células/Y cuadros}) * (\text{n}^{\circ} \text{ cuadros cámara/ vol. cámara}) * (1000 \text{mm}^3 / 1 \text{cm}^3) \quad (3.5)$$

Donde:

Nº cuadros cámara: 400 (cuadros útiles)

Volumen de la cámara de Thoma (vol. cámara): $1 \text{mm} * 1 \text{mm} * 0,1 \text{mm} = 0,1 \text{ mm}^3$

X células= promedio del número de células contadas en los cuatro cuadros

Y cuadros= número de cuadritos que hay en cada cuadro grande=25

entonces queda:

$$\text{N}^{\circ} \text{ bacterias/ml} = (X \text{ células}/25) * (400/ 0,1 \text{ mm}^3) * (1000 \text{ mm}^3 / 1 \text{cm}^3 (\text{o } 1 \text{ml}))$$

$$\text{N}^{\circ} \text{ bacterias/ml} = X \text{ células} * 1,6 * 10^5 \quad (3.6)$$

2.3.2.2.6. Bacterias adheridas. Técnica de desorción

Se tomó una muestra del lecho de azufre y se pesaron alrededor de 0,5 g. Se agregó 1 ml de solución de Tritón al 0,1% y se agitó en vortex durante 5 minutos. Luego se extrajeron las piedras de azufre y volvió a repetirse la operación. Se realizó el conteo de las células en la solución de Tritón, y se repitió la operación hasta que no se contaron más células en solución. De esta forma pudo determinarse la biomasa adherida al sustrato. Los datos obtenidos se expresaron en (n°células/g S) (Di Nanno, 2003).

2.3.3. Operación del reactor de lixiviación

En cada ciclo de lixiviación se colocó dentro del reactor el barro interno de las pilas previamente lavado, junto con el medio ácido reductor producido por las bacterias. Se llamó **lixiviación** a cada extracción de una muestra nueva del barro interno de las pilas y se la identificó con el orden en que se realizaron (1ra, 2da, 3ra), y se llamó **carga** a la renovación de medio ácido biogenerado fresco sobre la misma muestra de barro pilas. Se mantuvo en agitación constante a 200 rpm durante el tiempo que duró la lixiviación. Se tomaron muestras periódicas a las que se les determinó pH con electrodo de vidrio y concentración de metales por espectrofotometría de absorción atómica.

En la primera lixiviación se trataron alrededor de 2.611,7 g de mezcla de pilas comunes y alcalinas con 28 l de medio ácido reductor biogenerado de una concentración de protones de alrededor de 400 milimolar (mM). De esta masa 541,6 g correspondieron a las carcazas, que fueron separadas previamente. El barro pilas pesó 1.760 g. Se realizaron dos cargas para este ciclo y cada carga tuvo una duración de diez días.

En la segunda lixiviación se trataron 1.700 g del barro pilas, (mezcla de pilas alcalinas y de cinc-carbón) en 24,5 l de medio ácido reductor biogenerado de una concentración de alrededor de 400mM de protones. Para esta lixiviación se realizaron tres cargas, cada una de alrededor de diez días de duración.

Para la tercera lixiviación se clasificaron pilas alcalinas de una misma marca, se pesaron aproximadamente 1.700 g del barro interno de estas pilas. Se

realizaron tres cargas con 24,5 l de medio ácido reductor biogenerado, cuya concentración en cada una de las cargas varió entre 300 y 150mM de protones.

2.3.4. Caracterización del residuo sólido de la lixiviación

Se tomaron muestras del residuo sólido que quedó luego de la lixiviación, se lavaron las muestras varias veces con agua destilada y se secaron en estufa a 150°C. La composición elemental se analizó mediante microscopía electrónica de barrido SEM-EDS, utilizando un microscopio Phillips SEM 505.

2.4 Ensayos de lixiviación en laboratorio

2.4.1. Comparación de la eficiencia de lixiviación del ácido sulfúrico biogenerado y del ácido sulfúrico comercial

En tres frascos agitados se montaron tres sistemas diferentes, en uno de ellos se colocó una muestra del barro interno de una pila alcalina en contacto con ácido sulfúrico biogenerado proveniente del Br1, y otro de los sistemas, una segunda muestra del barro interno de una pila alcalina se puso en contacto con ácido sulfúrico comercial diluido a la misma concentración que el biogenerado (0,17M), en el tercer sistema, el cual se tomó como control, se puso en contacto una tercer muestra del barro interno de una pila alcalina con agua. Para los tres sistemas se utilizó una densidad de pulpa de un 17% p/V. Se dejaron las pilas en contacto con el ácido durante cuatro días, los frascos se colocaron en un *shaker* con agitación rotatoria. Se tomó una muestra por día, y se midió en ellas pH con electrodo de vidrio conectado a un pHmetro y concentración de cinc y manganeso por espectrofotometría de absorción atómica.

2.4.2. Experiencias de lixiviación en frascos

Se realizaron varias experiencias de lixiviación en diferentes sistemas en frascos agitados variando la densidad de pulpa, el tiempo de lixiviación, el intervalo de tiempo entre la toma de muestras y el número de veces que se agregó el medio ácido reductor biogenerado fresco a la misma muestra de barro

pilas (a este número se lo denominó número de cargas). Las lixiviaciones se realizaron con muestras del barro mezcla pilas y del barro de una pila alcalina. El barro pilas se puso en contacto con el medio ácido reductor biogenerado en un frasco *erlenmeyer* de litro con agitador magnético. Se lavó y secó el barro pilas antes y después de cada lixiviación y se tomaron muestras del mismo para realizar la digestión con agua regia para determinar la composición inicial y final de metales por espectrofotometría de absorción atómica. Las muestras de los lixiviados tomadas durante las experiencias se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica. El pH fue monitoreado colocando el electrodo de vidrio en el *erlenmeyer* y tomando nota del mismo antes de tomar cada muestra.

2.4.3. Comparación de la eficiencia de extracción de cinc y manganeso a distintas composiciones del medio ácido reductor biogenerado

Se realizó otra serie de lixiviaciones en frascos agitados variando la composición del medio ácido reductor biogenerado. Se colocaron 11 g de barro interno de una pila alcalina en contacto con 500 ml de medio ácido reductor biogenerado en cada frasco *erlenmeyer* de 1 l con agitación magnética. En cada ensayo se realizaron dos lixiviaciones, colocando en un frasco el medio proveniente del Br1, y en el otro, el medio proveniente del Br2. Se utilizó medio ácido reductor biogenerado luego de 5, 10, 11 y 19 días de producción en los biorreactores. Para determinar la composición del medio se midió en las muestras tomadas de los biorreactores antes de cada lixiviación: pH, bacterias/ml, concentración de protones y politionatos, aunque sólo se tuvieron en cuenta estas últimas dos medidas. Luego de poner el medio ácido reductor biogenerado en contacto con el barro de las pilas, se colocó la mezcla en agitación magnética y se tomaron muestras cada diez minutos durante dos horas, a las que se les midió pH y concentración de cinc y manganeso.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los biorreactores

3.1.1. Determinación del K_La método del sulfito

A continuación se muestran los resultados de la determinación del K_La de ambos biorreactores utilizando el método del sulfito (figura 3.10 (a) y (b)). Se realizó la determinación una vez agregado el azufre en el *downcomer*.

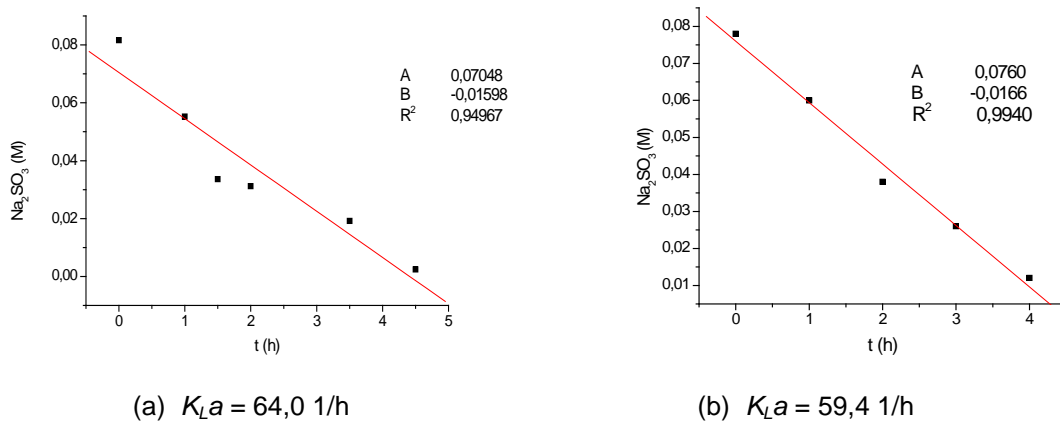


Figura 3.10. Determinación del K_La para el Br1 (a) y para Br2 (b)

Se observó que ambos biorreactores poseen una capacidad de transferencia de oxígeno similar.

El K_La estimado por el método del sulfito puede estar sobreestimado debido a la disminución de la coalescencia de las burbujas por la fuerza iónica, de todas formas, el valor obtenido en este trabajo para ambos biorreactores se encuentra dentro del rango de valores esperados para este tipo de reactores (entre 5 y 120 1/h) (Merchunk & Garcia Camacho, 2007; Bu Lock, 1991).

3.1.2. Tiempo de mezclado (t_m)

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de la determinación del t_m para ambos biorreactores.

Tabla 3.2. Tiempo de mezclado para Br1 y Br2 con y sin lecho de azufre.

	<i>tm</i> sin lecho de azufre	<i>tm</i> con lecho de azufre
Br1	8 minutos	15 minutos
Br2	4 minutos	7 minutos

El *tm* luego de rellenar el Br1 con azufre en el *downcomer* aumentó casi al doble del valor obtenido para el reactor sin relleno, lo que nos demuestra que el mezclado se produce en todo el volumen del reactor. De todas maneras, un tiempo de mezclado de 15 minutos no debería limitar significativamente la transferencia de nutrientes para una especie de crecimiento lento como *A. thiooxidans*. En el caso de Br2 también se observó que el tiempo de mezclado se duplica al relleno con el azufre, aunque en este caso el *tm* resultó ser la mitad del valor que para Br1, esto es la demostración de la mejora en el mezclado del reactor que produce el diseño de la zona de degasificación agrandada.

3.1.3. *Hold-up* gaseoso

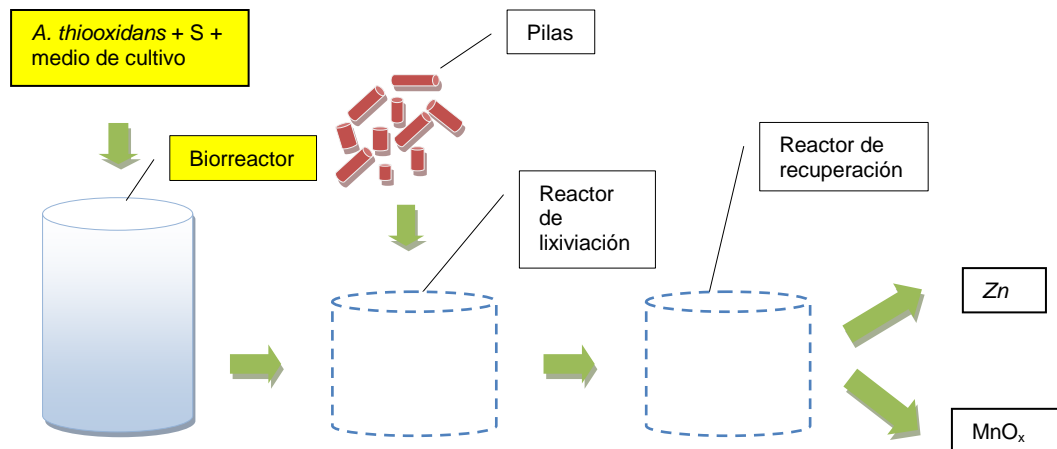
En la tabla 3.3 se muestran los valores de *hold-up* gaseoso obtenidos para ambos biorreactores con y sin el agregado de azufre:

Tabla 3.3. *Hold-up* gaseoso para Br1 y Br2 con y sin lecho de azufre

	Br1	Br2
sin azufre	0,0119	0,0072
con azufre	0,0267	0,0096

Se observó que para el Br2, los valores del *hold-up* son más bajos que en Br1, esto es consecuencia de la zona de degasificación agrandada que presenta Br2. Según lo expuesto en la sección 3.3.1.2. del capítulo 2, un *hold-up* más bajo implica una mejor degasificación en la zona superior del reactor, y eso genera un mezclado más eficiente en todo el reactor. Esto coincide con los resultados de la determinación del tiempo de mezclado (tabla 3.2) donde se observó que para Br2 el tiempo de mezclado es un 50% menor que en Br1.

3.2. Funcionamiento de los biorreactores



3.2.1. Cinéticas: producción de ácido, sulfatos, politionatos, biomasa

3.2.1.1. Primer ciclo Br1

A continuación se muestran los datos del primer ciclo del Br1 para cinco cargas consecutivas. Una de las mejores formas de estimar el desarrollo del proceso es a través de la formación de producto, en particular debido a que en este tipo de sistemas heterogéneos la biomasa es difícil de cuantificar ya que una proporción de ésta se encuentra adherida al sustrato, en este caso el azufre elemental, y la otra se encuentra en suspensión. La relación inicial de masa de azufre (19 kg) a volumen de medio (28 l) fue de 678,57 gS/l. Los ciclos duraron entre 15 y 20 días, obteniendo como punto final valores de entre 300 y 400 mM de protones.

En la figura 3.11 (a) y (b) se representa la producción de ácido (como concentración milimolar de protones (mM H⁺)) en función del tiempo. En la figura 3.11 (a) se muestran las primeras horas de cada carga con el objetivo de determinar la duración de la fase *lag* en cada caso. Se observó en la curva correspondiente a la primera carga que la velocidad de formación de producto (representada por la pendiente de la curva) aumentó luego del sexto día, mostrando el sistema una fase *lag* (fase de retardo debida a la adaptación de las

bacterias (provenientes del inóculo) al medio fresco y al ambiente del biorreactor) de 140 horas (fig. 3.11 a). En las subsiguientes cargas, la fase *lag* disminuyó progresivamente, y la velocidad de oxidación del azufre se mantuvo prácticamente constante, con excepción de la 5ta carga, en la cual se observó una disminución de la pendiente de la curva, lo que coincidió con la observación de la presencia de hongos en el biorreactor. La disminución de la fase *lag* a lo largo de las cargas sugiere la formación progresiva del *biofilm* sobre la superficie del azufre, lo que significa una cantidad cada vez mayor de bacterias adheridas al azufre para cada carga hasta alcanzar una cantidad límite de bacterias que pueden adherirse al azufre. Esta cantidad es proporcional a la superficie libre del soporte, y en este caso es difícil de cuantificar, debido a que el azufre actúa a la vez como soporte y sustrato y a medida que las bacterias lo oxidan, éste se consume pero a su vez se generan nuevos huecos y superficie libre disponible para la oxidación (Di Nanno, 2003; Curutchet *et al.*, 2001). Los resultados de cuantificación de población bacteriana en suspensión y sobre la superficie del azufre encontrados en este trabajo corroboran esta hipótesis.

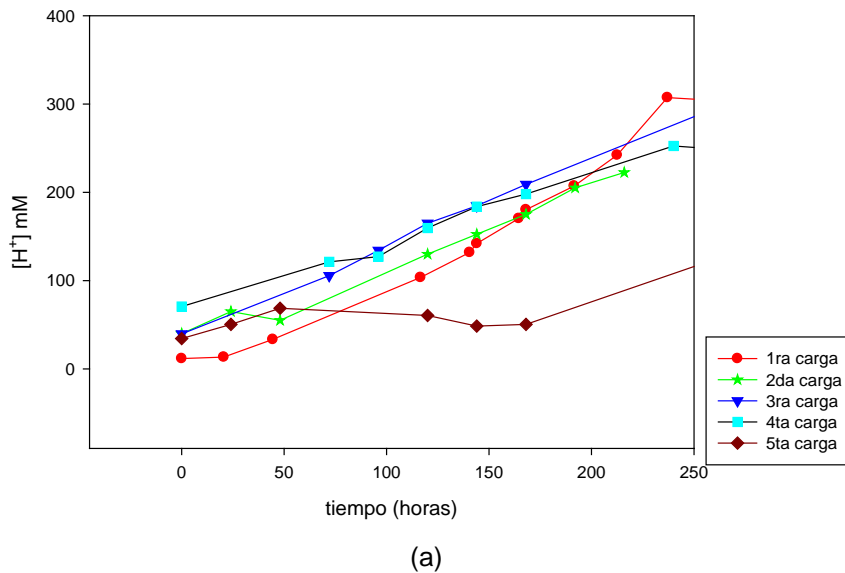
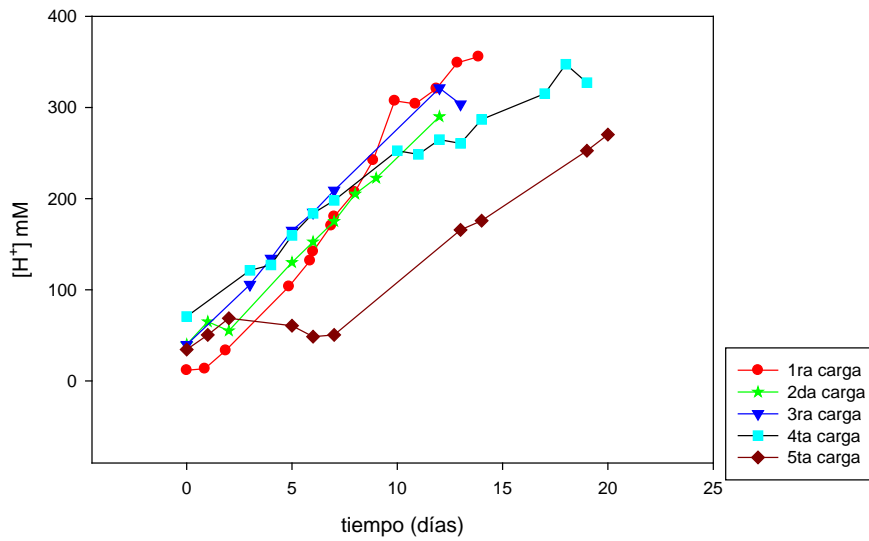


Figura 3.11(a). Evolución de la concentración de protones en función del tiempo en el Br1 para las primeras horas de cultivo.



(b)

Figura 3.11 (b). Evolución de la concentración de protones en función del tiempo en el Br1 para el total del tiempo que duró cada carga.

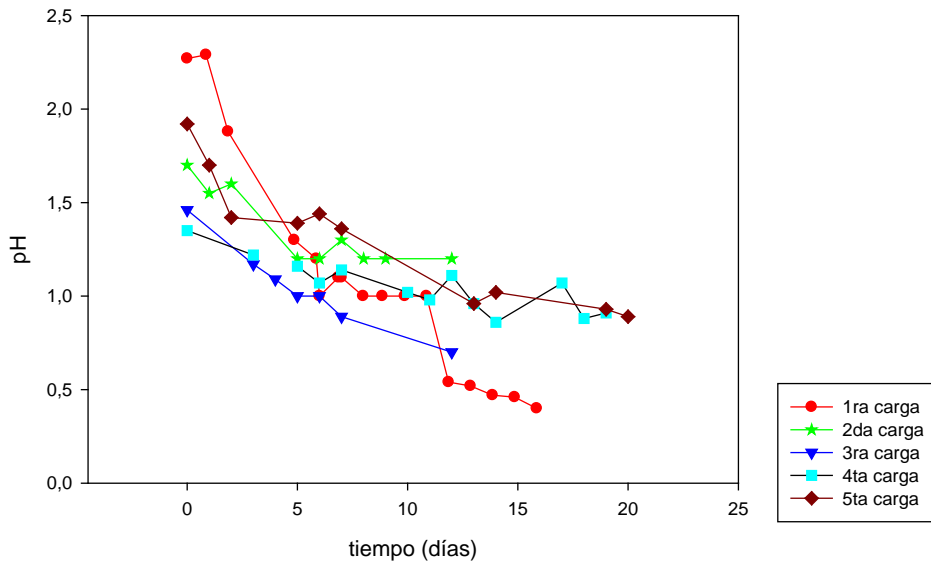


Figura 3.12. Evolución del pH en función del tiempo para las primeras cinco cargas en el Br1.

En la figura 3.12 se muestran las curvas de pH para cada carga, en todos los casos el medio llegó a pH cercanos 1, y en el caso de la 1ra carga el pH bajó a valores menores que 0,5; este valor es el mínimo pH que tolera *A. thiooxidans* (Rawlings, 2002), por debajo de pH 0,5 la concentración de protones resulta inhibitoria, deteniendo el crecimiento bacteriano (Curutchet, 1996).

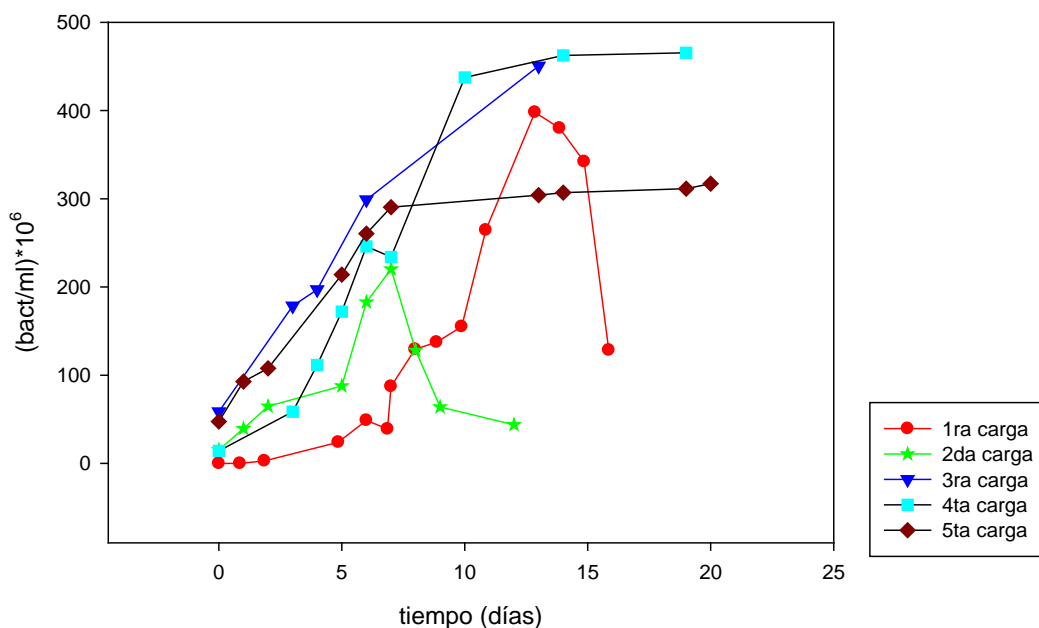


Figura 3.13. Curvas de crecimiento bacteriano (conteo de bacterias libres en solución) para las primeras cinco cargas en el Br1.

Las curvas de células libres/ml en función del tiempo se representan en la figura 3.13. La proporción de bacterias en suspensión y adheridas al azufre se detalla en la tabla 3.4. En la población bacteriana en suspensión correspondiente a la primera carga, se pudo identificar la fase *lag* de seis días. En esta fase, la cantidad de bacterias libres en suspensión es baja dado que la biomasa proveniente del inóculo inicial se encuentra fundamentalmente adherida a la superficie del azufre. Una vez que la proporción de superficie colonizada se hace mayor, comienza a aumentar el número de bacterias en suspensión.

Tabla 3.4. Bacterias adsorbidas al azufre, primer ciclo, Br1.

Carga	(bact/gS)*10 ⁸ adheridas	(bact/ml)*10 ⁸ libres	Nº total de células (bact*10 ¹⁴)	% de células adheridas
2	184,10	2,20	3,50	98,27
3	101,40	4,50	2,05	93,86
4	170,10	4,80	3,37	96,01
5	55,45	3,00	1,14	92,62

En la tabla 3.4 se observa que el porcentaje de bacterias adheridas con respecto al total se mantuvo prácticamente constante y superior al 90% al final de cada carga. Una proporción relativamente constante entre población adherida y

total de *A. thiooxidans* creciendo sobre azufre fue previamente encontrada por otros autores (Di Nanno, 2003; Curutchet 1996). Entre los 6 y 12 días, se observó una fase de crecimiento exponencial, durante la cual se produce la duplicación celular tanto de las células libres, como de las adheridas al azufre que se duplican y desprenden. Las células libres pueden replicarse si provienen de células adheridas que se desprenden del azufre y conservan suficiente cantidad de energía, o debido a la obtención de energía producto de la oxidación de los politionatos.

Entre los 12 y 15 días se apreciaron las fases estacionaria y de muerte, debidas fundamentalmente a la acumulación de producto (acidez) en concentraciones inhibitorias (pH menor que 1, ver figura 3.12). Cálculos estequiométricos descartaron que la limitación del crecimiento se deba al agotamiento de los nutrientes (nitrógeno, fósforo) del medio de cultivo, aunque el limitante podría ser algún micronutriente.

Las curvas correspondientes a las subsiguientes cargas presentaron formas similares, todas partieron de concentraciones bajas de células en solución, debido a que cuando se retira el medio al final de cada carga se extraen todas las bacterias libres y las bacterias que quedan en el reactor están adheridas al azufre. En la tabla 3.4 se detalla la proporción de células adheridas a partir de la segunda carga.

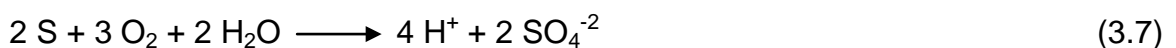
La principal diferencia entre las curvas es que la fase *lag* se acortó progresivamente, hecho que coincide con las curvas de producción de ácido (fig. 3.11 (a) y (b)).

La irregularidad observada en la segunda carga, con su descenso de la población de células en suspensión al séptimo día pudo haberse debido a una interrupción en el suministro de aire y calor (corte de luz durante un fin de semana). Esta disminución en la cantidad de células libres no afectó notablemente la velocidad de producción de ácido (fig. 3.11 (a) y (b)), ya que el proceso es fundamentalmente catalizado por la fracción adherida. La población en suspensión tiende a reestablecerse luego del evento de corte a expensas probablemente del desprendimiento de células desde la superficie, aunque al llegar el cultivo a pH inhibitorio (fig. 3.12) no se vuelve a los valores de población en suspensión de las otras cargas.

En la quinta carga se detuvo el crecimiento a los seis días, observándose luego una fase estacionaria de 6-7 días. Este último hecho se debió a la presencia de hongos en el reactor, los que podrían generar metabolitos tóxicos y competir con las bacterias en la obtención de nutrientes. En la tabla 3.4 se evidencia en la quinta carga un descenso en el número de células adheridas, así como en la proporción de éstas, observada en paralelo a la presencia de hongos.

Se pudo observar que salvo en la primera carga, donde se apreció comportamiento exponencial, las curvas de producción de ácido y de aparición de células en suspensión, se ajustan mejor a una recta que a una curva exponencial. Este hecho evidencia que el cultivo tiene una limitación cinética, que podría ser transferencia de gases (O_2 , CO_2)³, o superficie disponible de sustrato sólido (S).

Cálculos estequiométricos indicaron que la velocidad máxima de transferencia de oxígeno (VTO) al K_La observado en las condiciones de operación del Br1 es $VTO = K_La C^* = 64 \text{ 1/h } 7 \text{ mg/l} = 448 \text{ mg/l h}$ equivalente a 14 mM/h o sea 336 mM/día (Doran, 1998). Esta velocidad de transferencia podría sustentar una productividad máxima de protones de 224 mM/día de ácido sulfúrico, y 448 mM/día de protones titulables (ec. 3.7). Esta velocidad es muy superior a la observada por lo que se supone que la limitación no es debida a transferencia de oxígeno sino a superficie expuesta por el sustrato. Una posible limitación por transferencia de CO_2 no es probable en este tipo de cultivos con baja biomasa dada la elevada solubilidad del CO_2 , aunque estudios posteriores utilizando aire enriquecido con CO_2 son necesarios. Los mismos no pudieron realizarse en este trabajo por cuestiones de infraestructura.



Con el objetivo de optimizar el suministro de aire al reactor de manera de no limitar el proceso y ahorrar costos energéticos se estudiaron la dependencia del K_La y la productividad de acidez en función del caudal de aire en un rango de caudales más bajo que el utilizado en la planta. Cabe señalar que se utilizó un

³ Condiciones de funcionamiento del biorreactor: caudal de aire 300 l/h y $K_La > 20 \text{ 1/h}$, correspondientes a la zona de no limitación en oxígeno (ver fig. 3.13).

biorreactor de características similares a los de la planta piloto (tipo *air-lift* de circulación interna, de 20 l de capacidad una vez relleno con azufre en el *downcomer*) pero ubicado en la ECyT UNSAM de manera de no discontinuar el proceso de producción a lo largo de un período muy largo de tiempo, en la planta piloto (objetivo fundamental de este trabajo). De esta manera los resultados son muy comparables a nivel cualitativo aunque varían ligeramente en valores absolutos (K_La , productividad, etc.).

3.2.1.2. Productividad volumétrica de protón en función del K_La

En la figura 3.14 se observó una dependencia lineal del K_La con el caudal de aire en el rango de 75-240 l/h. Esto indica que si se aumenta aún más el caudal de aire se podría obtener un K_La mayor (Doran, 1998; Bu Lock, 1991) tal cual fue observado en los reactores de la planta piloto. Se correlacionó el K_La con la productividad de protones en el rango de caudal de aire estudiado. Esta correlación indica, como se puede observar en la figura 3.14, que por encima de 138 l/h, no se observó incremento en la productividad de protón, aunque los valores de K_La siguen en aumento. Esto indica que por encima del valor de K_La de 10 l/h, el sistema ya no está limitado cinéticamente por la transferencia de oxígeno, y que el incremento del caudal de aire entregado a partir de 138 l/h no tiene efecto sobre la productividad, ya que el sistema posee algún otro limitante. Sin embargo, en la zona en la que el sistema está limitado en oxígeno, se obtuvo un aumento del 30% en la productividad aumentando el caudal de aire de 75 a 138 l/h.

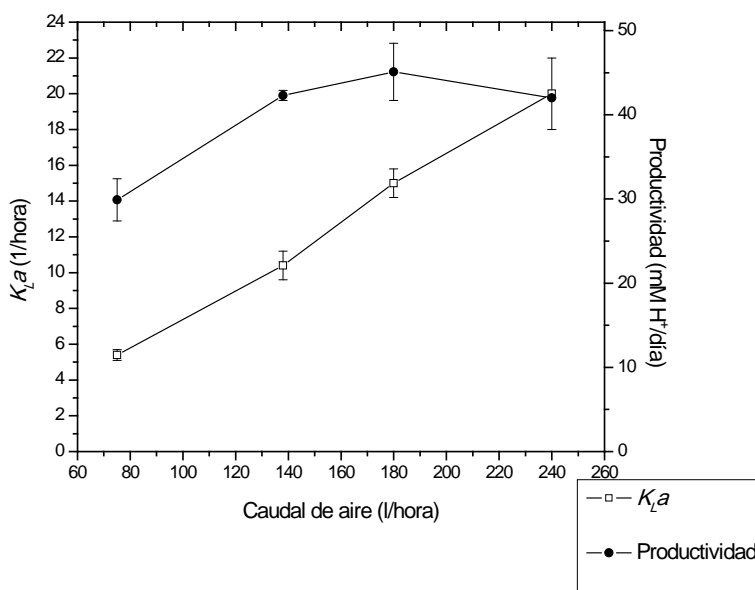


Figura 3.14. $K_L a$ y productividad de protones en función del caudal de aire.

3.2.1.3. Productividad de protón a lo largo de las distintas cargas del primer ciclo del Br1

Se evaluó la productividad del Br1 (sin tomar en cuenta la fase *lag*) en función de los milimoles de protón producidos por litro y por día en las distintas cargas, y se representaron los valores obtenidos en la figura 3.15. Se observó que para las tres primeras cargas la productividad se mantuvo aproximadamente constante, y luego de la cuarta carga comenzó a disminuir. Esto se evidenció también en las curvas de producción de protones y es consecuencia de la visible contaminación con hongos que se produjo en las últimas cargas, y de los intentos por eliminarlos realizando varios lavados con agua y corriente de aire a caudales altos luego de cada carga, lo que provocó daños al *biofilm*.

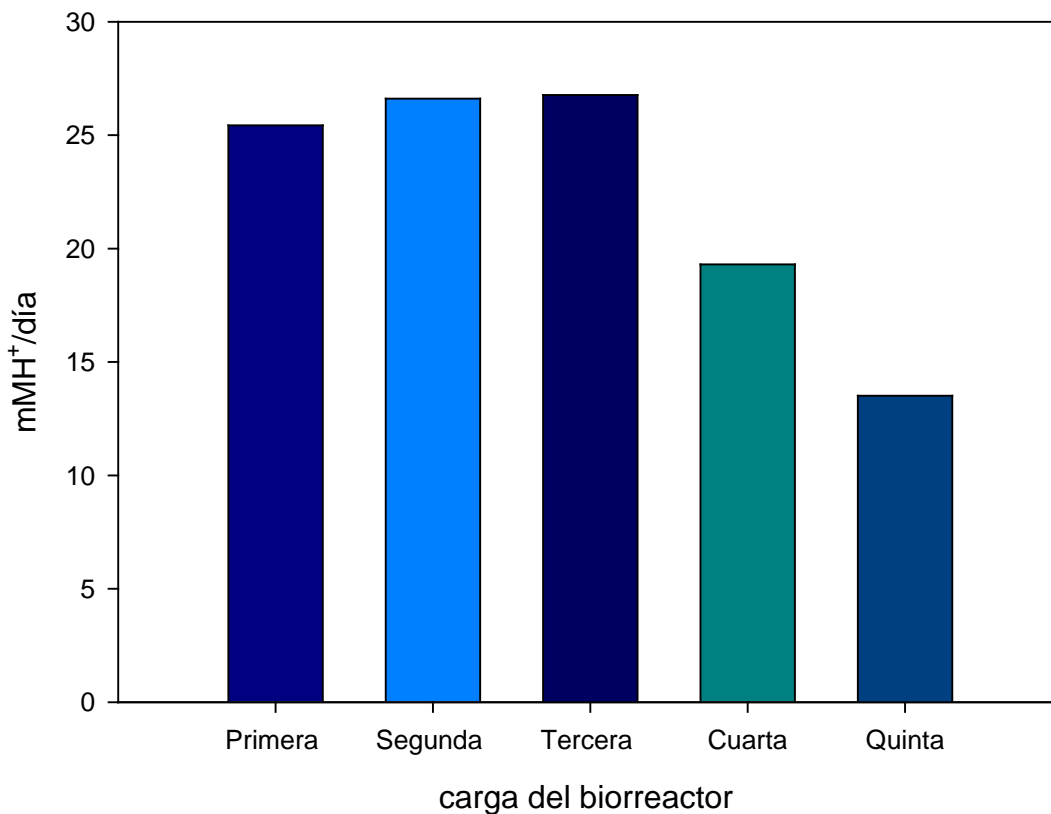


Figura 3.15. Productividad de protones expresada en mM/día en el biorreactor en las sucesivas cargas del primer ciclo del Br1.

3.2.1.4. Producción de sulfatos y politionatos en Br1

En las figuras 3.16 y 3.17 se representaron respectivamente las curvas de concentración de sulfatos y politionatos en función del tiempo para tres cargas del Br1. Según los cálculos realizados para éstas tres cargas, en 60 días se produjeron 1.036,0 g de sulfatos, lo que equivale a 1.057,6 g de ácido sulfúrico (21,6 mol de protones); si se realizan los mismos cálculos a partir de los datos obtenidos por titulación de protones, la cantidad de ácido sulfúrico producido en 60 días resulta ser de 1.242,0 g, equivalentes a 25,3 mol de protones. Comparando ambos resultados, se evidencia que toda la acidez no proviene sólo del ácido sulfúrico, sino que los politionatos (fig. 3.17) aportan alrededor de un 15% de la acidez.

Se observó en la figura 3.16 que las curvas de concentración de sulfatos en función del tiempo parten de un valor de alrededor de 4 g/l, esto es debido al

aporte de sulfatos del medio 0K con el cual se carga el reactor y del volumen muerto que queda en la parte inferior del Br1, donde queda ácido sulfúrico de la carga anterior.

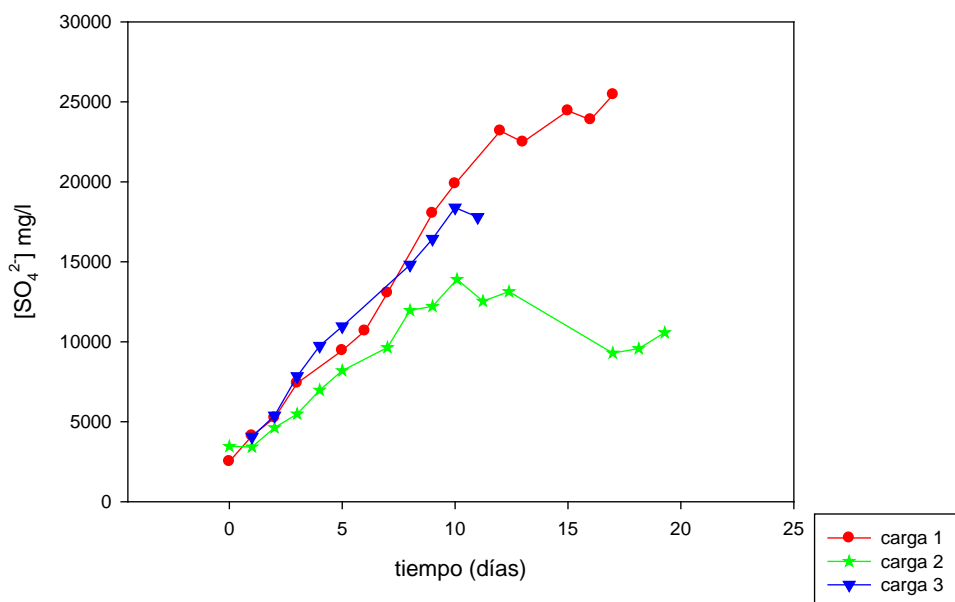


Figura 3.16. Concentración de sulfatos en función del tiempo en el Br1.

En la figura 3.17 se observó la evolución de la concentración de politionatos en función del tiempo para tres cargas del Br1. Estos compuestos se encuentran en muy baja concentración dado su carácter de intermediarios, ya que son inestables en medio ácido, van siendo oxidados por las bacterias en solución y a la vez regenerados a partir de la oxidación del azufre realizada por las bacterias que forman el *biofilm*. Tal como fue observado por otros autores (Di Nanno, 2003; Curutchet *et al.*, 2001; Quintana *et al.*, 2001), la concentración de reductores en los cultivos luego de establecido el *biofilm* no cambió demasiado con el tiempo, aumentando en paralelo ambas velocidades, la de descomposición al incrementarse la acidez del medio y la población bacteriana en suspensión (que continúa catalizando la oxidación de los politionatos) y la de generación sobre la superficie del azufre por catálisis bacteriana (ver ecs. 2.1 y 2.2). La optimización de la producción de reductores en solución (importantes para la lixiviación de compuestos oxidantes tales como el MnO₂ tal como se verá más adelante) fue estudiada anteriormente (Curutchet *et al.*, 2001; Quintana *et al.*, 2001) controlando el pH de los cultivos en valores cercanos a 4, aunque el caso de este

trabajo en que la acidez es necesaria además del medio reductor esta alternativa no es viable.

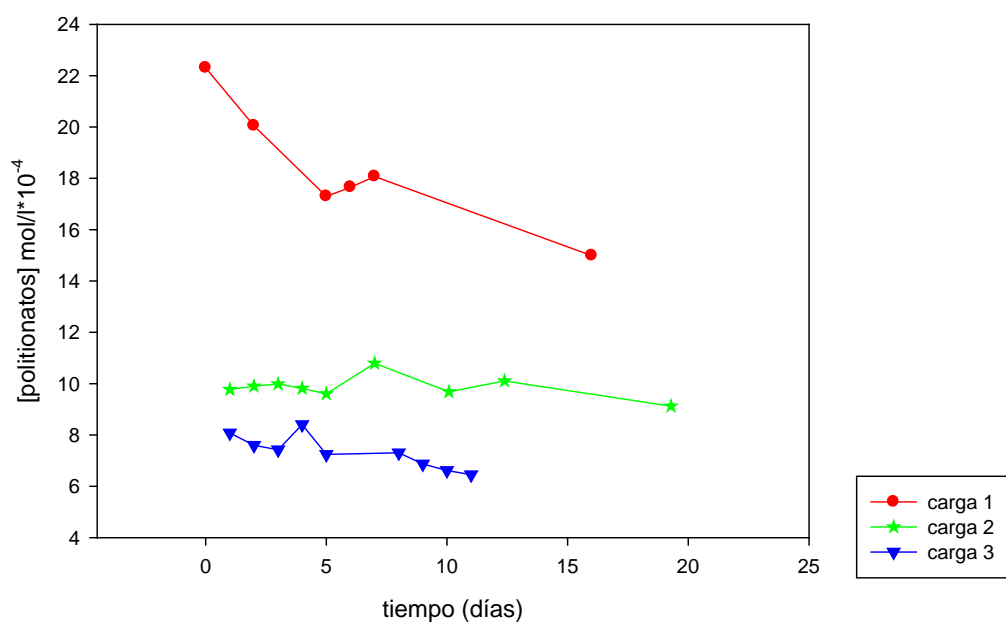


Figura 3.17. Concentración de politionatos en función del tiempo en el Br1.

3.2.1.5. Comparación de ciclos en Br1

A continuación se compara la productividad del Br1 a lo largo de los 4 años que estuvo en funcionamiento. Se tomó como parámetro la producción de milimoles de protones por litro por día en la zona de la curva luego de la fase *lag* (fase exponencial o lineal en la mayoría de las cargas).

En la figura 3.18 se representan las curvas de producción de protones para las primeras cargas de cada ciclo, donde se observó una pendiente más pronunciada para la curva correspondiente al primer ciclo, mientras que las otras tres curvas presentaron pendientes similares entre sí, pero en los tres casos más bajas que la primera, lo que significa que la velocidad de producción de protones bajó a partir del segundo ciclo, manteniéndose aproximadamente constante en los tres ciclos subsiguientes. Esto se visualiza más claramente en la figura 3.19, donde se representó la productividad (fuera de la fase *lag*) en $\text{mMH}^+/\text{día}$ para los cuatro ciclos. La productividad para el primer ciclo fue de $25 \text{ mMH}^+/\text{día}$, mientras que para el segundo, tercero y cuarto ciclo, se vió un resultado de alrededor de $12 \text{ mMH}^+/\text{día}$ en los tres casos. Este descenso en la

productividad pudo haberse debido en parte a la contaminación del reactor (hongos), y al desprendimiento del *biofilm* producido al intentar eliminar esta contaminación. El descenso en la cantidad de biomasa en el *biofilm* se evidenció en los valores de células adheridas para cada ciclo que se muestran en la tabla 3.5. Al finalizar el 1er ciclo se contabilizaron $5 \cdot 10^{10}$ bact/gS, mientras que en los dos ciclos siguientes, este valor fue de alrededor de $1 \cdot 10^{10}$ bact/gS. No se midieron bacterias adheridas para el cuarto ciclo.

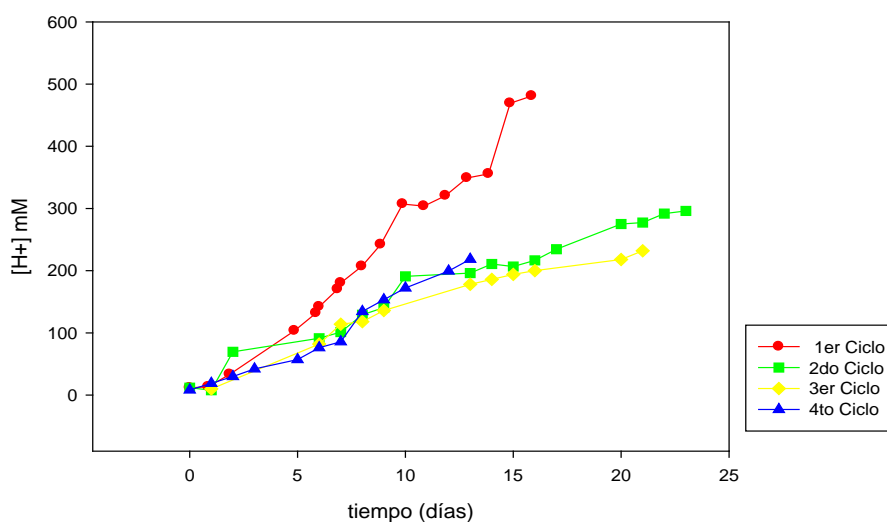


Figura 3.18. Curvas de producción de protones en los diferentes ciclos del Br1.

Tabla 3.5. Bacterias libres y adsorbidas al S para cada ciclo

	(bact/gS)*10 ⁸ Adheridas	(bact/ml)*10 ⁸ libres	N° total de células (bact*10 ¹⁴)	% de células adheridas
1er Ciclo	511,05	14,5	10,12	96,00
2do Ciclo	172,61	1,94	3,34	98,40
3er Ciclo	118,45	4,52	2,40	94,70

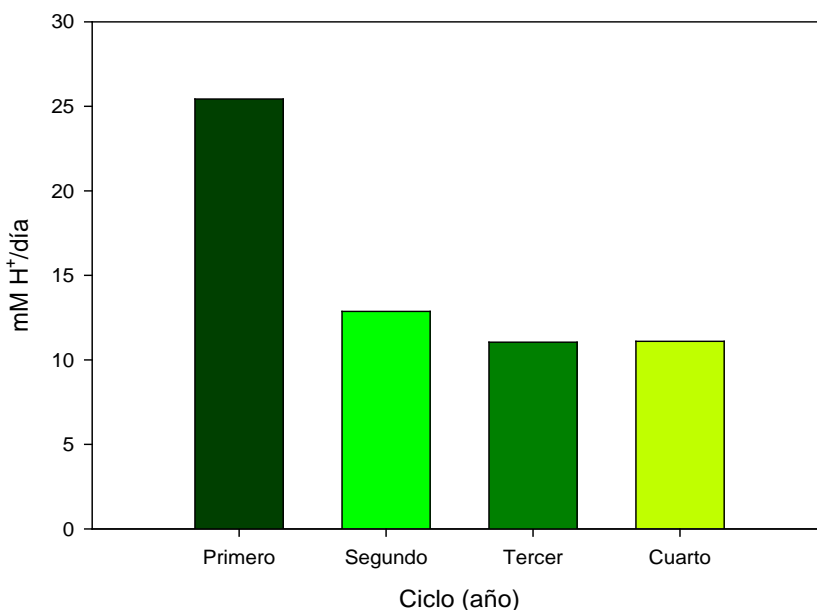


Figura 3.19. Productividad de protones, expresada en mM/día en el Br1 en los diferentes ciclos.

Como se observó anteriormente, el factor limitante de la velocidad de producción de ácido es la superficie disponible para la oxidación de azufre. Por otro lado de los factores a tener en cuenta en el análisis de la disminución de productividad observada en los diferentes ciclos es la disminución de esta superficie por consumo de azufre, aunque hay que tener en cuenta que la superficie específica del azufre en el reactor va aumentando durante el proceso por meteorización (Steudel *et al.*, 1989) por lo que la relación entre la masa de azufre presente y la superficie disponible no es simple de determinar.

Luego del tercer ciclo, el reactor tuvo que ser vaciado completamente para su reparación. El azufre fue pesado, y se determinó que en esos tres ciclos (con 5 cargas cada uno), que tuvieron en total una duración de 351 días, la masa de azufre disminuyó de 19 a 17 kg de masa seca, por lo que se consumieron en la oxidación 2 kg de azufre. Los resultados de las medidas de producción de protones mostraron que en este período se produjeron 135,45 mol de protón, valor equivalente a 5.629 g de ácido sulfúrico (teniendo en cuenta que el 15% de la acidez proviene de los politionatos según se mostró en el apartado anterior). Se calculó el rendimiento de azufre ($Y_{H_2SO_4/S}$), lo que arrojó un valor de 2,81 gH_2SO_4/gS , algo por debajo del valor teórico ($Y_{H_2SO_4/S}=(98 gH_2SO_4/32 gS)= 3,06$), lo que pudo haberse debido en parte a que el valor de S consumido utilizado

para el cálculo fuera mayor al real, ya que en cada descarga del Br1 se arrastraron partículas de azufre coloidal, lo que hizo que el valor de S consumido utilizado para el cálculo fuera mayor al real.

3.2.1.6. Biorreactor 2 (Br2)

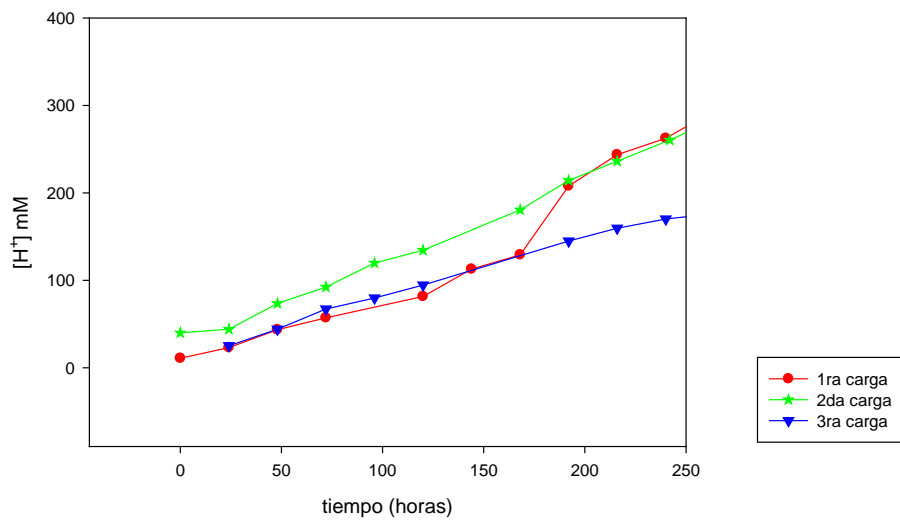
La principal diferencia respecto al Br1, además del diseño de la zona de desgasificación agrandada, es el volumen (40 l). La masa de azufre que pudo ser agregada en el *downcomer* fue igual que en el Br1 (19 kg) por lo que la proporción g de S a volumen de líquido fue de 475 gS/l.

En la figura 3.20 (a) y (b) se muestran las curvas de producción de protones para tres cargas del Br2 en las primeras horas del cultivo, y durante todo el tiempo que duró cada ciclo respectivamente. En la curva correspondiente a la primer carga (fig. 3.20(a)) se puede apreciar que luego de una fase *lag* de 120 horas la producción de ácido en función del tiempo mostró comportamiento exponencial de la misma forma que lo mostrado para el Br1. En las cargas sucesivas se observó que la fase *lag* se redujo (23 h para la 2da carga y 0 h para la 3er carga) y que la forma de la curva pasó a ser lineal lo que al igual que en el Br1 sugiere limitación cinética. Para la tercera carga se evidenció un descenso en la velocidad de producción de protones (fig. 3.20(b)) que coincidió con la proliferación de hongos que, al igual que en el Br1, inhibieron el crecimiento del cultivo, aunque no lo detuvieron completamente.

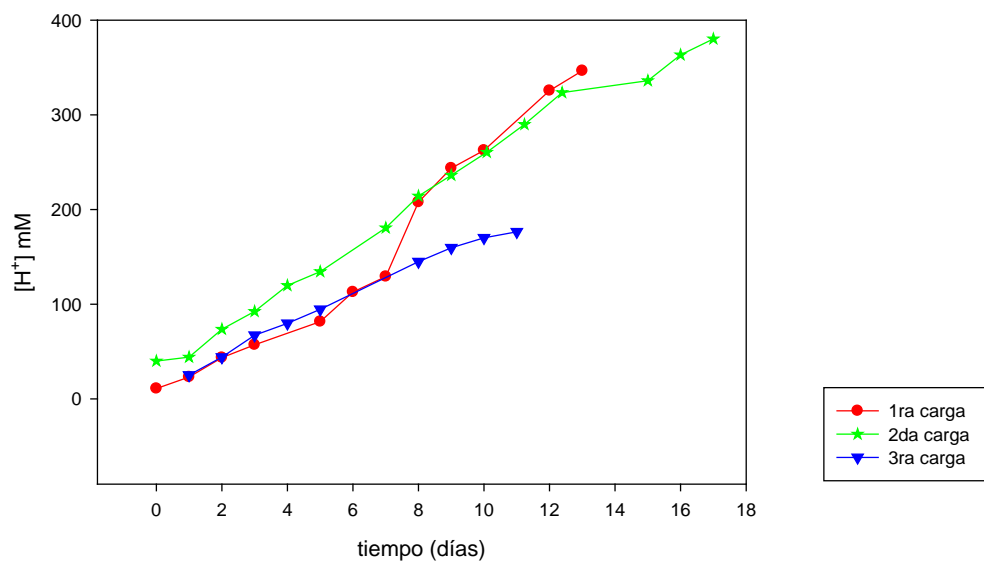
La formación de hongos se debe principalmente a la presencia de compuestos de carbono en el medio fijados por *A. thiooxidans*. Estos hongos fueron aislados por otros autores en trabajos previos a esta tesis (*Gargarello et al.*, 2008) de cultivos de estas bacterias, caracterizados y utilizados en ensayos de biorremediación de radionúclidos. Estos fueron clasificados como *Aphanocladium spectabilis* y *Acremonium minutisporum* (*Domsch et al.*, 1980; *Gams et al.*, 1998).

En cultivos a escala piloto, como el caso de esta tesis, con una producción continua por largos períodos de tiempo, y en cultivos industriales, este tipo de contaminación es un problema corriente y aún no se ha encontrado una manera efectiva de eliminarlos o de evitar su crecimiento. Por este motivo se debe

considerar como un factor más a tener en cuenta a la hora de realizar el escalado a planta industrial.



(a)



(b)

Figura 3.20. Evolución de la concentración de protones (a) para las primeras horas de cultivo y (b) para el cultivo completo en función del tiempo en el Br2.

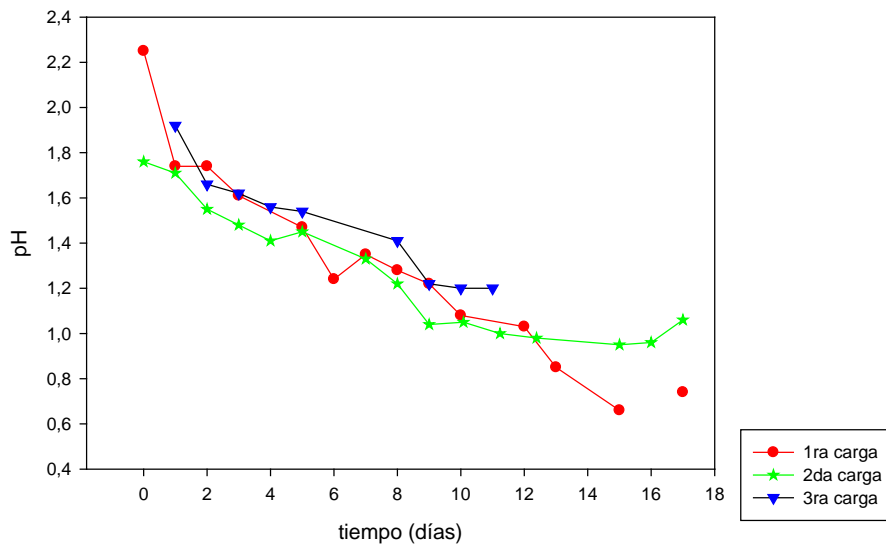


Figura 3.21. Evolución del pH del medio en función del tiempo en el Br2.

Las curvas de pH (fig 3.21) muestran que los cultivos, salvo para la 3ra carga, llegaron a un pH por debajo de 1, y que en todos los casos no bajaron del valor 0,6; por lo que en este caso no se llegó a valores de pH inhibitorios como sucedió en la primer carga del Br1.

En la figura 3.22 se observa la evolución de la concentración de células libres para tres cargas del Br2. Las curvas presentaron un comportamiento lineal, similar al presentado en Br1. Confirmando la existencia de limitación por superficie de sustrato.

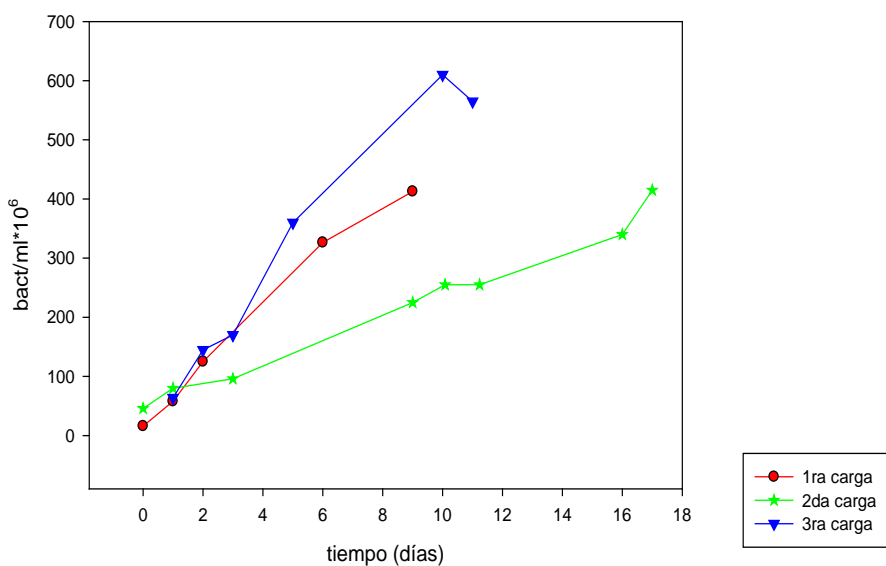


Figura 3.22. Curvas de crecimiento bacteriano en el Br2.

En la figura 3.23 se representaron las curvas de concentración de sulfatos en función del tiempo medidas durante tres cargas del Br2.

En los 60 días que duró el ciclo se produjeron 1.960,00 g de sulfatos, lo que equivale a 2.000,83 g de ácido sulfúrico (40,83 mol H^+). Como ya se pudo observar en el Br1, al comparar este valor con los datos obtenidos por titulación ácido base para este ciclo (47,12 mol H^+) se concluye que los politionatos aportan alrededor de un 13% de la acidez y los protones provenientes del ácido sulfúrico, el 87%. Se observó que las curvas de concentración de sulfatos partieron de un valor de entre 3 y 5 g/l, lo que, al igual que en el Br1, se debió a la concentración inicial de sulfatos en el medio de cultivo, y a los sulfatos remanentes de la carga anterior.

Se cuantificó al final del ciclo la masa de azufre consumida durante los 60 días que duró este ciclo. Teniendo en cuenta que se consumieron 700 g de S, y que durante el ciclo se produjeron un total de 2.008,4 g de ácido sulfúrico (teniendo en cuenta el porcentaje de acidez proveniente de los politionatos), se calculó el rendimiento de azufre ($Y_{H_2SO_4/S}$) dando un resultado de 2,9. Este rendimiento fue similar al encontrado para el Br1.

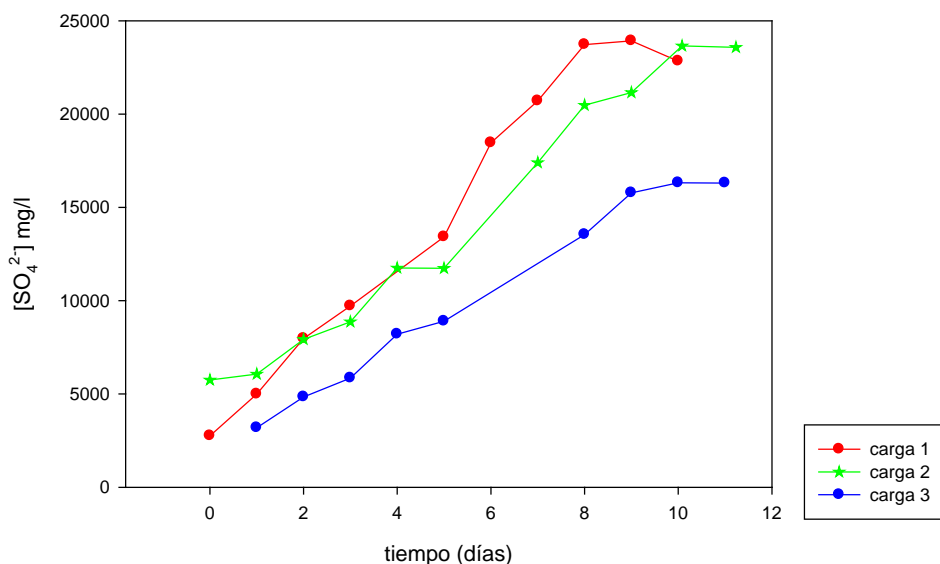


Figura 3.23. Concentración de sulfatos en función del tiempo en el Br2.

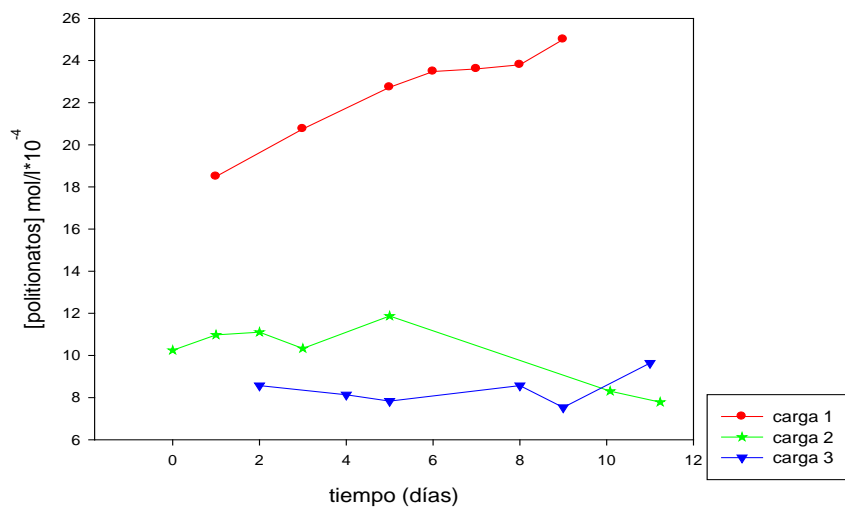


Figura 3.24. Concentración de politionatos en el medio en función del tiempo en el Br2.

Las curvas de formación de politionatos para las tres cargas de este ciclo se representan en la figura 3.24. Se observó en general un comportamiento similar al del Br1, con una mayor productividad de protonesen la primera carga que en las dos siguientes (fig. 3.25), suponiendo que esta disminución pudo haberse debido a la contaminación del Br2 por proliferación de hongos que bajaron la velocidad de crecimiento de las bacterias y dañaron el biofilm, al igual que sucedió en el Br1.

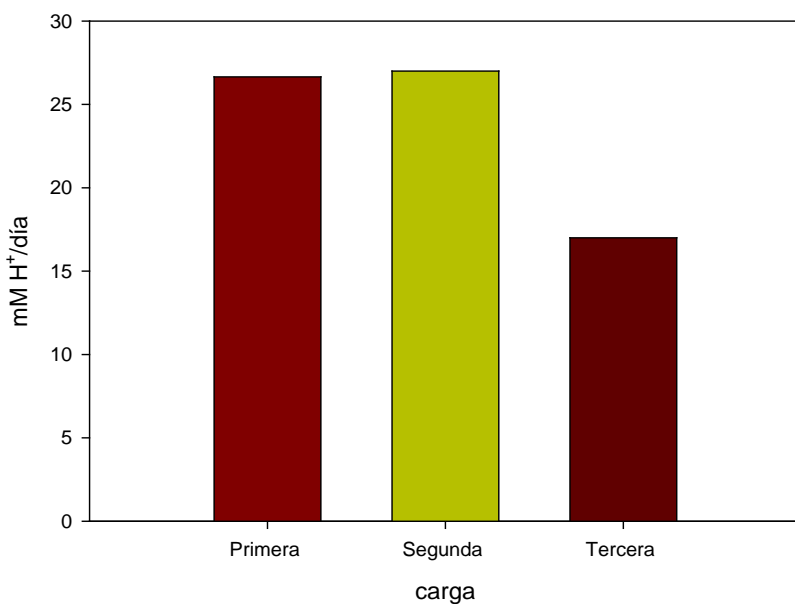


Figura 3.25. Productividad volumétrica en las sucesivas cargas del primer ciclo del Br2.

3.2.1.7. Comparación entre Br1 y Br2

A continuación se muestran en las figuras 3.26, 3.27 y 3.28, las curvas de concentración de protones, sulfatos y politionatos respectivamente para el Br1 y el Br2, con el objetivo de comparar el funcionamiento y productividad de ambos.

Los dos biorreactores funcionaron de manera similar, con la diferencia que el Br2 posee un volumen mayor y mejor tiempo de mezclado, por lo que en teoría puede producir mayor cantidad de medio ácido reductor en el mismo tiempo que en el Br1. Hecho que se aprecia en las figuras 3.26 y 3.27, al comparar las curvas de producción de protones y sulfatos para ambos biorreactores. Sin embargo, esto no se observó en los valores de productividad ($\text{mMH}^+/\text{día}$) mostrados en la figura 3.29, valor que se mantuvo prácticamente constante (alrededor de $25 \text{ mMH}^+/\text{día}$), con excepción de la tercera carga del Br2 en la cual la productividad disminuyó por contaminación del biorreactor.

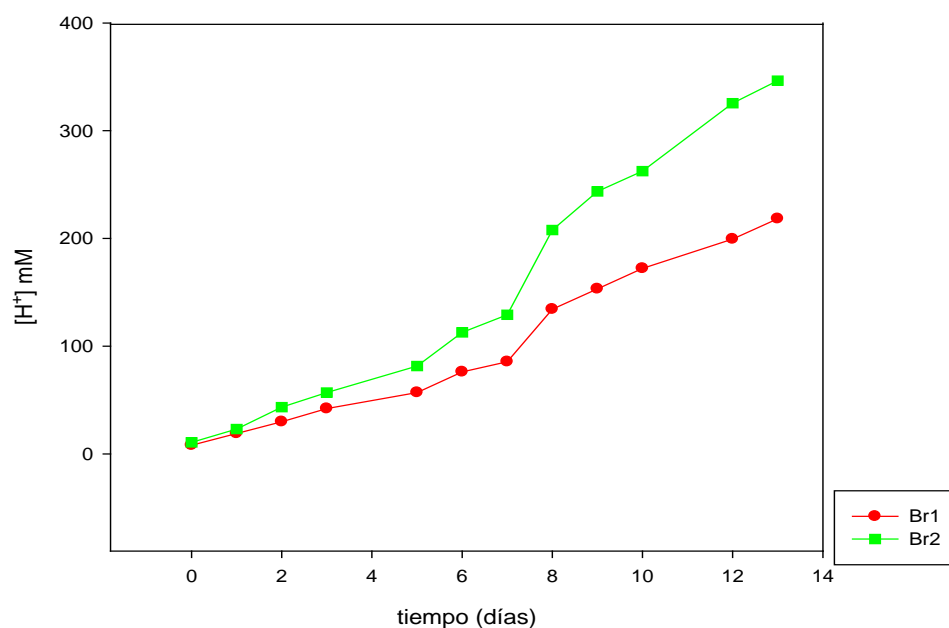


Figura 3.26. Comparación de las curvas de concentración de protones en función del tiempo para la misma carga en ambos biorreactores.

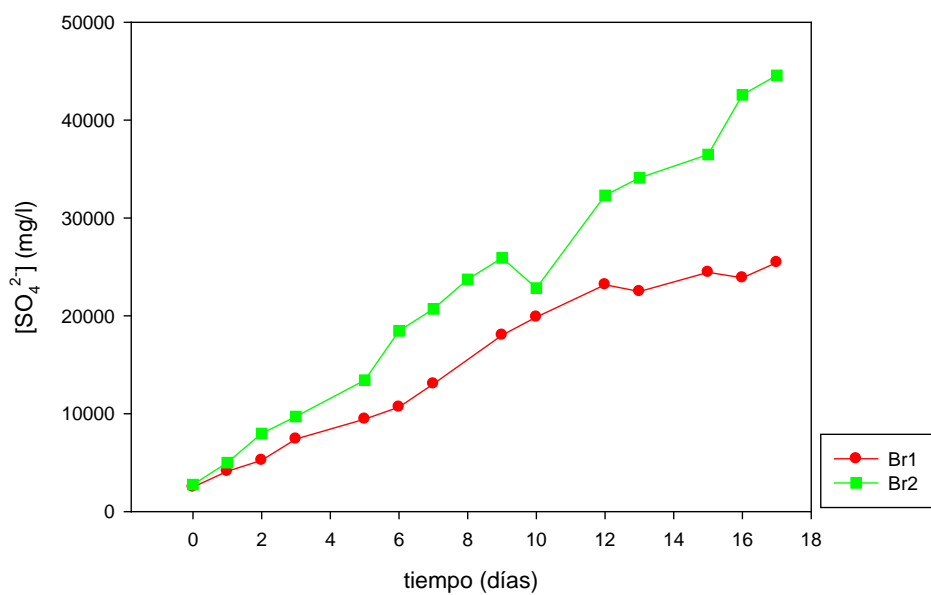


Figura 3.27. Comparación de las curvas de concentración de sulfatos en función del tiempo para la misma carga en ambos biorreactores.

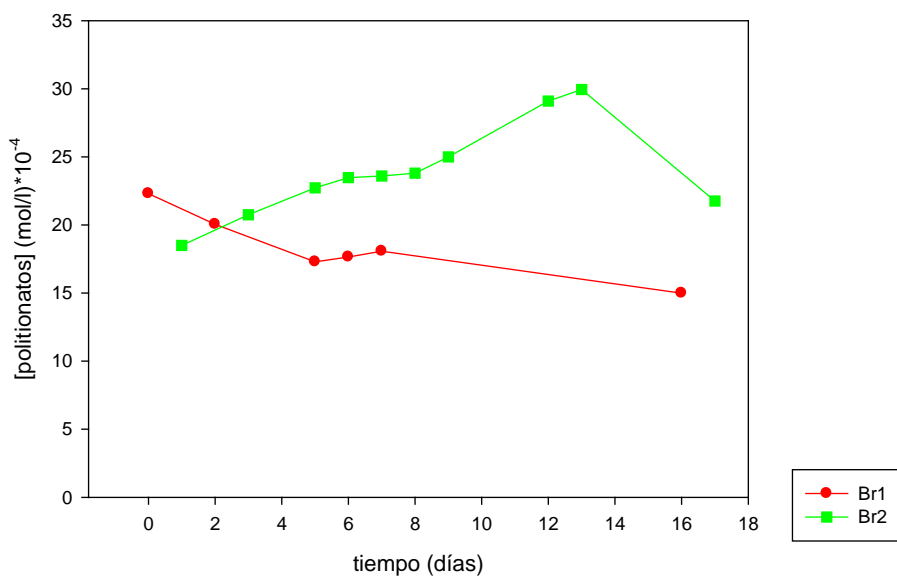


Figura 3.28. Comparación de las curvas de concentración de politionatos en función del tiempo para la misma carga en ambos biorreactores.

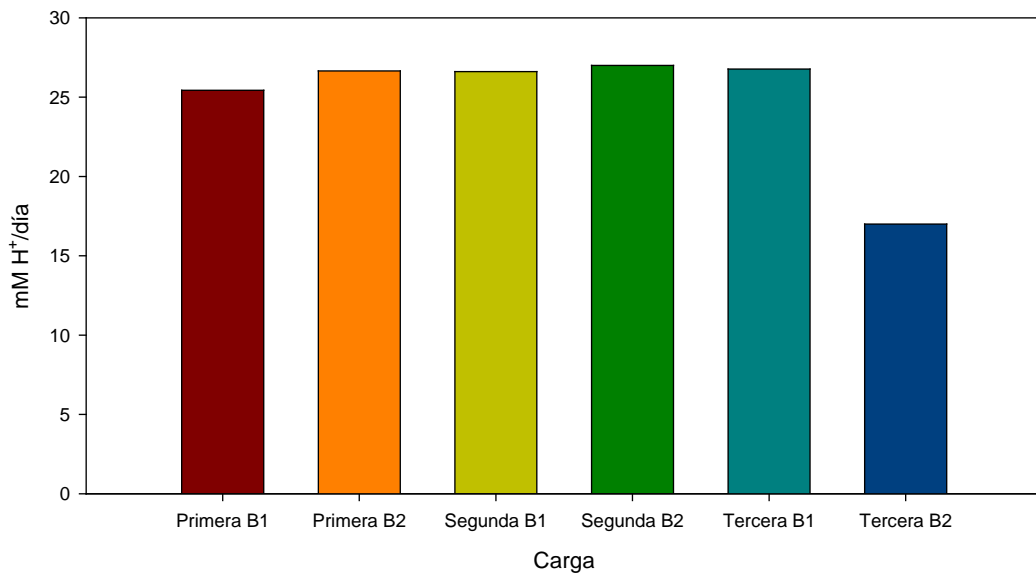
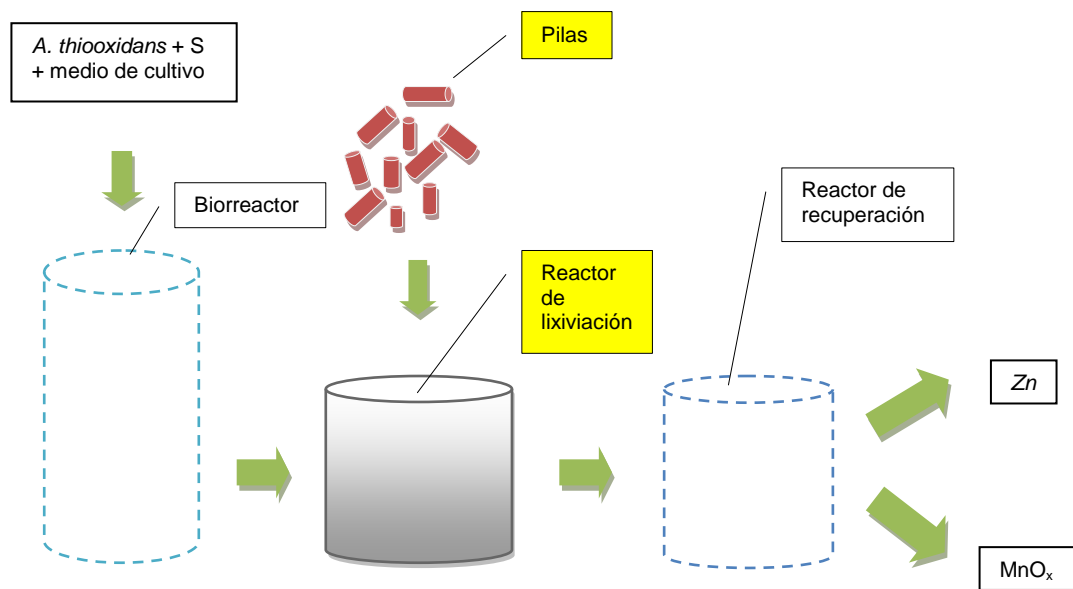
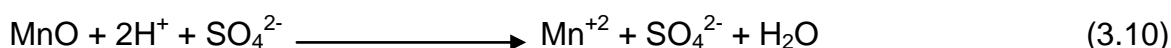
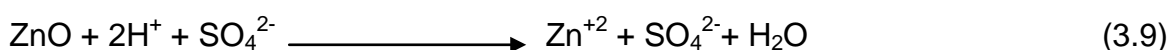
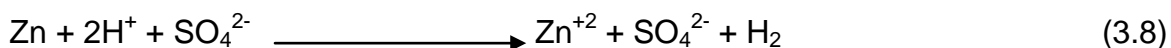


Figura 3.29. Comparación de la productividad de protones para las tres primeras cargas en ambos biorreactores.

3.3. Lixiviación de pilas alcalinas y de cinc-carbón



Las siguientes reacciones fueron consideradas para representar la disolución del cinc y del manganeso del barro interno de las pilas. Los cálculos estequiométricos para conocer la cantidad necesaria de H₂SO₄ y compuestos reductores para la lixiviación fueron realizados en base a estas reacciones. El óxido de cinc (ZnO) y el óxido de manganeso (MnO) son completamente lixiviados por el ácido sulfúrico, según las ecuaciones (3.8- 3.10)



Sin embargo, la disolución del Mn₂O₃ y del Mn₃O₄ es parcial debido a la formación de MnO₂ según las ecuaciones (3.11, 3.12) (Sahoo *et al.*, 2001; Li & Xi, 2005; De Michelis *et al.*, 2007) por lo que es muy importante la presencia de un agente reductor para que la disolución pueda completarse (ec. 3.13).

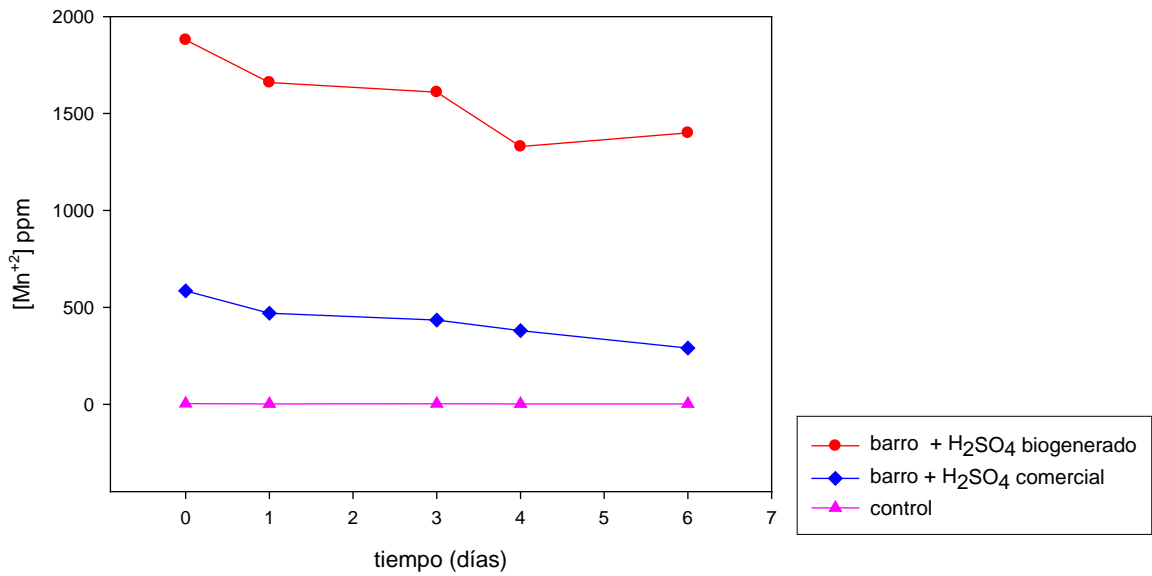


3.3.1. Ensayos de lixiviación en laboratorio

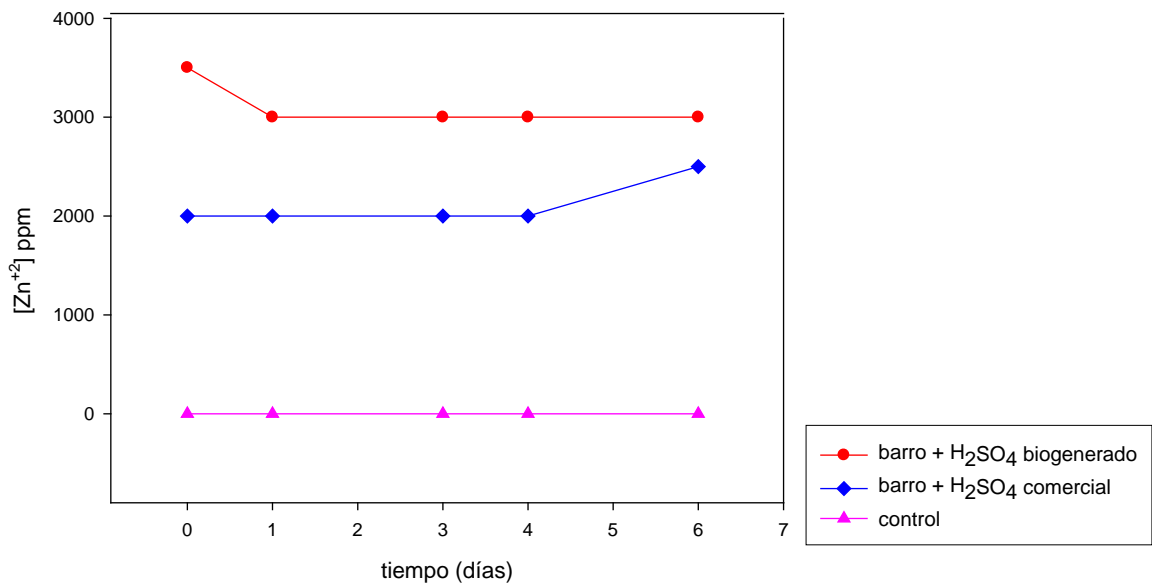
3.3.1.1. Comparación de la eficiencia de lixiviación del ácido sulfúrico biogenerado y del ácido sulfúrico comercial

A continuación se muestran los resultados de cinéticas de lixiviación realizadas para comparar el comportamiento del ácido sulfúrico comercial y el biogenerado en la extracción del manganeso (fig. 3.30(a)) y del cinc (fig. 3.30(b)) de las pilas. Se observó que en ambos casos, la cantidad de metal extraído es mayor cuando se utiliza el ácido sulfúrico biogenerado, y que esta diferencia fue más notoria en el caso del manganeso, aumentando la extracción de este metal en casi un 70% con el ácido biogenerado respecto a la cantidad extraída con el ácido comercial, lo que verificó la importancia de la presencia de compuestos

reductores en el medio ácido biogenerado (ec. 3.13). Para el cinc, el aumento en la cantidad de metal extraído fue de un 40%.



(a)



(b)

Figura 3.30. Comparación de la extracción de metales con ácido biogenerado y comercial para manganeso (a) y cinc (b).

3.3.1.2. Extracción con medio ácido reductor biogenerado. Efecto de la densidad de pulpa

Uno de los parámetros operativos más importantes a tener en cuenta en procesos de lixiviación es la densidad de pulpa a utilizar. Los resultados de las extracciones realizadas en frascos agitados a diferente densidad de pulpa se muestran en la tabla 3.6 para el cinc y 3.7 para el manganeso.

Tabla 3.6. Resultados para el cinc de la comparación entre las extracciones realizadas en frascos agitados. La segunda columna corresponde a la relación entre el tiempo que duró cada extracción y el n° de extracciones realizadas sobre la misma muestra.

Experiencia	Tiempo (h)/n° extracciones	Densidad de pulpa % (p/V)	m inicial de Zn (g)	m total de Zn extraído (g)	%Zn extraído	m Zn extraído/V medio (g/l)
2D	12/3	22	26,76	13,00	48,57	8,67
1D	7/3	18	21,60	9,50	43,98	6,33
3D	5/1	5	4,61	3,20	69,42	8,00
4D	2,5/1	5	4,53	2,40	52,94	6,00
7D	6/1	2	2,70	1,78	65,70	3,55
4M	3/1	4	3,50	3,50	100,00	7,00
6M	4/2	4	3,28	3,28	100,00	3,28

Comparando la extracción se encuentra que como es típico en sistemas de lixiviación (Xin *et al.*, 2012) la eficiencia porcentual es mayor a menores densidades de pulpa, alcanzándose el 100% de extracción en los sistemas de 4% densidad de pulpa, mientras que la extracción neta es mayor a densidades de pulpa más grandes. En este caso entre los sistemas de mayor densidad de pulpa la eficiencia permanece aproximadamente constante. La cantidad de cinc extraído en función del volumen de medio utilizado varió entre 6 y 8 g Zn/l medio para los sistemas entre 22% y 4% de densidad de pulpa. En este rango, las variaciones en la eficiencia están relacionadas con el tiempo de lixiviación y número de cargas de medio más que con la densidad de pulpa utilizada. En el sistema de menor densidad de pulpa (2%) la eficiencia por unidad de medio utilizada desciende fuertemente.

Se encuentra entonces una relación de compromiso entre la mayor eficiencia y la mayor recuperación absoluta de metal en densidades de pulpa alrededor del 5%.

Tabla 3.7. Resultados para el manganeso de la comparación entre las extracciones realizadas en frascos agitados. La segunda columna corresponde a la relación entre el tiempo que duró cada extracción y el n° de extracciones realizadas sobre la misma muestra.

Experiencia	Tiempo (h)/n° extracciones	Densidad de pulpa % (p/V)	m inicial de Mn (g)	m total de Mn extraído (g)	%Mn extraído	m Mn extraído/ V medio (g/l)
2D	12/3	22	42,20	7,73	20,02	5,15
1D	7/3	18	34,07	5,10	14,97	3,40
3D	5/1	5	7,27	0,92	12,66	2,30
4D	2,5/1	5	7,15	0,32	4,48	0,80
7D	6/1	2	4,26	0,50	11,74	1,00
4M	3/1	4	7,00	1,80	25,71	3,60
6M	4/2	4	7,02	1,75	24,92	1,75

En el caso del manganeso, si bien se encuentra que los mayores rendimientos porcentuales se encuentran a la densidad de pulpa de 4 %, la eficiencia no cambia demasiado con la densidad de pulpa, dependiendo aun más que en el caso del cinc del tiempo de lixiviación y número de cargas. La extracción absoluta y la extracción por unidad de ácido sugieren que densidades de pulpa mayores que para el caso del cinc serían las más adecuadas para la lixiviación de manganeso.

Teniendo en cuenta la dependencia observada con el tiempo, tanto para la eficiencia como en el carácter “secuencial” observado (el cinc se extrae en mayor proporción y más rápidamente que el manganeso) se estudiará a continuación este parámetro con mayor detalle para optimizar el proceso de extracción.

3.3.1.3. Experiencias de lixiviación en frascos agitados. Estudio de la dependencia de la concentración de lixiviado con el tiempo

Los resultados que se muestran a continuación (fig 3.31) muestran que las velocidades de extracción de cinc y manganeso del barro interno de las pilas alcalinas con medio ácido reductor biogenerado son relativamente rápidas. Para una densidad de pulpa de 5%, se observó que al cabo de una hora la concentración de cinc permaneció constante en solución, lo que indicó que ya no se produjo más disolución de este metal por acción del medio ácido reductor biogenerado. En el caso del manganeso, esto sucedió luego de la tercera hora. Se observó que a las cinco horas de lixiviación no hubo un cambio significativo en las concentraciones de ambos metales en solución.

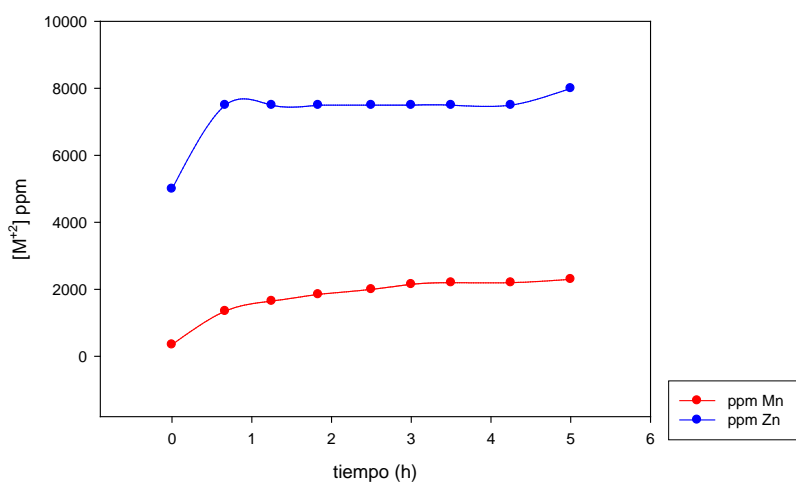


Figura 3.31. Evolución de la concentración de cinc y manganeso en la extracción de estos metales con medio ácido reductor biogenerado en frascos agitados.

En las figuras 3.32 y 3.33 se muestran los resultados para la experiencia realizada con el barro de pilas alcalinas a una densidad de pulpa de 4% donde se tomaron más muestras con el objetivo de evidenciar el comportamiento de las curvas de concentración de metales vs. tiempo a tiempos mas cortos.

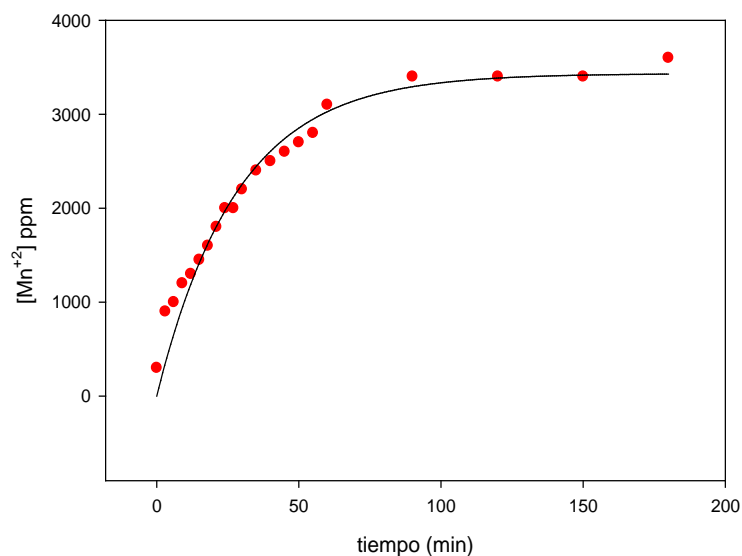


Figura 3.32. Curva de lixiviación de manganeso en función del tiempo. Los puntos rojos indican los datos experimentales y la curva trazada por una línea continua negra corresponde a la ecuación de ajuste (tabla 3.8).

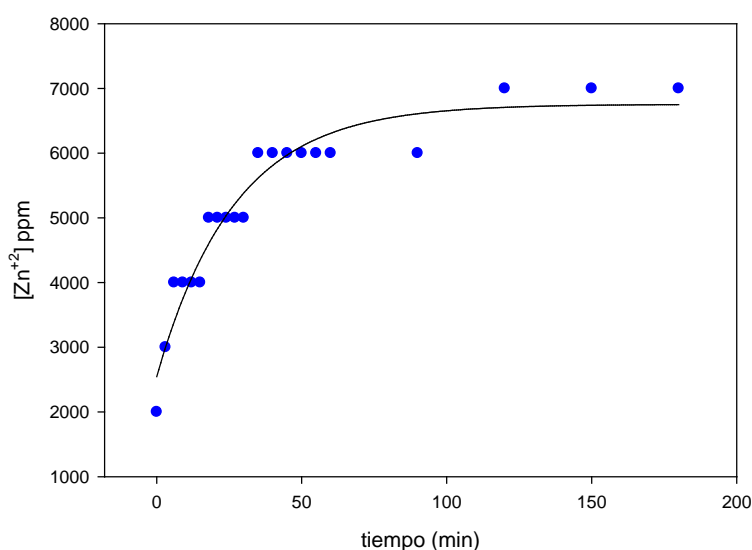


Figura 3.33. Curva de lixiviación de cinc en función del tiempo. Los puntos azules indican los datos experimentales y la curva trazada por una línea continua negra corresponde a la ecuación de ajuste (tabla 3.8).

Se pudo ver que todo el cinc que se extrae lo hace durante la primera hora, mientras que la disolución del manganeso es más lenta, estabilizándose la concentración de este metal a los 120 minutos.

Se buscó realizar un ajuste matemático para las curvas de concentración de cinc y manganeso en función del tiempo utilizando el programa *SigmaPlot V10.0*. En la tabla 3.8 se muestran las curvas que ajustaron los datos experimentales y sus respectivos coeficientes, y en las figuras 3.32 y 3.33 se representó la curva de ajuste para la lixiviación del manganeso y del cinc respectivamente por una línea negra continua.

Tabla 3.8. Ecuaciones de las curvas que ajustaron los datos experimentales de concentración de cinc y manganeso en función del tiempo para las lixivaciones en frascos agitados.

Metal	Mn	Zn
Ecuación	$y=a*(1-\exp(-b*x))$	$y=y_0+a*(1-\exp(-b*x))$
R ²	0,9585	0,9386
a	3432,4970	4207,7222
b	0,0356	0,0374
y ₀		2546,5148

Un proceso de lixiviación puede analizarse mediante el modelo del núcleo sin reaccionar (ec. 3.14). Este modelo da información acerca de si el proceso

está o no controlado por difusión, tanto de los reactivos en solución al interior de la partícula sólida, como de los productos desde el interior del sólido al líquido (Yagnentkovsky, 2011).

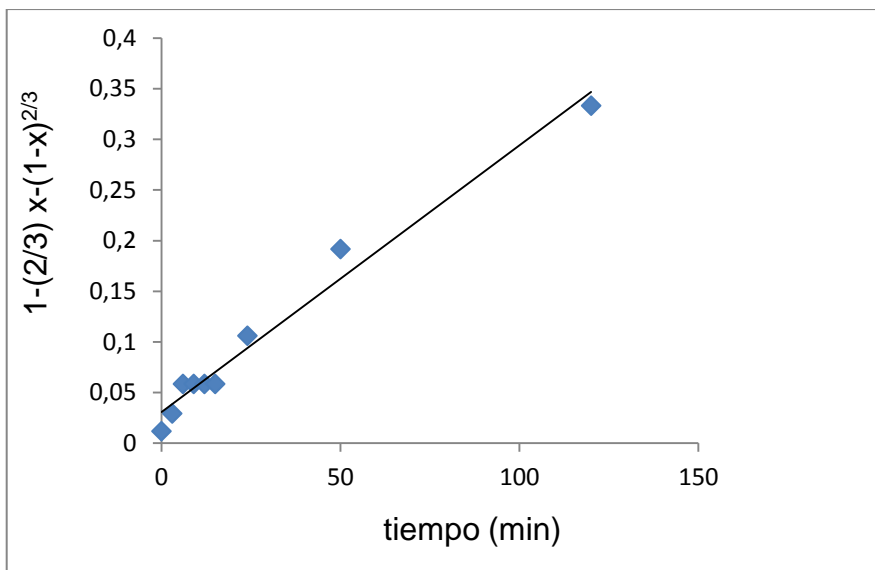
$$k_p t = 1 - \frac{2}{3} x - (1-x)^{2/3} \quad (3.14)$$

Donde:

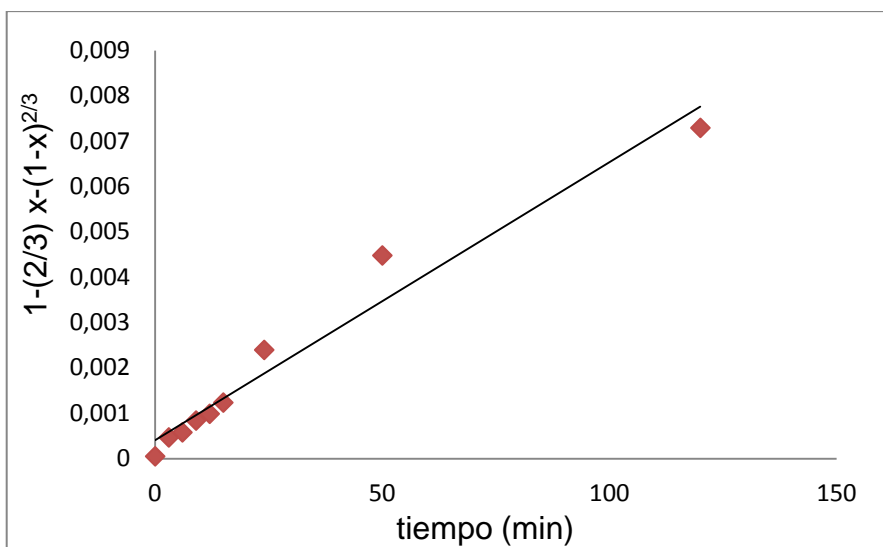
k_p : constante parabólica (min^{-1})

t : tiempo (min)

x : fracción de metal extraída



(a) $K_p = 0,002$ (1/min); $R^2 = 0,976$



(b) $K_p = 6 \cdot 10^{-5}$ (1/min); $R^2 = 0,961$

Figura 3.34. Gráfico de $1 - \frac{2}{3} x - (1-x)^{2/3}$ en función del tiempo para el cinc (a) y para el manganeso (b) en la lixiviación en frascos agitados.

En la figura 3.34 se representó el gráfico de $1-(2/3)x - (1-x)^{2/3}$ en función del tiempo para ambos metales. Se realizó el ajuste lineal de la curva, obteniéndose un valor de $R^2= 0,976$ para el cinc y de $R^2= 0,961$ para el manganeso. El proceso puede ser descripto satisfactoriamente con este modelo lo que indica que el proceso de lixiviación para ambos metales estaría controlado por difusión.

3.3.1.4. Comparación de la eficiencia de extracción de cinc y manganeso a distintas composiciones del medio ácido reductor

En la tabla 3.9 se muestran los resultados de las extracciones realizadas con medio ácido biogenerado producido en los dos biorreactores de la planta a distintos tiempos. Se observaron diferencias en las extracciones de cinc y manganeso en función del medio utilizado, inclusive en las realizadas con medio producido durante la misma cantidad de días pero en reactores diferentes. Las extracciones de cinc y manganeso aumentan, en general, con el aumento en los días de producción del medio, siendo las diferencias más importantes en el caso del manganeso. Sin embargo se pudo observar que a los 19 días de producción no es significativa la mejora en la composición del medio, y en consecuencia, tampoco mejora la extracción de cinc y manganeso.

Tabla 3.9. Porcentajes de cinc y manganeso extraídos para diferentes tiempos de producción de ácido en Br1 y Br2.

Días de producción de medio ácido reductor	Br1		Br2	
	%Zn extraído	%Mn extraído	%Zn extraído	%Mn extraído
5	40,0930	5,8094	42,9563	0,9847
10	81,8073	1,6114	99,6298	6,9503
11	87,0942	2,1121	76,1245	8,5345
19	60,9691	8,2840	99,4058	29,4180

En las figuras 3.35 y 3.36, se representaron los porcentajes de manganeso y cinc extraídos del barro interno de las pilas en función de la concentración de politionatos y de la concentración de protones respectivamente. Se observó en

la figura 3.35 que la extracción del manganeso aumenta con la concentración de politionatos en el medio, mientras que el cinc no muestra dependencia con la concentración de politionatos. A su vez, la extracción de ambos metales aumenta al aumentar la concentración de protones (fig. 3.36). Este hecho confirma la importancia de la presencia de compuestos reductores en el medio ácido biogenerado y la validez del mecanismo propuesto, (ecs. 3.8-3.13)

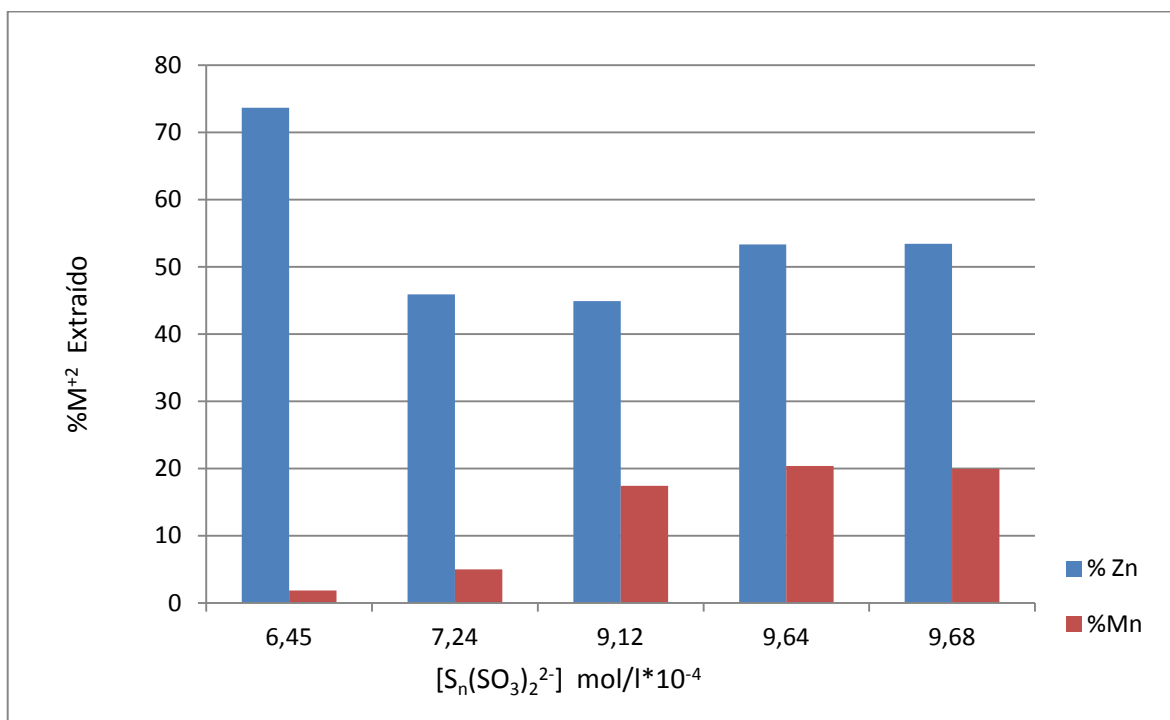


Figura 3.35. Porcentajes de extracción de metales en función de la concentración de politionatos para manganeso y cinc.

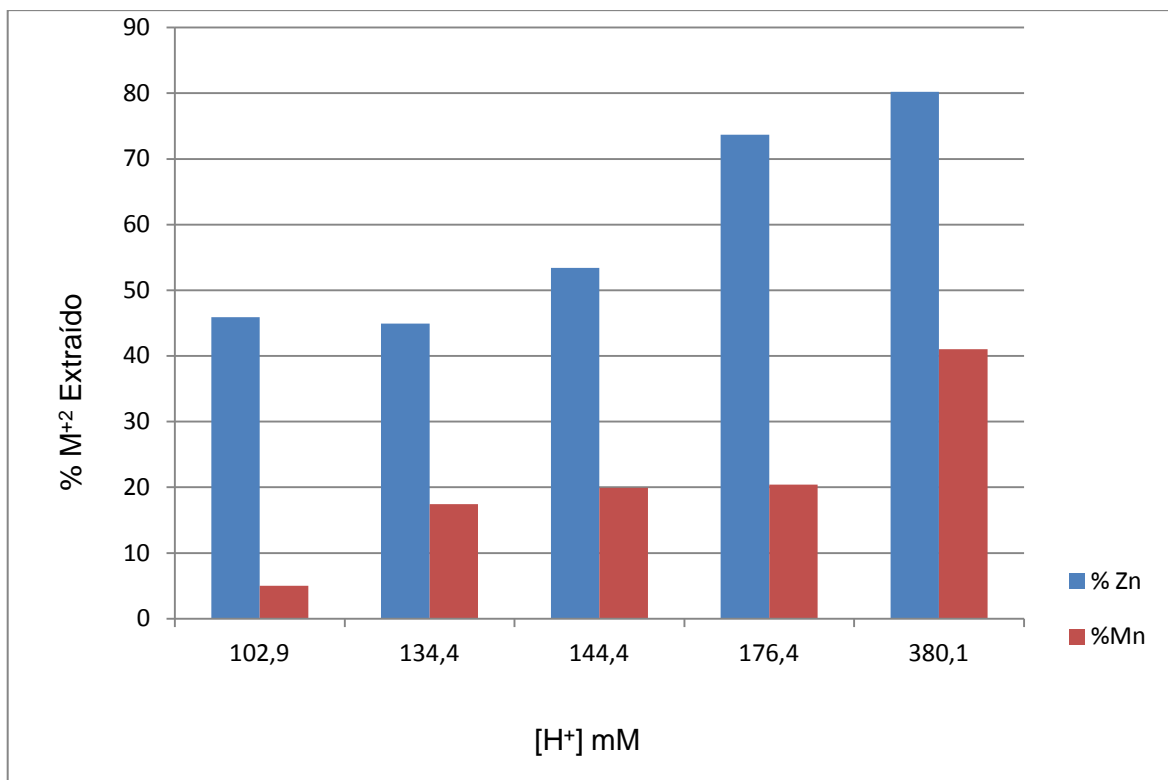


Fig. 3.36. Porcentajes de extracción de metales en función de la concentración de protones para manganeso y cinc.

A lo largo de las experiencias de lixiviación en frascos agitados se hallaron diferentes parámetros a tener en cuenta a la hora de trabajar en la planta piloto. La densidades de pulpa óptimas halladas fue de 4% y 5%, obteniendo rendimientos de extracción cercanos al 100% para el cinc y del 25% para el manganeso, aunque la cantidad total de metal extraído aún es baja.

Las curvas de evolución de la concentración de cinc y manganeso a lo largo del tiempo de lixiviación mostraron que en una hora la concentración de ambos metales se estabiliza.

Se comprobó que la composición del medio ácido reductor tiene influencia en las eficiencias de extracción de los metales, en particular, la extracción de manganeso aumenta con el aumento de la concentración de politionatos. Para el cinc, en cambio, no se vio dependencia de la eficiencia de extracción con la concentración de compuestos reductores, pero sí se vio un aumento de los porcentajes de cinc extraídos con el aumento en la concentración de protones. Se observó que el medio ácido reductor producido en 10 días en los biorreactores, fue con el que mejores eficiencias de extracción se obtuvieron.

Al comparar el medio ácido reductor biogenerado y el ácido sulfúrico comercial como reactivos para la lixiviación del barro pilas, se comprobó que el medio biogenerado logró extraer un 70% más de manganeso que el comercial, y en el caso del cinc la diferencia fue de un 40%.

3.4. Lixiviación en planta

3.4.1. Primera lixiviación

La concentración inicial del barro mezcla de pilas fue de 30% p/p para el cinc y del 22% p/p para el manganeso, y la densidad de pulpa utilizada fue de 6%. En figura 3.37 se muestran los porcentajes de extracción acumulados en las sucesivas cargas de la primera lixiviación. El cinc fue totalmente extraído en la segunda carga, mientras que un 35% del manganeso quedó en el barro sin extraer.

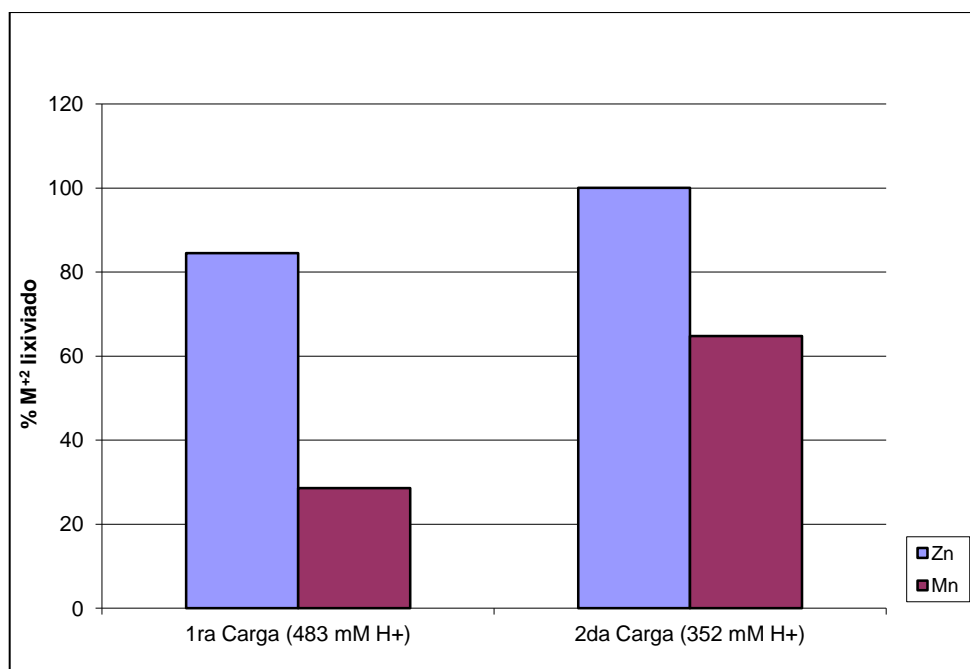


Figura 3.37. Porcentajes de extracción de los metales cinc y manganeso en las sucesivas cargas del reactor de lixiviación.

En la figura 3.38 se muestra la evolución de la concentración de cinc y manganeso en función del tiempo. Al igual que lo reflejado en los porcentajes de extracción, se observó en las curvas de la figura 3.38 que el cinc es lixiviado en

mayor cantidad que el manganeso, a pesar de que en el barro original es el elemento de menor concentración. Esto es debido a que el cinc metálico se disuelve fácilmente en ácido (ecs 3.8, 3.9), mientras que los óxidos de manganeso sólo se disuelven parcialmente (ecs. 3.11 y 3.12) y requieren un medio reductor para ser extraídos (ec. 3.13) a excepción del MnO que es disuelto en ácido sulfúrico (ec. 3.10).

Tal como lo observado en las experiencias en frascos es que luego del tercer día de lixiviación las concentraciones no aumentan considerablemente, lo que corrobora en esta escala la rapidez del proceso de extracción quedando el proceso global limitado por la velocidad de producción de medio ácido reductor en los biorreactores (sección 3.2).

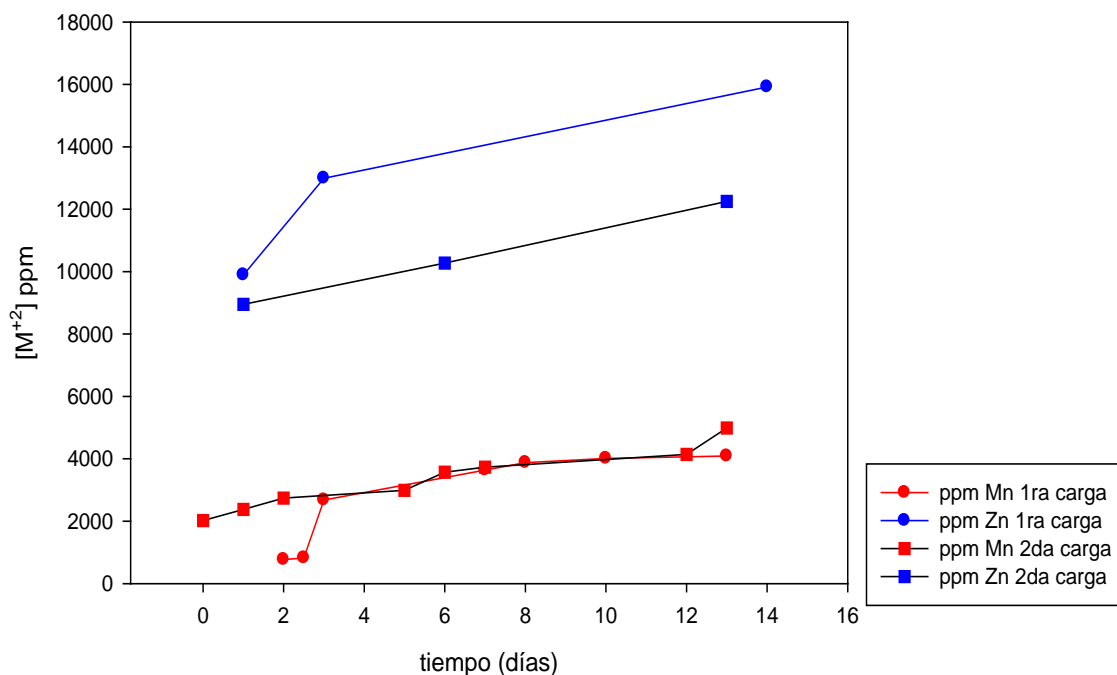


Figura 3.38. Evolución de la concentración de cinc y manganeso en función del tiempo en el reactor de lixiviación (1ra lixiviación).

3.4.2. Segunda lixiviación

La composición inicial del barro pilas fue la misma que en la lixiviación anterior y la densidad de pulpa fue del 7%.

De los resultados mostrados en las figuras 3.39 y 3.40, se puede observar que en la segunda carga se extrae la totalidad del cinc. Por lo que la tercer carga

solo se realiza para aumentar la cantidad de manganeso lixiviado (que en este ciclo fue menor que en el anterior) lo que se logra en poco menos del 20%. De todas maneras, aún con una carga más, se extrajo alrededor de un 10% menos de manganeso respecto a la lixiviación anterior, esto pudo haberse debido a una mayor proporción de Mn_2O_3 y de MnO_2 en la muestra de barro pilas respecto a la utilizada en la lixiviación anterior. Dicha diferencia en la proporción de Mn_2O_3 y de MnO_2 se debe a que el Mn_2O_3 es uno de los productos de la reacción de las pilas de cinc-carbón (ver ecuación 1.7) y la proporción de este óxido de manganeso en el barro varía dependiendo de la mezcla de los distintos tipos de pilas en el barro y del grado de desgaste que tiene cada pila presente en esa mezcla; el MnO_2 , en cambio, es el reactivo y se va consumiendo a medida que la pila se desgasta. Estos óxidos se disuelven parcialmente y llegan a reducirse a Mn(II) gracias a los politionatos presentes en el medio ácido reductor (ver ecs. 3.11-3.13).

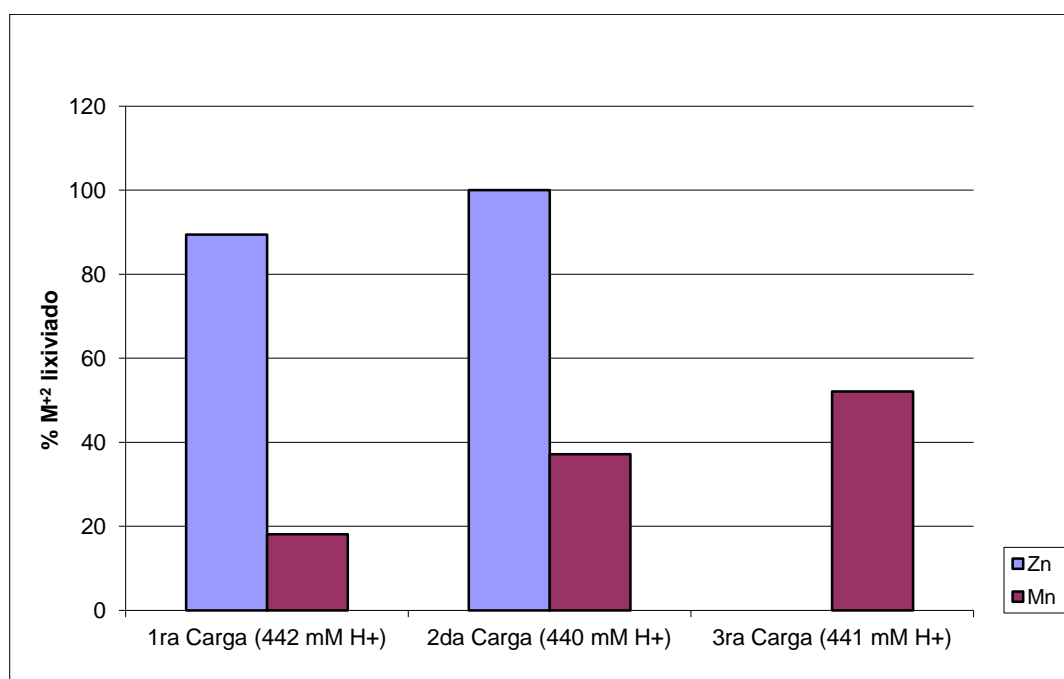


Figura 3.39. Porcentajes de extracción de los metales cinc y manganeso en las sucesivas cargas del reactor de lixiviación.

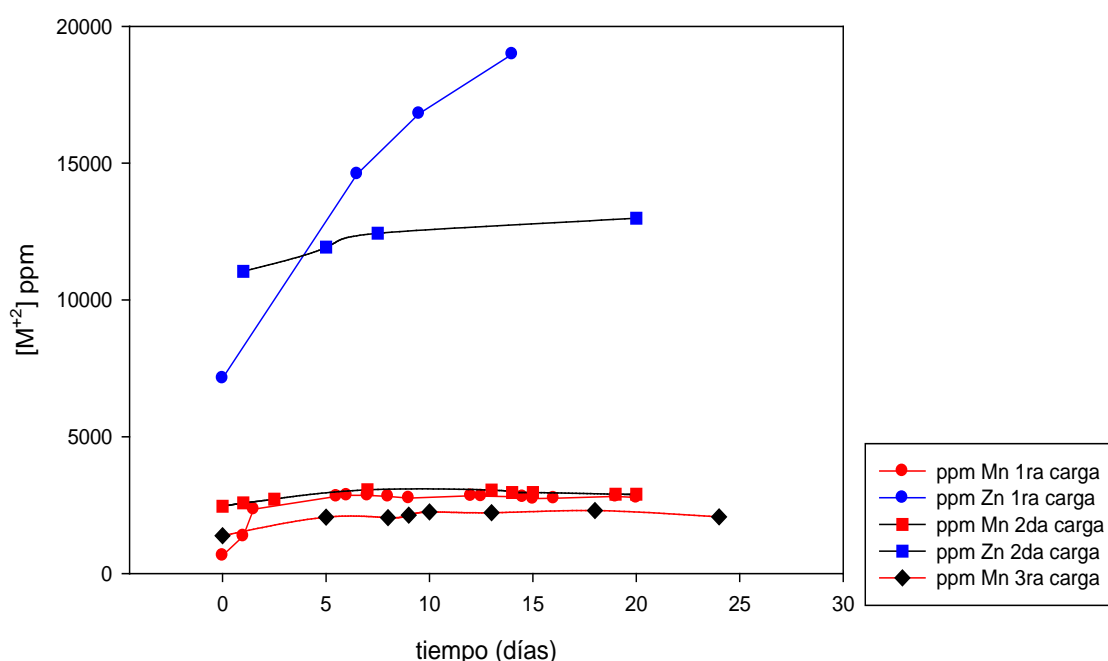


Figura 3.40. Evolución de la concentración de cinc y manganeso en función del tiempo en el reactor de lixiviación (segunda lixiviación).

Los resultados de esta experiencia mostraron una interesante posibilidad de separación de los metales a recuperar en el proceso. En tiempos cortos y durante las primeras cargas, se obtiene un lixiviado rico en cinc y con muy baja concentración de manganeso, mientras que ocurre lo inverso a tiempos largos y cargas sucesivas. De esta manera la separación posterior de los metales podría resultar favorecida.

3.4.3. Tercera lixiviación

En la tercera lixiviación se realizaron tres cargas, en la tercera carga se observó que aumenta la eficiencia de extracción del manganeso (fig. 3.41) esto probablemente se debe a que queda una pequeña cantidad de cinc en el barro de las pilas en esta etapa, por lo que existe mayor cantidad de ácido y compuestos reductores disponibles para lixiviar el manganeso.

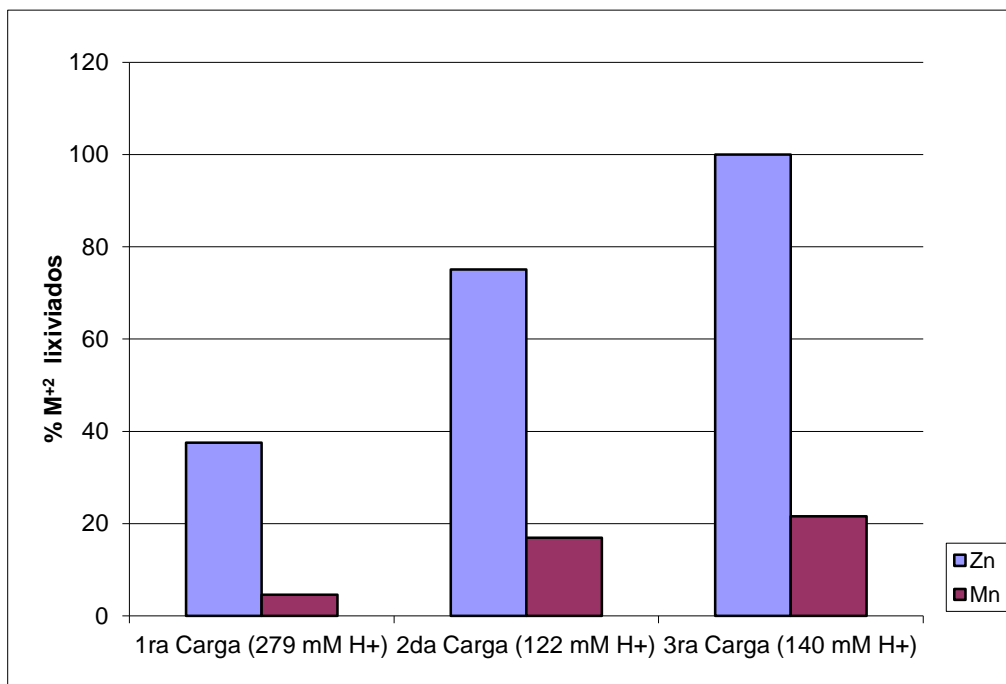


Figura 3.41. Porcentajes de extracción de los metales cinc y manganeso en las sucesivas cargas del reactor de lixiviación en el tercer ciclo.

Respecto de los ciclos anteriores, se observó una lixiviación mas lenta, sobre todo para el cinc, que en los otros casos fue totalmente extraído en la segunda carga. Esto se debe a la menor concentración del ácido utilizado en este ciclo. La composición del barro de las pilas también es diferente de los ciclos anteriores, esta vez se trataron sólo pilas alcalinas de la misma marca, y la composición inicial fué de 23% de cinc y 43% de manganeso, siendo mayor la concentración de manganeso, y menor la de cinc, comparándolo con el barro utilizado en las lixiviaciones anteriores, éste es otro factor que explica la menor eficiencia en la extracción del manganeso (que sólo llega al 22%).

Respecto de las curvas de concentración de cinc y manganeso en función del tiempo (fig. 3.42), pudo observarse que las concentraciones de ambos metales se estabilizaron al segundo día.

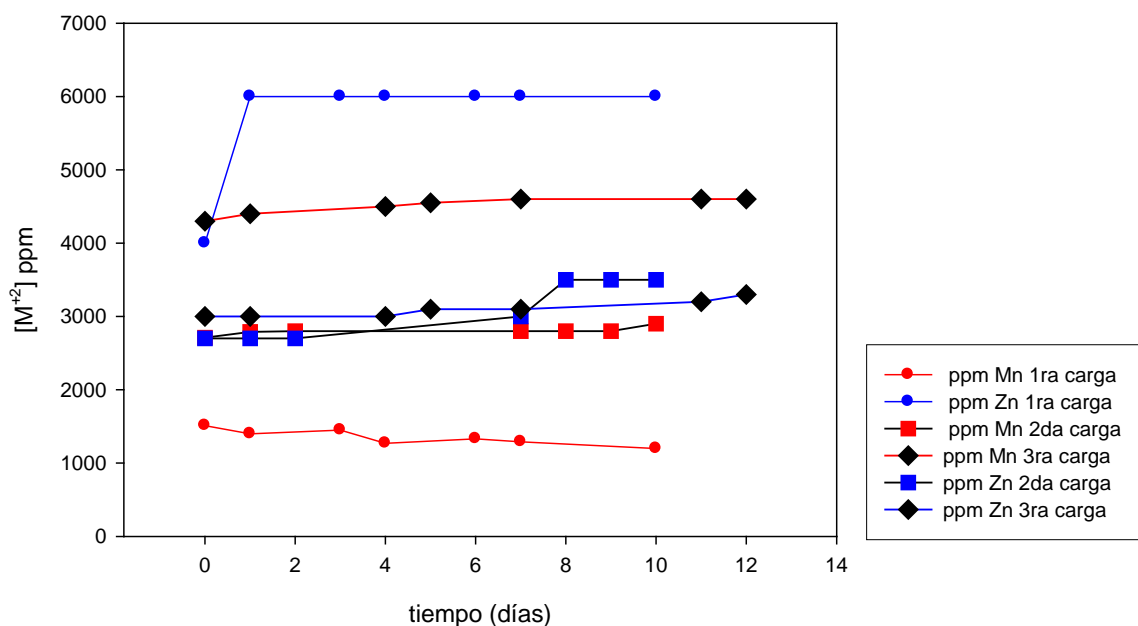


Figura 3.42. Evolución de la concentración de cinc y manganeso en función del tiempo en el reactor de lixiviación.

Las curvas de extracción de cinc y manganeso se acercan cada vez más en las sucesivas cargas, disminuyendo la concentración de cinc y aumentando la de manganeso en el lixivado. Esto es consecuencia de la extracción más rápida del cinc, por lo que en las sucesivas cargas va quedando menos cantidad de este metal, mientras que en cada carga va quedando cada vez una mayor proporción de manganeso, con las implicaciones tecnológicas en la recuperación de ambos metales ya mostradas en el experimento anterior.

3.5. Análisis de otros compuestos en el lixiviado

Además del cinc y el manganeso, se han encontrado en el lixiviado otros metales como plomo, cadmio, níquel y hierro. Como se observa en la tabla 3.10, las concentraciones halladas para estos metales fueron relativamente bajas, pero a su vez, al ser estos metales de mayor toxicidad respecto al cinc y al manganeso, se deben tener en cuenta estos resultados a la hora de manipular estos lixiviados.

Los resultados obtenidos del análisis de muestras del lixiviado por espectrofotometría de absorción atómica de los metales que en menor proporción se encuentran en las pilas, fueron detallados en tabla 3.10.

Tabla 3.10. Concentración de contaminantes del lixiviado.

M⁺²	Concentración (ppm)
Pb ⁺²	1,33
Cd ⁺²	0,2
Fe ⁺²	843 - 1075
Ni ⁺²	5,5

3.6. Caracterización del residuo sólido de la lixiviación

A continuación se muestran los espectros SEM-EDS del residuo sólido de la lixiviación (fig. 3.43), y se compara con el espectro del barro pilas sin lixiviar (fig. 3.44) ya mostrado en el capítulo 1. Se observó en la figura 3.43 que el pico de mayor abundancia es el de manganeso, lo siguen el de oxígeno y el carbono, habiendo presencia de algo de azufre, potasio y fósforo, provenientes del medio ácido reductor. No se ven picos de cinc, ni de los otros metales, presentes en muy baja cantidad como níquel y aluminio, los cuales sí están presentes en el espectro del barro pilas antes de la lixiviación (fig. 3.44). Ésto sugiere que el residuo sólido es en realidad, un óxido de manganeso, lo que está en concordancia con los resultados de las lixivitaciones, siendo éste el óxido de manganeso que queda sin lixiviar.

En el capítulo 5 se presenta una caracterización más completa de este óxido y sus posibles aplicaciones.

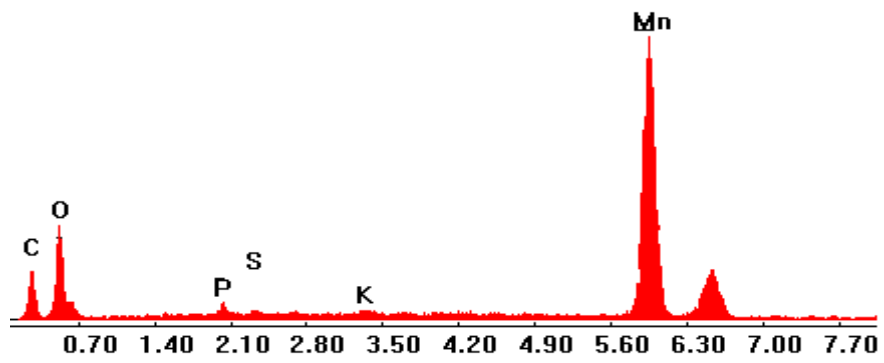


Figura 3.43. Espectro EDS del residuo sólido de la lixiviación.

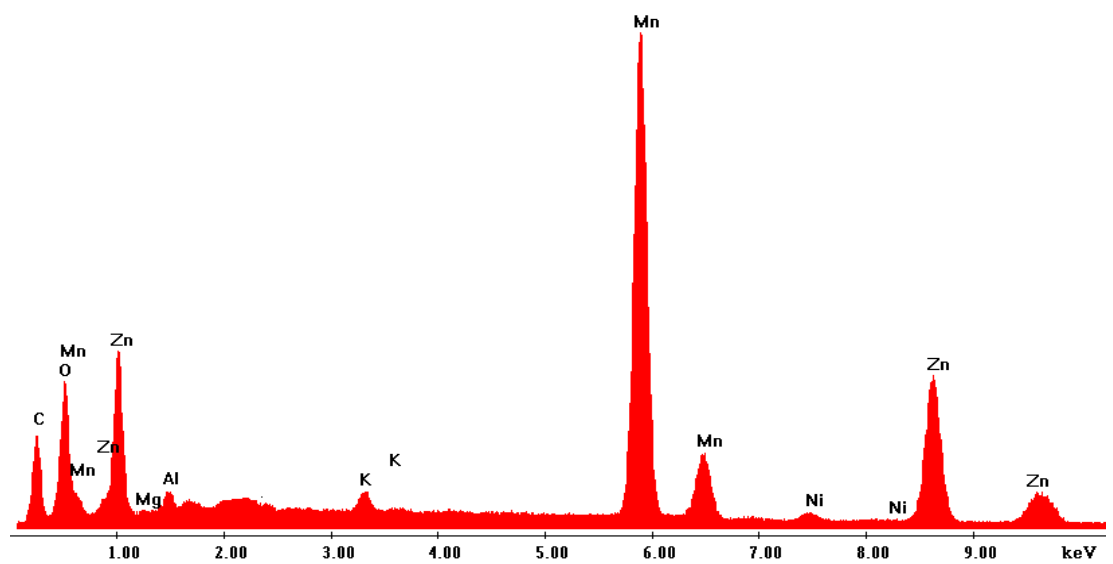


Figura 3.44. Espectro EDS del barro pilas antes de la lixiviación.

4. Conclusiones

La productividad máxima lograda en ambos biorreactores fue de poco más de 25 mM^{H⁺}/día en las primeras cargas antes del comienzo de la proliferación de hongos, problema que afectó tanto a Br1 como a Br2. Los rendimientos de H₂SO₄/S fueron similares para los dos biorreactores y se aproximaron en ambos casos al rendimiento teórico. Se comprobó la presencia de politionatos en el medio producido en los biorreactores, y que éstos compuestos intermediarios aportan entre el 13 y el 15% de la acidez del medio en los sistemas estudiados.

El Br1, que estuvo funcionando durante todo el período que duró este trabajo de tesis, (aunque de manera intermitente deteniendo su funcionamiento para limpieza y reparaciones) mostró su máxima productividad en el primer ciclo, presentándose en los subsiguientes ciclos el crecimiento de hongos que contaminaron el cultivo, además se observó degradación del *biofilm* como consecuencia de las operaciones de descarga y limpieza, factores que bajaron la productividad del reactor. En el Br2 se presentó el mismo problema con las mismas consecuencias, aunque sólo estuvo en funcionamiento continuo durante unos meses, pero comenzó con problemas de contaminación del cultivo desde el primer ciclo, los hongos pudieron haber sido arrastrados del Br1 ya que se tomó el inóculo de cultivos de este biorreactor. Este inconveniente podría haber sido evitado esterilizando los biorreactores, lo que elevaría mucho los costos de la producción de ácido biogenerado. Otra alternativa sería agregar al medio de cultivo algún aditivo que inhiba el crecimiento de estos hongos, lo que se intentó en este trabajo con azul de metileno y sulfato de cobre sin resultados favorables. Se identificaron estos hongos en trabajos previos a esta tesis hallados en la literatura con los mismos cultivos (Gargarello *et al.*, 2008), los cuales son muy resistentes a ambientes extremos como concentraciones elevadas de metales y bajos pH (al igual que *A. thiooxidans*). Estos hongos son contaminantes típicos de este tipo de cultivos bacterianos, y en cultivos a gran escala es un problema habitual, al que aún no se le ha encontrado solución. En futuros estudios se podría intentar colocando filtros en la entrada de aire y agua con el objetivo de intentar disminuir la contaminación del medio de cultivo.

En cuanto al diseño y caracterización de los biorreactores, si bien el Br2 con la zona de desgasificación agrandada y el espacio inferior menor, presentó un

mejor tiempo de mezclado en comparación con el Br1, esto no se reflejó en los valores de K_La ni se evidenciaron mejoras significativas en la producción de medio ácido reductor.

Se demostró en este trabajo la viabilidad de la producción de ácido sulfúrico biogenerado *in situ*, con el agregado de compuestos reductores, utilizando *A. thiooxidans* cultivadas en reactores tipo *air-lift*. Esto representa tanto ventajas ambientales como económicas frente a la utilización de ácido sulfúrico mineral, evitando así la contaminación que produce la producción industrial de este ácido, y utilizando materia prima de bajos costos, en un reactor que no requiere más instalaciones que un suministro de aire comprimido, agua corriente, y un pequeño termostato para mantener la temperatura óptima de crecimiento de las bacterias (30°C).

En las experiencias de lixiviación realizadas en frascos agitados a escala laboratorio, se comprobó que en cada ciclo la concentración del cinc extraído se estabiliza en la primer hora de lixiviación, mientras que la concentración de manganeso aumenta más lentamente hasta que se estabiliza a las tres horas. Se comprobó que la presencia de compuestos reductores, en este caso los politionatos, en el medio ácido aumentan la eficiencia de lixiviación del manganeso. Tanto la eficiencia de extracción del cinc como la del manganeso aumentaron con el aumento de la concentración de protones en el medio ácido reductor. En cuanto a la densidad de pulpa, se observó que los mejores rendimientos de extracción fueron obtenidos para densidades de pulpa entre 4 y 5%. Se vieron leves diferencias entre los rendimientos de extracción para el barro mezcla pilas y para el barro pilas alcalinas, esto es debido a la diferencia en la composición inicial de ambos.

En el reactor de lixiviación se logró extraer con el medio ácido reductor biogenerado el 100% del cinc, mientras que una parte del manganeso es lixiviado (aproximadamente entre un 20 y 60% dependiendo de las condiciones de lixiviación) y el resto queda en el sólido en forma de un óxido de manganeso, por lo que tenemos aquí uno de los productos reutilizables de este proceso. La densidad de pulpa utilizada fue de entre 6 y 7%. Luego del segundo día se estabilizaron las concentraciones de ambos metales en el reactor de lixiviación, lo que indica que la lixiviación es rápida, resultados que coinciden con los encontrados en las experiencias de lixiviación realizadas en laboratorio. Se probó

en este capítulo que es posible la biolixiviación de cinc y manganeso de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas, utilizando medio ácido reductor producido por *A. thiooxidans* en biorreactores *air-lift*. La reacción de lixiviación dura como máximo dos horas dependiendo de la composición inicial del barro pilas y de la concentración de ácido sulfúrico y politionatos del medio ácido reductor biogenerado.

5. Referencias

- Brierley, C.L., Biohydrometallurgical prospects, *Hydrometallurgy*, 104 (2010), 324–328.
- Brierley, J.A., A perspective on developments in biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 94 (2008), 2–7.
- Bu'Lóck, J., Kristiansen, B., *Biología Básica*, Ed. Acribia, 1991.
- Curutchet G., Donati E., Pogliani C., Oliver C., Viera M., Development of *Thiobacillus* biofilm for metal recovery, *Microbial Growth in Biofilms, Methods in Enzymology*, 337 B (2001), 171-186.
- Curutchet, G.A., Comparación de dos especies del género *Thiobacillus* en la biolixiviación de sulfuros metálicos, Tesis doctoral Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 1996.
- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglió, F., Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, *Journal of Power Sources*, 172 (2007), 975–983.
- Di Nanno, M.P. Sistema biohidrometalúrgico para la recuperación de metales baterías de níquel-cadmio agotadas. Tesis de Licenciatura en Análisis Ambiental, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, 2003.
- Domsch, K., Gams, W., Anderson, T., *Compendium of Soil Fungi*, Academic Press, New York, USA (1980).
- Doran, P.M., *Principios de Ingeniería de los Bioprocesos*, Ed. Acribia, 1998.
- Gabsystem: GAB Sistemática Analítica S.L., Cámara de Thoma y Neubauer improved para el recuento de levaduras (tiraje), www.gabsystem.com
- Gams, W., O'Donnell, K., Schroers, H., Christensen, M., Generic classification of some more hyphomycetes with solitary conidia borne on phialides, *Canadian Journal of Botany*, 76 (1998), 1570–1583.
- Gargarello, R., Procesos de bioinmovilización y biomovilización de uranio(VI) para la remediación de suelos y aguas. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Quilmes, 2010.
- Gargarello, R., Cavalitto, S., Di Gregorio, D., Fernández Niello, J., Huck, H., Pardo, A., Somacal, H., Curutchet, G., Characterisation of uranium(VI)

- sorption by two environmental fungal species using gamma spectrometry. *Environmental Technology*, 29 (2008), 1341-1348.
- Handbook of chemistry and physics, 56th edition, Ed. Chemical Rubber Company, D-134, (1975-76).
- Kelly, D.P., Wood, A.P., Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermobacillus* gen. nov., *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50 (2000), 511-516.
- Li, Y., Xi, G., The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn–Mn batteries in HCl, *Journal of Hazardous Materials*, 127 B (2005), 244–248.
- Merchuk, J.C., Garcia Camacho, F., *Biorreactors. Air-lift reactors.* Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology (2007).
- Quintana, M., Curutchet, G., Donati, E., Factors affecting the chromium (VI) reduction by microbial action, *Biochemical Engineering Journal*, 9 n°1 (2001), 11-15.
- Rawlings, D.E., Heavy metal mining using microbes, *Annual Review of Microbiology*, 56 (2002), 65–91.
- Sahoo, R.N., Naik, P.K., Das, S.C., Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 62 n°3 (2001), 157–163.
- Shirihari, Bhavaraju, S.R., Modak, J., Kumar, R., Gandhi, K.S., Dissolution of sulphur particles by *Thiobacillus ferrooxidans*: substrate for unattached cells. *Biotechnology and Bioengineering*, 41 (1993), 612-616.
- Silverman M.P., Lundgren, D.G., Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *ferrobacillus ferrooxidans*. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, 77 n°5 (1959), 642-647.
- Steudel, R., On the nature of the "elemental sulphur" (S⁰) produced by sulfuroxidizing bacteria. A model for S⁰ globules, H. G. Schegel, & B. Bowien (Edits.), *Biology of Autotrophic Bacteria*, 289-303 (1989), Science and Technology Publication.
- Watling, H.R., The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides. A review, *Hydrometallurgy*, 84 (2006), 81–108.

Xin, B., Jiang W., Aslam, H., Zhang, K., Liu, Ch., Wang, R., Wang, Y.,
Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn–Mn batteries and
mechanism exploration, *Bioresource Technology*, 106 (2012), 147–153.

Yagnentkovsky, N., Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento
de residuos industriales con alto contenido de metales pesados, Tesis
doctoral Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas,
2011.

Capítulo 4

Recuperación final
de los metales

Electrólisis

Extracción líquido-líquido

Capítulo 4

Recuperación final de los metales

1. Electrólisis

1.1. Introducción

En la primer parte de este capítulo se realizarán estudios preliminares acerca de la posibilidad de utilizar electrólisis como proceso de separación y recuperación de cinc y manganeso a partir de los lixiviados obtenidos.

Una vez completada la etapa de lixiviación, lo que sigue es la recuperación de los metales disueltos en el ácido como sulfatos, se han estudiado varias alternativas para esta etapa.

Se han reportado trabajos sobre la electrodeposición simultánea de dos metales presentes en efluentes industriales, y del tratamiento de minerales de cinc que contienen alto contenido de manganeso (De Souza & Tenório, 2004; Bartolozzi, 1990; Fröhlich & Sewing, 1995). Cinc metálico y dióxido de manganeso pueden ser recuperados en forma simultánea de licores provenientes del lixivado de pilas alcalinas y de cinc-carbón (De Souza & Tenório, 2004). Según un trabajo publicado por Bartolozzi (1990), se obtuvieron cinc y MnO_2 por electrólisis de un lixiviado ácido de pilas. El proceso *BATENUS* utiliza, entre otros métodos, la electrólisis para la recuperación final de los metales de una mezcla de varios tipos de baterías, entre ellas, las alcalinas y de cinc-carbón (Fröhlich & Sewing, 1995).

La recuperación electroquímica del cinc a partir de soluciones ácidas ha demostrado un comportamiento típico debido a la reducción de protones a bajos potenciales catódicos con el consiguiente desprendimiento de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno cataliza la electrodeposición de cinc en cátodos de acero (Sayilgan *et al.*, 2009).

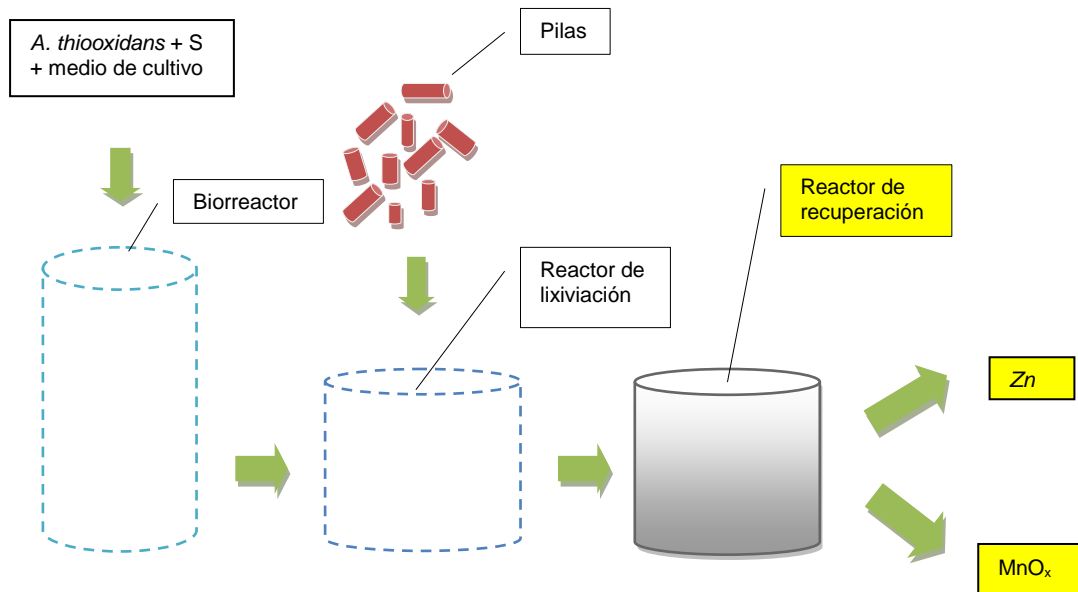
Ubal dini *et al.* (2008) obtuvieron una eficiencia del 97% en la recuperación de MnO_2 de soluciones conteniendo cinc y manganeso, luego de la electrodeposición de casi todo el manganeso presente en solución, lograron depositar cinc metálico con una eficiencia del 98%.

Se ha reportado que impurezas típicas del cinc, como hierro y manganeso, pueden bajar la eficiencia de recuperación de cinc metálico por electrólisis. El hierro, por ejemplo, es más noble que el cinc, por lo que puede codepositarse en el cátodo (Saba *et al.*, 2000).

Los mayores problemas encontrados en la electrodeposición del cinc son: lograr altas eficiencias de corriente, operar a altas densidades de corriente y producir un depósito homogéneo. Estos problemas son consecuencia de la presencia de otros metales presentes en solución, especialmente el manganeso, y del desprendimiento de hidrógeno durante la electrólisis (Das *et al.*, 1996).

La electrodeposición de manganeso es el mayor proceso de producción de manganeso electrolítico de alta pureza. Los sistemas electroquímicos pueden clasificarse según el medio que se utiliza en el baño electrolítico: sulfatos o cloruros, los parámetros de funcionamiento del proceso difieren sustancialmente dependiendo del medio. El medio que se utilizó en este trabajo fue el de sulfatos. La electrodeposición de manganeso en soluciones de sulfatos ha sido la forma convencional de producción para la mayoría de las industrias de las aleaciones de acero, en especial las de aceros inoxidables bajos en carbón. La concentración de MnSO_4 es uno de los parámetros claves requeridos para lograr altas eficiencias de corriente, así como la ausencia de otros metales en solución. En la electrólisis, tanto el rendimiento anódico como catódico mejoran con el aumento en la concentración de MnSO_4 . El agregado de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ genera un mayor rendimiento catódico y una mejora en la calidad del manganeso depositado en el cátodo. Mientras que el aumento en la concentración de H_2SO_4 , genera rendimientos anódicos más bajos, y un depósito relativamente puro de MnO_2 en el ánodo (Zhang *et al.*, 2007).

En base a estos antecedentes, el objetivo de esta sección es recuperar simultáneamente cinc metálico y dióxido de manganeso por electrólisis de lixiviados de pilas alcalinas y de cinc-carbón provenientes del proceso biohidrometalúrgico descrito en el capítulo anterior, sin el agregado de aditivos y a temperatura ambiente, con electrodos de acero inoxidable, pensando en la posible viabilidad económica de este proceso a escala industrial.



1.2. Materiales y métodos

1.2.1. Reactor electrolítico

Una vez completada la etapa de lixiviación, lo que sigue es la recuperación de los metales disueltos en el ácido como sulfatos, una de las alternativas estudiadas es la electrólisis, depositando simultáneamente sobre electrodos de acero inoxidable MnO_x en el ánodo y cinc en el cátodo. El reactor electrolítico utilizado consistió en una cuba de polipropileno de 30 cm de longitud x 26 cm de ancho x 20 cm de profundidad, con electrodos de acero inoxidable AISI 316 de 15 cm x 20 cm y de 2 mm de espesor conectados a una fuente regulada de corriente continua que trabaja a potenciales de 0 a 20 V y corriente de 0 a 10 A.

1.2.2. Operación del reactor electrolítico

Se tomó una muestra de 6,5 litros de lixiviado con una concentración inicial de 4000 ppm de manganeso y 9000 ppm de cinc, y se vertieron en la cuba electrolítica previamente descrita. La densidad de corriente promedio fue de 100 A/m² y la distancia entre electrodos se mantuvo constante a 25 cm. La

electrólisis se realizó a temperatura ambiente. Se tomaron muestras periódicas para monitorear la evolución de la concentración de metales en solución durante la electrólisis, así como el pH. Antes de cada toma de muestra, se rasparon los electrodos para retirar el depósito de los mismos, y se filtró la solución ya que el depósito anódico se desprendió del electrodo con facilidad quedando partículas del mismo en solución.

Luego de la electrólisis se recogió el óxido de manganeso y el cinc metálico depositados en los electrodos y se guardaron para su posterior caracterización. Los electrodos fueron pesados antes y después de la electrólisis.

1.2.3. Caracterización del depósito

Se realizó la caracterización de los depósitos anódico y catódico por digestión del sólido en agua regia en platina calefactora, y posterior análisis de la solución obtenida por espectrofotometría de absorción atómica.

Antes de la digestión las muestras fueron lavadas varias veces con agua destilada con el fin de eliminar los sulfatos y otras impurezas provenientes del baño electrolítico que pudieron haber quedado en la superficie del sólido.

Se realizaron otras caracterizaciones al depósito anódico: SEM-EDS, DRX, FTIR, etc., que se describen en el capítulo 5.

1.3. Resultados y discusión

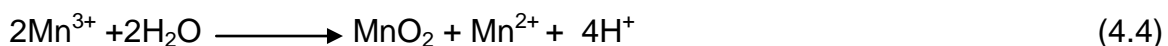
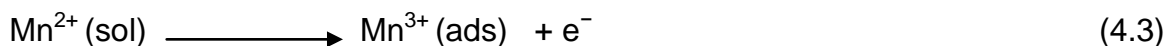
1.3.1. Reactor electrolítico

Luego de 68 horas de electrólisis, el porcentaje de manganeso recuperado fue de 35,5% mientras que para el cinc se logró recuperar el 60,35%. El pH varió desde un valor inicial de 5 hasta 1,79 al final de la experiencia.

Las reacciones principales en este proceso son las que se describen en las ecuaciones (4.1) para el cátodo y (4.2) para el ánodo.



El bajo porcentaje de manganeso recuperado pudo haberse debido en parte a la regeneración de Mn(II) en solución en la reacción de desproporción (ec. 4.4) del Mn(III) generado en la reacción anódica (ec. 4.3). Durante la electrodeposición del dióxido de manganeso en solución ácida acuosa ocurren las siguientes reacciones:



El nuevo Mn(II) formado regresa a la solución dejando la vacancia de un catión en la superficie del depósito. El ion mangánico sigue reaccionando causando la precipitación de dióxido de manganeso. Este proceso de oxidación incluye la formación de protones lo que justifica la acidez creciente del baño electrolítico (De Souza & Tenório, 2004; Adelhani *et al.*, 2007).

Otro motivo pudo haber sido el fácil desprendimiento de partículas de MnO₂, por lo cual fue necesario filtrar antes de cada muestreo, lo que implicó tiempo muerto, durante el cual pudo haberse redissuelto parte del depósito, además del que quedó adherido al papel de filtro.

En cuanto al cinc, si bien se observó una buena cantidad de depósito al inicio de la electrólisis, una vez que el pH bajó a 1,5 dejó de depositarse y comenzó a redisolverse el depósito que había quedado adherido al electrodo luego del raspado.

Se observó a lo largo de la experiencia una progresiva corrosión del ánodo, lo que se reflejó en la disminución del peso del mismo (27,2 g menos al final de la electrólisis) y en el cambio de color de la solución de incolora a verde, contaminando el lixiviado.

Se calculó la eficiencia de corriente (EC) para ambos metales con la fórmula expresada en la ecuación (4.5) (De Souza & Tenório, 2004).

$$\text{EC} = (\text{cantidad de metal depositado} / \text{cantidad de metal que se espera sea depositado según la Ley de Faraday}) * 100 \quad (4.5)$$

Los resultados obtenidos fueron para el cinc: 8% y para el manganeso, de un 2%. Estos valores bajos, se debieron principalmente a las bajas

concentraciones de ambos metales en la solución original. Se debe tener en cuenta que con estas concentraciones de cinc y manganeso, las eficiencias máximas que podrían haberse obtenido en caso de que todo el metal presente en solución se hubiera depositado, habrían sido de un 12% para el cinc, y de un 6% para el manganeso.

Otros factores que afectaron la eficiencia de corriente pudieron haber sido los sulfatos presentes en el medio, las reacciones que pudieron haber ocurrido entre oxígeno e hidrógeno, la evolución de H_2 (observada durante la electrólisis por el constante burbujeo) causada por las impurezas presentes en el baño electrolítico y por la baja concentración de cinc (De Souza & Tenório, 2004). Por último la corrosión del ánodo también ha sido un factor que afectó el valor de la eficiencia de corriente.

1.3.2. Caracterización del depósito por espectrofotometría de absorción atómica

El depósito anódico presentó un aspecto de polvo muy fino color marrón y fácilmente desprendible del ánodo. De su caracterización por digestión ácida y espectrofotometría de absorción atómica, se comprobó que tiene una pureza del 82%, suponiendo que el óxido que se formó es MnO_2 . Respecto del depósito catódico, se observaron pequeñas virutas de un metal gris, del mismo aspecto que el cinc metálico, y al realizar la digestión ácida, éste se disolvió casi instantáneamente en el agua regia sin necesidad de calentar la mezcla; al medir la concentración de la solución obtenida por absorción atómica, se comprobó que efectivamente el sólido contenía un 90% de cinc.

La principal impureza de los sólidos obtenidos por electrólisis fue el hierro, proveniente de la corrosión del ánodo. La presencia de hierro fue comprobada cualitativamente por el agregado de tiocianato de amonio a pequeñas muestras de las soluciones obtenidas luego de la digestión, observándose un color rojo intenso correspondiente al tiocianato férrico.

1.4. Conclusiones

En los ensayos de electrólisis se logró comprobar que es posible separar y recuperar el cinc y el manganeso en un solo paso y a temperatura ambiente. El cinc se depositó en el cátodo con un 90% de pureza y el MnO_2 en el ánodo, con una pureza de un 82%, las características de este último serán estudiadas en el capítulo 5, junto con sus posibles aplicaciones. El principal contaminante de los depósitos obtenidos fue el hierro proveniente de la corrosión del ánodo.

Los cálculos de eficiencia de recuperación y de eficiencia de corriente arrojaron valores relativamente bajos, esto pudo haberse debido a diversos factores, uno de los principales fue la baja concentración del baño electrolítico. Otros factores que afectaron los rendimientos fueron: la corrosión del ánodo, probada con la disminución del peso del mismo al final de la electrólisis lo que derivó en la contaminación de la solución a electrolizar con hierro y otros metales provenientes del acero inoxidable, las impurezas ya presentes en la muestra de lixiviado y la precariedad de las conexiones entre los electrodos, la fuente y el amperímetro. En particular, los bajos rendimientos para el cinc se adjudican al constante desprendimiento de hidrógeno observado durante la electrólisis, así como a la presencia de manganeso en la solución, lo que baja la eficiencia de electrodeposición de este metal, según lo informado por Saba *et al.* (2000).

Además, el pH del baño electrolítico bajó considerablemente a medida que transcurrió el tiempo de electrólisis, lo que fue redisolviendo el depósito que no se separó del cátodo por raspado del mismo. Respecto del depósito anódico, parte del manganeso presente en el lixiviado, y que esperaba ser depositado en el ánodo, regresó a la solución en forma de ion Mn(II) debido a la reacción de desproporción descrita en la ecuación (4.4).

Conocidos los inconvenientes presentados en estas experiencias preliminares de electrólisis pueden diseñarse en los próximos trabajos reactores electrolíticos más adecuados para la recuperación de cinc y manganeso de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas.

En los experimentos aquí descritos fueron pensados sistemas sencillos y de bajos costos, con el principal objetivo de verificar la posibilidad de recuperación de cinc y manganeso por electrólisis de los lixiviados resultantes del proceso

biohidrometalúrgico estudiado en este trabajo de tesis, objetivo que se ha cumplido.

2. Extracción líquido-líquido

2.1. Introducción

El trabajo que se describe a continuación fue realizado durante una estadía doctoral de seis meses en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Coimbra, en la ciudad de Coimbra, Portugal, bajo la dirección de los Doctores Licínio Ferreira y Margarida Quina.

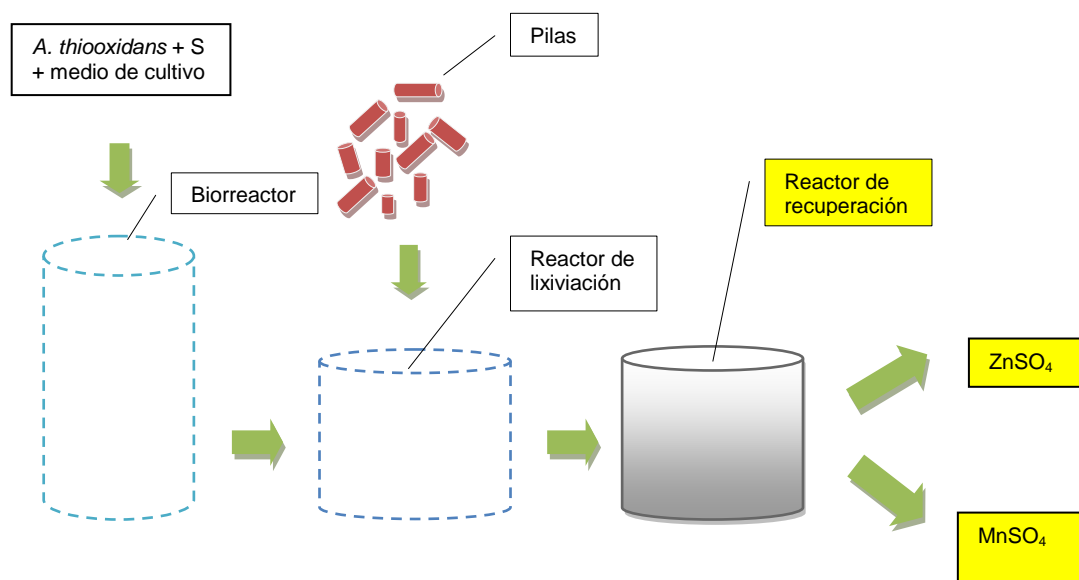
Los procesos de extracción por solvente tienen las ventajas de ser de fácil operación, bajos consumos de energía y buena performance permitiendo la recuperación de metales con altas eficiencias. El costo del solvente puede ser alto y tornar el proceso costoso, sin embargo, el solvente puede ser reciclado varias veces lo que hace este tipo de procesos viable económicamente (Lee *et al.*, 2010; El-Nadi *et al.*, 2007; Salgado *et al.*, 2003; Devi *et al.*, 1997).

Devi *et al.* (1997) investigaron la extracción de cinc y manganeso de soluciones mezcla de sulfato de Zn(II) y sulfato de Mn(II) utilizando *Cyanex 272* (ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfínico) y hallaron un factor de separación de 6000 para el Zn(II), lo que indica una alta selectividad de este extractante hacia el cinc. El mismo extractante fue utilizado por Salgado *et al.* (2003) para separar el Zn(II) del Mn(II) en soluciones derivadas del tratamiento de pilas alcalinas agotadas, demostrando en experimentos a escala banco que el cinc y el manganeso pueden ser separados fácilmente utilizando *Cyanex 272* (ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfínico) a una concentración de 2% v/v disuelto en *Escaid 110* (solvente orgánico, mezcla de hidrocarburos alifáticos) a 50°C.

El objetivo de esta sección es estudiar la extracción por solvente aplicada a la separación de Zn(II) de soluciones conteniendo Zn(II) y Mn(II), probando dos extractantes comerciales, selectivos al cinc, hallados en la literatura: *Cyanex 272* (ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfínico) y *DEHPA* (ácido di[2-etil-hexil] fosfórico) (Nogueira *et al.*, 1999; El Nadi *et al.*, 2007; Provazi *et al.*, 2011).

Una vez seleccionado el extractante, se aplicó la estrategia de diseño factorial de experimentos con el objetivo de buscar los factores más significativos

del proceso y sus efectos en la separación de estos metales. Luego, con estos factores y sus valores óptimos identificados, se realizaron estudios cinéticos y de equilibrio tanto para la extracción como para el *stripping* o descarga (recuperación del extractante).



2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Soluciones y reactivos utilizados

Con el objetivo de testear el comportamiento de los extractantes seleccionados para los sistemas de lixiviados de pilas se prepararon en una primera etapa soluciones sintéticas simulando los lixiviados obtenidos del proceso biohidrometalúrgico. Estas soluciones fueron preparadas en medio ácido a partir de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $MnSO_4 \cdot H_2O$, la concentración de las soluciones sintéticas fue de 6 g/l de Zn(II) y 1,5 g/l de Mn(II).

Los extractantes testeados fueron dos: *Cyanex 272* (ácido di-2,4,4-trimetil pentil fosfínico), el cual fue gentilmente enviado sin costo alguno por *Cytec* Canadá (para las experiencias realizadas en Coimbra) y por *Cytec* Chile (para las experiencias realizadas en Pla.Pi.Mu.), y *DEHPA* (ácido di[2-etil-hexil] fosfórico) de *Sigma-Aldrych*. Ambos extractantes fueron utilizados en la forma en que fueron adquiridos, y diluidos en *kerosene (purum)* *Sigma-Aldrych* a la concentración deseada.

Para mantener el pH constante durante las extracciones, se prepararon soluciones de hidróxido de amonio (1:10) y ácido sulfúrico 0,1M.

Se preparó también una solución de ácido sulfúrico 1M para la operación de *stripping* o descarga.

En una segunda etapa y para probar este método de separación en los sistemas “reales” de lixiviados de pilas comunes y alcalinas con ácido sulfúrico biogenerado y compuestos reductores, se tomó una muestra de una de las descargas del reactor de lixiviación, con una concentración de 6,5 g/l de Zn(II) y 1,4 g/l de Mn(II), con la cual se realizaron las extracciones según se detalla mas adelante.

2.2.2. Selección del extractante

Para probar y comparar la eficiencia de extracción y selectividad de los extractantes estudiados, se prepararon soluciones de *DEHPA* 1M y *Cyanex 272* 0,5M, ambas soluciones preparadas con *kerosene purum*.

Las experiencias de extracción se realizaron en frascos agitados con control permanente de pH, verificando que este se mantenga constante durante cada extracción. La temperatura se mantuvo a 25°C en baño termostático. La separación de fases fue realizada en ampollas de decantación sumergidas en baño termostático, teniendo la precaución de aislar el vástago del agua mediante un tubo plástico flexible. La relación fase acuosa/fase orgánica (A/O) fue de 1. Se realizaron extracciones con ambos reactivos a diferentes pH. El tiempo de contacto entre ambas fases considerado suficiente para alcanzar el equilibrio fue de 15 min según lo observado en experiencias preliminares.

Luego de cada extracción, la fase orgánica cargada (extracto) se puso en contacto con ácido sulfúrico 1M, y se repitió el mismo procedimiento que en la extracción, bajo las mismas condiciones experimentales. Este paso es denominado *stripping* o descarga y tiene el objetivo de extraer los metales de la fase orgánica nuevamente a solución acuosa y recuperar el solvente para nuevas extracciones.

2.2.3. Análisis de las condiciones de extracción

La eficiencia de extracción líquido-líquido puede depender de diferentes variables o factores, entre éstos fueron seleccionados cuatro: pH de equilibrio (A), concentración del extractante (B), relación A/O (C) y temperatura (D). Con el objetivo de evaluar la influencia de estos factores y de la combinación de ellos en la extracción de los metales de interés reduciendo al mínimo número posible la cantidad de experiencias a realizar, se empleó la metodología del diseño factorial de experimentos (DOE), seguido de regresión lineal múltiple (MLR) (Montgomery, 2001; Box *et al.*, 1978). En particular se empleó el diseño factorial completo para estudiar el efecto de estas cuatro variables (n=4), cada una a dos niveles, por lo tanto, el número de experimentos realizados fue de 16 ($2^n=2^4$). Las variables de respuesta elegidas fueron Y (*yield*=eficiencia) para la extracción de cinc Y_{Zn} (%) y manganeso Y_{Mn} (%) y el factor de separación β . Estas tres variables se definen a continuación en las ecuaciones (4.6), (4.7) y (4.8):

$$Y_{Zn}(\%) = \frac{C_{Zn, inicial}^{aq} - C_{Zn, eq}^{aq}}{C_{Zn, inicial}^{aq}} \quad (4.6)$$

$$Y_{Mn}(\%) = \frac{C_{Mn, inicial}^{aq} - C_{Mn, eq}^{aq}}{C_{Mn, inicial}^{aq}} \quad (4.7)$$

$$\beta = \frac{D_{Zn}}{D_{Mn}} = \frac{C_{Zn, eq}^{org} / C_{Zn, eq}^{aq}}{C_{Mn, eq}^{org} / C_{Mn, eq}^{aq}} \quad (4.8)$$

Donde $C_{M, inicial}^{aq}$ es la concentración inicial del metal M (Zn(II) o Mn(II)) en fase acuosa, $C_{M, eq}^{aq}$ es la concentración del metal M en equilibrio en fase acuosa, y $C_{M, eq}^{org}$ es la concentración de equilibrio del metal M en fase orgánica.

Los niveles estudiados para cada factor (A-D) están indicados en la tabla 4.1. Además de los experimentos determinados por el diseño factorial, se evaluó el punto central por duplicado, estos dos experimentos adicionales tienen por objetivo evaluar si la relación entre los factores y la variable de respuesta es curva o lineal y para estimar la varianza del error. Se creó la matriz del diseño factorial y se realizaron los experimentos que derivaron de este diseño.

El diseño y análisis estadístico de los resultados fueron llevados a cabo con el *software STATISTICA (release 7)*, en este caso 15 efectos (2^4-1) fueron determinados. La regresión lineal codificada utilizada (ec. 4.9) incluye interacciones dobles y triples para cada variable de respuesta ($Y = Y_{Zn}, Y_{Mn}$ y β):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i<j=1}^4 \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{k<i<j=1}^4 \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \varepsilon \quad (4.9)$$

Donde ε es el error aleatorio (Montgomery, 2001), los valores de β_i representan la magnitud de los efectos principales de los factores x_i ; β_{ij} y β_{ijk} son los términos que representan la magnitud de las interacciones de segundo y tercer orden entre los factores. El término independiente β_0 representa la respuesta al nivel cero de cada factor ($x_i=0$), lo que corresponde al punto central del diseño (Gonzalez, 1998). Las variables x_i fueron codificadas en una escala que va de de -1 a 1, lo que está asociado con los valores máximo y mínimo designados a los factores A, B, C, y D, y se calcularon según se muestra en la ecuación (4.10) (para todos los casos en general).

$$\chi_i = \frac{\varepsilon_i - \overline{\varepsilon_i}}{(rango/2)} \quad (4.10)$$

Donde χ_i es la variable codificada, ε_i es la variable natural, y $\overline{\varepsilon_i}$ es el promedio de los valores máximos y mínimos de la variable natural (Gonzalez, 1998).

En este trabajo, las variables codificadas quedarían expresadas como se muestra en las ecuaciones (4.11 (a),(b),(c),(d))

$$x_1 = \frac{A-3.5}{1} \quad (a); \quad x_2 = \frac{B-0.275}{0.225} \quad (b); \quad x_3 = \frac{C-1}{0.5} \quad (c); \quad x_4 = \frac{D-37.5}{12.5} \quad (d) \quad (4.11)$$

Donde A, B, C y D son las variables de operación indicadas en la tabla 4.1:

Tabla 4.1. Parámetros de extracción y niveles factoriales.

Factor	Nivel		
	Mínimo (-1)	Central (0)	Máximo (+1)
A - pH de equilibrio	2,5	3,5	4,5
B – Concentración del extractante (M)	0,050	0,275	0,500
C – Relación A/O	0,5	1,0	1,5
D - Temperatura (°C)	25,0	37,5	50,0

2.2.4. Análisis del tiempo de extracción y *stripping*

Para conocer la evolución de la extracción de cinc y manganeso en el tiempo, se midió el tiempo en que la extracción llega al equilibrio. En un sistema como en el descrito anteriormente para las primeras extracciones, se puso en contacto la fase acuosa (solución sintética de lixiviados) con la fase orgánica (solución 0,3M de *Cyanex 272* en *kerosene purum*) durante 15 minutos, manteniendo la relación A/O=1 y la temperatura constante mediante baño termostático a 25°C. Se tomaron muestras de la fase acuosa a distintos tiempos 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 y 15,0 min para visualizar la evolución de la extracción de cinc y manganeso en el tiempo.

Bajo las mismas condiciones experimentales, se realizó el *stripping* del extracto, poniendo en contacto la fase orgánica con ácido sulfúrico 1M durante 15,0 minutos y tomando muestras de la fase acuosa a distintos tiempos 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 y 15,0 min.

Las mismas experiencias de extracción y *stripping* se realizaron con los lixiviados “reales” de las pilas, se procedió de la misma manera que con las soluciones sintéticas.

2.2.5. Isotermas de extracción

Se realizaron ensayos a distintas relaciones A/O: 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0. La concentración del *Cyanex 272* fue de 0,3M diluido en *kerosene purum*, la temperatura se mantuvo constante a 25°C y el pH de equilibrio fue 4.

En una primera etapa se construyeron las isotermas con las soluciones sintéticas de Zn(II) y Mn(II). Luego se repitieron los mismos ensayos en una segunda etapa, pero esta vez con las muestras de lixiviados de pilas de la planta piloto.

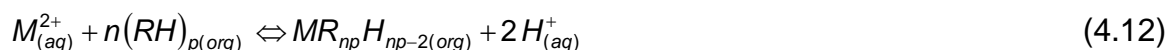
Luego de cada extracción se realizó para cada relación A/O (0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0) bajo las mismas condiciones experimentales el correspondiente *stripping* con ácido sulfúrico 1M con el objetivo de recuperar el solvente.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Selección del extractante

El efecto del pH de equilibrio en un rango de 1-5 en el porcentaje de extracción de cinc y manganeso para los dos extractantes estudiados: *Cyanex 272* y *DEHPA*, se muestra en la figura 4.1.

La reacción general que describe la extracción de metales divalentes mediada por extractantes catiónicos está representada en la ecuación (4.12) (Salgado *et al.*, 2003):

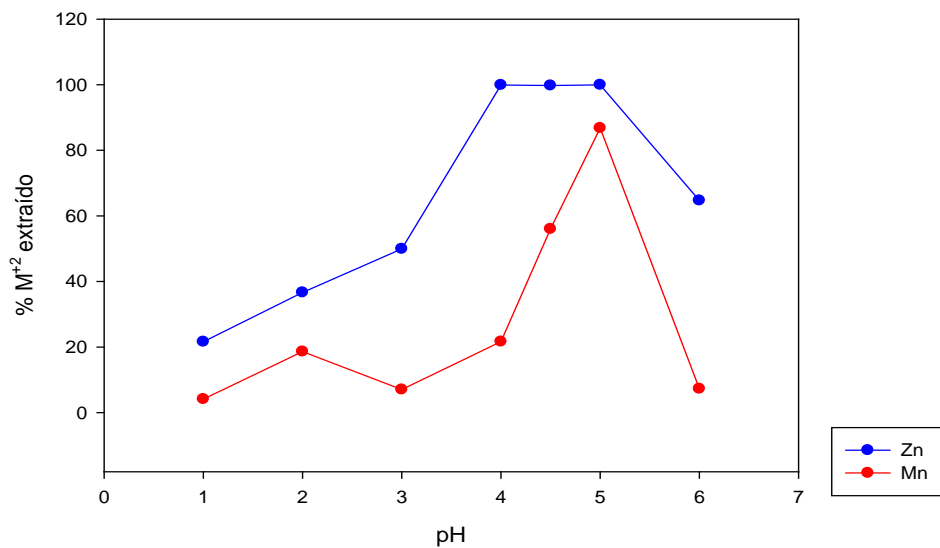


Donde M representa el ion metálico, $(RH)_p$ es la molécula de extractante, H^+ es el ion hidrógeno y los subíndices (aq) y (org) corresponden a las fases acuosa y orgánica, respectivamente. La constante de equilibrio está dada por la ecuación (4.13):

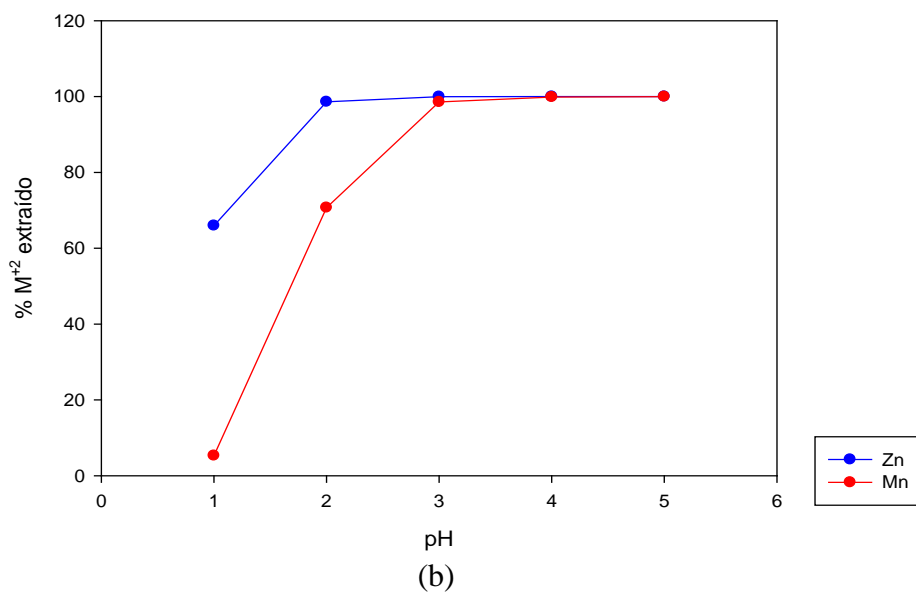
$$K_{eq} = \frac{[MR_{np}H_{np-2}]_{(org)} [H^+]_{(aq)}^2}{[M^{2+}]_{(aq)} [(RH)_p]_{(org)}^n} \quad (4.13)$$

En la expresión de la constante de equilibrio se puede observar que el pH de la fase acuosa afecta el equilibrio de la reacción de complejación. Según los resultados que se muestran en la figura 4.1(a), utilizando el *Cyanex 272* el cinc fue extraído en casi el 100% en el rango de pH de 4,0-5,0 mientras que la extracción del manganeso fue variando de 22% a 87% en el mismo rango de pH. Para el *DEHPA* (fig 4.1(b)), sin embargo, ambos metales fueron extraídos juntos a pH mayores que 3,0. En el rango de pH 1,0-3,0, los porcentajes de extracción de cinc y manganeso variaron de 66% a casi 100% y de 5,1% a 98,6% respectivamente, manteniéndose constante en los valores máximos para ambos metales en el rango de pH 3,0-5,0.

Observando las curvas de extracción para ambos extractantes podemos ver la selectividad del *Cyanex 272* respecto al cinc, tendencia que se acentúa a pH mayores que 2. La diferencia entre el $pH_{1/2}$ (se define $pH_{1/2}$ como el pH para el cual se logra la extracción del 50% del metal) para el cinc y el manganeso con *Cyanex 272*: $\Delta pH_{1/2} = pH_{1/2, Mn} - pH_{1/2, Zn} = 4,4 - 3,0$ se obtuvo un valor de 1,4; lo que indicó que el nivel de separación es aceptable para ambos iones metálicos.



(a)



(b)

Figura 4.1. Curvas de extracción de cinc y manganeso vs. pH de equilibrio para el *Cyanex 272* (a) y para el *DEHPA* (b). Ensayos con soluciones sintéticas.

En la figura 4.2 se representa el factor de separación β , calculado según la ecuación (4.8), en función del pH para ambos extractantes estudiados. De los resultados se observó que el mayor valor para β se obtuvo para el *Cyanex 272* a pH 4,0: $\beta=4010$, siendo este valor considerablemente más alto que el mismo

para el *DEHPA*. También se observó una leve dependencia del factor de separación con el pH para el *DEHPA*.

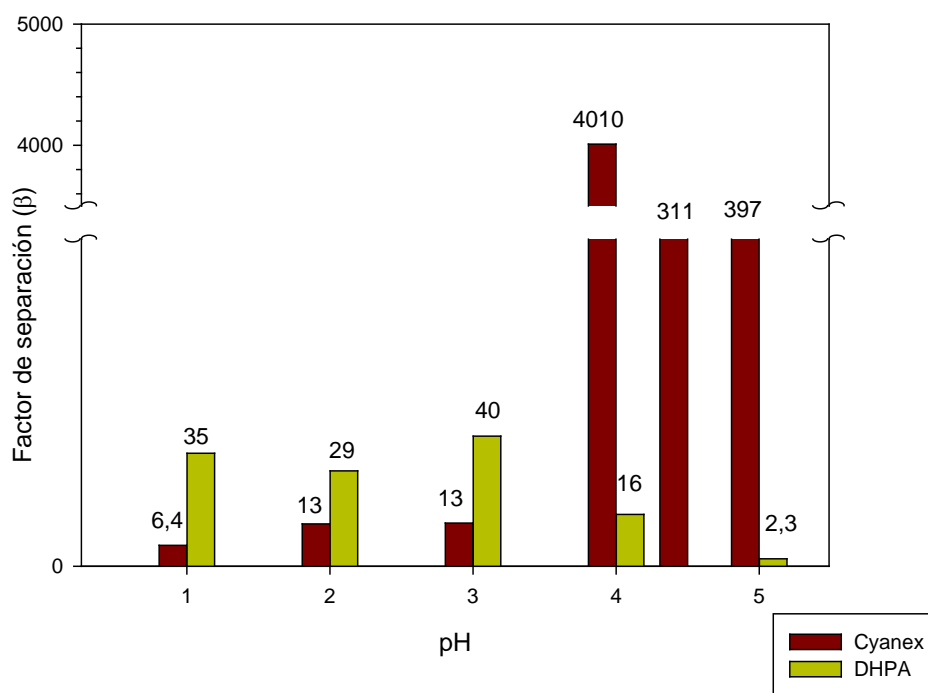


Figura 4.2. Comparación del factor de separación β , en función del pH para *Cyanex* y *DEHPA*.

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta esta etapa del trabajo, se seleccionó el *Cyanex 272* como extractante para separar el cinc del manganeso de los lixiviados de la planta de tratamiento de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas.

2.3.2. Recuperación del solvente (*stripping*)

Luego de la extracción, se realizó el *stripping* con ácido sulfúrico 1M, logrando recuperar más del 90% del cinc presente en el extracto, pasándolo nuevamente a fase acuosa y dejando el solvente orgánico utilizable para una nueva extracción.

En la figura 4.3 se muestra una comparación entre las curvas de extracción vs. pH de equilibrio y las de *stripping*, observando que prácticamente todo lo que se extrajo se volvió a recuperar en fase acuosa.

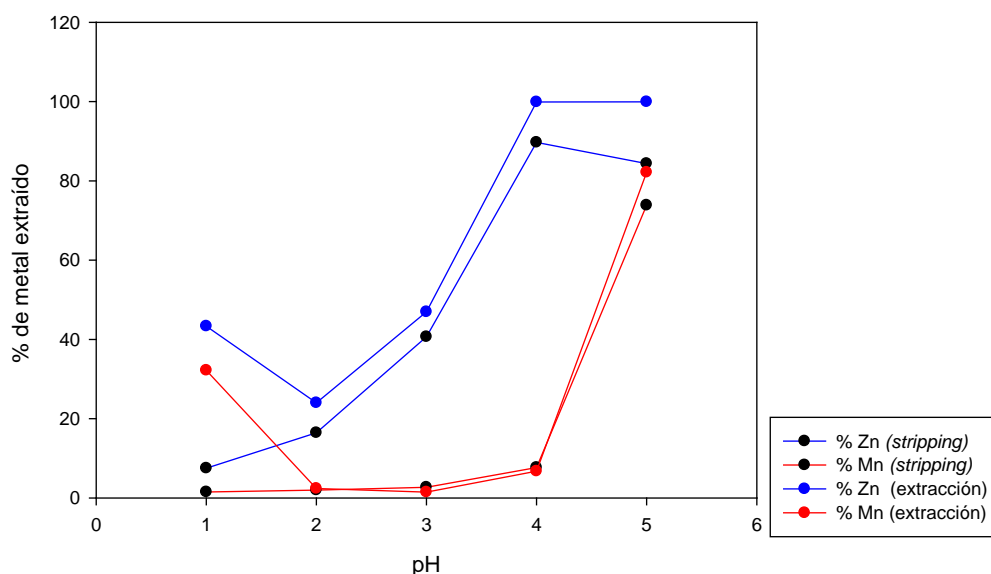


Figura 4.3. Comparación entre las curvas de extracción y de recuperación del solvente (*stripping*) para el cinc y el manganeso presentes en el lixiviado.

La eficiencia del *stripping* fue calculada para cada pH y los resultados se muestran en la tabla 4.2. La mayor eficiencia se alcanzó para el Zn(II) a pH 4 y para el Mn(II) a pH 5.

Tabla 4.2. Eficiencias de *stripping* de los iones metálicos a diferentes pH de equilibrio para sistemas de extracción con *Cyanex 272*.

Stripping (%)						
Metal	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4.5	pH 5
Zn(II)	6,7	16,4	41,0	89,7	81,1	84,4
Mn(II)	2,3	2,0	2,7	7,7	42,8	73,9

2.3.3. Estudio de las condiciones de extracción, diseño factorial (2^k)

Se identificaron cuatro variables como potencialmente importantes respecto de la eficiencia de extracción de cinc (Y_{Zn}), de manganeso (Y_{Mn}), y del factor de separación (β) utilizando *Cyanex 272* como extractante: pH de equilibrio (A), concentración de extractante (B), relación A/O (C) y temperatura (D). Está demostrado que el diseño factorial es mejor estrategia que estudiar un factor a la vez (Montgomery, 2001; Box *et al.*, 1978; Gonzalez, 1998). Sobre todo en el caso

de interacciones entre factores, el diseño factorial puede evitar falsas conclusiones. Como se indica en la tabla 4.3, se utilizó en este trabajo un diseño factorial de dos niveles (2^k), para las cuatro variables independientes estudiadas. En la tabla 4.3 se presenta la matriz del diseño factorial que describe los 18 experimentos (E1-E18) que corresponden a 16 (2^4) experimentos (E1-E16) aleatoriamente diseñados por la matriz, y (E17-E18) que corresponden a los experimentos del punto central por duplicado. La única manera de obtener análisis de errores en un diseño factorial de dos niveles sin descuidar ningún término del modelo, es duplicando experimentos, por ejemplo, el del punto central (Gonzalez, 1998). En este caso, la varianza de cada coeficiente debe ser calculada.

Los resultados del diseño factorial mostrados en la tabla 4.3, fueron analizados estadísticamente realizando un análisis de varianza (ANOVA) con el *software STATISTICA.7*, que dió como resultado los efectos y coeficientes indicados en la tabla 4.4. Estos valores fueron obtenidos seleccionando un modelo global de la forma del presentado en la ecuación (4.9), que incluye interacciones dobles y triples y el término de curvatura. Los valores de p listados en la tabla 4.4, corresponden a la significancia estadística de los efectos, y representan un índice decreciente de confiabilidad de la significancia de un efecto. Valores de p menores que 0,05 indican que el respectivo coeficiente de la ecuación del modelo es significativo. Los valores $MS_{Residual}$ corresponden al cuadrado medio de los valores residuales, y R^2 es una medida de la reducción en la variación total de las variables dependientes debido a las múltiples variables independientes. Por ejemplo, $R^2 = 0,989$ significa que la ecuación del modelo puede explicar mas del 98,9% de variabilidad.

Tabla 4.3. Matriz del diseño factorial 2^4 con un replicado en el punto central.

Experimento	Factores				Variables de respuesta		
	A	B	C	D	Y_{Zn} (%)	Y_{Mn} (%)	β
E1	+1	+1	+1	+1	99,94	66,73	818,700
E2	+1	-1	+1	+1	62,59	16,38	8,538
E3	+1	+1	-1	+1	32,10	21,39	1,738
E4	+1	+1	+1	-1	99,83	98,85	6,723
E5	+1	+1	-1	-1	64,02	47,51	1,966
E6	+1	-1	-1	+1	59,60	43,82	1,891
E7	-1	-1	+1	+1	78,62	36,09	6,511
E8	+1	-1	+1	-1	93,25	32,62	28,54
E9	-1	+1	-1	+1	32,29	31,72	1,027
E10	-1	-1	-1	-1	30,50	24,36	1,362
E11	-1	+1	+1	+1	99,93	52,59	1238
E12	+1	-1	-1	-1	35,55	17,79	2,549
E13	-1	+1	-1	-1	62,21	39,94	2,475
E14	-1	-1	+1	-1	98,97	46,80	108,800
E15	-1	+1	+1	-1	100,00	100,00	1,000
E16	-1	-1	-1	+1	16,81	24,75	0,615
E17	0	0	0	0	93,00	31,78	28,520
E18	0	0	0	0	94,08	25,92	45,450

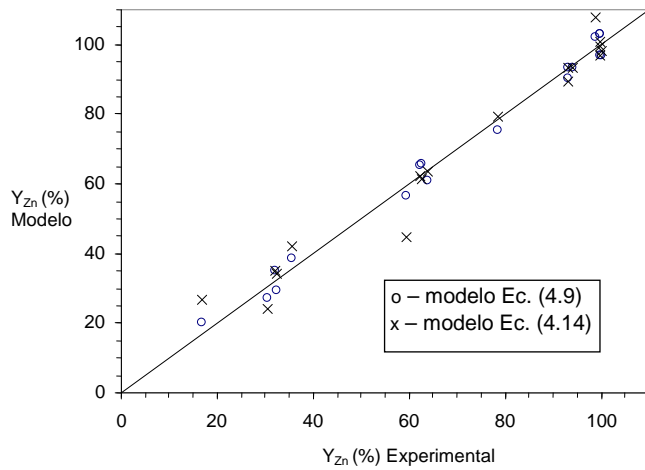
Tabla 4.4 Efectos y significancias en cada variable de respuesta (Y_{Zn} , Y_{Mn} , β).

	Y_{Zn} (%)				Y_{Mn} (%)				β			
	Efecto	p	Coef	Error Std	Efecto	p	Coef	Error Std	Efecto	P	Coef	Error Std
Media	66,64	0,001	66,64	2,22	43,83	0,004	43,83	2,94	139,40	0,025	139,4	22,6
Curv	53,81	0,056	26,90	6,67	-29,97	0,231	-14,98	8,81	-204,83	0,270	-102,4	67,7
X_1	14,30	0,085	7,15	2,22	27,02	0,044	13,51	2,94	239,12	0,034	119,6	22,6
X_2	50,00	0,008	25,00	2,22	24,85	0,052	12,42	2,94	275,40	0,026	137,7	22,6
X_3	-12,81	0,102	-6,40	2,22	-14,30	0,135	-7,15	2,94	240,46	0,033	120,2	22,6
X_4	3,44	0,520	1,72	2,22	-1,40	0,834	-0,70	2,94	-61,15	0,308	-30,6	22,6
$X_1 X_2$	2,26	0,662	1,13	2,22	19,56	0,080	9,78	2,94	238,92	0,034	119,5	22,6
$X_1 X_3$	-2,64	0,613	-1,32	2,22	-14,17	0,137	-7,08	2,94	271,38	0,027	135,7	22,6
$X_1 X_4$	-3,08	0,561	-1,54	2,22	3,95	0,570	1,98	2,94	-42,22	0,448	-21,1	22,6
$X_2 X_3$	0,06	0,990	0,03	2,22	-12,32	0,171	-6,16	2,94	241,23	0,033	120,6	22,6
$X_2 X_4$	-8,92	0,183	-4,46	2,22	-3,83	0,581	-1,92	2,94	-61,81	0,304	-30,9	22,6
$X_3 X_4$	3,20	0,547	1,60	2,22	2,19	0,745	1,09	2,94	-42,69	0,444	-21,3	22,6
$X_1 X_2 X_3$	15,40	0,074	7,70	2,22	1,02	0,878	0,51	2,94	271,44	0,027	135,7	22,6
$X_1 X_2 X_4$	8,48	0,197	4,24	2,22	7,77	0,317	3,88	2,94	-41,65	0,454	-20,8	22,6
$X_1 X_3 X_4$	-3,65	0,498	-1,83	2,22	-2,84	0,677	-1,42	2,94	-63,28	0,296	-31,6	22,6
$X_2 X_3 X_4$	-5,73	0,326	-2,87	2,22	0,25	0,970	0,13	2,94	-43,02	0,441	-21,5	22,6
Global Modelo		Ec.(4)				Ec.(4)				Ec.(4)		
MS _{Residual}		79,17				138,1				8152		
R ² Pred vs Obs		0,989				0,973				0,992		
Modelo mas simple		Ec. (8)				Ec. (9)				Ec. (10)		
MS _{Residual}		51,79				51,21				9545		
R ² Pred vs Obs		0,965				0,955				0,960		

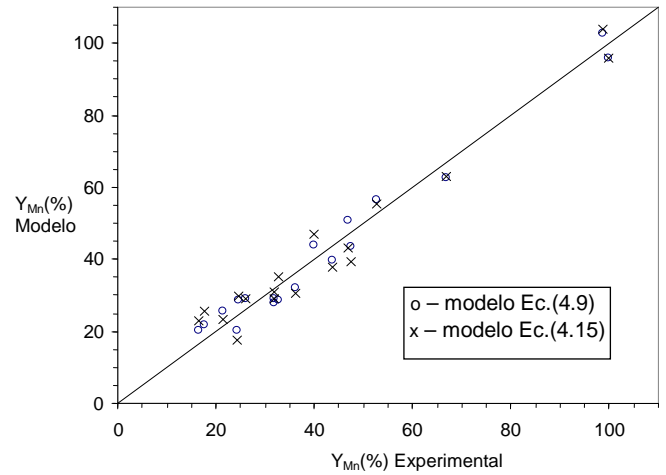
De los resultados mostrados en la tabla 4.4, se puede concluir con el 95% de confianza que el efecto más significativo para Y_{Zn} fue la concentración del extractante (x_2) y que ninguna interacción fue estadísticamente significativa en este caso. Para Y_{Mn} el efecto más importante fue el pH de equilibrio (x_1) y tampoco existió ninguna interacción estadísticamente significativa. Por último, para β se encontró que las variables pH de equilibrio (x_1), concentración de extractante (x_2) y relación A/O (x_3) afectaron el valor de este parámetro, así como las interacciones (x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_4 y $x_1x_2x_3$).

Ninguna de las variables de respuesta mostró ser significativamente dependientes de la temperatura (x_4). En cuanto al efecto de curvatura, este no fue estadísticamente significativo para ninguna de las variables de respuesta, presentando en todos los casos: para Y_{Zn} , Y_{Mn} y β , un valor de $p > 0,05$ sin embargo, la inclusión de este efecto en la ecuación del modelo tuvo como resultado un mayor R^2 y $MS_{residuales}$ más bajos.

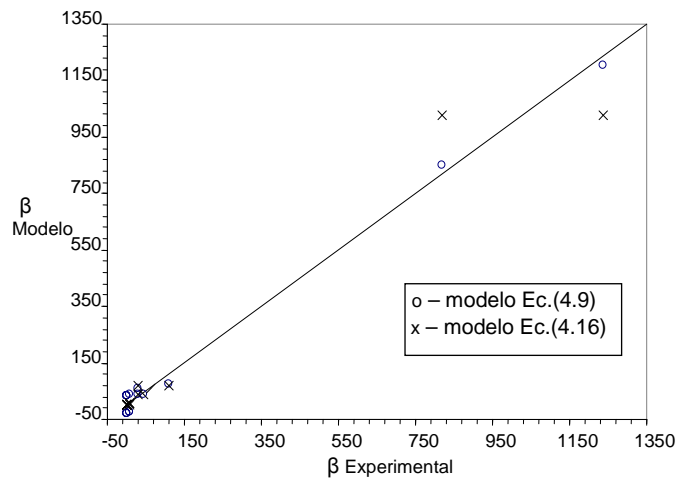
La capacidad de la ecuación del modelo lineal múltiple para describir el comportamiento real de las variables de respuesta, puede ser evaluada graficando los valores predichos por el modelo en función de los valores observados experimentalmente, como se muestra en las figuras 4.4(a)-(c). La recta diagonal ($y=x$) representa el caso ideal donde valores predichos y observados son iguales. En cada una de estas figuras se representó la recta obtenida por regresión lineal de los puntos obtenidos con el modelo global (ecuación 4.9, símbolo o) y los predichos con los modelos simplificados (representados por el símbolo x), que fueron calculados con las ecuaciones (4.14), (4.15) y (4.16) para Y_{Zn} , Y_{Mn} y β respectivamente. En el caso del modelo global, los coeficientes de regresión usados fueron los indicados en tabla 4.4. En ambos casos, los puntos se desviaron levemente de la recta, lo que significó que los valores predichos están de acuerdo con los experimentales y que, si es necesario, los modelos simplificados (ecs. 4.14, 4.15 y 4.16) pueden ser utilizados en lugar del global (ec. 4.9) con resultados similares.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4. Valores experimentales versus valores calculados por el modelo para (a) Y_{Zn} ; (b) Y_{Mn} ; (c) Y_{β} .

$$Y_{Zn}(\%) = 66,64 + 7,15x_1 + 25,00x_2 - 6,40x_3 - 4,76x_2x_4 + 7,70x_1x_2x_3 + 4,24x_1x_2x_4 \quad (4.14)$$

$$Y_{Mn}(\%) = 43,83 + 13,51x_1 + 12,40x_2 - 7,15x_3 + 9,78x_1x_2 - 7,08x_1x_3 - 6,16x_2x_3 + 3,88x_1x_2x_4 \quad (4.15)$$

$$\beta = 139,4 + 119,6x_1 + 137,7x_2 + 120,2x_3 - 30,57x_4 + 119,5x_1x_2 + 135,7x_1x_3 + 120,6x_2x_3 + 135,7x_1x_2x_3 \quad (4.16)$$

Es importante destacar que para simular el punto central, los valores de curvatura indicados en la tabla 4.4 deben ser tenidos en cuenta en el modelo. Por otro lado, el valor de p asociado al efecto de curvatura mostrado en la tabla 4.4, fue cercano a 0,05, sobre todo para Y_{Zn} . Lo que indicó que términos no lineales pueden ser incluidos en el modelo para predecir los valores de respuesta de este

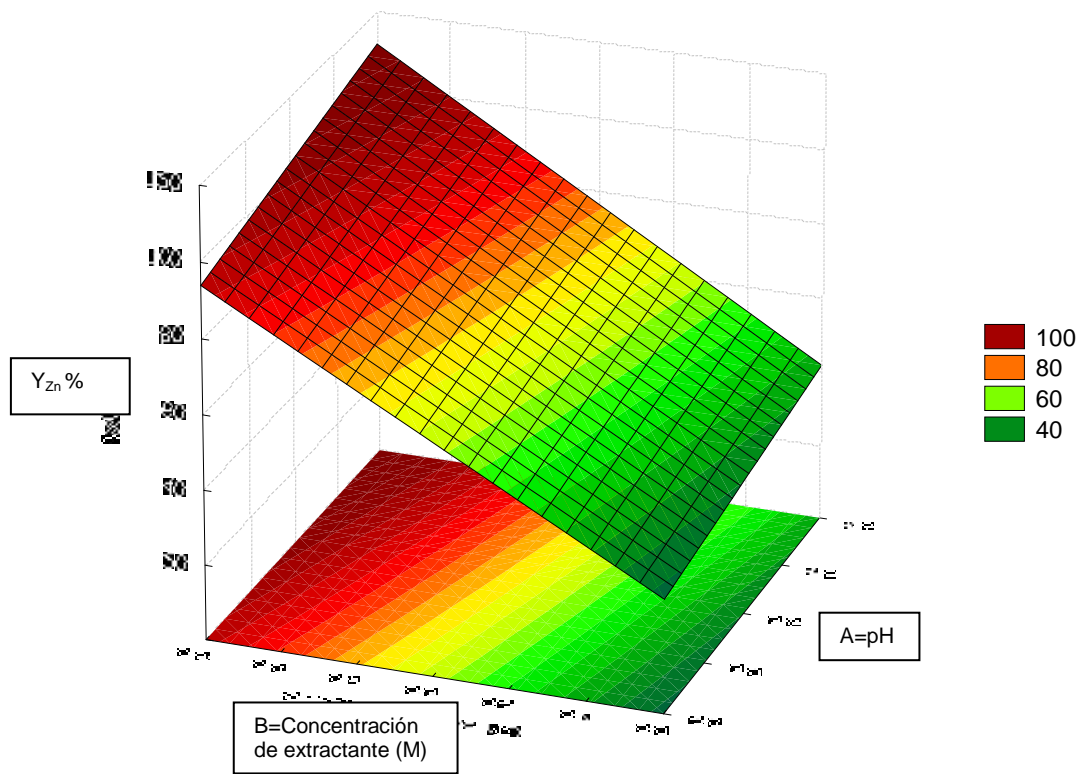
proceso. Estos resultados sugieren que para estudios futuros de este proceso de extracción los experimentos pueden ser diseñados por otros métodos capaces de descubrir la naturaleza de esta curvatura. Una estrategia posible para esto sería usar un diseño del compuesto central (Da'na & Sayari, 2011), un diseño Box-Behnken (Muzic *et al.* 2010), un diseño factorial de tres niveles o diseño *Doehlert* (Bezerra *et al.*, 2008) en lugar del diseño factorial en dos niveles; y ajustar los resultados para codificar un modelo en forma de regresión cuadrática como por ejemplo el indicado en la ecuación (4.17):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^4 \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.17)$$

Donde el significado de las variables en la ecuación (4.17) son los mismos que los descriptos para la ecuación (4.9). Este modelo puede ser muy útil para la metodología de superficie de respuesta (RSM), que es una recopilación de métodos estadísticos para optimizar las respuestas de variables dependientes que pueden depender de varias variables independientes (Montgomery, 2001). Este tipo de modelos son particularmente útiles para determinar puntos críticos como máximos, mínimos o puntos silla.

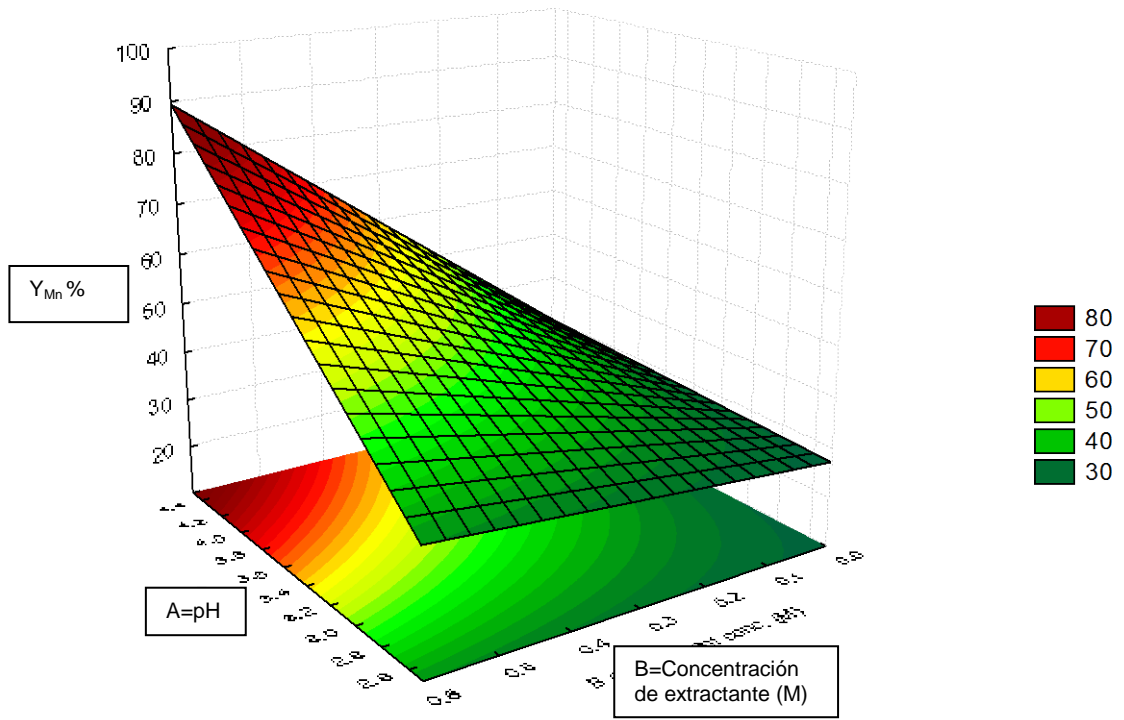
De todas formas, con las superficies generadas por el modelo de regresión descrito en la ecuación (4.9), es posible determinar en qué dirección el diseño puede ser mejorado para determinar las condiciones óptimas de extracción. De hecho, en este caso la visualización del modelo teórico pudo ser obtenida por RSM. Algunas posibles superficies de respuesta fueron seleccionadas como función del pH (factor A) y concentración de extractante (factor B): figura 4.5(a) para Y_{Zn} , figura 4.5(b) para Y_{Mn} y figura 4.5(c) para β .

Considerando que el objetivo principal en términos de las condiciones de extracción es la separación del Zn(II) del Mn(II), lo que se buscó fue maximizar el rendimiento en términos del Zn(II) y al mismo tiempo, minimizar el rendimiento del Mn(II). En otras palabras, las condiciones de extracción deben ser seleccionadas para lograr el mayor factor de separación (β). Del análisis de estas figuras, se pudo concluir que la región de interés para ser explorada con el objetivo de maximizar el factor de separación (β) puede ser: pH de equilibrio mayor que 3,5 y concentración de extractante mayor que 0,4M.

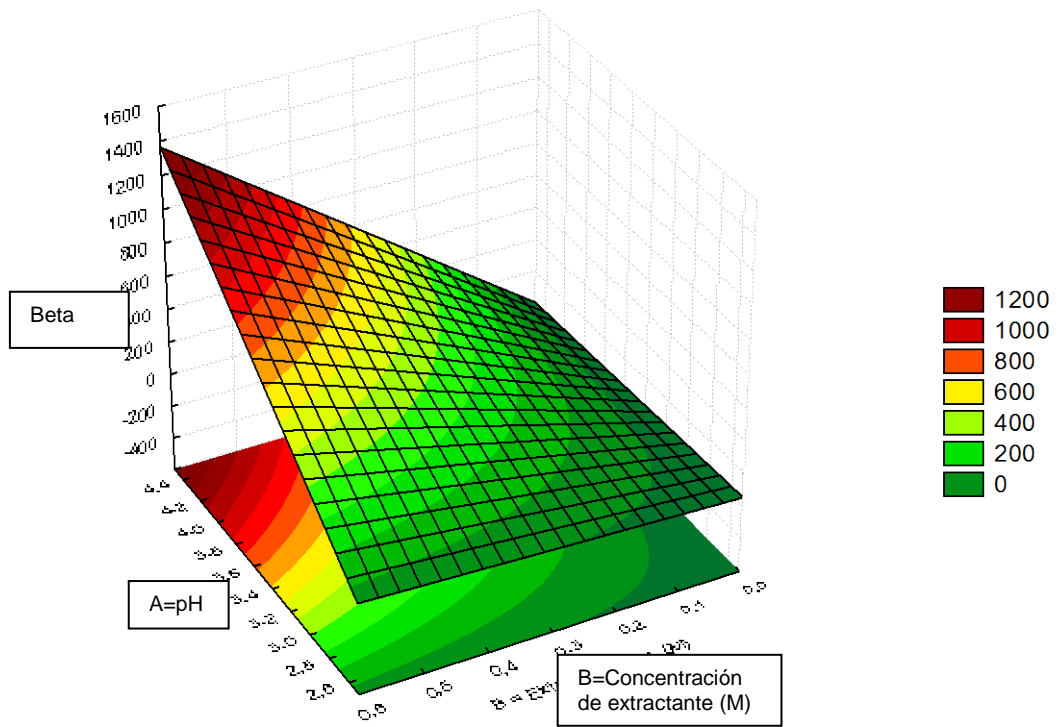


(a)

Figura 4.5 (a). Superficies de respuesta de Y_{Zn} en función de los factores: A – pH de equilibrio y B – concentración de extractante.



(b)



(c)

Figura 4.5. Superficies de respuesta de (b) Y_{Mn} y (c) β , en función de los factores: A – pH de equilibrio y B – concentración de extractante.

2.3.4. Eficiencia de extracción y *stripping* en función del tiempo

Los estudios de la extracción con *Cyanex 272* 0,3M realizados para las soluciones sintéticas de lixiviados mostraron que en 15 minutos se logró extraer más del 95% del cinc presente en solución, mientras que sólo el 10% del manganeso pasó a la fase orgánica, (fig. 4.6) siendo esta una buena separación de ambos metales.

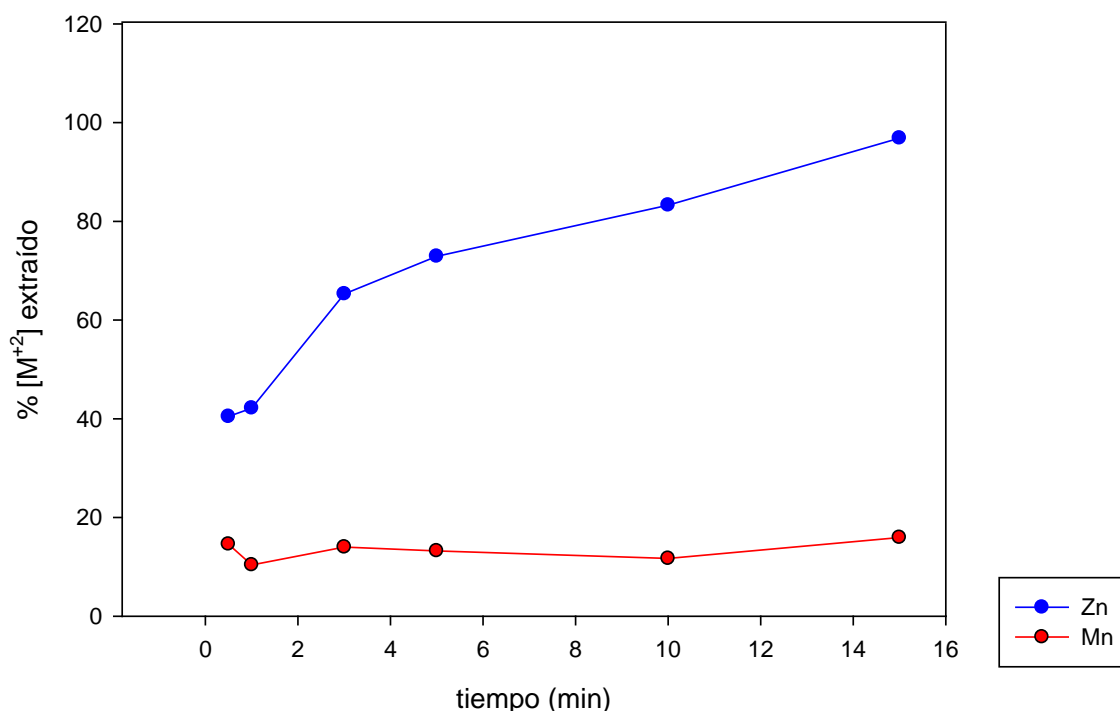


Figura 4.6. Porcentaje de cinc y manganeso extraído con *Cyanex 272* en función del tiempo. Ensayos con soluciones sintéticas mezcla de sulfato de cinc y sulfato de manganeso.

Las extracciones realizadas con muestras de los lixiviados provenientes de la planta piloto de tratamiento de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas, cuyos resultados se muestran en la figura 4.7, mostraron un comportamiento similar de la concentración de cinc y manganeso en función del tiempo respecto de las realizadas con lixiviados sintéticos. Tanto para la solución sintética de lixiviado como para los lixiviados reales se observó que en los primeros 3 minutos se extrajeron alrededor del 64% y el 50% del cinc respectivamente, siendo la velocidad de extracción la más alta al inicio de la misma, y luego de 15 min se llegó a extraer casi el 100% del cinc en la solución sintética, y alrededor de un

88% para los lixiviados reales. Para el manganeso, el comportamiento fue similar para las dos soluciones, en ambos casos se extrajo alrededor del 10% del manganeso, saliendo en el primer minuto casi un 80% de todo el manganeso que se logró extraer.

Es importante resaltar que los dos primeros puntos, correspondientes a 0,5 min y 1,0 min, pudieron ser los más afectados por errores experimentales debido a la dificultad en regular el pH y separar las fases en un tiempo tan corto. Como conclusión general se puede decir que la extracción del cinc es relativamente rápida (15 min), quedando casi la totalidad del manganeso en solución acuosa.

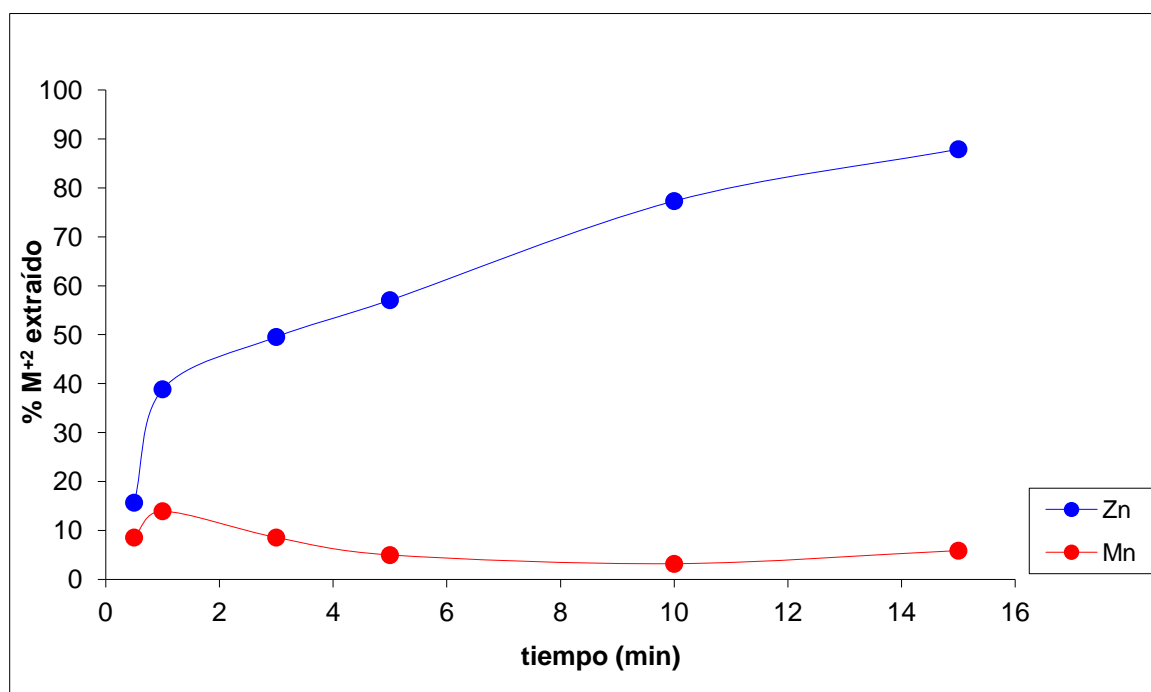


Figura 4.7. Porcentaje de extracción de cinc y manganeso de los lixiviados de pilas provenientes de la planta piloto.

En la figura 4.8 se comparan las concentraciones en el extracto de la operación de extracción con el refinado de la operación de *stripping*, observando que las curvas prácticamente se superponen, mostrando la eficiencia del *stripping*.

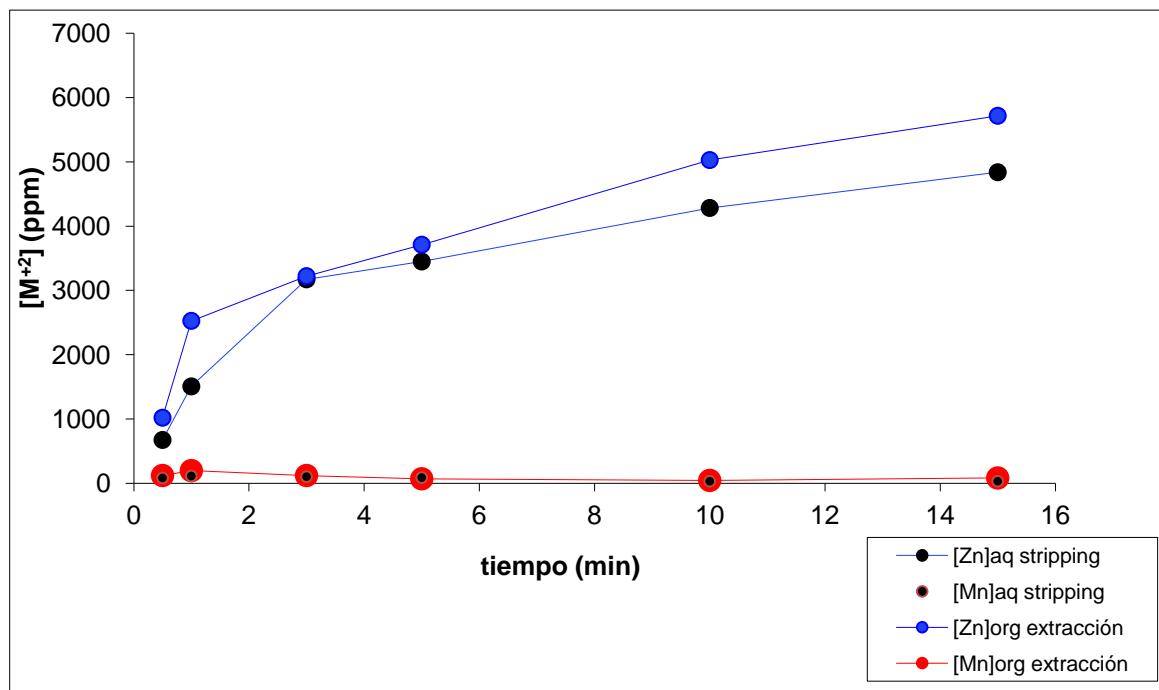


Figura 4.8. Comparación entre *stripping* y extracción para lixiviados de pilas provenientes de la planta piloto.

2.3.5. Isotermas de extracción

Las isotermas de extracción para el cinc con *Cyanex 272* 0,3M a pH 4 y 25°C se muestran en la figura 4.9 para los lixiviados sintéticos, y en la figura 4.10 para los lixiviados reales, donde se graficó la concentración de cinc en fase acuosa vs. concentración de cinc en fase orgánica para diferentes relaciones A/O. En ambos gráficos se construyó el diagrama de *McCabe-Thiele* para conocer el número de etapas necesario para la extracción total del cinc. Este diagrama se dibujó trazando en primer lugar la recta de operación que correspondía a la relación A/O=1. Luego se trazó una línea vertical desde el 0 hasta que se cruza con la recta de operación. Desde esa intersección se trazó una línea horizontal hasta cruzar la curva de la isoterma, y por último se dibujó una línea vertical desde la última intersección hasta la línea de operación. Así se trazan tantos escalones como la curva lo permita. Para la isoterma de lixiviados sintéticos pudo dibujarse sólo un escalón, lo que significa que se necesita una sola etapa para extraer el cinc. Esto concuerda con los datos obtenidos en las extracciones anteriores, en las cuales la eficiencia de extracción del cinc fue de casi el 100% en una sola etapa. Sin embargo, en el gráfico de la isoterma de

lixiviados reales (fig 4.10), el número de etapas para la extracción es dos, resultado concordante con las eficiencias de extracción obtenidas en experiencias anteriores de este mismo trabajo, en las cuales se logró extraer en una etapa alrededor del 88% del cinc, por lo que sería necesaria una segunda etapa para extraer el 12% restante.

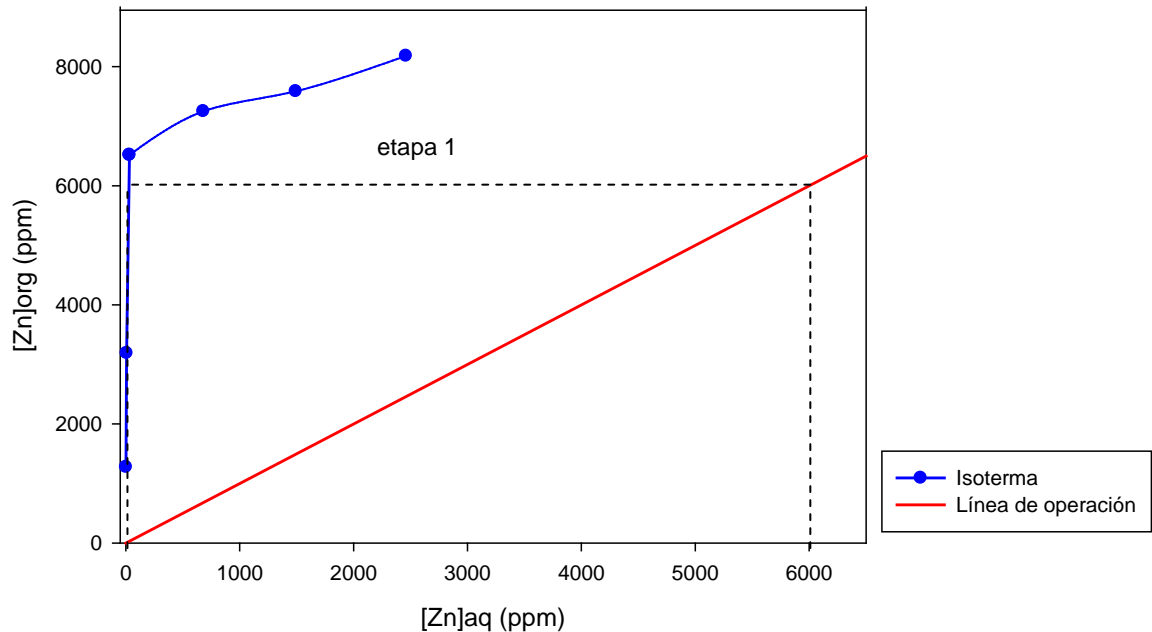


Fig 4.9 - Isoterma de extracción para el cinc en lixiviados sintéticos. El diagrama de *McCabe-Thiele* muestra que el número ideal de contactos es 1.

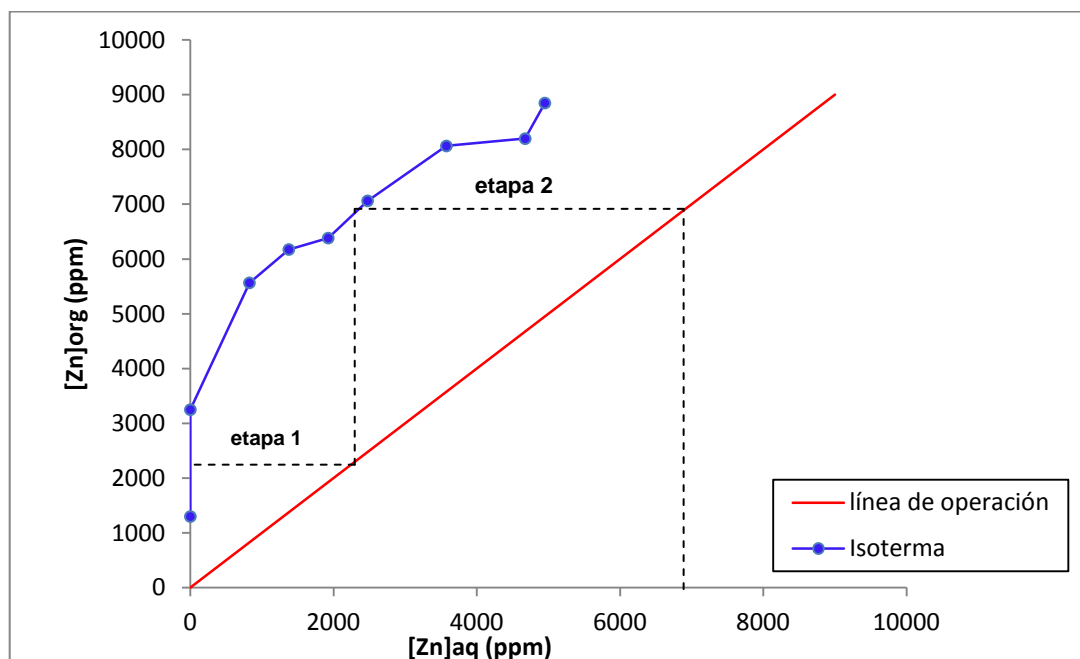


Figura 4.10. Isotermas de extracción para el cinc en lixiviados de pilas provenientes de la planta piloto. El diagrama de *McCabe-Thiele* muestra que el número ideal de contactos es dos.

2.4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio experimental de la extracción por solvente del cinc y manganeso de una solución sintética mezcla de sulfato de cinc y sulfato de manganeso en concentraciones similares a las de los lixiviados de la planta piloto de recuperación de metales de pilas agotadas, se puede concluir que el *Cyanex 272* diluido en *kerosene purum* es el mejor extractante entre los probados en este estudio, poseyendo mayor selectividad frente al cinc que el *DEHPA*. Se estudió el efecto de las condiciones de extracción (pH de equilibrio, concentración de extractante, relación A/O y temperatura) sobre las variables de respuesta (eficiencia de extracción de cinc (Y_{Zn}), eficiencia de extracción de manganeso (Y_{Mn}) y factor de separación (β)) fueron analizados utilizando la herramienta estadística diseño factorial completo. De este análisis, se pudo concluir con un 95% de confianza que el efecto más significativo en la Y_{Zn} es la concentración de extractante; para el caso de Y_{Mn} , el principal efecto es el pH de equilibrio. Mientras que para β , además de los factores pH, concentración de extractante, y relación A/O, se encontraron significativas algunas interacciones de segundo y tercer orden.

Ninguna de las tres variables de respuesta pareció depender de la temperatura.

La metodología de diseño de experimentos permitió establecer un modelo codificado de regresión lineal para las variables de respuesta como función de los factores. Considerando sólo los efectos significativos, se pudieron obtener los modelos simplificados, que pueden ser utilizados para predecir las respuestas como función de los factores más importantes.

Considerando una concentración de *Cyanex 272* de 0,3M, pH=4 y una relación A/O igual a 1, más del 95% del total del Zn(II) pudo ser extraído mientras que menos del 20% del Mn(II) pasó a fase orgánica. Por lo tanto, se puede concluir que la separación de ambos metales es factible mediante el uso de este extractante. Luego de la extracción la solución orgánica se recuperó utilizando el proceso denominado *stripping* con ácido sulfúrico 1M. En este paso, queda el extractante libre de metales, y una solución acuosa de sulfato de cinc con una mínima cantidad de sulfato de manganeso.

Una vez probada la viabilidad de este proceso, se probó con soluciones reales de lixiviados de pilas provenientes de la planta piloto descrita en el capítulo 3, obteniendo como resultado una eficiencia de extracción del 90% para el cinc y del 10% para el manganeso. Se notó un descenso en las eficiencias de extracción para ambos metales, lo que pudo haberse debido a la presencia de otros iones metálicos en las soluciones de lixiviados de pilas. Las eficiencias de *stripping* fueron similares para ambos sistemas.

Estudios experimentales de las isotermas de extracción y la aplicación del diagrama de *McCabe-Thiele* mostraron que una sola extracción es suficiente para las soluciones sintéticas, mientras que para los lixiviados de pilas provenientes de la planta piloto se requieren dos extracciones, lo cual es lógico debido a la menor eficiencia de extracción de cinc en el segundo caso.

Se demostró que para ambos sistemas en 15 minutos de contacto del lixiviado con el solvente se logra alcanzar el equilibrio y la reacción de extracción se completa.

Como conclusión general, se puede establecer que una ruta de extracción por solvente puede ser aplicada en la etapa de separación del proceso biohidrometalúrgico estudiado en esta tesis para la recuperación de cinc y manganeso de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas. En este paso se obtuvieron dos soluciones acuosas por separado: una de sulfato de cinc y la otra de sulfato de manganeso, de las cuales pueden ser recuperados los metales como sales, óxidos o metales, sin los inconvenientes que genera la mezcla.

3. Referencias

- Adelkhani, H., Ghaemi, M., Jafari, S.M., Cycle life improvement of alkaline batteries via optimization of pulse current deposition of manganese dioxide under low bath temperatures, *Journal of Power Sources*, 163 (2007) 1091–1104.
- Bartolozzi, M., The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature, *Resources Conservation and Recycling*, 4 (1990) 233–240.
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008), 965–977.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., *Statistics for Experiments - An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- Da'na, E., Sayari, A., Optimization of copper removal efficiency by adsorption on amine-modified SBA-15: Experimental design methodology, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011), 91–98.
- Das, S. E., Singh, P., Hefter, G. T., Effects of 2-picoline on zinc electrowinning from acidic sulfate electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (1996), 1245-1252.
- De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004), 191-196.
- Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulfate solutions by sodium salt of CYANEX 272, *Hydrometallurgy*, 45 (1997), 169–179.
- El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A, Aly, H.F., Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007), 328–334.
- Frohlich, S., Sewing, D., The BATENUS process for recycling mixed battery waste, *Journal of Power Sources*, 57 (1995), 27-30.

- Gonzalez, G.A., Two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: a tutorial digest illustrated by case studies, *Analytica Chimica Acta*, 360 (1998), 227-241.
- Lee, J.Y., Pranolo, Y., Zhang, W., Cheng, C.Y., The Recovery of Zinc and Manganese from Synthetic Spent-Battery Leach Solutions by Solvent Extraction, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 28 (2010), 73-84.
- Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Muzic, M., Sertiae-Bionda, K., Gomzi, Z., A Design of Experiments Investigation of Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 24 (2010), 253–264.
- Nogueira, C.A., Delmas, F., New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 52 (1999), 267–287.
- Provazi, Kellie; Amaral Campos, B., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques, *Waste Management* 31 (2011), 59–64.
- Saba, A. E., Elsherief, A. E., Continuous electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy* 54 (2000) 91–106.
- Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B., Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources* 115 (2003), 367–373.
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G, Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97 (2009), 158-166.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massida, R., De Michelis, I., Ferella, F., Veglio, F., Mn–Zn recovery from wastes by hydrometallurgical applications, *Proceedings of the 11th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, Belek-Antalya, Turkey, 2008.
- Zang, W., Cheng, Ch. Y., Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy*, 89 (2007), 137-159.

Capítulo 5

Aplicaciones de los
productos del proceso

Capítulo 5

Aplicaciones de los productos del proceso

1. Introducción

La mayoría de las actividades humanas, tanto industrial como agrícola - ganadera o comercial dan origen a una mayor o menor contaminación del aire. Entre los contaminantes más importantes que afectan directa o indirectamente a los seres vivos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs), los óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos de azufre (SH_2 , SO_2 , mercaptanos) y material particulado. Los COVs son contaminantes primarios y participan en reacciones fotoquímicas con NO_x formando contaminantes secundarios como O_3 troposférico y PAN (nitrato de peroxoacetilo), produciéndose esta contaminación tanto a nivel atmosférico como en el interior de oficinas, hogares, etc. (Burr, 1999; Wolkoff *et al.*, 1998; Pappas *et al.*, 2000).

Uno de los métodos más utilizados para destruir estas emisiones es la incineración catalítica. En este contexto, se utilizan dos grandes grupos de catalizadores: metales nobles y óxidos metálicos. A diferencia de los metales nobles, los óxidos metálicos son ampliamente utilizados debido a su menor costo y por su resistencia al envenenamiento, aunque son menos activos (Lahousse *et al.*, 1998; Lebedeva & Samursina, 2000; Bentrup *et al.*, 2001; Finocchio & Busca, 2001). Entre los óxidos de metales de transición aquellos que presentan el mayor potencial en catálisis de oxidación son los materiales basados en MnO_x (Spivey *et al.*, 1989). Trabajos previos han demostrado que existe una clara relación entre las propiedades fisicoquímicas de los MnO_x (estructura amorfa, vacancias de iones, formación de OH) y su performance catalítica (Peluso *et al.*, 2003; Figueroa *et al.*, 2005; Lamaita *et al.*, 2005b).

El objetivo principal de este capítulo es el estudio del aprovechamiento del Mn(II) que es obtenido por lixiviación de las pilas alcalinas y de cinc-carbón y que puede ser separado de la solución como óxido de manganeso, y del manganeso que no es extraído y que queda en el barro remanente luego de la lixiviación, también en forma de óxido, para utilizarlos como catalizadores para la

eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en corrientes gaseosas.

2. Materiales y métodos

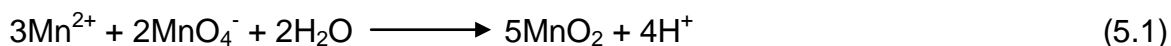
2.1. Catalizadores

Los sólidos utilizados en este trabajo como catalizadores fueron los siguientes:

RMO: Residuo sólido que no es atacado en el proceso de lixiviación de las pilas alcalinas y de cinc-carbón. Este sólido fue lavado con agua destilada para eliminar sulfatos, y calcinado en aire 2 h a 500°C.

EMO: Óxido de manganeso que se obtiene por electrólisis del lixiviado de pilas alcalinas y de cinc-carbón. Luego de la electrólisis el sólido obtenido se lavó con agua destilada y se calcinó en aire 2 h a 500°C.

QMO: Óxido de manganeso que se obtiene por reacción química del Mn(II) presente en el medio líquido proveniente del reactor de lixiviación con solución acuosa de permanganato de potasio, en base a la siguiente reacción redox (ec. 5.1):



El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se calcinó en aire durante 2 h a 500°C.

MnO_x: Como óxido de referencia para comparar la actividad catalítica de los óxidos de manganeso obtenidos a partir del proceso de recuperación de metales de pilas agotadas, se utilizó un óxido de manganeso preparado en los laboratorios del CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco”), que resultó activo en la eliminación de etanol. Detalles de la preparación han sido reportados por Lamaita *et al.* (2005b).

2.2. Caracterización de los óxidos obtenidos

Las superficies específicas de los catalizadores fueron determinadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K por el método BET. Las

medidas se llevaron a cabo en un sortómetro Micrometrics Accussorb 2100 D. Los gases empleados fueron nitrógeno y helio.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) fue realizado en un Difractómetro Phillips PW1390 usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ entre 5° y 60° y una velocidad de 2° min^{-1} . Las fases cristalinas fueron identificadas con referencia a los datos estándares de difracción de polvos JCPDS – ICDD empleando un *software* específico provisto con el difractómetro.

Las micrografías de los sólidos y la composición cuantitativa de las muestras fueron obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio Phillips SEM 505 integrado a un equipo de espectroscopía de dispersión de energía por rayos X (EDS).

Los análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* (FTIR) se realizaron en un espectrómetro infrarrojo Bruker IFS66 preparando las muestras con bromuro de potasio, y detector DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate*) en el rango de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros fueron obtenidos por acumulación de 200 *scans*, con una resolución de 4 cm^{-1} .

Se obtuvieron los espectros de XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) de los óxidos utilizando un sistema de multitécnicas, equipado con un analizador hemisférico PHOIBOS 100 MCD utilizando radiación $\text{Al K}\alpha$ ($1486,6 \text{ eV}$). Las energías de enlace (BE: $\pm 0,1 \text{ eV}$) fueron calculadas utilizando la línea del C 1s (C 1s = $284,6 \text{ eV}$) como referencia interna.

Las caracterizaciones de la superficie específica de los sólidos, XPS, DRX y SEM-EDS fueron realizadas en los laboratorios del CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco”).

2.3. Actividad catalítica

Se evaluaron los catalizadores en la reacción de eliminación de dos compuestos orgánicos volátiles (COVs) de naturaleza química diferente: etanol y n-heptano. La oxidación catalítica de los COVs se estudió en un reactor tubular de vidrio, calefaccionado por un horno eléctrico. Durante la experiencia se usaron 100 mg de catalizador ubicado en el medio del reactor cilíndrico, trabajando en el intervalo de temperatura de 100°C a 500°C (medida con una termocupla colocada en el centro del lecho), a presión atmosférica. Se hizo circular por el

reactor una corriente de COV/aire a un caudal de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La concentración de los COVs fue de 1% p/v. Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu A9 GC, equipado con un detector FID. El CO_2 producido se midió usando un detector de CO_2 (TELAIRE) colocado en línea a la salida del reactor.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los sólidos

Los óxidos obtenidos del proceso de biolixiviación de pilas alcalinas y de cinc-carbón, fueron lavados con agua destilada y en las aguas de lavado se midió la concentración de sulfatos por turbidimetría. Luego de diez lavados de 1 g de muestra con 50 ml de agua destilada en cada uno, se eliminaron alrededor de 140, 100 y 50 mg de sulfatos para el EMO, CMO y RMO respectivamente. Análisis EDS confirmaron la presencia de sulfatos en las muestras no lavadas, mientras que no se detectaron sulfatos en las muestras lavadas.

Las propiedades de las muestras calcinadas a 500°C se presentan en la tabla 5.1.

Las áreas específicas halladas para EMO y QMO fueron mayores que RMO, esto se atribuye a la estructura abierta de los óxidos formados en el ánodo para EMO y en la reacción de los cationes Mn(II) con KMnO_4 en QMO (Figuerola *et al.*, 2005). Las fases encontradas por rayos X se muestran en tabla 5.1, observándose que las más oxidadas fueron encontradas para OME, OMQ y MnO_x .

Tabla 5.1. Propiedades de los óxidos de manganeso.

Catalizador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Fases encontradas por DRX
OMR	7	Mn_3O_4
OME	44	Mn_2O_3
OMQ	49	$\text{Mn}_2\text{O}_3 - \alpha\text{MnO}_2$
MnO_x	19	$\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$

Las microfografías SEM de los óxidos de manganeso se muestran en la figura 5.1. OMR y OME presentan una morfología laminar similar (fig. 5.1 (A) y (B)), mientras que el OMQ (fig. 5.1 (C)) muestra una morfología diferente, con pequeñas partículas globulares, características de los óxidos de manganeso preparados a partir de permanganato de potasio (Jothiramalingam *et al.*, 2006). El MnO_x presenta una morfología completamente diferente, mostrando una estructura globular (fig. 5.1 (D)).

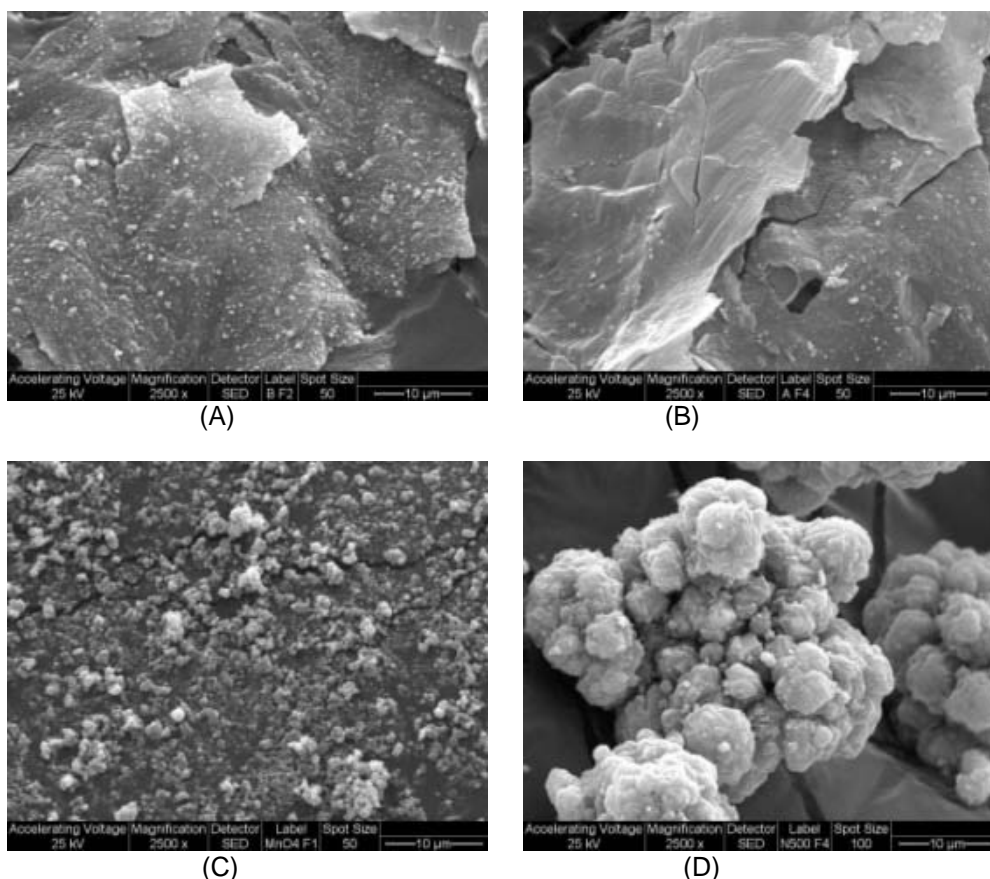


Figura 5.1. Micrografías SEM de los óxidos estudiados: (A) OMR, (B) OME, (C) OMQ y (D) MnO_x .

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) se muestran en la figura 5.2.

El espectro DRX para el OMR reproduce el espectro del Mn_3O_4 (*Hausmannite* JCPDS 89-4837). Además se detectó un pico a $2\theta=26^\circ$ correspondiente a C grafito (De Souza & Tenório, 2004; Krekeler, 2008). El espectro de MnO_x presenta líneas de difracción correspondientes a la mezcla de óxidos, por ej. Mn_2O_3 (*Bixbyite* JCPDS 89-4836) y una fase correspondiente al MnO_2 (JCPDS 004-0779). Los espectros de OME y OMQ se caracterizaron por presentar picos anchos y de baja intensidad, lo que indica que estamos en

presencia de materiales de estructura cristalina pobre. En ambos óxidos se observaron líneas de difracción correspondientes a Mn_2O_3 . La presencia de una fase de Mn_2O_3 en el espectro del EMO coincide con los resultados hallados por Malloy *et al.* (2005), quienes detectaron Mn_2O_3 en un óxido obtenido por electrólisis de sulfato de manganeso en medio ácido, y calcinado a $500^\circ C$.

La presencia de una fase más reducida en el OMR, pudo haberse debido al contenido de carbón en el residuo sólido de la lixiviación. Durante la calcinación, el C oxidado a CO_2 puede reaccionar con más C para producir CO, que a su vez puede actuar como agente reductor.

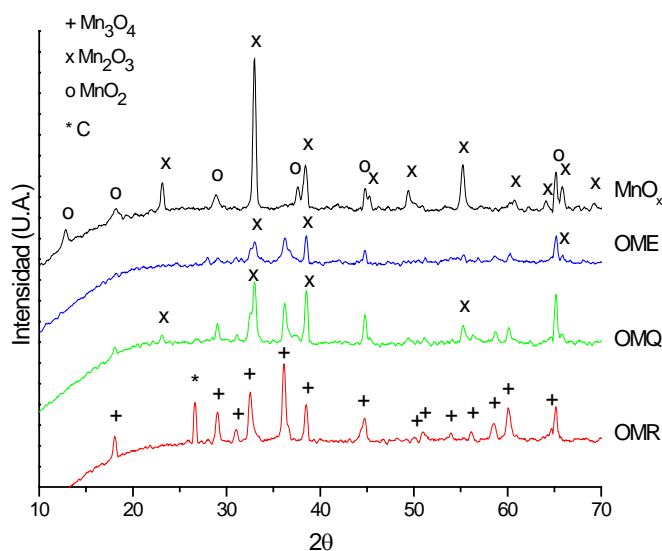


Figura 5.2. Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos de manganeso estudiados como catalizadores para la oxidación de COVs.

Los resultados de la espectroscopía FTIR de los óxidos de manganeso estudiados se muestran en la figura 5.3. Se ha probado que los espectros IR son muy útiles para la identificación de fases de óxidos de manganeso (Julien & Massot, 2003), y que dan una información más confiable que los espectros de DRX.

Las bandas IR en la región $1000-400\text{ cm}^{-1}$ reveló información sobre MnO_6 octaédrico. En la muestra de OMR, se pudo distinguir una banda a 447 cm^{-1} asignada a Mn_2O_3 (Nohman *et al.*, 1992). Las bandas de OME a 4945 y 517 cm^{-1} fueron asignadas al $\alpha\text{-}Mn_2O_3$ (Julien *et al.*, 2004), mientras que las bandas a 430 ,

620 y 650 cm^{-1} pueden ser asignadas al MnO_2 (Petit *et al.*, 1993). Las bandas a 517 y 600 cm^{-1} en OMQ pueden ser asociadas a la fase criptomelano. Por último, para el MnO_x , se hallaron bandas asociadas al Mn_2O_3 (Julien *et al.*, 2004; Nohman *et al.*, 1992): 447 y 495 cm^{-1} , así como bandas a 541, 587 y 698 cm^{-1} que podrían ser asignadas a la fase de nsutita $\gamma\text{-MnO}_2$ (Petit *et al.*, 1993).

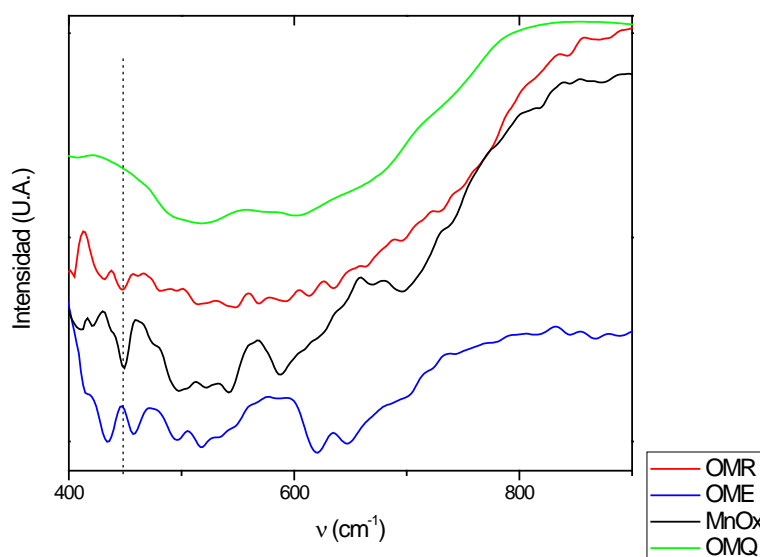


Figura 5.3. Espectros FTIR de los óxidos de manganeso estudiados como catalizadores para la oxidación de COVs.

Los estados de oxidación promedio (EOP) del Mn en las muestras de los óxidos, fueron determinados por XPS. Generalmente se utilizan los picos de energía de enlace del Mn $2p$ para definir el estado de oxidación promedio del manganeso. Sin embargo, la interpretación del espectro del Mn $2p$ es complicada debido a su división múltiple para los iones Mn(IV), Mn(III) y Mn(II) (Fan *et al.*, 2008).

Se ha encontrado en la literatura que el análisis de la valencia de manganeso es más preciso utilizando la energía de separación de los picos del Mn $3s$. En la tabla 5.2 se presentan los resultados de la energía de separación (ΔE) de los picos del Mn $3s$ para los óxidos estudiados. Según la relación entre la división del Mn $3s$ y la valencia formal de los iones Mn (Fan *et al.*, 2008; Grbic *et al.*, 2006; Nagarajan *et al.*, 2007), los resultados obtenidos para los estados de oxidación promedio (EOP) para el manganeso en los óxidos estudiados se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Estados de oxidación promedio (EOP) para el manganeso en los óxidos de manganeso estudiados.

Muestra	ΔE Mn 3s (eV)	EOP Mn
OMQ	5,02	3,4
OME	4,94	3,5
MnO _x	5,16	3,2
OMR	5,82	2,4

Según los resultados generales de las diferentes caracterizaciones realizadas a los óxidos estudiados, se puede concluir que:

- ✓ OMR está constituido por Mn₃O₄ y Mn₂O₃;
- ✓ OME y OMQ son una mezcla de Mn₂O₃ cristalino y MnO₂ amorfo;
- ✓ MnO_x es una mezcla de fases de Mn₂O₃ y MnO₂.

Los resultados de la caracterización demostraron que OME y OMQ tienen propiedades fisicoquímicas muy interesantes para el desarrollo de catalizadores para la oxidación de COVs (poseen una cupla redox y presentan estructura amorfa).

3.2. Actividad catalítica

Estos óxidos fueron probados en las reacciones de oxidación total de dos COVs de diferente naturaleza: un alcohol simple como etanol y un hidrocarburo lineal como el n-heptano.

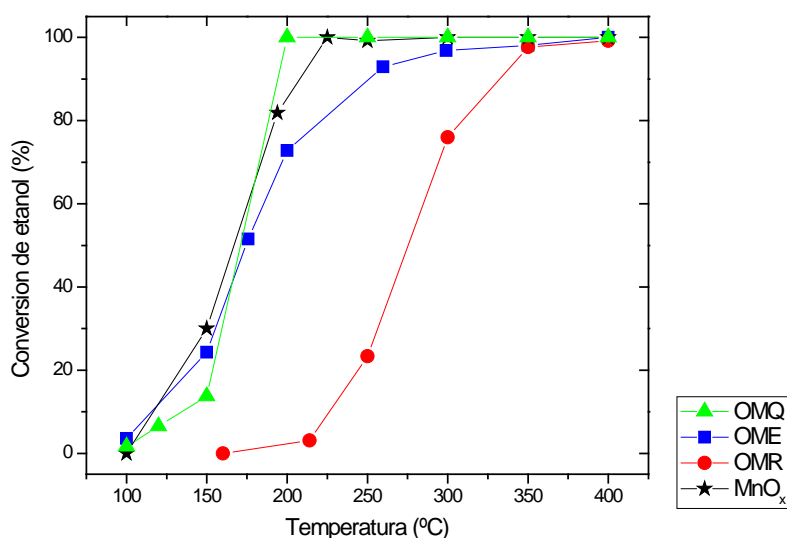
Una forma de comparar la actividad de catalizadores en reacciones de oxidación completa es mediante la comparación de la T₅₀ (temperatura requerida para lograr el 50% de conversión). En la tabla 5.3 se presentan los valores de T₅₀ obtenidos en cada ensayo catalítico para ambas moléculas de COVs. En el caso de la destrucción de etanol, los sólidos OME y OMQ presentaron una actividad comparable al MnO_x, con una T₅₀ unos 10°C mayor que la del MnO_x. El sólido OMR presentó la menor conversión con una T₅₀ 100°C mayor que los catalizadores OMQ y OME.

Tabla 5.3. Comparación de la T_{50} para los diferentes óxidos de manganeso

Muestra	T_{50} (°C) Etanol	T_{50} (°C) Heptano
OMR	276	343
OME	174	286
OMQ	176	246
MnO _x	166	225

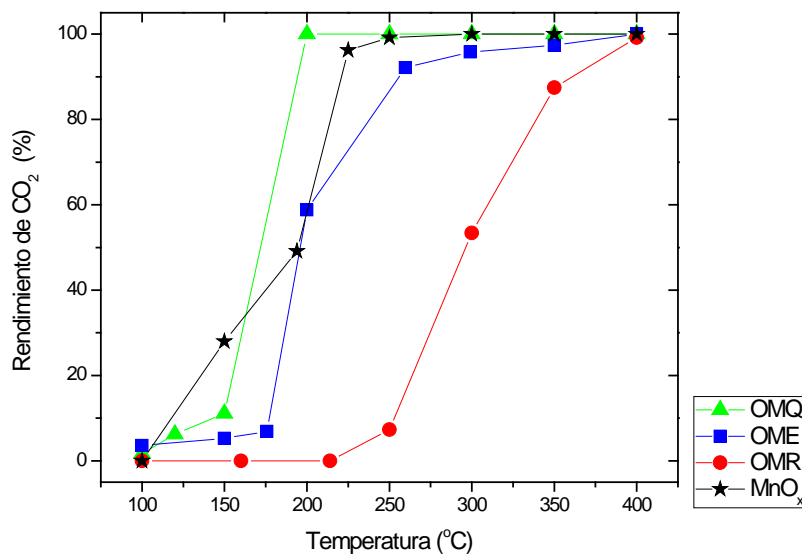
La actividad catalítica de los óxidos de manganeso estudiados para la oxidación del etanol en función de la temperatura se muestra en la figura 5.4.

Los óxidos obtenidos a partir del lixiviado de pilas agotadas, OME y OMQ, presentan una actividad comparable con el óxido tomado como referencia, MnO_x. La conversión total ocurre a 200°C para el OMQ y MnO_x, mientras que el OME necesita unos 150°C más para oxidar todo el etanol. El OMR es el que presenta la más baja conversión, con un T_{50} de 276°C.



(a)

Figura 5.4. (a) Conversión del etanol en función de la temperatura para los óxidos de manganeso estudiados.

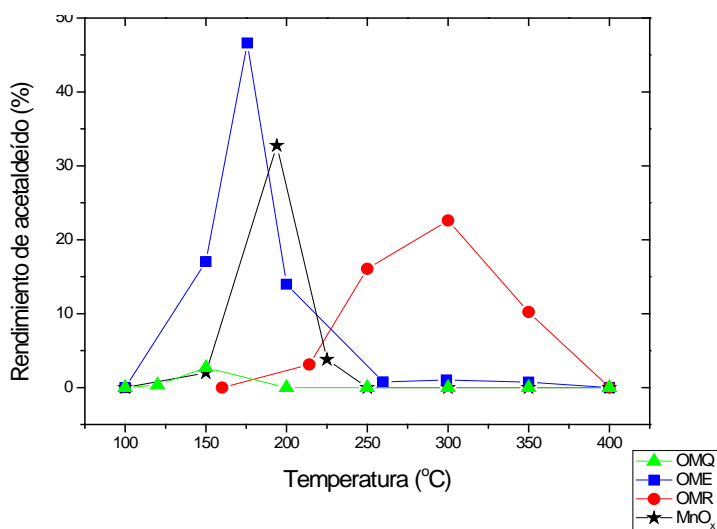


(b)

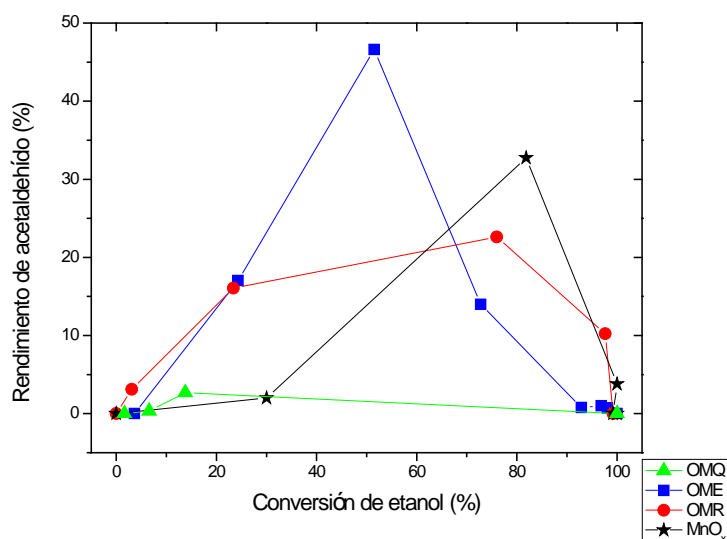
Figura 5.4. (b) rendimiento de CO₂ en función de la temperatura para los óxidos de manganeso estudiados.

La conversión de etanol a CO₂ es más baja que la conversión total de etanol, según se observa en la figura 5.4 (b). Esta discrepancia se debe a la formación de un producto de la oxidación parcial de etanol: el acetaldehído. No se han detectado otros productos de la oxidación parcial.

En las figuras 5.5(a) y 5.5(b) se muestran la formación de acetaldehído en función de la temperatura de reacción y de la conversión de etanol, respectivamente. La producción de acetaldehído alcanza su valor máximo a una temperatura de 180°C y 190°C para el MnO_x y el OME respectivamente, mientras que para OMR, éste se presenta a 300°C. Para el OMQ, la producción de acetaldehído es despreciable, presentando una conversión total a CO₂ a una temperatura cercana a los 180°C. Diferentes autores señalan que la presencia del par redox Mn(III)/Mn(IV) favorece la oxidación total de etanol a CO₂ y H₂O (Spinicci *et al.*, 2003; Lamaita *et al.*, 2005a).



(a)



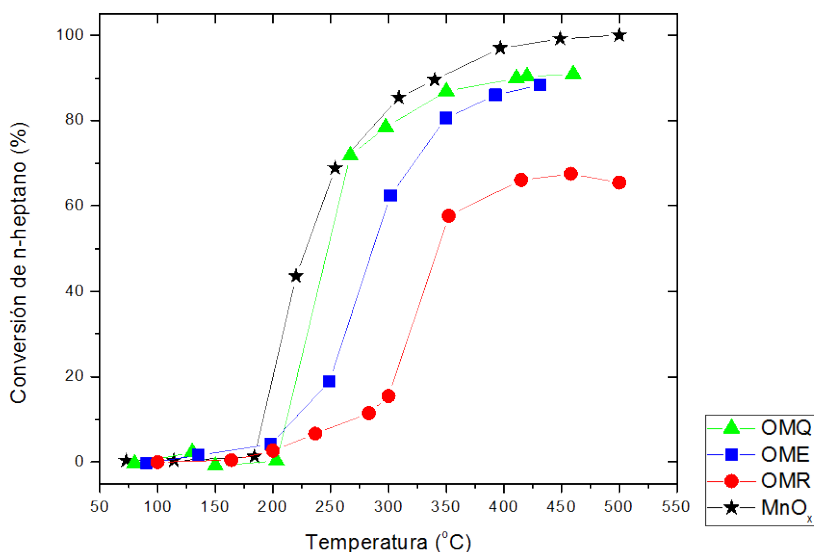
(b)

Figura 5.5. Rendimiento de acetaldehído en la oxidación del etanol: (a) en función de la temperatura, y (b) en función de la conversión de etanol.

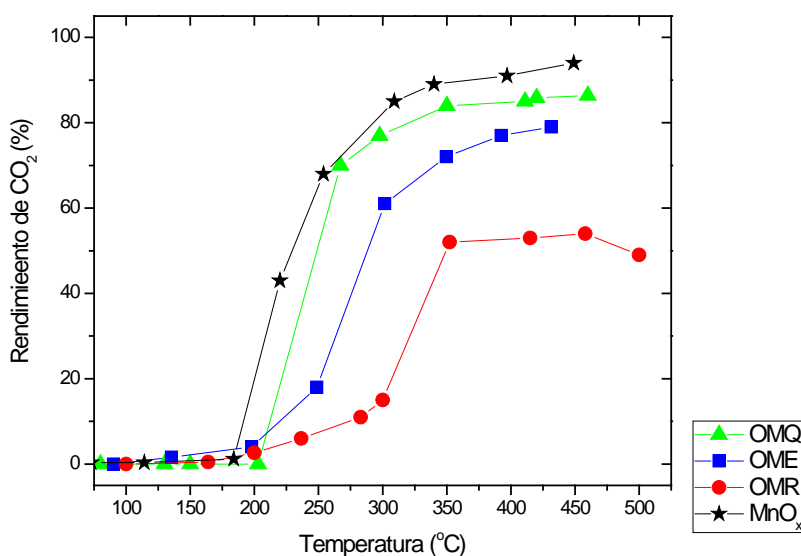
El compartamiento catalítico de los óxidos frente a la oxidación de n-heptano en función de la temperatura se muestra en la figura 5.6. El orden de actividad catalítica de los óxidos de manganeso estudiados fue el siguiente: $\text{MnO}_x > \text{OMQ} > \text{OME} > \text{OMR}$.

La conversión del n-heptano a CO_2 (fig. 5.6(b)) es más baja que la conversión total del n-heptano, al igual que sucedió con el etanol, y también se debe este hecho a la formación de productos de la oxidación parcial, pero en

este caso se detectaron también otros tres productos intermedios que aún no han sido identificados.



(a)



(b)

Figura 5.6. (a) Conversión de n-heptano y (b) rendimiento de CO₂ en función de la temperatura de reacción para los óxidos de manganeso estudiados.

Se ha encontrado en la literatura que el orden de actividad catalítica para las diferentes fases de los óxidos de manganeso es $MnO_2 > Mn_2O_3 > Mn_3O_4$ (Lamaita *et al.*, 2005a, Spinnici *et al.*, 2003). La baja actividad del OMR puede deberse a la baja área específica que presentó este catalizador, y a la presencia

de la fase Mn_3O_4 . OMQ Y OME presentan un área específica similar y en ambos se encontró la fase Mn_2O_3 . El catalizador de referencia (MnO_x) a pesar de presentar un área específica más baja que OMQ y OME, ha mostrado una conversión igual o mayor que éstos.

Para todos los óxidos estudiados, el orden de destrucción de los COVs fue: etanol > heptano, en coincidencia con otros autores (Blasin-Aube *et al.*, 2003, Huang *et al.*, 2008).

Se ha encontrado en la literatura (Blasin-Aube *et al.*, 2003; O' Malley & Hodnet, 1999) una correlación que demostró que cuanto menor es la entalpía de disociación del enlace más débil C-H, más fácil es la completa oxidación de la correspondiente molécula orgánica. En el caso de los COVs estudiados en este capítulo, las entalpías de disociación de los enlaces C-H más débiles, son 389 kJ mol^{-1} para el etanol y 400 kJ mol^{-1} para el n-heptano.

Otros factores que pueden justificar la diferencia de reactividad de los dos COVs son la adsorción de la molécula de COV en la superficie del catalizador, la cual puede estar relacionada con la polaridad de los COVs. Es esperable que los alcoholes se adsorban más fuertemente en la superficie de los óxidos de manganeso que el heptano, con el consecuente incremento en la conversión de la molécula de COV (O' Malley & Hodnet, 1999; Santos *et al.*, 2010).

Se ha probado en este capítulo que el manganeso presente en las pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas puede ser recuperado y, dependiendo del método de recuperación que se utilice, puede resultar en un catalizador efectivo para la eliminación de las emisiones gaseosas de COVs. Eliminando así del medio ambiente tanto un residuo peligroso como lo son las pilas agotadas sin tratar, y un efluente gaseoso contaminante como los COVs.

4. Conclusiones

Se han estudiado en este capítulo los diferentes óxidos de manganeso obtenidos mediante distintos tratamientos de lixiviados del proceso biohidrometalúrgico desarrollado a lo largo de esta tesis. Según el método de obtención de estos óxidos, se han encontrado diferentes fases cristalinas. El óxido obtenido por calcinación del residuo sólido de la biolixiviación (OMR) presentó el área específica más baja y una fase de Mn_3O_4 . Los óxidos obtenidos por precipitación con permanganato de potasio y por electrolisis del lixiviado (OMQ y OME respectivamente) presentaron un área específica similar y una estructura caracterizada por la presencia de Mn_2O_3 y MnO_2 .

La combustión catalítica de dos COVs (etanol y n-heptano) fue estudiada empleando los óxidos obtenidos como catalizadores. Se encontró que el etanol fue oxidado más fácilmente que el n-heptano con todos los catalizadores.

La actividad de los óxidos frente a la combustión del etanol decrece en el orden: $MnO_x = OMQ = OME > OMR$, y para la oxidación de heptano el orden es el siguiente: $MnO_x > OMQ > OME > OMR$.

Los óxidos estudiados en este trabajo presentaron una actividad catalítica similar a la de los estudiados en la literatura (Lamaita *et al.*, 2005a, Spinnici *et al.*, 2003).

Se ha demostrado que las pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas pueden ser utilizadas como materia prima para la obtención de óxidos de manganeso que a su vez pueden ser utilizados como catalizadores para la eliminación de otro contaminante, en este caso gaseoso, como lo son los COVs. Creando de esta manera, un doble beneficio para el medio ambiente.

En futuras investigaciones podrá estudiarse como optimizar la recuperación del cinc de los lixiviados de pilas, para que pueda ser utilizado como soporte para catalizadores, o como catalizador.

4. Referencias

- Bentrup, V., Bruickner, A., Ritcher, M., Fricke, R., NO_x adsorption on MnO₂/NaY composite: an in situ FTIR and EPR study, *Applied catalysis B*, 32 (2001), 229-241.
- Blasin-Aubé, V., Belkouch, J., Monceaux, L., General study of catalytic oxidation of various VOCs over La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x} perovskite catalyst-influence of mixture, *Applied catalysis B*, 43 (2003), 175-186.
- Burr, M., Indoor air pollution and the respiratory health of children, *Pediatric Pulmonology Supplement*, 27 n°18 (1999), 3-5.
- De Souza, C.C.B.M., Tenório, J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004), 191-196.
- Fan, C., Lu, A., Li Y., Wang, C., Synthesis, characterization, and catalytic activity of cryptomelane materials produced with industrial manganese sulfate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 (2008), 393-402.
- Figuroa, S., Peluso, M., Lede, E., Lamaita, L., Sambeth, J., Requejo, F., XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties, *Catalysis Today*, 107-108 (2005), 849-855.
- Finocchio, E., Busca, G., Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn₃O₄/Al₂O₃, *Catalysis Today*, 70 (2001), 213-225.
- Grbic, B., Radic, N., Markovic, B., Stefanov, P., Stoychev, D., Marinova, T., Influence of manganese oxide on the activity of Pt/Al₂O₃ catalyst for CO and n-hexane oxidation, *Applied Catalysis, B* 64 (2006), 51-56.
- Huang, H., Liu, Y., Tang, W., Chen, Y., Catalytic activity of nanometer La_{1-x}Sr_xCoO₃ (x=0, 0.2) perovskites towards VOCs combustion, *Catalysis Communications*, 9 (2008), 55-59.
- Julien, C., Massot, M., Poinsignon, C., Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta A*, 60 (2004), 689–700.
- Julien, C., Massot, M., Spectroscopic studies of the structural transitions in positive electrodes for lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 119 (2003), 743-748.

- Jothiramalingam, R., Viswanathan, B., Varadarajan, T.K., Synthesis, characterization and catalytic oxidation activity of zirconium doped K-OMS-2 type manganese oxide materials. *Journal of Molecular Catalysis A*, 252 (2006), 49–55.
- Krekeler, M., Transmission electron microscopy (TEM) investigations of Mn-oxide rich cathodic material from spent disposable alkaline batteries, *Waste Management*, 28 (2008), 2061–2069.
- Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthiis, P., Ionnas, T., Verkyos, X., Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal, *Journal of Catalysis*, 178 (1998), 214-225.
- Lamaita, L., Peluso, M., Sambeth, J., Thomas, H., Mineli, G., Porta, P., A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction, *Catalysis Today*, 133 (2005a), 107-108.
- Lamaita, L., Peluso, M., Sambeth, J., Thomas, H., Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement, *Applied Catalysis B*, 61 (2005b), 114-119 .
- Lebedeva, O., Sarmurzina, A., Industrial wastes as catalyst precursors: VOC oxidation *Applied Catalysis B*, 26 n°1 (2000), L1-L3.
- Malloy, A., Browning, G., Donne, S., Surface characterization of heat-treated electrolytic manganese dioxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285 (2005), 653–664.
- Nagarajan, N., Cheong, M., Zhitomirsky, I., Electrochemical capacitance of MnO_x films, *Materials Chemistry and Physics*, 103 (2007), 47-53.
- Nohman, A., Zaki, M., Mansour, S., Fahim, R., Kappenstein, C., Characterization of the thermal genesis course of manganese oxides from inorganic precursors, *Termochimica Acta*, 210 (1992), 103-121.
- O'Malley, A., Hodnett, B., The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation, *Catalysis Today*, 54 (1999), 31-38.
- Pappas, G., Hebert, R., Hendersson W., Koenig, J., Stover, B., Barnhart, S., The respiratory effects of volatile organic compounds. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 6 n°1(2000), 1-8.
- Peluso, M., Sambeth, J., Thomas, H., Complete oxidation of ethanol over MnO_x Reaction, *Kinetics and Catalysis Letters*, 80 n°2 (2003), 241-248.

- Petit, F., Dürr, J., Lengler, M., Hannoyer, B., Thermal behaviour of gamma manganese dioxide: II. Evolution of crystal defects related to structural water, *Materials Research Bulletin*, 28 (1993), 959-966.
- Santos, V., Carabineiro, S., Tavares, P., Pereira, M., Orfao, J., Figueredo, J., Oxidation of CO, ethanol and toluene over a TiO₂ supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B*, 99 (2010), 198–205.
- Spinicci, R., Faticani, M., Marini, S., De Rossi, S., Porta, P., Catalytic activity of LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskites towards VOCs combustion, *Journal of Molecular Catalysis A*, 197 (2003), 147-155.
- Spivey, J., Andersson, J., Boudart, M., Complete oxidation of volatile organics, *Catalysis, a Specialist Periodical Report*, Vol 8 (1998), Royal Chemical Society, Cambridge, 1989.
- Wolkoff, P., Schneider, T., Kildeso, J., Degerth, R., Jaroszewski, M., Schunk, H., Risk in cleaning: chemical and physical exposure, *Science of the Total Environment*, 215 (1998), 135-156.

Capítulo 6

Conclusiones

Generales

Capítulo 6

Conclusiones Generales

Se ha mostrado a lo largo de los capítulos de esta Tesis que el proceso biohidrometalúrgico para la recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas estudiado, es una alternativa viable y amigable con el medio ambiente para el tratamiento y revalorización de este residuo.

En el capítulo 1 se determinó la composición de las pilas alcalinas y de cinc-carbón de tamaño AA. La masa promedio de cada pila es de 20 g. En el caso de las pilas alcalinas, el barro interno está compuesto por un 40% de manganeso y un 25% de cinc, teniendo en cuenta que el barro interno corresponde al 74% de la pila entera, mientras que el otro 26% está compuesto por carcaza de acero, papel y plástico. Para las pilas de cinc-carbón, la mayor parte del cinc está en forma de carcaza, por lo que se lo separa en la operación de desmantelamiento correspondiendo a un 20% de la pila entera. El blindaje de acero corresponde a un 24% de la pila, y el barro interno a un 56%. Este barro está compuesto por un 20% de cinc, proveniente de la oxidación del ánodo de cinc durante la descarga de la pila, y un 22% de manganeso.

Se encontraron bajas concentraciones de mercurio, cadmio y plomo, probablemente presentes como impurezas del cinc, en todos los casos éstas estaban por debajo de los límites establecidos por la Ley Nacional 26.184.

Teniendo en cuenta las concentraciones de cinc y manganeso halladas en las pilas estudiadas, se las puede considerar como un interesante recurso secundario para la obtención de estos metales.

En los capítulos 2 y 3 se estudió la producción de medio ácido reductor (ácido sulfúrico y politionatos) por *A. thiooxidans* en dos biorreactores *air-lift* rellenos con un lecho compacto de S en el *downcomer*, y su aplicación para la lixiviación de metales de las pilas estudiadas. Se encontró que la productividad máxima de los biorreactores fue de 25mMH⁺/día para cada reactor, lo que equivale a una producción mensual de 51 moles de H⁺. Teniendo en cuenta que alrededor del 10% de la acidez proviene de los politionatos presentes en el medio, la producción mensual de ácido sulfúrico es de 46 moles (4,51 kg), a partir de 4 kg de azufre y 204 l de medio 0k preparado con agua de red. Se

encontró que la operación de este tipo de biorreactores en períodos largos tiene el inconveniente de contaminación con hongos que crecen a expensas de materia orgánica fijada por las bacterias autótrofas. Esto podría evitarse en futuras experiencias colocando filtros de aire de mayor efectividad que los utilizados, colocando los biorreactores en un recinto ambientado exclusivamente para el funcionamiento de los mismos y caracterizando los hongos con el fin de conocer mejor como combatirlos. Aún así conviviendo con la contaminación, la productividad de los biorreactores fue aún buena (entre 15 y 20 mM^{H+}/día).

La producción biológica de ácido sulfúrico tiene tanto ventajas económicas como ambientales, en primer lugar se elimina la producción de gases nocivos para el medio ambiente como el SO₃, el transporte y manipulación de un ácido concentrado es extremadamente peligroso y requiere de numerosas medidas de seguridad. En los biorreactores estudiados en este trabajo, se produce el ácido a la concentración requerida para la lixiviación. La materia prima más importante, el azufre, proviene del descarte de las refinerías de petróleo, quienes donaron el azufre para este fin.

De los resultados de las experiencias de lixiviación, se concluyó que la relación sólido/líquido para la cual las eficiencias de extracción de cinc y manganeso son más altas, es de 40 g/l, aunque densidades de pulpa mayores proveen mejores resultados de extracción total y extracción por unidad de medio utilizado. La eficiencia máxima de extracción para el cinc fue del 100%, y para el manganeso, del 60%.

Las cinéticas mostraron que el tiempo de lixiviación es como máximo de tres horas, y varía con la composición inicial del barro pilas y del medio ácido reductor. La mayor extracción de cinc a tiempos menores resulta interesante para realizar un proceso secuencial y favorecer la separación de ambos metales.

Se comprobó que la presencia de politionatos en el medio ácido reductor mejora la eficiencia de lixiviación del manganeso.

Teniendo en cuenta que en un mes los biorreactores producen 204 l de medio ácido reductor, esta cantidad es capaz de lixiviar 10,2 kg de barro pilas (equivalente a unas 400 pilas).

Desde el punto de vista de la capacidad del reactor de lixiviación, dado que estos tienen un volumen de 50 l, se pueden procesar unos 2,5 kg de barro pilas por cada carga, suponiendo 3 cargas por día laboral (tomando en cuenta los

tiempos de carga y descarga y filtrado del medio), el resultado es una capacidad aproximada de tratamiento de 150 kg de barro pilas al mes (unas 6000 pilas).

Estos resultados demuestran que la etapa limitante del proceso es la producción biológica de medio ácido reductor. Se podría aumentar la capacidad de la planta aumentando el número de biorreactores.

El barro que se separa por filtración luego de la lixiviación ha sido caracterizado comprobándose que el único metal presente es el manganeso que queda sin lixiviar. Estudios de DRX de este sólido luego de calcinar a 500°C encontraron fases de Mn_3O_4 . Hasta aquí ya se tienen cuatro productos: las carcazas de acero y cinc metálico separadas en la operación de desmantelamiento de las pilas, el óxido de manganeso que queda en el residuo, y la solución de sulfato de cinc y sulfato de manganeso resultante de la lixiviación.

En el capítulo 4 se estudiaron dos opciones para la recuperación de cinc y manganeso de la solución proveniente del reactor de lixiviación: la electrólisis y la extracción por solvente.

En los ensayos de electrólisis, se depositó cinc metálico en el cátodo y óxido de manganeso en el ánodo simultáneamente. El depósito de cinc se obtuvo con una pureza del 90% y el MnO_2 se depositó con una pureza del 82%. El principal inconveniente que se encontró en esta operación fue la corrosión del ánodo de acero inoxidable contaminando la solución y los depósitos. Este inconveniente podría solucionarse ensayando con otros materiales para el ánodo.

Respecto del método de extracción estudiado, se probó en soluciones sintéticas de sulfato de cinc y sulfato de manganeso, que el Cyanex 272 es un extractante selectivo al cinc, extrayendo más del 95% de este metal, y casi un 20% del manganeso. Luego se utilizó este extractante en las soluciones provenientes del reactor de lixiviación, obteniendo como resultado una extracción del 90% del cinc y un 10% del manganeso. Las curvas de concentración en función del tiempo mostraron que en 15 minutos el equilibrio es alcanzado.

El extracto fue sometido a la operación de *stripping*, extrayendo los metales de la fase orgánica y recuperando de esta manera el solvente.

Una vez obtenidas las soluciones de sulfato de cinc y sulfato de manganeso por separado, se pueden recuperar las sales mediante cristalización por evaporación.

Esta técnica de separación podría incluso combinarse con la de electrólisis, evitando así los inconvenientes que ocasiona la mezcla de metales en la electrodeposición.

Otro de los objetivos de este trabajo, fue el de encontrar una aplicación a los productos obtenidos en la planta piloto. Este objetivo se cumplió concretamente con los óxidos de manganeso obtenidos durante el proceso biohidrometalúrgico.

Se tomaron muestras del óxido de manganeso residual (OMR), del electrolítico (OME) y se obtuvo un tercer óxido de manganeso a partir de los lixiviados de pilas por precipitación con KMnO_4 (OMQ). Estos óxidos fueron caracterizados encontrándose que el OMR presentó una fase de Mn_3O_4 , mientras que el OME y el OMQ presentaron fases de Mn_2O_3 y MnO_2 y una superficie específica similar, mayor a la del OMR.

Luego de su caracterización, los óxidos fueron empleados como catalizadores para la oxidación de dos COVs (etanol y n-heptano), comprobándose que éstos son efectivos catalizadores mostrando una actividad similar al óxido utilizado como referencia.

Estos resultados mostraron que los óxidos obtenidos del proceso de recuperación de metales de pilas agotadas pueden ser utilizados como catalizadores para eliminar COVs, aportando de esta manera una solución a dos problemas ambientales.

En este trabajo se ha estudiado el funcionamiento de la planta piloto de recuperación de metales de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas que utiliza un proceso biohidrometalúrgico, a lo largo de cinco años, lo que permitió obtener una serie de datos importantes para su optimización, y evaluar los rendimientos reales del proceso, ya que si se hubiesen tomado los valores iniciales obtenidos para el rendimiento de los reactores, se hubiese sobreestimado la productividad de la planta.

A partir de la información obtenida en esta tesis, se construyó en Pla.Pi.Mu. una planta de producción de medio ácido reductor que consta de 15 biorreactores *air-lift* de 40 l de capacidad (una vez rellenos con el lecho de

azufre) un sistema de almacenamiento de este medio ácido y dos reactores tipo tanque agitado de 100 l de capacidad destinados a los procesos de lixiviación y recuperación. Esta planta ha sido construida y ensamblada durante el año 2012, y está siendo puesta en funcionamiento, su objetivo principal es probar el proceso en continuo y automatizar cada uno de los pasos.

Apéndice I

Validación del método para la determinación de manganeso y cinc en lixiviados provenientes de la planta de recuperación de metales de pilas agotadas

Apéndice I

Validación del método para la determinación de manganeso y cinc en lixiviados provenientes de la planta de recuperación de metales de pilas agotadas

1. Introducción

La finalidad de este trabajo es la de verificar que el método propuesto para determinar cuantitativamente el contenido de manganeso (Mn) y cinc (Zn) en lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas, por espectrofotometría de absorción atómica- atomización por llama aire-acetileno, es apropiado para este propósito.

2. Verificación del método

Con el objetivo de verificar la aplicabilidad del método de ensayo propuesto para determinar cuantitativamente el contenido de manganeso y cinc en lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas se diseña el plan de trabajo presentado en la tabla I.1.

Tabla I.1: Plan de estudio validación de manganeso y cinc

Linealidad-Rango lineal	Repetibilidad (r)	Veracidad (%R)	Selectividad
6 puntos por triplicado	10 determinaciones por triplicado de blancos de matriz fortificados a dos concentraciones	10 determinaciones por triplicado de blancos de matriz fortificados a dos concentraciones	Se analizan a) Blanco de matriz b) Blanco de Matriz adicionada

3. Parámetros a evaluar en la validación del ensayo

A continuación se definen los parámetros que fueron evaluados para la validación del método de determinación de cinc y manganeso de los lixiviados de pilas agotadas (Eurachem guide, 1998):

✓ *Linealidad de la curva de calibrado:* Se evaluó la habilidad del método para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración del analito en los lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas.

✓ *Rango lineal de trabajo:* Se buscó establecer los niveles mínimo y máximo de analito, en el que se ha demostrado que este se puede determinar con precisión, exactitud y linealidad con el método seleccionado.

✓ *Precisión:* Grado de acuerdo entre resultados de ensayos independientes obtenidos bajo condiciones establecidas. Se evaluó en condiciones de repetibilidad para el rango de trabajo.

✓ *Veracidad:* Expresa la cercanía de la medida de un conjunto de resultados al valor verdadero. Se evalúa como la recuperación (%R) y sesgo (sg).

✓ *Selectividad o Especificidad:* Se evaluó la confiabilidad de la medición del analito en presencia de interferencias.

4. Equipos, materiales y metodología de trabajo

4.1. Equipos y materiales

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Modelo 3110.

Balanza analítica (Ohaus Pioneer Pa 214) (Resolución 0,0001 g)

Micropipetas HT 10-100 μ l, 10-1000 μ l, 50-5000 μ l

Matraces aforados 50 ml, 100 ml

Lámpara de cátodo hueco de cinc

Lámpara de cátodo hueco de manganeso

4.2. Reactivos

Agua desionizada

Cinc metálico en barra Zn 99% pureza

Sulfato de Manganeso ($MnSO_4 \cdot H_2O$), Carlo Erba

Ácido Clorhídrico, HCl, Carlo Erba

Ácido Nítrico, HNO_3 , Anedra

Sal de estroncio, Mallinckrodt

Mezcla Aire/ Acetileno

4.3. Preparación de las soluciones madres

Para la preparación de la solución madre de 1022,99 ppm de manganeso se pesaron 0,6294 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$. Se disuelve en una pequeña cantidad de agua desmineralizada y se le agregan una mínima cantidad de ácido clorhídrico, se lleva a 200 ml con agua desionizada.

Para la preparación de la solución madre de cinc de 12000 ppm se pesaron 12 g de cinc metálico y se disolvieron en 800 ml de una solución de ácido clorhídrico, luego se llevó a 1 litro en matraz aforado con agua desionizada.

El modificador de matriz se preparó a partir de una solución madre de estroncio de 150 ppm, y mediante diluciones sucesivas se llegó a una concentración de estroncio en las muestras y los patrones de 1,5 ppm.

4.4. Análisis instrumental

Las condiciones de operación del equipo se listan en la tabla I.2.

Tabla I.2. Condiciones de operación del equipo.

	Mn	Zn
Línea de absorción (λ) nm	403,1	307,6
<i>slit</i>	0,2	0,7
Corriente de lámpara de cátodo hueco (mA)	25	15
Relación aire:acetileno	3,0:2,5	3,0:2,5

4.5. Rango de trabajo

Para determinar cuantitativamente el contenido de cinc en lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas se trabajó en el intervalo de 991,84 ppm a 6942,88 ppm.

Para el manganeso el intervalo de trabajo de interés fue de 10,23 ppm a 51,15 ppm.

4.6. Preparación de las soluciones de trabajo

Las soluciones de trabajo utilizadas para la construcción de las curvas de calibrado fueron preparadas a partir de las soluciones madres.

Para el caso del cinc a cada solución se le agregan los ml necesarios de la solución de estroncio 15 ppm para que la concentración final sea de 1,5 ppm, este es el modificador de matriz.

5. Resultados y discusión

5.1. Estudio de linealidad en el rango de trabajo establecido

Para evaluar el grado de correlación entre la respuesta del instrumento frente al cambio de concentración del analito en solución, se preparan soluciones de cada uno de los analitos a diferentes concentraciones. Se mide y se registra la respuesta del instrumento para cada una de ellas. Los resultados fueron graficados como absorbancia vs. concentración.

Para el estudio del cinc se prepararon siete soluciones por cuadruplicado, entre las que se incluye el blanco de calibración. Las soluciones fueron preparadas a partir de la solución madre de cinc con los siguientes valores de concentración: 991,84 ppm / 2479,60 ppm / 3471,44 ppm / 3719,40 ppm / 4959,20 ppm / 6942,88 ppm, blanco de calibración.

Para el manganeso se prepararon seis soluciones por triplicado, a partir de la solución madre con los siguientes valores de concentración: 10,23 ppm / 20,46 ppm / 25,58 ppm / 40,92 ppm / 51,15 ppm y el blanco de calibración.

Las soluciones fueron preparadas independientemente unas de otras.

Los resultados obtenidos fueron analizados y graficados con el programa de análisis de datos y gráficos *Origin Pro8*.

Para determinar la ecuación que mejor describe la relación entre ambas variables se llevó a cabo un análisis de regresión lineal.

En las tablas I.3 y I.4 se muestran los valores de ordenada al origen (a), pendiente (b), desviación estándar de la ordenada al origen y de la pendiente s_a y s_b , desviación estándar de los residuos S_{xy} , R^2 ajustado. Además se completó el estudio con un *F-test* y *t-test*.

Los gráficos de la curva que mejor ajusta los datos y el gráfico de residuos para manganeso y cinc se muestran en la figura I.1 (a) y (b), y en la figura I.2 (a) y (b) respectivamente.

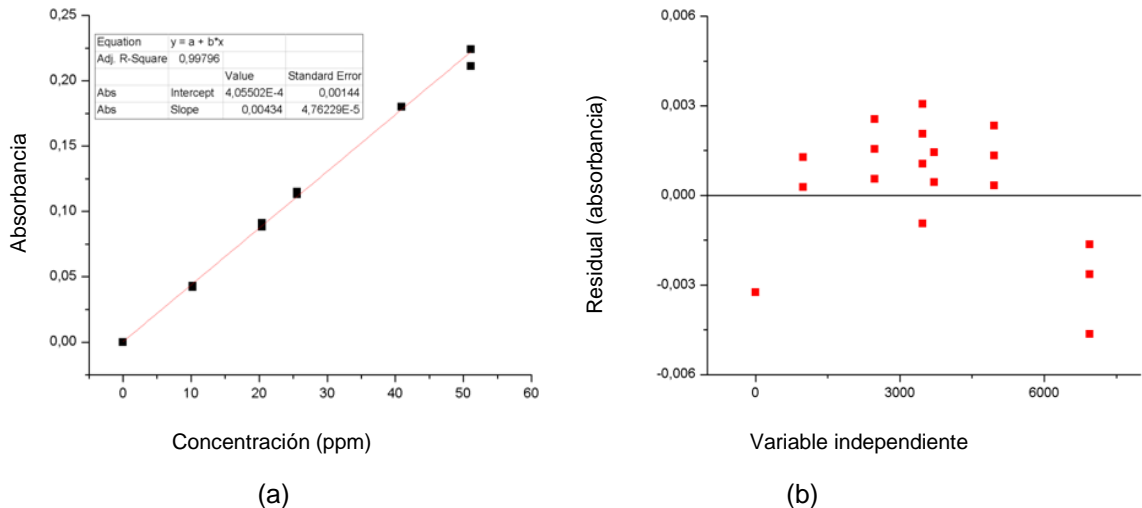


Figura I.1. Curva de ajuste (a) y gráfico de residuos (b) para el manganeso.

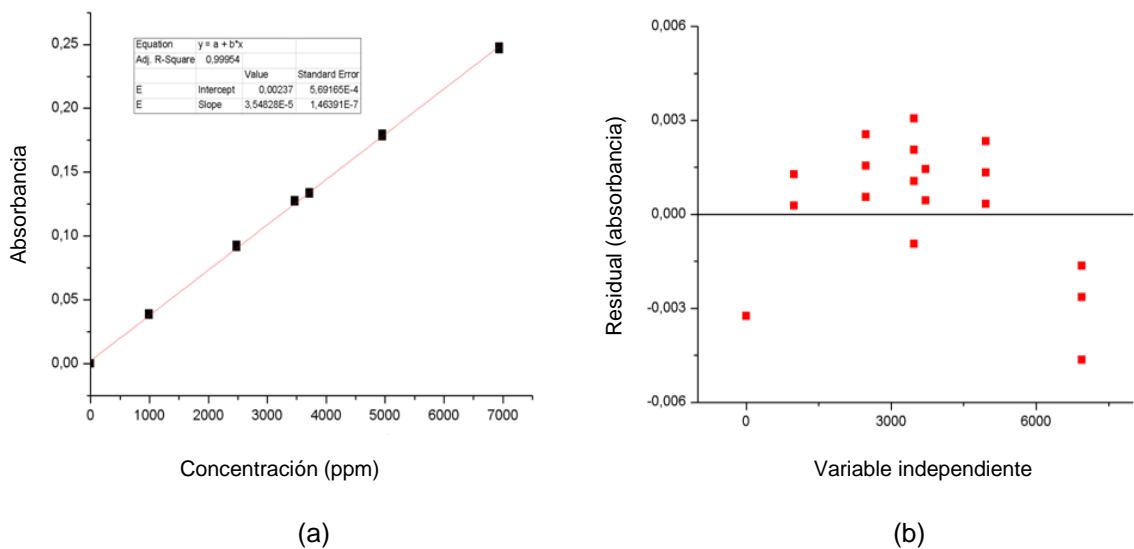


Figura I.2. Curva de ajuste (a) y gráfico de residuos (b) para el cinc.

Tabla I.3. Resultados del estudio de linealidad para el cinc.

Días	Ordenada al origen (a)	Desviación estándar de a s_a	Pendiente	Desviación estándar de b s_b	Desviación estándar de los y-residual residuos S_{xy}	R ² Ajustado	F-value
1	0,00324	7,48355 E ⁻⁴	0,34769 E ⁻⁴	0,19248 E ⁻⁴	1,27452 E ⁻⁴	0,99917	32629,56934
2	0,00276	7,24485 E ⁻⁴	0,36868 E ⁻⁴	0,00186 E ⁻⁴	1,19451 E ⁻⁴	0,99931	39145,44509
3	0,00233	6,30161 E ⁻⁴	0,35309 E ⁻⁴	0,00162 E ⁻⁴	0,90372 E ⁻⁴	0,99943	47457,34415
4	0,00237	5,69165 E ⁻⁴	0,35483 E ⁻⁴	0,00146 E ⁻⁴	0,73724 E ⁻⁴	0,99954	58749,89131

Tabla I.4. Resultados del estudio de linealidad para el manganeso.

Días	Ordenada al origen (a)	Desviación estándar de a s_a	Pendiente	Desviación estándar de b s_b	Desviación estándar de los y-residual residuos S_{xy}	R ² Ajustado	F-value
1	0,00149	7,58020 E ⁻⁴	0,00429	0,27520 E ⁻⁴	0,43893 E ⁻⁴	0,99942	24275,67088
2	0,00113	6,87185 E ⁻⁴	0,00435	0,22764 E ⁻⁴	0,44793 E ⁻⁴	0,99953	36437,72087
3	0,00190	9,69262 E ⁻⁴	0,00433	0,32108 E ⁻⁴	0,89114 E ⁻⁴	0,99907	18206,40924
4	0,00041 E ⁻⁴	14,40001 E ⁻⁴	0,00434	0,47623 E ⁻⁴	1,96048 E ⁻⁴	0,99796	8308,96374

Los valores de los coeficientes de correlación y determinación r y R^2 ajustados son indicadores de la fuerza de la correlación entre las variables estudiadas (Miller & Miller, 1984). En nuestro estudio los valores calculados son positivos y cercanos a 1. Estos sugieren que existe una buena correlación entre la variable dependiente (y) y la variable independiente (x) y que esta es positiva.

El estadístico $S_{y/x}$, desviación estándar de los residuos, estima la desviación de los datos respecto de la línea de regresión calculada. Los valores pequeños de este parámetro indican que el grado de relación entre las variables es grande (Miller & Miller, 1993).

También se llevó a cabo un *F-test* y un *t-test*.

Los resultados del *F-test* nos sugieren una buena relación entre las variables para ambos analitos. Los resultados obtenidos del *t-test* nos muestran que tanto la ordenada al origen como la pendiente son significativamente diferentes de cero (Miller & Miller, 1993).

Por otro lado la visualización del gráfico que relaciona las variables nos muestra que existe correlación entre ellas y que la relación es lineal.

La ecuación (I.1) describe la relación entre las variables dependientes e independientes para ambos analitos.

$$\text{Absorbancia (y)} = \mathbf{a} + \mathbf{b} \text{ Concentración(x)} \quad (\text{I.1})$$

El estudio permite establecer los límites de confianza para la pendiente **(a)** y la ordenada al origen **(b)**.

En el caso del cinc para los $(n-2)= 26$ grado de libertad y el 95% de nivel de confidencialidad, el valor de t es igual a 2,09 y los límites de confianza de la pendiente y la ordenada al origen serán:

$$\mathbf{a} \pm (2,09) \times S_a$$

$$\mathbf{b} \pm (2,09) \times S_b$$

En el caso del manganeso para los $(n-2)= 16$ grados de libertad y el 95% de nivel de confidencialidad, el valor de t es igual a 2,12 y los límites de confianza de la pendiente y la ordenada al origen serán:

$$\mathbf{a} \pm (2,12) \times S_a$$

$$\mathbf{b} \pm (2,12) \times S_b$$

5.2. Exactitud-veracidad evaluada a partir de la recuperación

Para evaluar la concordancia entre los resultados de medida del ensayo y el valor **aceptado** como referencia se preparan 10 blancos de matriz fortificados a dos niveles de concentración dentro del rango de lineal de trabajo: 3471,44 ppm y 4959,2 ppm para el cinc y 10,23 ppm y 51,15 ppm para el manganeso.

Cada blanco de matriz fortificado se preparó individualmente agregando a la matriz libre de analito la cantidad necesaria de solución madre. Para el cinc se agregaron además 0,5 ml de modificador de matriz.

A partir de los resultados se calcula el porcentaje de recuperación (%R) según la ecuación I.2:

$$\%R = (C_{\text{media}(\text{obs})} / C_{\text{ref}}) \times 100 \quad (I.2)$$

Donde $C_{\text{media}(\text{obs})}$ es la concentración media observada, y C_{ref} es la concentración de referencia.

Los datos para la determinación del %R fueron calculados a partir de las curvas de calibración cuyos datos se muestran en la tabla I.5.

Tabla I.5. Curvas de calibración para cinc y manganeso

Concentración Zn (ppm)	Absorbancia	Concentración Mn (ppm)	Absorbancia
Blanco	0	Blanco	0
991,84	0,042	10,23	0,047
2479,6	0,099	20,46	0,094
3471,44	0,138	25,58	0,119
3719,40	0,146	40,92	0,191
4759,20	0,196	51,15	0,233
6942,88	0,260		

Los resultados de %R se muestran en la tabla I.6 para el cinc y en la tabla I.7 para el manganeso.

Tabla I.6. Resultados de %R para el cinc.

Valor de Absorbancia 991,84 ppm	C calculada ppm	%R	Valor de Absorbancia 3471,44 ppm	C calculada ppm	%R
0,041	962,72	97,06	0,134	3408,96	98,20
0,042	989,02	99,61	0,137	3487,88	100,47
0,037	857,50	86,45	0,135	3435,27	98,96
0,039	910,11	91,76	0,133	3382,66	97,44
0,041	962,72	97,06	0,136	3461,57	99,72
0,042	989,02	99,72	0,136	3472,09	100,02
0,038	883,81	89,41	0,133	3382,66	97,44
0,042	989,02	99,72	0,136	3461,57	102,33
0,043	1015,32	102,37	0,138	3514,18	101,23
0,038	894,33	90,17	0,131	3330,05	95,93
		95,33			99,17

Tabla I.7. Resultados de %R para el manganeso.

Absorbancia medida para 10,23 ppm	C calculada ppm	%R	Absorbancia medida para 51,15 ppm	C calculada ppm	%R
0,052	11,23	109,78	0,211	45,87	89,68
0,052	11,23	109,78	0,213	46,31	90,54
0,052	11,23	109,78	0,217	47,18	92,24
0,054	11,66	113,98	0,215	46,74	91,38
0,052	11,23	113,98	0,212	46,09	90,11
0,052	11,23	113,98	0,203	44,13	86,28
0,052	11,23	113,98	0,197	42,82	83,71
0,052	11,23	113,98	0,214	46,52	90,95
0,052	11,23	113,98	0,214	46,52	90,95
0,049	10,58	103,42	0,213	46,31	90,54

Se establece como criterio de aceptación para el valor del %R entre 80-120% y %CV < 10 (EPA Método 7000B).

Los valores hallados para ambos analitos a los niveles de concentración estudiados están dentro de los criterios de aceptación establecidos.

Se postula entonces que para el método evaluado la concordancia entre el valor tomado como referencia y los resultados analíticos es buena.

5.3. Precisión dentro del rango validado

Para evaluar el grado de acuerdo entre los resultados del ensayo, estos se miden en condiciones de repetitividad:

- ✓ mismo laboratorio
- ✓ mismo equipamiento
- ✓ único analista
- ✓ mismo método
- ✓ misma muestra
- ✓ intervalos cortos de tiempo

Se calculará la desviación estándar (s) de las medidas a partir de los resultados de la tabla I.8 para el cinc y la tabla I.9 para el manganeso.

Tabla I.8. Cálculo de desviación estándar (s) para el cinc.

Concentración calculada	Concentración promedio hallada \bar{X}_i (ppm)	s Desviación estándar	RSDr (CV%)
991,84 ppm	945,36	28,86	3,05
3471,44 ppm	3100,68	279,19	9,00

Tabla I.9: Cálculo de desviación estándar (s) para el manganeso.

Nivel de concentración (ppm)	Concentración promedio hallada \bar{X}_i (ppm)	s Desviación Estándar	RSDr (CV%)
10,23	11,21	0,25	2,23
51,15	45,85	1,19	2,59

Los valores de RSDr (%CV) son menores al 10% en ambos niveles para los analitos estudiados. Se acepta entonces que bajo condiciones de repetibilidad la precisión de los resultados es la requerida (EPA Método 7000B).

5.4. Selectividad

Se analizan simultáneamente: blancos de reactivos, blanco de matriz (solución de ácido sulfúrico y politionatos generada en el reactor), blanco de matriz adicionada con concentraciones conocidas de analito puro.

Las señales del blanco de reactivo y del blanco de matriz son despreciables frente a la señal de la matriz adicionada con concentraciones conocidas de analito.

6. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de los estudios realizados nos permiten postular que el método propuesto para determinar cuantitativamente el contenido de manganeso (Mn) y cinc (Zn) en lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas por espectrofotometría de absorción atómica es el adecuado.

7. Referencias

EPA Método 7000B, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, Revision 2, Febrero, 2007.

Eurachem Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods, 1998.

Miller, J.C., Miller, J.N., Estadística para Química Analítica, 2ªEdición, 1993, ISBN 0201601400.

Miller, J.C., Miller, J.N., Statistics for Analytical Chemistry, Ed J. Wiley and Sons. 1984.