

# VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE CINCO Y MANGANESO EN LIXIVIADOS PROVENIENTES DE UNA PLANTA PILOTO DE RECUPERACIÓN DE METALES DE PILAS AGOTADAS.

Norma Buceta<sup>a</sup>, Lorena Falco<sup>a</sup>, H. Thomas<sup>a</sup>, G. Curutchet<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Planta Piloto Multipropósito/ Laboratorio de Servicios para la Industria y el Sistema Científico (Pla.Pi.Mu/ La.Se.I.Si.C),(CICPBA-UNLP), M.B.Gonnet, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup>Laboratorio de Análisis Ambiental. Escuela de Ciencias y Tecnología Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina

Área: Química Ambiental

## Introducción:

Las pilas agotadas son un tipo de residuo sólido urbano que al ser arrojado junto con la basura común, sin separar y mucho menos tratar, resulta uno más de tantos residuos contaminantes para nuestro medio ambiente. Año a año crece la preocupación por tratar de eliminar esta fuente de metales y químicos corrosivos que, cada vez en mayores cantidades, termina en los rellenos sanitarios sin tratamiento previo alguno.

La finalidad de este trabajo es la de verificar que el método propuesto para determinar cuantitativamente el contenido de Manganeso y Zinc en lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas por Espectroscopia de Absorción Atómica, atomización por llama aire-acetileno, es apropiado para este propósito.

Dicho proceso de recuperación consiste en la biolixiviación indirecta de la parte interna de pilas alcalinas y de cinc-carbón agotadas. La biolixiviación es la extracción de metales de minerales (en este caso las pilas) utilizando microorganismos, en este caso es indirecta porque la producción del medio ácido reductor (el medio lixivante) y la biolixiviación de las pilas se realizan en dos reactores diferentes. En un reactor tipo tanque agitado las pilas se ponen en contacto con un medio ácido reductor compuesto principalmente por ácido sulfúrico y politionatos que es producido por unas bacterias acidófilas: *Acidithiobacillus thiooxidans* cultivadas previamente en un biorreactor tipo *air-lift* relleno con azufre elemental que actúa como sustrato y soporte.

Los parámetros a evaluar en la validación del ensayo son:

- ✓ *Linealidad de la curva de calibrado*: Se evaluará 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 busca 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 evaluará en condiciones de Repetibilidad (r) 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 evaluará la confiabilidad de la medición del analito en presencia de interferencias.

## Materiales y métodos:

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 1.

Para esto se prepararon en laboratorio las soluciones madre correspondientes a cada metal a partir de sulfato de manganeso y cinc metálico. El blanco de matriz fortificado y el blanco de matriz corresponden al medio ácido reductor producido por las bacterias en el biorreactor con y sin agregado de analito respectivamente.

Tabla 1: Plan de estudio validación de Mn y Zn

Linealidad-Rango lineal	Repetibilidad (r)	Veracidad (%R)	Selectividad
6 ptos. 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 fortificada.

Todas las muestras fueron medidas en un Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo 3110. Las condiciones experimentales fueron las detalladas en la tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de Medida.

	Mn	Zn
Línea de absorción ( $\lambda$ ) nm	403.1	307,6
slit	0.2	0,7
Corriente de Lámpara cátodo hueco (mA)	25	15
Relación aire-acetileno	3.0:2.5	3.0:2.5

El intervalo de trabajo elegido para el Zn fue de 991,84 mglt<sup>-1</sup> a 6942,88 mglt<sup>-1</sup> y para el Mn el intervalo de trabajo de interés fue de 10.23 mglt<sup>-1</sup> a 51.15 mglt<sup>-1</sup>.

### Resultados y discusión:

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 miden y se registra la respuesta del instrumento para cada una de ellas.

Los resultados obtenidos fueron analizados y graficados como Absorbancia vs. Concentración con el programa de análisis de datos y gráficos Origin. Para determinar la ecuación que mejor describe la relación entre ambas variables se llevó a cabo un Análisis de Regresión Lineal. Se evaluaron valores de ordenada al origen (a), Pendiente (b), la Desviación Estándar de la Ordenada al Origen y de la Pendiente  $s_a$  y  $s_b$ , la 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 se muestra en el Figura 1a para el Mn y Figura 1b para el Zn.

Figura 1a

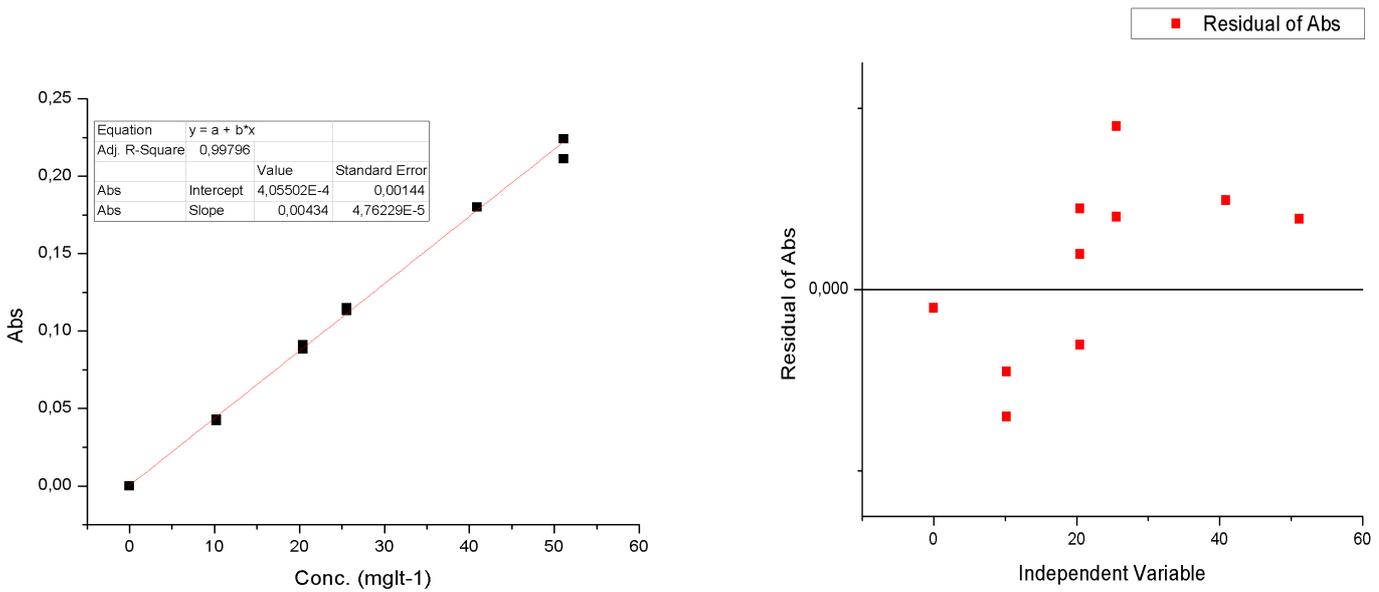
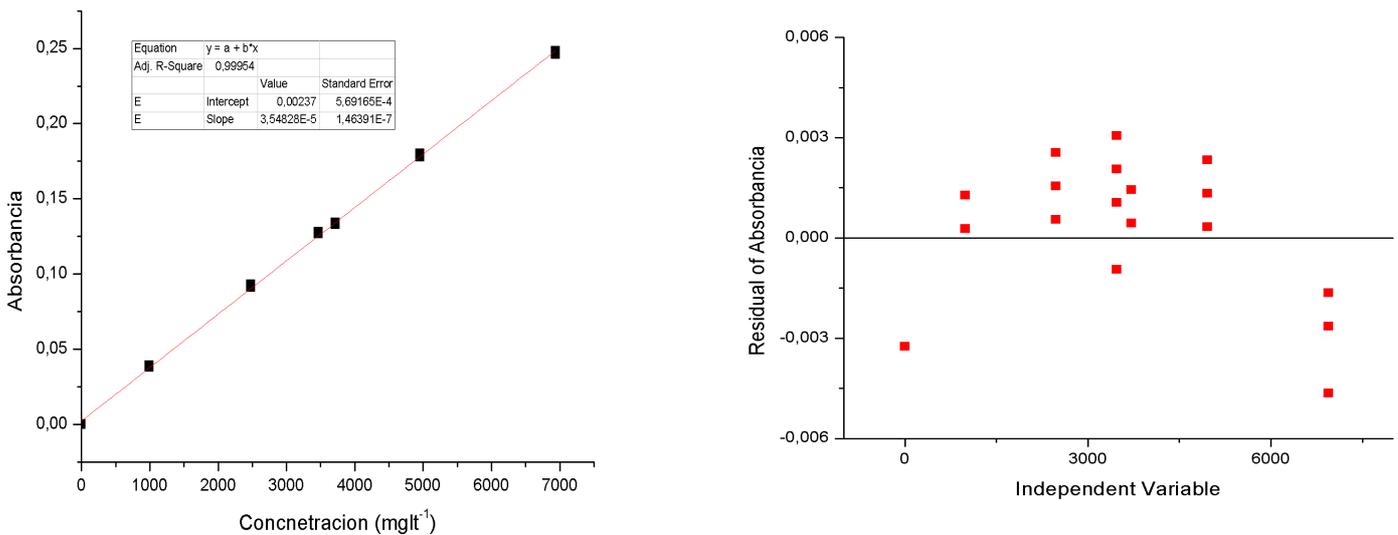


Figura 1b



Para estimar 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 mg/l y 4959,2 mg/l para el Zn y 10,23 ppm y 51,15 ppm para el Mn. Para el Zn los % R hallados se encuentran entre 86,45 % y 102,37% para el nivel mas bajo y entre 95,93% y 102,33% para el nivel mas alto. En el caso del Mn los % R hallados se encuentran entre 103,42 % y 113,98%, y entre 83,71 % y 92,24 % para cada nivel respectivamente.

El grado de acuerdo entre los resultados de ensayo cuando estos se miden en condiciones de Repetitividad (r):

- mismo laboratorio
- mismo equipamiento
- único analista
- mismo método

- misma muestra
- intervalos cortos de tiempo

se calculará a partir del RSDr (%CV) de las medidas a los niveles de concentración elegidos anteriormente para ambos metales. Los valores de %CV hallados para el Zn fueron 3,05 y 9,00 para el Mn fueron de 2,23 y 2,59.

Se analizan simultáneamente Blancos de reactivos, Blanco de matriz, 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.

### **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 Zinc (Zn) en lixiviados resultantes del proceso de recuperación de metales en pilas agotadas por Espectroscopia de Absorción Atómica es el adecuado.

### **Referencias**

- Statics for Analytical Chemistry, J.C.Miller, J.N. Miller. Ed J. Wiley and Sons. 1984.
- The Fitness for Purpose of Analytical Methods. Eurachem Guide, 1998.
- Flame Atomic Absorption spectrophotometry. EPA Método 7000B. Revisión 2. Febrero, 2007
- G. J. Olson · J. A. Brierley · C. L. Brierley, "Bioleaching review part B:Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries" *Appl Microbiol Biotechnol* (2003) 63:249–257, DOI 10.1007/s00253-003-1404-6
- De Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, F. Beolchini, and F. Veglio, "Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 975–983, 2007.