

Caracterización de los compuestos químicos obtenidos al emplear ácido acético como agente lixiviante en el tratamiento hidrometalúrgico de pilas Ni-MH desechadas¹

Antonio Zambrano Colmenares², Jeaniscar Díaz Salaverría³, Pedro Delvasto⁴

Resumen

Introducción. Al completar su vida útil, las pilas y baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) suelen enviarse a vertederos, lo que posibilita que el Ni que contienen se torne tóxico y, en el caso de las tierras raras que contienen, al reaccionar estas con agua, pueden liberar hidrógeno. **Objetivo.** Recuperar los metales (Ni, Co y La) contenidos en el material electrodico de las pilas y baterías Ni-MH desechadas, bajo la forma de sales orgánicas, utilizando ácido acético como agente lixiviante en un tratamiento hidrometalúrgico.

Materiales y métodos. Los electrodos de una muestra de pilas y baterías Ni-MH gastadas fueron lixiviados, por separado, con una solución de ácido acético al 5 % v / v (vinagre comercial). El licor cargado con metales fue sometido a un proceso de evaporación / cristalización a 70 °C durante 24 h. Los productos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: espectroscopía atómica (AS), microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). **Resultados.** Es posible la recuperación del 40 % del Ni contenido en el material anódico y cerca de un 45 % del Ni contenido en el material catódico. Se observó la presencia de acetatos de níquel,

cobalto y lantano en el producto anódico, y acetatos de níquel, cobalto y potasio en el producto catódico. **Conclusión.** Debido a que estas sales suelen ser utilizadas en la industria cerámica, textil y agrícola, el tratamiento hidrometalúrgico propuesto pudiera emplearse para la valorización del material electrodico de las pilas y baterías de Ni-MH gastadas.

Palabras clave. hidrometalurgia, reciclaje, baterías gastadas, níquel, tierras raras.

Characterization of the chemical compounds obtained after using acetic acid as leaching agent in the hydrometallurgical treatment of spent Ni-MH batteries

Abstract

Introduction. Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) batteries usually end up in municipal landfills after their useful life, which may release Ni, a potential toxic element, and rare earth elements which can react with water and release hydrogen. **Objective.** Recover the metals (Ni, Co y La) contained in the electrode material of spent Ni-MH batteries, as organic salts, using vinegar as a leaching agent in

1 Artículo original derivado del proyecto de investigación financiado por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) de la Universidad Industrial de Santander, Capital Semilla N° 1889, titulado "Evaluación de agentes lixiviantes basados en ácidos carboxílicos que permitan la separación selectiva del níquel y del cadmio, con el objeto de diseñar procesos hidrometalúrgicos más sustentables y aplicables en Colombia para el reciclaje de pilas y baterías desechadas". Vigencia: abril 2016 – diciembre 2017.

2 Ingeniero de Materiales, asistente de Investigación adscrito a la Unidad de Gestión en Materiales y Procesos Sustentables (UGEMAT). Fundación de Investigación y Desarrollo (FUNINDES), Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. ORCID: 0000-0001-8404-3865.

3 Ingeniero de Materiales, estudiante de Doctorado en Ingeniería de Materiales en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. ORCID: 0000-0003-4806-4364

4 Ingeniero de Materiales, Magister en Ingeniería de Materiales, Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales, Profesor Asociado adscrito a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. ORCID: 0000-0001-5602-7921

a hydrometallurgical treatment. **Materials and methods.** Electrodes from a sample of spent Ni-MH batteries were leached separately with a 5% v/v acetic acid solution (commercial vinegar). The pregnant liquor was subjected to an evaporation/crystallization process at 70°C for 24 h. The products were characterized by the following techniques: atomic spectroscopy (AS), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). **Results.** It is possible to recover 40% of the Ni from anodic material and about 45% of Ni from the cathodic material. Nickel, cobalt and lanthanum acetates were detected in the anodic product; and nickel, cobalt and potassium acetates were detected in the cathodic product. **Conclusion.** Because these salts are typically used in the ceramics, textile and agricultural industries, the proposed hydrometallurgical treatment could be used for the valorization of the electrode material from spent Ni-MH batteries.

Key words. hydrometallurgy, recycling, spent batteries, nickel, rare earths.

Caracterización dos compostos químicos obtidos depois de usar ácido acético como agente de lixiviação em o tratamento hidrometalúrgico de baterias de Ni-MH usadas

Resumo

Introdução. As baterias de níquel hidreto metálico (Ni-MH) após a sua vida útil geralmente acabam em aterros municipais, o que torna possível que o Ni que eles contenham se torne um elemento tóxico e, no caso das terras raras, reagir com água para liberar hidrogênio. **Objetivo.** Recuperar os metais contidos no material do eletrodo das baterias Ni-MH usadas, empregando vinagre como agente de lixiviação num tratamento hidrometalúrgico. **Materiais e métodos.** Os eletrodos de uma amostra de baterias Ni-MH usadas foram lixiviados, separadamente, com uma solução de ácido acético ao 5% v/v (vinagre comercial). O licor obtido foi submetido a um processo de evaporação/cristalização a 70°C durante 24 h. Os produtos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia atômica (AS), microscopia eletrônica de varredura (SEM) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (XRD) e espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR). **Resultados.** É possível recuperar 40% do Ni conteúdo no material anódico e cerca de 45% do Ni conteúdo no material catódico. Foi observada a presença de acetatos de níquel, cobalto e lantânio no produto anódico e de acetatos de níquel, cobalto e potássio no produto catódico. **Conclusão.** Como esses sais são frequentemente usados nas indústrias cerâmica, têxtil e agrícola, o tratamento hidrometalúrgico proposto poderia ser usado para a recuperação do material de eletrodo de baterias Ni-MH usadas.

PALAVRAS CHAVE: hidrometalurgia, reciclagem, baterias usadas, níquel, terras raras.

Introducción

Las pilas y baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH –Nickel-Metal Hydride–) son pilas alcalinas de tipo secundario, pues utilizan como electrolito una base, y son recargables. Contienen un electrodo positivo compuesto de oxihidróxido de níquel (NiOOH) y, adicionalmente, una aleación compuesta fundamentalmente por tierras raras como electrodo negativo, la cual permite absorber hidrógeno (Linden & Reddy, 2002). Estas pilas pueden ser utilizadas varias veces (Dell & Rand, 2001), ya que la reacción electroquímica espontánea puede ser revertida al hacer pasar una corriente a través de la pila en dirección opuesta a la de la descarga; este proceso puede llevarse a cabo cientos o miles de veces (Vincent & Scrosati, 1997; Besenhard, 1999).

Una vez agotada su capacidad de recarga, las pilas y baterías Ni-MH se convierten en un desecho doméstico, terminando su vida útil en vertederos municipales. En estas circunstancias, existe la posibilidad de que las baterías interactúen con los ácidos que produce la materia orgánica de los demás desechos circundantes o del propio suelo, lo que puede corroer su cubierta exterior y, a su vez, producir la liberación de los metales, principalmente níquel y tierras raras, así como las demás sustancias químicas contenidas dentro de ellas. Aunque el níquel es un elemento esencial para las plantas, en altas concentraciones se absorbe como catión Ni⁺² que lo convierte en un elemento fitotóxico. Por su parte, los elementos denominados tierras raras se caracterizan por ser inflamables y reactivos, ya que pueden reaccionar a temperatura ambiente con agua o la humedad contenida en el aire,

liberando gas hidrógeno, el cual resulta explosivo e inflamable (Correia & Martín, 2004).

Los principales mecanismos empleados para el tratamiento de pilas y baterías gastadas están basados en procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. En el caso de las baterías Ni-MH, no suelen ser usados los procesos pirometalúrgicos (Sayilgan y otros, 2009) y, aunque se han empleado procesos hidrometalúrgicos para su tratamiento, tales como los sistemas BATENUS y BATMIX, estos requieren del uso de ácido sulfúrico como agente lixivante y una posterior electrólisis o intercambios iónicos selectivos para la extracción de los metales de interés (Sayilgan y otros, 2009; Frohlich & Sewing, 1995; Nogueira & Margarido, 2012). El uso de ácidos minerales (i. e. sulfúrico, clorhídrico o nítrico) en esta clase de procesos resulta, por ende, riesgoso, y podría involucrar impactos ambientales importantes. Una oportunidad de disminución del impacto ambiental de los procesos hidrometalúrgicos radica en el uso de agentes lixiviantes basados en ácidos orgánicos, los cuales, al ser de origen biológico, resultan fácilmente degradables.

Con base en la realidad antes expuesta, en el presente trabajo se propone una ruta de procesamiento hidrometalúrgico para los desechos de baterías Ni-MH agotadas, basada en el uso de ácido acético 5 % v / v (vinagre comercial) como agente lixivante. Este ácido orgánico resulta de fácil adquisición y manipulación, y es, además, amigable con el ambiente. El uso de este tipo de ácido se justifica, además, en vista de que los acetatos de metales pesados encuentran aplicabilidad en diversas industrias tales como la cerámica, la textil (Patnaik, 2003) o la de los fertilizantes (Olivares, Aguiar & Colonnello, 2011). Por ende, este modo de transformación química de los metales contenidos en las pilas desechadas permitiría su valorización, abriendo así las posibilidades de innovación tecnológica en el campo de la metalurgia recuperativa que aplica para este tipo de residuos tecnológicos.

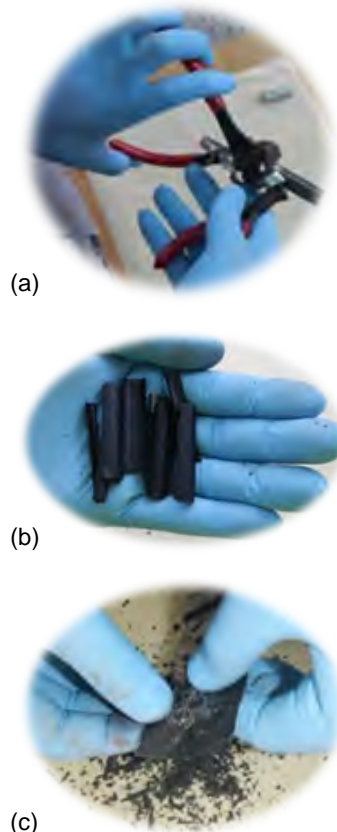
Materiales y métodos

Se empleó una muestra de 6,0 kg de pilas Ni-MH convencionales (tamaños AA y AAA) y baterías Ni-MH asociadas a artefactos electrónicos inalámbricos, todas provenientes de un lote de pilas y baterías gastadas de diferentes tipos y tamaños, obtenido en una jornada comunitaria de

recolección de residuos electrónicos, realizada en la ciudad de Caracas (Moccia, Romero, Orta & Delvasto, 2015). Las pilas Ni-MH fueron desensambladas de forma manual, utilizando pinzas, tal como se puede observar en la figura 1, a fin de separar los materiales anódico y catódico del resto de los componentes de las pilas. La caracterización fisicoquímica del material de interés fue realizada en un estudio previo (Zambrano y otros, 2015). Este estudio mostró que el material anódico de las pilas estaba conformado por una aleación de níquel y tierras raras, mientras que el material catódico contenía níquel metal, óxido de níquel (NiO) e hidróxido de níquel (Ni(OH)₂). La composición química del material anódico fue (% en peso): 50 % Ni; 18 % La; 6,2 % Co; 1,4 % K; 2,3 % Mn. Por su parte, la composición química del material catódico fue (% en peso): 53 % Ni; 3,7 % Co; 2,9 % Zn; 2,0 % K (Zambrano y otros, 2015).

Figura 1. Muestra del despiece manual llevado a cabo en una pila AA Ni-MH. (a) Extracción de la cubierta metálica de la pila. (b) Material catódico. (c) Material anódico.

Fuente: elaborado por los autores



El tratamiento hidrometalúrgico de los materiales electrónicos de las pilas Ni-MH se realizó por separado, para el material catódico y para el material anódico, mediante lixiviación dinámica en frascos Erlenmeyer agitados, a temperatura ambiente (25 °). Se utilizó una masa de aproximadamente 5 g de cada tipo de material electrónico y un volumen en cada frasco de 100 mL de ácido acético (CH₃COOH), al 5 % v / v (vinagre comercial). Para cada tipo de material se realizaron diez (10) lixivaciones, con el fin de evaluar la cinética de lixiviación; los tiempos evaluados se muestran en la tabla 1. Los matraces fueron colocados en un agitador orbital DigiSystem Laboratory Instruments modelo OS340C, tal como se muestra en la figura 2, a una velocidad de 230 rpm. Estos experimentos se realizaron por triplicado.

Tabla 1. Tiempo de reacción, t, de cada uno de los frascos agitados empleados en la lixiviación del material electrónico de las pilas Ni-MH

Fuente:elaborado por los autores

N.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
t (min)	Anodo	15	30	45	90	105	180	210	300	360	600
	Cátodo	15	30	45	60	75	90	120	180	360	600

Figura 2. Montaje experimental de lixivaciones empleando un agitador orbital

Fuente:elaborado por los autores



Una vez finalizado el tiempo de reacción de cada frasco, se cuantificó la cantidad de Co, Fe, Ni, Mn y Zn disuelto a través de espectroscopía atómica (AS – Atomic Spectroscopy). El producto obtenido luego de lixiviar el material electrónico durante 600 min fue sometido a evaporación / cristalización, en una estufa a 70 °C durante 24 h. Luego del proceso de cristalización, el producto fue molido y, posteriormente, sometido a caracterización fisicoquímica. Además de AS, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (SEM – Scanning Electron Microscopy) con espectroscopía de energía dispersiva (EDS- Energy Dispersive Spectroscopy), difracción de rayos X (XRD – X Ray Diffraction) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Debido a que el producto es sólido, el primer paso para llevar a cabo su análisis a través de AS fue disolverlo completamente. A tales fines, una cantidad de aproximadamente 350 mg de producto sólido fue disuelta utilizando 2 mL de HCl al 37 % y 10 mL de agua destilada. La solución obtenida se aforó en un matraz de 25 mL, a partir del cual se realizaron las diluciones pertinentes para la cuantificación de cada elemento. En general, la solución se atomizó utilizando una llama, constituida por una mezcla de aire / acetileno. Para el caso de elementos de alto punto de fusión (La, Al), se utilizó como combustible una mezcla de acetileno / óxido nitroso. Al cuantificar elementos muy fácilmente ionizables a la llama (Na, K), se agregó a la muestra cloruro de cesio (CsCl), como supresor de ionización (Harris, 2006). Para garantizar una relación lineal entre la absorción (o emisión) de radiación y la concentración del analito (Skoog, West, Holler & Crouch, 2005), se preparó una serie de patrones con concentración conocida dentro del rango lineal de cada elemento a partir de soluciones estándar de 1000 ppm de concentración. En el caso del lantano, sus patrones se prepararon a partir de óxido de lantano (La₂O₃) de 99,9 % de pureza.

Para el análisis mediante SEM-EDS, una muestra representativa del producto obtenido fue colocada sobre adhesivo conductor de carbono y, posteriormente, recubierta por deposición catódica; se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6390 que operó a un voltaje de aceleración de 30 kV. En el análisis de XRD, se empleó un difractómetro Philips PW-1840 con una longitud de onda incidente correspondiente a la radiación K α 1 del cobre (1,5406 Å). Se realizaron barridos desde 2 θ =10°

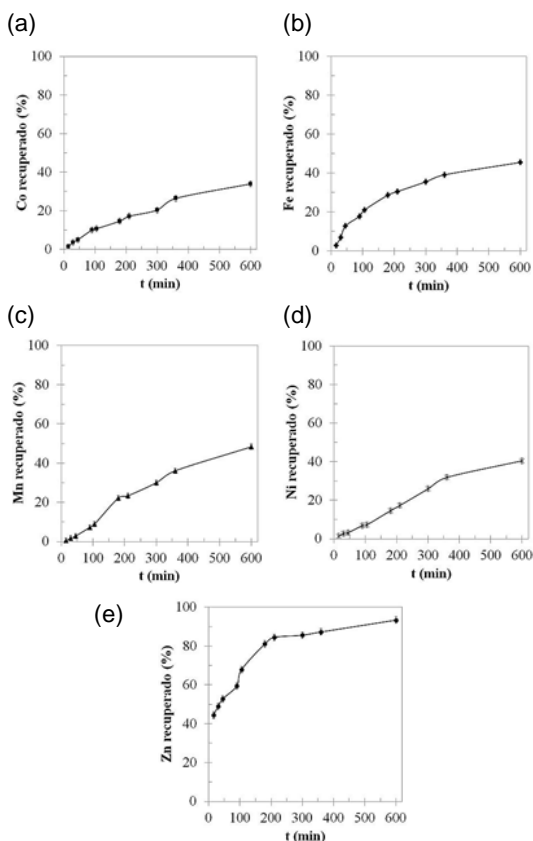
hasta $2\theta=90^\circ$, a una velocidad de $0,02\ 2\theta\cdot s^{-1}$, un voltaje de 30 kV y con una corriente de 22 mA. La identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se llevó a cabo haciendo uso de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data). Finalmente, el análisis por FTIR se llevó a cabo con un espectrómetro Bruker Tensor 27, realizándose 32 barridos sucesivos por espectro, con una resolución espectral de 2 cm^{-1} .

Resultados

En la figura 3 y en la figura 4 se observan los resultados de la lixiviación con ácido acético para el material anódico y para el material catódico, respectivamente. En los mismos se presenta el porcentaje de metal contenido en el residuo de pila (ánodo o cátodo) que pasa a la disolución, en función del tiempo, valores que se obtienen a partir del análisis químico por espectroscopía atómica (AS) de las disoluciones obtenidas en la etapa de lixiviación.

Figura 3. Metales en solución en función del tiempo con respecto al contenido en el material anódico de las pilas Ni-MH inicialmente, luego de lixiviar en frasco agitado empleando CH₃COOH al 5% v/v. (a) Co. (b) Fe. (c) Mn. (d) Ni. (e) Zn

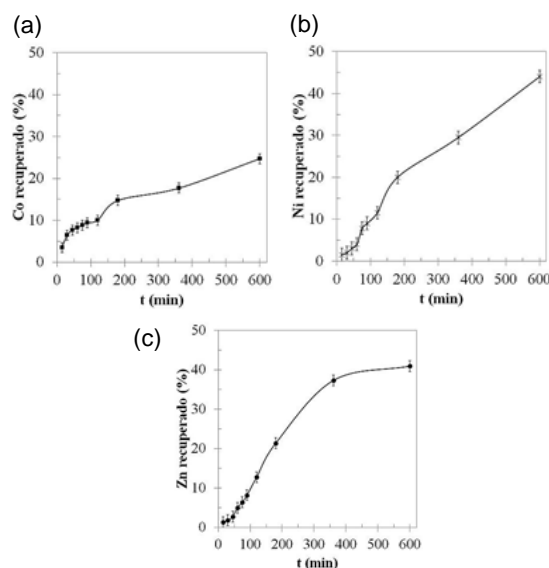
Fuente:elaborado por los autores



Cada punto representa el promedio de tres réplicas, y las barras de error indican la desviación estándar. En el caso del material anódico, el porcentaje de Ni disuelto para su posterior recuperación estuvo alrededor de 40 %, mientras que este valor fue cercano a 45 %, para el caso del material catódico. Estos valores resultan bajos, para lo normalmente aceptado en procesos llevados a cabo para este mismo tipo de materiales, empleando HCl como agente lixivante (Zambrano y otros, 2015).

Figura 4. Metales en solución en función del tiempo con respecto al contenido en el material catódico de las pilas Ni-MH inicialmente, luego de lixiviar en frasco agitado empleando CH₃COOH al 5% v/v. (a) Co. (b) Ni. (c) Zn

Fuente:elaborado por los autores



Además de Ni (metal mayoritario presente en los electrodos de las pilas), también se observó la disolución de metales como Co, Fe, Mn y Zn. En promedio, se tuvo un porcentaje de disolución (recuperación) de aproximadamente 39 % con respecto a la masa total de estos metales en cada electrodo, a excepción del Zn en el ánodo, el cual se disolvió casi en su totalidad, alcanzando un 93 % de recuperación en la solución. Una vez alcanzados los 600 minutos del tratamiento de lixiviación, las soluciones obtenidas, tanto para el material anódico como para el material catódico, se sometieron a un proceso de evaporación / cristalización, con el objeto de recuperar de ellas un material sólido que contuviera, de forma concentrada, a los metales lixivados.

La apariencia de estos dos productos sólidos, obtenidos luego de lixiviar los materiales electrónicos con CH₃COOH al 5 % v / v, se muestra en la figura 5. Si bien no se efectuó una medición cuantitativa del color de estos productos, la tonalidad verdusca que presentan pudiera considerarse indicativa de la presencia en estos de compuestos portadores de níquel. Se conoce que el color verde es característico de óxidos, hidróxidos y sales de níquel, tales como el acetato de níquel (Ni(CH₃COO)₂) (Sharpe, 1993; Odetti & Bottani, 2006). En la figura 6 se muestran las imágenes SEM de electrones secundarios de los materiales mostrados en la figura 5. Tanto el producto obtenido a partir del tratamiento del material anódico, como el que se obtiene del tratamiento del material catódico presentan forma irregular y aspecto granular-facetado, con un tamaño variable, que oscila entre 5 y 100 micrómetros. Se realizó un microanálisis químico semicuantitativo mediante EDS de toda el área de las imágenes de las figuras 6(a) y 6(b), cuyos resultados se muestran en la tabla 2. Este microanálisis químico muestra la presencia mayoritaria de Ni en ambos productos, así como también de C y O, lo que es de esperarse debido al agente lixiviante empleado, un ácido orgánico. No obstante, la presencia de O también puede ser indicio de que el Ni bajo la forma de algún compuesto oxidado, mientras que el C también puede provenir del recubrimiento empleado para la preparación de la muestra para su análisis por SEM-EDS (Mukhopadhyay, 2003). Además del Ni como principal elemento metálico, se observó también la presencia de La, y Co en el producto anódico y de K y Na en el producto catódico. Se detectó, además, un pequeño porcentaje de K y Mn en el producto anódico, y de Co y Zn en el producto catódico. Debe recordarse, sin embargo, que los valores obtenidos a través de SEM-EDS solo son referenciales, por tratarse de un análisis de tipo semicuantitativo.

Figura 5. Apariencia de los productos obtenidos luego de lixiviar el material electrónico con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter los licores preñados a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h, después de ser sometidos a molienda. (a) Producto anódico. (b) Producto catódico

Fuente:elaborado por los autores

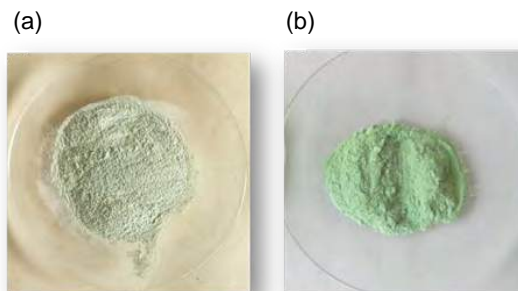


Figura 6. Imágenes SEM de electrones secundarios de los productos obtenidos luego de lixiviar el material electrónico con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter los licores preñados a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h, después de ser sometidos a molienda. (a) Producto anódico. (b) Producto catódico

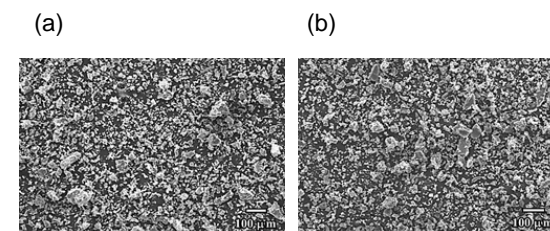


Tabla 2. Porcentaje en peso de cada elemento detectado sobre el área de las imágenes SEM de electrones secundarios, mostradas en la figura 6, obtenido por microanálisis químico semicuantitativo EDS

Fuente:elaborado por los autores

Elemento	C	Co	K	La	Mn	Na	Ni	O	Zn
Producto anódico (% m / m)	48,54	0,94	0,40	2,25	0,33	-	7,63	39,91	-
Producto catódico (% m / m)	41,52	0,55	1,72	-	-	1,05	16,97	37,35	0,84

En razón de lo anterior, los resultados vistos en la tabla 2 sirvieron de guía para la ejecución de un análisis químico cuantitativo global, mediante AS, para ambos productos sólidos obtenidos. Dicho análisis, mostrado en la tabla 3, confirma la presencia de los elementos metálicos detectados por SEM-EDS. Se obtuvo que el producto anódico estaba formado, principalmente, por un 17,6 % en peso de Ni y un 9,6 % en peso de La, mientras que el producto catódico contenía

fundamentalmente Ni, representando dicho elemento hasta el 30 % en peso del producto. La presencia en ambos productos de K y Na, en porcentajes apreciables, se atribuye al hecho de que los hidróxidos de dichos elementos se emplean en el electrolito de las pilas Ni-MH (Linden & Reddy, 2002; Dell & Rand, 2001; Scott, 2009).

Tabla 3. Análisis químico realizado por AS a los productos obtenidos luego de lixiviar el material electrónico con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter los licores preñados a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h

Fuente:elaborado por los autores

Elemento	Co	Fe	K	La	Mn	Na	Ni	Zn
Producto anódico (% m / m)	2,0	0,2	1,0	9,6	0,9	0,6	17,6	0,1
Producto catódico (% m / m)	1,8	-	2,8	-	-	1,0	30,0	1,5

Para completar la caracterización de los productos, obtenidos luego del procesamiento del ánodo y el cátodo de las baterías Ni-MH con ácido acético, se procedió a realizar un estudio de difracción de rayos x (XRD) y de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de los mismos. Los análisis XRD de los dos productos obtenidos, anódico y catódico, se muestran en las figuras 7 y 8, respectivamente. El detalle de la identificación de los compuestos presentes, mediante comparación con fichas patrón ICDD, se resume en las tablas 4 y 5. Por su parte, en las figuras 9 y 10, los espectros FTIR de los dos productos obtenidos.

Figura 7. Difractograma de rayos X del producto obtenido luego de lixiviar el material anódico de las pilas Ni-MH gastadas con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter el licor preñado a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h

Fuente:elaborado por los autores

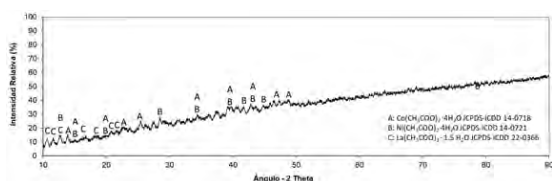


Figura 8. Difractograma de rayos X del producto obtenido luego de lixiviar el material catódico de las pilas Ni-MH gastadas con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter el licor preñado a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h

Fuente:elaborado por los autores

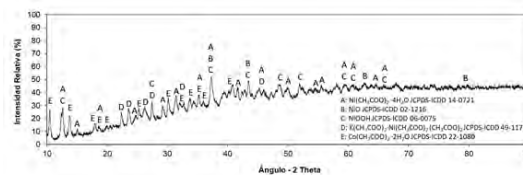


Tabla 4. Compuestos identificados a través de XRD en el producto obtenido luego de lixiviar el material anódico de las pilas Ni-MH gastadas con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter el licor preñado a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h

Fuente:elaborado por los autores

Compuesto identificado	Fórmula química	Ficha JCPDS-ICDD
Acetato de cobalto tetrahidratado	Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	14-0718
Acetato de níquel tetrahidratado	Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	14-0721
Acetato de lantano hidratado	La(CH ₃ COO) ₃ · 1,5H ₂ O	22-0366

Tabla 5. Compuestos identificados a través de XRD en el producto obtenido luego de lixiviar el material catódico de las pilas Ni-MH gastadas con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter el licor preñado a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h.

Fuente:elaborado por los autores

Compuesto identificado	Fórmula química	Ficha JCPDS-ICDD
Acetato de níquel tetrahidratado	Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	14-0721
Acetato mixto de potasio y níquel tetrahidratado	K(CH ₃ COO) ₂ · Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	49-1174
Oxihidróxido de níquel	NiOOH	06-0075
Oxido de níquel	NiO	02-1216
Acetato de cobalto dihidratado	Co(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	22-1080

Figura 9. Espectro IR del producto obtenido luego de lixiviar el material anódico de las pilas Ni-MH gastadas con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter el licor preñado a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h
Fuente:elaborado por los autores

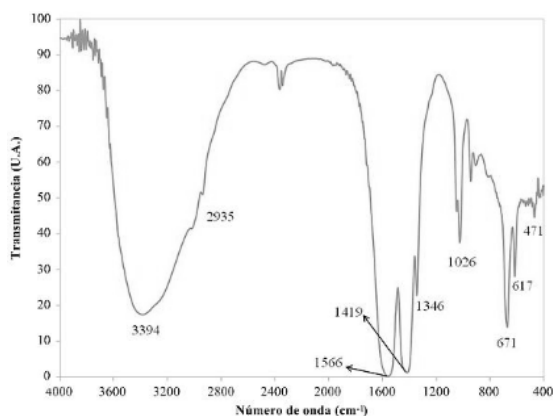
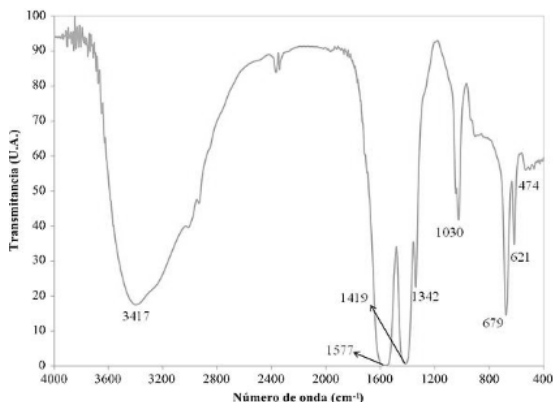


Figura 10. Espectro IR del producto obtenido luego de lixiviar el material catódico de las pilas Ni-MH gastadas con CH₃COOH al 5 % v / v durante 600 min y someter el licor preñado a evaporación / cristalización en una estufa a 70 °C durante 24 h
Fuente:elaborado por los autores



Tanto en la figura 9 como en la figura 10, las vibraciones moleculares observadas en el espectro infrarrojo de cada producto permiten verificar la naturaleza de los compuestos identificados a través de XRD. En el caso del producto obtenido a partir de la lixiviación del ánodo (figura 9), las bandas a 1566, 1419 y 1346 cm⁻¹ son características de los estiramientos simétricos y asimétricos COO⁻ de los grupos carboxílicos presentes en sales de ácidos carboxílicos (acetatos de metales); las bandas a

2935 y 1026 cm⁻¹ se asocian con el estiramiento CH- y un tipo de vibración característica de los grupos CH₃- en los acetatos; las bandas a 671 y 617 cm⁻¹ son flexiones fuera del plano de grupos OH- que pueden estar asociados al estiramiento a 471 cm⁻¹, característico de enlaces metal-oxígeno que existen en los hidróxidos metálicos (Socrates, 2001; Coates, 2000; Larkin, 2011). La banda a 3394 cm⁻¹ corresponde al estiramiento HOH del agua presente en la red cristalina (Sócrates, 2001; Stuart, 2004), lo que confirma la presencia de los acetatos en su forma hidratada. Se descarta la presencia de ácido acético libre, que hubiese quedado en exceso luego de la lixiviación, ya que no se observa su banda característica, a aproximadamente 1700 cm⁻¹ (Coates, 2000). Lo anterior también se aplica al espectro del producto obtenido a partir del cátodo, mostrado en la figura 10, pues las bandas, aunque a números de onda ligeramente distintos, poseen la misma morfología y representan la misma clase de compuestos.

Discusión

Estudios previos (Zambrano y otros, 2015) demostraron que al lixiviar a temperatura ambiente los materiales catódicos y anódicos de las pilas Ni-MH desechadas, se puede llegar a recuperar, en solución, poco más del 90 % del níquel inicialmente presente en estos desechos. En el presente estudio, tanto la figura 3 como la figura 4 muestran que el rendimiento obtenido en la disolución de Ni empleando CH₃COOH al 5 % v / v (vinagre comercial) sobre los electrodos de las pilas Ni-MH es muy bajo, estando alrededor del 40 % de recuperación. Sin duda, este valor bajo obedece a la naturaleza de ácido débil que tiene el ácido acético y resulta evidente que este valor pudiera mejorarse al incrementar la concentración de ácido acético o la temperatura de reacción, pues se trata de un medio que no es regido por la difusión (Llorente, 1991). Sin embargo, la temperatura óptima de lixiviación no fue objeto de estudio en el presente trabajo, en vista que lo que se pretendía era caracterizar los compuestos tipo sales orgánicas que era posible obtener a partir de las baterías, cuando sus materiales electrónicos son procesados con vinagre comercial. Tanto en la figura 3 como en la figura 4 se registra la presencia minoritaria de otros metales en el lixiviado, tales como Co, Mn y Zn, lo cual es natural, puesto que dichos metales suelen ser añadidos en pequeñas proporciones a los electrodos las pilas Ni-MH, fundamentalmente como modificadores del comportamiento eléctrico de los compuestos de níquel (Zambrano, y otros, 2015; Pietrelli, Bellomo, Fontana, & Montereali,

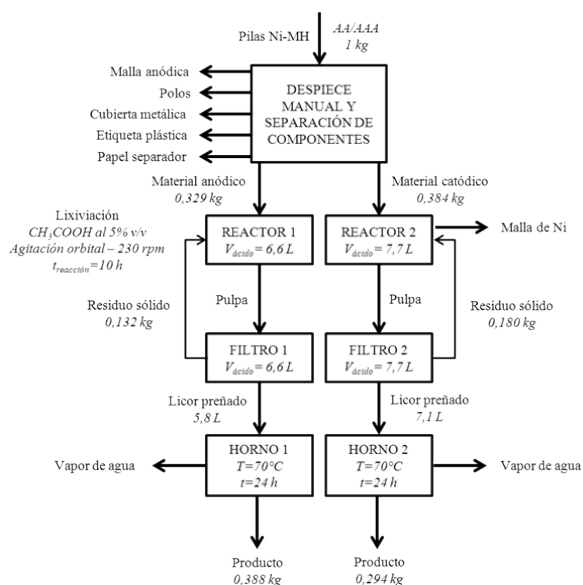
2005; Wu, y otros, 2009). A pesar de que, durante la lixiviación, estos metales presentaron un porcentaje de recuperación relativamente alto, particularmente en el caso del Zn (93 %), la tabla 3 muestra que la presencia de estos elementos en los productos obtenidos es pequeña, representando poco menos del 3,5 % en peso del total del producto y, de hecho, en los análisis por XRD solamente fue posible identificar compuestos de níquel, cobalto y lantano, tal y como se aprecia en las tablas 4 y 5.

En este orden de ideas, las técnicas de caracterización empleadas permitieron identificar con precisión el tipo y composición de los productos obtenidos. De este modo, se puede visualizar una variedad de posibles aplicaciones para cada uno de dichos productos. Si bien, cada compuesto puede ser empleado en distintas industrias, la idea sería apuntar a un mismo tipo de proceso o industria, en la cual convergiesen, como materia prima, los compuestos identificados en cada producto. Por ejemplo, de acuerdo con Patnaik (2013), el producto obtenido a partir del tratamiento con ácido acético del material catódico de la pila Ni-MH, rico en níquel (30 % en peso) podría utilizarse como aditivo para las industrias textil, cerámicas tradicionales y en la manufactura de vidrios coloreados. Por otro lado, el producto que se obtuvo al tratar los ánodos de las pilas Ni-MH con ácido acético presenta un contenido elevado de níquel (17,6 %) y de tierras raras (9,6 % de La), lo que también lo convierte en candidato interesante para la manufactura de fritas de vidrio coloreadas para la industria cerámica (Patniak, 2013). Por su parte, la combinación de níquel y lantano, bajo la forma de una sal orgánica (acetato), posibilitaría otros usos en los cuales la absorción de estos metales, por parte de seres vivos, resulte fundamental. Es el caso de su aplicación como fertilizantes aportantes de oligoelementos (micronutrientes) en cultivos vegetales. A fin de visualizar la importancia que tienen las tierras raras en la agricultura, debe considerarse que China, principal productor de elementos de tierras raras en el mundo (90 % de la producción mundial en 2001), dedica cerca del 1,5 % de su producción de óxidos de estos elementos a la agricultura (práctica que realiza desde 1972), mientras que Estados Unidos también ha implementado el uso de tierras raras en la agricultura desde 1979 (Olivares, Aguiar & Colonnello, 2011). Siendo también el níquel un oligoelemento para ciertos cultivos (Liu, Simonne, & Li, 2011), esta combinación de tierras raras y níquel, bajo la forma de una sal orgánica, pudiera resultar interesante para la industria agrícola.

Según lo expuesto anteriormente y, con base en los resultados obtenidos en el presente estudio, se realizó un balance de masas en todos los pasos involucrados durante el tratamiento con ácido acético de los materiales electroquímicos de las baterías Ni-MH gastadas, y se presenta en la figura 11 un diagrama de flujo de procesos. Dicho diagrama constituye una ruta para la valorización hidrometalúrgica para pilas Ni-MH convencionales (tamaños AA y AAA), tomando como base de cálculo 1 kg de pilas gastadas que ingresan al proceso. Es importante destacar que los componentes metálicos de las pilas Ni-MH, que no son lixiviados (malla anódica, cubierta metálica y polos), pueden ser comercializados como aleaciones Fe-Ni para su posterior reciclaje, por ejemplo, a través de métodos pirometalúrgicos convencionales (fundición), aumentando así los beneficios de retorno económico al proceso. En el caso del material catódico, luego de recircular el residuo, en el reactor se obtendrá cierta masa de mallas de níquel metálico que debe ser purgada para poder continuar con el proceso de lixiviación del material activo. Estas mallas también pueden ser comercializadas por separado, bajo la forma de chatarra de níquel.

Figura 11. Ruta de valorización hidrometalúrgica del material electroquímico de pilas Ni-MH gastadas CH₃COOH al 5 % v / v, suponiendo una masa inicial de pilas igual a 1 Kg

Fuente: elaborado por los autores



Conclusión

Los resultados obtenidos a través del presente trabajo de investigación demuestran que es posible valorizar el material electrolítico de las pilas Ni-MH gastadas a través de un proceso hidrometalúrgico que emplea ácido acético (vinagre comercial). Este proceso permitió la producción de sales orgánicas (acetatos), portadoras de níquel y tierras raras, las cuales podrían aprovecharse en diferentes industrias. El proceso planteado, así como los productos que genera, no solo implican una aplicación novedosa de la metalurgia extractiva recuperativa, sino que también constituyen una contribución para atenuar el potencial daño ambiental que genera desechar esta clase de artefactos directamente en vertederos municipales.

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al apoyo de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) de la Universidad Industrial de Santander, a través del proyecto de Capital Semilla N.º 1889 titulado "Evaluación de agentes lixiviantes basados en ácidos carboxílicos que permitan la separación selectiva del níquel y del cadmio, con el objeto de diseñar procesos hidrometalúrgicos más sustentables y aplicables en Colombia para el reciclaje de pilas y baterías desechadas".

Referencias

- Besenhard, J. (1999). *Handbook of Battery Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. En R. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 10815–10837). Chichester, England: John Wiley & Sons.
- Correia, A. & Martín, M. (2004). Potencial impacto ambiental de la disposición final de baterías usadas de teléfonos celulares en vertederos municipales. *Revista Ingeniería UC*, 11(3), 41-51.
- Dell, R. & Rand, D. (2001). *Understanding Batteries*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Frohlich, S. & Sewing, D. (1995). The BATENUS process for recycling mixed battery waste. *Journal of Power Sources*, 57(1), 27-30.
- Harris, D. (2006). *Análisis Químico Cuantitativo* (3ra ed.). Caracas: Editorial Reverté.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. San Diego, United States of America: Elsevier.
- Linden, D. & Reddy, T. (Edits.). (2002). *Handbook of Batteries* (Third ed.). New York, United States of America: The McGraw-Hill Companies.
- Liu, G.; Simonne, E. & Li, Y. (2011). *Nickel Nutrition in Plants*. Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida.
- Llorente, E. (1991). *Minería Química*. España: Instituto Tecnológico GeoMinero de España.
- Moccia, A.; Romero, C.; Orta, R. & Delvasto, P. (2015). Caracterización fisicoquímica de los materiales activos presentes en pilas gastadas del tipo Ni-Cd segregadas de un lote de pilas desechadas en la ciudad de Caracas. *Avances en Química*, 10 (1), 11-19.
- Mukhopadhyay, S. (2003). Sample preparation for microcopic and spectroscopic characterization of solid surfaces and films. In S. Mitra (Ed.), *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry* (pp. 377-411). Hoboken, United States of America: John Wiley & Sons.
- Nogueira, C. & Margarido, F. (2012). Battery Recycling by Hydrometallurgy: Evaluation of Simultaneous Treatment of Several Cell Systems. En M. Salazar-Villalpando, N. Neelameggham, D. Guillen, S. Pati, & G. Krumdick (Edits.), *Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies* (pp. 227-234). The Minerals, Metals, & Materials Society.
- Odeti, H. & Bottani, E. (2006). *Introducción a la química inorgánica* (Tercera ed.). Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral.
- Olivares, E.; Aguiar, G. & Colonnello, G. (2011). Elementos tierras raras en plantas vasculares. Una Revisión. *Interciencia*, 36(5), 331-340.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*. Chicago: McGraw-Hill.
- Pietrelli, L.; Bellomo, B.; Fontana, D. & Montereali, M. (2005). Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals. *Waste Management*, 25(2), 221-226.
- Sayilgan, E.; Kukrer, T.; Civelekoglu, G.; Ferella, F.; Akcil, A.; Veglio, F. & Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Hydrometallurgy*, 97(3-4), 158-166.
- Scott, K. (2009). Nickel-Metal Hydride batteries. En *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 199-208). Elsevier B.V.

- Sharpe, A. (1993). *Química Inorgánica (Segunda ed.)*. Barcelona, España: Editorial Reverté, S. A.
- Skoog, D., West, D., Holler, F. & Crouch, S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica (8va ed.)*. México: International Thomson Editores.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies (Third ed.)*. England: John Wiley & Sons.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. England: John Wiley & Sons.
- Vincent, C. & Scrosati, B. (1997). *Modern Batteries - An Introduction to Electrochemical Power Sources (Second ed.)*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Wu, F., Xu, S., Li, L., Chen, S., Xu, G. & XU, J. (2009). Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery . *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(2), 468-473.
- Zambrano, A.; Romero, C.; Moccia, A.; Orta, R.; López, J. & Delvasto, P. (2015). Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables gastadas de tipo Ni-MH. *Producción + Limpia*, 10(1), 51-63.