

DESARROLLO DE CATALIZADORES A PARTIR DE METALES RECUPERADOS DE PILAS

María V. Gallegos¹, M. Andres Peluso¹, Horacio Thomas^{1,2}, Jorge E. Sambeth¹

¹ CINDECA (Fac. Cs. Exactas UNLP, CCT CONICET LA PLATA) 47 Nro 257 (1900) La Plata, Argentina

² Planta Piloto Multipropósito (CICPBA – UNLP) Camino Centenario y 508, Gonnet, Argentina

gallegosmaria victoria@gmail.com

RESUMEN: Se recuperaron Zn y Mn provenientes de pilas alcalinas por lixiviación en medio ácido, tratándose la solución con NaOH o con KMnO_4 obteniéndose dos óxidos ZnMnO_x y MnO_x , respectivamente, siendo una porción del MnO_x obtenido impregnado con una solución de Zn^{2+} proveniente de la solución lixiviada. Los sólidos fueron caracterizados y fue analizada su actividad catalítica en la oxidación total de tolueno y etanol.

PALABRAS CLAVE: Pilas, biohidrometalurgico, óxidos de manganeso.

En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha aumentado debido al desarrollo de productos electrónicos. La consecuencia son los desechos metálicos que se generan por la corrosión y el lixiviado los cuales son altamente contaminantes, razón por la que pilas y baterías son clasificadas como residuos peligrosos. Por lo tanto, los conceptos de reutilización y el reciclado de los metales constituyentes de las pilas alcalinas, específicamente Zn y Mn, son tecnologías emergentes que tienen por objetivo minimizar este tipo de residuos. Estos metales reciclados pueden ser reutilizados como materia prima de industrias, tales como las de pilas y sensores [1, 2].

Las cuatro etapas del proceso de recuperación de metales han sido descritas por Gallegos y col. en un trabajo previo [3]. El estudio de diferentes condiciones de lixiviación han permitido determinar que el mayor rendimiento se obtiene con el barro de pila lavado y calcinado en una relación masa sólido/volumen de ácido igual a 0,08 [4]. Los resultados [4, 5] han señalado que los sólidos recuperados presentan un comportamiento interesante en la combustión catalítica de hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (VOC's).

El objetivo de este trabajo es el de analizar diferentes sólidos obtenidos como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles tales como etanol y tolueno estudiando la reacción en un reactor de flujo.

Obtención y Caracterización de los catalizadores: Los sólidos provenientes de las pilas alcalinas fueron recuperados por lixiviación [3, 4]. A partir de la solución lixiviada (sulfatos de Zn y Mn) se prepararon los siguientes catalizadores: MnO_x , 100 ml de la solución lixiviada se adicionó KMnO_4 . ZnMnO , sobre 100ml de la misma solución se agregaron granallas de NaOH comercial en agitación constante, hasta pH = 8. Una porción del MnO_x obtenido fue impregnada con una solución de Zn^{2+} proveniente de la solución lixiviada usando dos métodos diferentes: (a) Impregnación a humedad incipiente, el sólido se denominó $\text{Zn/MnO}_x\text{A}$ y (b) Impregnación con exceso de solución, el cual se denominó $\text{Zn/MnO}_x\text{B}$. En todos los casos los sólidos fueron calcinados a 600 °C (2 h) y los mismos fueron caracterizados por FTIR, DRX, Superficie Específica BET, SEM-EDS.

Actividad Catalítica: Se evaluaron los catalizadores en la reacción de eliminación, etanol y tolueno en un reactor convencional. La masa de catalizador usado fue de 100 mg, el intervalo de temperatura fue de 100 a 300 °C, a presión atmosférica y con un caudal COVs/aire de 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

La concentración de los COVs fue de 1000 mgC m^{-3} . Los sólidos fueron pretratados con aire a 400 °C durante 1 hora. Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Thermofinigan, equipado con un detector FID.

Los resultados de la DRX determinaron que: (i) el sólido ZnMnO presenta picos característicos del ZnO y picos correspondientes a la espinela ZnMn_2O_4 , (ii) en el caso de MnO_x , la fase fue MnO_2 , Mn_2O_3 y criptomelano, no encontrándose ninguna que contenga Zn, sin embargo el análisis EDS señala que existe una concentración promedio de 3% de Zn sobre el sólido, (iii) en los sólidos impregnados con Zn se detectan en ambas muestras óxidos de Manganeso y ZnO en la que fue preparada en exceso.

Los resultados de las propiedades estructurales pueden verse en la Tabla 1, pudiéndose observar que los sólidos ZnMnO , MnO_x y $\text{Zn/MnO}_x\text{A}$ poseen S_{BET} del orden del 35 m^2gr^{-1} siendo la del $\text{Zn/MnO}_x\text{B}$ un 30% inferior.

En los espectros IR de las muestras se observan las bandas características de las tensiones Mn-O ubicadas entre los 500 y 700 cm^{-1} . La presencia de bandas a 615 y 513 cm^{-1} en el sólido ZnMnO , de acuerdo con Zhang y col. [6], son asignadas a las vibraciones Mn-O-Zn de fases del tipo ZnMnO_x . Asimismo en la zona de 950 a 1200 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a especies sulfato.

Tabla 1. Propiedades estructurales.

Muestra	S_{BET} (m^2gr^{-1})	V_p ($\text{cm}^3\text{gr}^{-1}$)
ZnMnO	33	0.15
MnO_x	37	0.16
$\text{Zn/MnO}_x\text{A}$	32	0.12
$\text{Zn/MnO}_x\text{B}$	24	0.12

El análisis SEM-EDS permite determinar que hay una distribución homogénea de los cationes Zn, Mn y S en la superficie y que el contenido de Zn es aproximadamente del 75, 10, 6 y 3 % en las muestras ZnMnO , $\text{Zn/MnO}_x\text{B}$, $\text{Zn/MnO}_x\text{A}$ y MnO_x respectivamente. Los resultados sugieren que podría existir una solubilidad máxima, donde el Zn(II) (radio iónico (r.i.)= 0.6 Å) puede incorporarse en la red de Mn_2O_3 (Mn(III) r.i.= 0.58Å bajo spin, 0.63Å alto spin), fenómeno que originaría deficiencia de oxígeno en la red.

En la Tabla 2 se muestran los valores de T50 y T90 (temperatura a la que se alcanza el 50% y 90% de conversión, respectivamente) para cada uno de los catalizadores analizados frente a etanol y tolueno. Como puede verse los resultados de la actividad catalítica sugieren una relación entre la misma y el contenido de Zn en las muestras, fenomenología que es más importante en el caso del tolueno. Se observa que la conversión de los COVs disminuye con el aumento de Zn en las muestras. Estudios previos sobre el ZnO puro mostraron que este óxido presenta una baja conversión para la oxidación completa de COVs. En el ZnMnO se observa la segregación de ZnO el cual desfavorece la reacción de oxidación completa. En la muestra Zn/MnOxB también se detecta la presencia de ZnO. Para la muestra Zn/MnOxA no se encuentran diferencias con la muestra MnOx para el caso de la oxidación con etanol. En el caso de la oxidación de tolueno, la interacción Zn-Mn disminuye la conversión de tolueno, probablemente a una menor disponibilidad de sitios activos de adsorción de tolueno.

Tabla 2. Medidas de T₅₀ y T₉₀ para cada uno de los catalizadores.

Muestra	ETANOL		TOLUENO	
	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
ZnMnO	173	203	240	295
MnO _x	125	150	179	226
Zn/MnOxA	127	150	193	278
Zn/MnOxB	177	200	218	289

CONCLUSIONES

Se desarrollaron cuatro catalizadores a partir de metales de pilas recicladas. Los mismos fueron evaluados en la oxidación de etanol y tolueno mediante CG. Los resultados de la caracterización indican que hay una sustitución de Zn en la red de MnOx y que podría haber una solubilidad máxima donde el Zn segrega como ZnO. El análisis de la actividad catalítica señala que el etanol se oxida a acetaldehído y que este podría interaccionar con el ZnO para dar CO. Asimismo se observa que el tolueno es oxidado a CO₂.

REFERENCIAS

- [1] K. Winiarska, C. Szczygiel, R. Klimkiewicz, "Manganese-Zinc Ferrite Synthesis by the Sol-Gel Autocombustion Method. " Effect of the Precursor on the Ferrite's Catalytic Properties" *Ind. Eng. Chem. Ind. Eng. Chem. Res.*, (52)1, **2013**, 353-361.
- [2] A. Moezzi, A. McDonagh, M. Cortie, "Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications" *Chem. Eng. J.*, 185-186, **2012**, 1-22.
- [3] M. Gallegos, L. Falco, A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, "Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination " *Waste Manag.* 33, **2013**, 1483-1490.
- [4] M.V. Gallegos, M.A. Peluso, L.A. Gambaro, J.E. Sambeth, H.J. Thomas XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín Colombia 2014.
- [5] E. Fernandez-Lopez, V. Sanchez-Escribano, C. Resini, J.M. Gallardo Amores, G. Busca, "A study of coprecipitated Mn-Zr oxides and their behaviour as oxidation catalysts", *Appl. Catal. B* 29, **2001**, 251-261.
- [6] P. Zhang, L. Xinyong, Q. Zhao, S. Liu, *Nanoscale Res. Lett.* "Synthesis and optical property of onedimensional spinel ZnMn₂O₄ nanorods" 6, **2011**, 323. doi:10.1186/1556-276X-6-323.