



Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales

Recuperación de Zn y Mn de pilas alcalinas agotadas y su reutilización en ladrillos de cerámica roja

Proyecto Final presentado por:

Luciano Andrés Rossi

Para optar al grado académico de Ingeniero en Materiales.

Dirección:

Dr. Raúl A. Procaccini

Co-dirección:

Dr. Adrián Alberto Cristóbal y Dra. María Rosa Katunar

Agradecimientos

A mi madre, María Paula Aragone, por haberme enseñado que la constancia y la disciplina muchas veces logran superar al talento, y por transmitirme con su ejemplo una forma de enfrentar los desafíos con perseverancia.

A mi padre, Andrés Rossi, por haberme formado en valores, por enseñarme con el ejemplo el respeto hacia los demás y por confiar y apoyarme incondicionalmente en cada etapa de este camino.

A mis hermanas, a mi abuela y a mi abuelo, por insistir en la importancia de formarme y transmitir que la educación es una herramienta fundamental para construir libertad y futuro.

A mi novia Denis Roca, por insistirme en que este proceso merecía ser concluido, incluso cuando yo mismo dudaba de la necesidad de hacerlo, y por recordarme que el verdadero valor del esfuerzo no está únicamente en el título alcanzado, sino en la lucha sostenida para llegar hasta él.

A mi compañero de banco y amigo, Julián Falzone, por haber estado a mi lado dentro y fuera del aula, peleando cada etapa como un hermano, celebrando cada final como un campeonato y recordándome que la vida también se construye en las cosas simples, más allá de la profesión y las responsabilidades.

A mis amigos, por empujarme siempre a ser un poco mejor, a exigirme más y a no conformarme en ningún aspecto de la vida.

A mis directores, especialmente a Raúl Procaccini, por abrirme las puertas al mundo de la investigación y mostrarme, con vocación y rigurosidad, una forma de ejercer la docencia y la ciencia que merece un reconocimiento mucho mayor del que muchas veces recibe.

A María Rosa Katunar, porque su materia *Química de los Materiales* despertó en mí la convicción de elegir esta rama de la ingeniería, y por representar, al igual que Raúl, el valor de la excelencia profesional ejercida con compromiso genuino.

A Xavier Hung, por acompañarme durante el último tramo de la carrera y por haber contribuido generosamente en este trabajo, brindándome tiempo y ayuda incluso más allá de lo que le correspondía.

A la Universidad Nacional de Mar del Plata y, en ella, al valor de la universidad pública, por haberme dado la oportunidad de formarme junto a excelentes profesionales en un ámbito que, como la vida misma, también expone sus desafíos, sus exigencias y sus contradicciones. Porque muchas veces es precisamente en esas dificultades donde se forja el carácter, el criterio y la capacidad de afrontar la realidad con madurez. Asumo, a través de este agradecimiento, la responsabilidad de devolver desde el ejercicio de mi profesión parte de la oportunidad recibida, con el compromiso de que esa posibilidad continúe llegando a otros.

*“La educación no cambia el mundo: cambia a las
personas que van a cambiar el mundo.”*

— Paulo Freire

RESUMEN

Las pilas alcalinas agotadas constituyen un residuo doméstico de creciente impacto ambiental debido a su volumen de generación y al contenido de metales potencialmente tóxicos. Este trabajo propone una alternativa de valorización basada en la recuperación de los óxidos de zinc y manganeso presentes en su interior, para su reutilización como aditivo funcional en la fabricación de cerámica roja estructural. La propuesta se enmarca en los principios de la economía circular y la simbiosis industrial local, orientados a reducir el pasivo ambiental urbano y generar valor agregado a partir de residuos peligrosos.

Para ello, se recuperaron y acondicionaron las fracciones activas de pilas alcalinas descargadas, que luego fueron incorporadas en distintas proporciones a una matriz de arcilla industrial proveniente de la ladrillera *Palmar* (Batán, Mar del Plata). Las mezclas fueron procesadas mediante prensado y sinterización convencional, evaluando su comportamiento físico, mecánico y ambiental con el fin de determinar la viabilidad de su aplicación industrial.

Los resultados mostraron que la adición controlada de los óxidos recuperados mejora la densificación y la cohesión de la matriz, alcanzando resistencias mecánicas comparables o superiores a las del material base. Desde el punto de vista estético, la incorporación de los compuestos de manganeso otorgó una tonalidad ferrítica oscura uniforme, de interés para aplicaciones en revestimientos. Para los ensayos ambientales preliminares —aunque requieren un conjunto más amplio de datos con técnicas adecuadas de análisis— se logró adaptar un protocolo de lixiviación que puede ser específico para este proceso y para las piezas finales conformadas.

Finalmente, el análisis económico de la planta piloto de valorización demostró su viabilidad técnica y operativa a escala local, con una inversión inicial reducida y costos mensuales equilibrados. En conjunto, los resultados obtenidos confirman que la reutilización de componentes metálicos de pilas alcalinas en cerámicas rojas es una estrategia técnicamente factible, ambientalmente segura y alineada con los modelos de producción sostenible promovidos por la economía circular.

Índice

TABLA DE ABREVIATURAS.....	1
CAPÍTULO 1: Introducción.....	2
1.1 Contexto ambiental y desafíos industriales.....	2
1.2 Problemática de los residuos industriales peligrosos.....	3
1.3 Caso particular: pilas alcalinas como residuo peligroso.....	4
1.4 Valorización de residuos peligrosos y economía circular.....	5
1.5 Objetivos.....	6
CAPÍTULO 2: Materiales y Métodos.....	8
2.1 Técnicas de caracterización estructural y química.....	8
2.2 Ensayos de caracterización e identificación química.....	13
2.3 Ensayos de caracterización física.....	17
2.4 Ensayos de caracterización mecánica.....	21
2.5 Ensayos de caracterización ambientales.....	23
CAPÍTULO 3: Materias Primas.....	26
3.1 Definición y caracterización de la arcilla.....	26
3.1.1 Extracción y Acondicionamiento de la Arcilla.....	31
3.1.2 Análisis estructural, químico y termoanalítico de la arcilla.....	32
3.2 Las pilas alcalinas: composición, funcionamiento y caracterización.....	37
3.2.1 Clasificación de materiales de la pila y acondicionamiento.....	39
3.2.2 Análisis estructural y químico de los electrodos activos.....	45
3.2.3 Ensayos de caracterización e identificación química de los electrodos activos	50
3.2.4 Análisis metalográfico y microestructural del recubrimiento externo (hojalata).....	55
3.3 Conclusión.....	57
CAPÍTULO 4: Confección y caracterización de las piezas cerámicas.....	59
4.1 Marco teórico.....	59
4.2 Preparación y procesamiento de las matrices cerámicas.....	61
4.2.1 Conformado y procesamiento.....	62
4.3 Caracterización de las matrices cerámicas.....	66
4.3.1 Análisis de las propiedades físicas de las matrices cerámicas.....	67
4.3.2 Análisis del comportamiento mecánico de las matrices cerámicas.....	75
4.4.3 Evaluación ambiental y lixiviación de los materiales sinterizados.....	81
4.4 Evaluación comparativa del desempeño mecánico y reclasificación técnica.....	83
4.5 Conclusión.....	82
CAPÍTULO 5: Análisis económico.....	85
5.1. Introducción.....	85
5.1.1 Contexto industrial de referencia: Fábrica Palmar.....	87
5.1.2 Descripción del proceso productivo considerado.....	89
5.1.3 Asociación tripartita Municipio–Planta–Palmar.....	90
5.1.4 Disponibilidad y valorización del residuo recuperado.....	91
5.2 Inversión inicial (CAPEX).....	92
5.3 Costos operativos (OPEX).....	94

5.4 Rendimientos y balance de masa.....	97
5.5 Conclusión.....	100

CAPÍTULO 6: Conclusiones.....	101
CAPÍTULO 7: Trabajos a futuro.....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	105

Tabla de abreviaturas

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
ARC100	Arcilla base al 100 %
CAPEX	Inversión en bienes de capital.
CIF	Costo del material R-MZ puesto en planta
DTA	Análisis térmico diferencial
FEM	Fuerza electromotriz
LOI	Pérdida de masa por ignición
MnX	Arcilla base + R-Mn (X = 5, 10, 20 %)
MZX	Arcilla base + R-MZ (X = 5, 10, 20 %)
OM	Microscopía óptica
OPEX	Gastos operativos del proceso
PPS	Pérdida de masa en sinterizado
PPT	Pérdida de masa total
PPV	Pérdida de masa en verde
R-Mn	Material recuperado del cátodo (rico en Mn_xO_y)
R-MZ	Mezcla en proporción másica 80 % R-Mn y 20 % R-Zn
R-Zn	Material recuperado del ánodo (rico en ZnO)
RS	Espectroscopía Raman
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TCLP	Procedimiento de Lixiviación por Característica de Toxicidad
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-Vis-NIR	Espectrofotometría ultravioleta-visible-IR cercano
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de rayos x
ZnX	Arcilla base + R-Zn (X = 5, 10, 20 %)

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Contexto ambiental y desafíos industriales

En las últimas décadas, el incremento sostenido de la actividad industrial ha generado un volumen significativo de residuos sólidos y efluentes líquidos que, en muchos casos, contienen compuestos con elevada toxicidad y persistencia ambiental. La acumulación y disposición inadecuada de estos materiales plantea un desafío global tanto desde la perspectiva de la protección de los ecosistemas como de la salud pública. [1]

La gestión de residuos industriales se encuentra en el centro de las políticas ambientales contemporáneas debido a que la liberación de contaminantes inorgánicos —entre ellos metales pesados y óxidos metálicos— puede producir alteraciones en la calidad del agua, del aire y del suelo. Estos contaminantes se caracterizan por su elevada estabilidad química, su capacidad de bioacumulación y por los riesgos que implican para organismos vivos, incluso a bajas concentraciones [2].

En este contexto, los sistemas productivos se enfrentan a la necesidad de incorporar estrategias que reduzcan la generación de residuos, promuevan su reutilización y garanticen un tratamiento seguro. El concepto de producción más limpia y las políticas de economía circular se consolidan como marcos de referencia ineludibles, donde la valorización de desechos industriales adquiere un rol estratégico [3]. La problemática no se limita a un aspecto ambiental, sino que posee un componente económico y social significativo. El aumento de la demanda de recursos naturales no renovables y las crecientes exigencias normativas en materia de gestión de residuos obligan a las industrias a replantear sus modelos de producción, explorando alternativas que integren sostenibilidad y competitividad. En este escenario, la investigación aplicada en materiales constituye una herramienta clave para desarrollar soluciones innovadoras capaces de transformar residuos peligrosos en insumos útiles, con potencial aplicación en diversos sectores productivos [4].

1.2 Problemática de los residuos industriales peligrosos

Los residuos industriales peligrosos constituyen una de las principales preocupaciones en materia de gestión ambiental a escala global. Su relevancia radica en la presencia de componentes químicos con propiedades tóxicas, persistentes y, en muchos casos, bioacumulables, que pueden generar efectos adversos tanto en los ecosistemas como en la salud humana. A diferencia de los residuos urbanos convencionales, cuya composición es más heterogénea y degradable, los residuos peligrosos se caracterizan por contener sustancias que, incluso en bajas concentraciones, poseen un elevado potencial de riesgo [5].

Entre los residuos peligrosos, aquellos de naturaleza inorgánica —particularmente los que contienen metales pesados y óxidos metálicos— tienen un impacto ambiental significativo. La movilidad de estos elementos en condiciones ambientales favorece su lixiviación hacia suelos y cuerpos de agua, incrementando la probabilidad de contaminación difusa y persistente. En el caso de los metales como plomo, cadmio, mercurio, zinc o manganeso, su toxicidad se relaciona con su capacidad de alterar procesos metabólicos, sustituir cationes esenciales en organismos vivos o inducir efectos genotóxicos. Estos mecanismos explican la creciente atención que organismos regulatorios y científicos han prestado al estudio de sus ciclos geoquímicos y a las tecnologías de inmovilización [2]. A pesar de ello, debe destacarse la diferencia en cuanto a peligrosidad del grupo de los metales como plomo, cadmio, cromo y mercurio, de zinc y manganeso, ya que los primeros constituyen un grupo sin actividad biológica necesaria para la vida a diferencia de zinc y manganeso que son necesarios en cantidades traza para procesos biológicos, actuando como cofactores enzimáticos.

En este marco, el tratamiento de residuos peligrosos se presenta como un desafío tecnológico y económico. Tecnologías de confinamiento, como los rellenos de seguridad, ofrecen soluciones de corto plazo, pero implican elevados costos de mantenimiento y riesgos asociados a la posible liberación de contaminantes a largo plazo. Por otro lado, procesos físico-químicos y biológicos pueden lograr una remediación parcial, aunque con limitaciones de escalabilidad y eficiencia frente a flujos masivos de residuos [6].

Así, la problemática de los residuos industriales peligrosos no reside únicamente en su volumen, sino en la naturaleza de sus componentes y en la ausencia de tecnologías plenamente eficaces para garantizar su neutralización definitiva. Frente a este panorama, surge la necesidad de enfoques innovadores basados en la valorización y reutilización, que permitan transformar un pasivo ambiental en un insumo útil, integrando principios de sostenibilidad y economía circular [7].

1.3 Caso particular: pilas alcalinas como residuo peligroso

Las pilas alcalinas constituyen uno de los flujos de residuos más representativos dentro de la categoría de residuos peligrosos debido a su elevado consumo a escala doméstica e industrial. Una vez agotadas, estas pilas concentran compuestos inorgánicos que, en ausencia de una gestión adecuada, pueden liberarse al ambiente a través de procesos de lixiviación, con consecuencias negativas para los ecosistemas y la salud humana [8].

Desde el punto de vista composicional, una pila alcalina descargada contiene principalmente óxido de zinc (ZnO) y óxidos de manganeso en distintas formas de oxidación, tales como Mn_2O_3 y Mn_3O_4 (un óxido doble de MnO y Mn_2O_3), además de trazas de otros metales. Estos compuestos, al estar expuestos a condiciones ambientales de humedad, pH variable y presencia de agentes complejantes, presentan una alta susceptibilidad a la disolución parcial, facilitando la liberación de especies metálicas al suelo y a los cuerpos de agua [9].

La gestión convencional de pilas agotadas ha estado históricamente basada en el confinamiento en rellenos de seguridad o en la incineración controlada [6]. Si bien estas prácticas buscan minimizar riesgos inmediatos, presentan limitaciones significativas: los rellenos requieren monitoreo permanente para evitar filtraciones y los procesos de incineración demandan sistemas de depuración complejos para el control de emisiones gaseosas. De manera complementaria, se han explorado rutas de recuperación metalúrgica que incluyen tecnologías hidrometalúrgicas y pirometalúrgicas [10,11]. La hidrometalurgia se basa en la disolución selectiva de los componentes metálicos mediante soluciones ácidas o reductoras, lo cual permite recuperar zinc y manganeso en formas reutilizables. Sin embargo, el proceso exige un estricto control de reactivos y genera corrientes líquidas secundarias que requieren tratamiento adicional. Por su parte, la pirometalurgia recurre a altas temperaturas para fundir y separar fases metálicas y oxídicas, con la ventaja de obtener productos de mayor pureza, aunque a costa de un elevado consumo energético y de la necesidad de sistemas robustos de control de gases residuales. A pesar de la existencia de estas alternativas, la recuperación integral de componentes de pilas alcalinas sigue presentando limitaciones en cuanto a costos, eficiencia y escalabilidad, lo que explica el bajo índice de reciclaje registrado a nivel mundial. Este contexto refuerza la necesidad de estrategias complementarias que no solo apunten a la recuperación metálica, sino también a la valorización de los residuos en nuevas matrices materiales capaces de inmovilizar los óxidos presentes y reducir su impacto ambiental.

En Argentina, el consumo anual de pilas primarias y secundarias (recargables) se estima en aproximadamente 200 millones de unidades, equivalentes a 5200 toneladas por año, con un peso

promedio cercano a 26 g por pila [12]. De este total, alrededor del 40 % corresponde a pilas primarias no recargables, y dentro de ellas, las alcalinas de dióxido de manganeso (Zn/MnO_2) representan cerca del 80 % del mercado [13,14]. Considerando una población nacional de 45.9 millones de habitantes, el consumo total equivale a una generación potencial de 0.11 kg de pilas por persona por año [12,15].

Considerando una población censada de 667082 habitantes en 2022 y una proyección demográfica al año 2025 de ≈ 679400 habitantes, la generación potencial de pilas en el Partido de General Pueyrredón se estima entre 76 y 89 toneladas por año, según el rango de consumo per cápita nacional ($0.113 \text{ kg} \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$) [15]. Al ajustar esta magnitud por la fracción correspondiente a pilas alcalinas primarias (≈ 0.4 del total), se obtiene un flujo local aproximado de 25 a 29 t/año de pilas alcalinas agotadas bajo condiciones de población residente estable. No obstante, el caso particular de Mar del Plata, cabecera del partido y principal centro urbano y turístico costero del país, presenta fluctuaciones estacionales de población muy marcadas: durante la temporada estival la ciudad duplica o incluso triplica temporalmente su población efectiva, alcanzando valores de entre 1.2 y 1.8 millones de habitantes [15-17]. Si se incorpora este factor de ocupación turística ($f = 2.0\text{--}2.5$) al modelo de generación per cápita, la cantidad de pilas consumidas y eventualmente descartadas se incrementa proporcionalmente, alcanzando valores máximos del orden de 60–70 toneladas año^{-1} de pilas alcalinas agotadas. Este rango ampliado refleja con mayor realismo el flujo anual total de pilas que ingresan al sistema urbano local, integrando tanto el consumo de los residentes permanentes como el asociado a la población flotante estacional, cuyo impacto sobre los residuos peligrosos de pequeña escala es especialmente relevante en áreas turísticas de alta densidad temporal como Mar del Plata.

1.4 Valorización de residuos peligrosos y economía circular.

La valorización de residuos peligrosos se inscribe en el marco de la economía circular, cuyo propósito central es mantener los materiales en uso el mayor tiempo posible, reduciendo la extracción de recursos vírgenes y minimizando la generación de desechos. A diferencia del modelo lineal de producción–consumo–desecho, la economía circular propone la integración de flujos residuales como insumos en nuevos procesos productivos, transformando lo que antes constituía un pasivo ambiental en un recurso con valor agregado [4,5]. En este marco, la incorporación de residuos industriales en matrices inorgánicas se presenta como una alternativa que combina mitigación de riesgos ambientales y generación de productos útiles. La cerámica roja, ampliamente

utilizada en la industria de la construcción, surge como un material receptor atractivo debido a su disponibilidad, bajo costo y capacidad para integrar diversos compuestos en su estructura durante el proceso de cocción [18]. El aprovechamiento de residuos en este tipo de matrices no solo contribuiría a disminuir la cantidad de desechos destinados a disposición final, sino que también abriría la posibilidad de desarrollar materiales con nuevas propiedades y con un perfil más sostenible. Sin embargo, el éxito de estas iniciativas depende de la verificación experimental, que permita confirmar la aptitud técnica y ambiental de los productos obtenidos [19].

En este contexto, el presente trabajo plantea la reutilización de componentes recuperados de pilas alcalinas agotadas —principalmente óxidos de zinc y de manganeso— en la fabricación de ladrillos de cerámica roja. El enfoque de la investigación se centra en evaluar de manera conjunta sus propiedades mecánicas y su estabilidad ambiental frente a ensayos de lixiviación, con el fin de valorar la viabilidad de esta propuesta como contribución a la economía circular [8,9].

1.5 Objetivos

Objetivo general

Evaluar la viabilidad técnica y ambiental de incorporar materiales anódicos ricos en óxidos de zinc y materiales catódicos ricos en óxidos de manganeso, recuperados a partir de pilas alcalinas agotadas, en la producción de cerámica roja. Para ello se analizará su influencia en las propiedades mecánicas, microestructurales y en la estabilidad frente a la lixiviación de metales pesados.

Para alcanzar este propósito, se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

1. Recuperación y acondicionamiento de materiales

Desarrollar un procedimiento controlado de desmontaje y procesamiento de pilas alcalinas agotadas, con el fin de obtener material anódico rico en óxido de zinc y material catódico rico en óxidos de manganeso, aptos para su posterior utilización en formulaciones cerámicas.

2. Caracterización de materias primas

Caracterizar química y microestructuralmente los materiales recuperados y la arcilla base, evaluando su idoneidad como insumos en la formulación cerámica.

3. Formulación y fabricación de ladrillos

Producir ladrillos de cerámica roja incorporando diferentes proporciones de los materiales anódicos y catódicos recuperados, estableciendo un modelo experimental de valorización de residuos tecnológicos.

4. Evaluación de propiedades mecánicas

Analizar la resistencia a compresión y a flexión de los ladrillos fabricados, comparando los resultados con materiales convencionales de referencia.

5. Evaluación de estabilidad ambiental

Determinar la liberación de Zn y Mn mediante ensayos de lixiviación estandarizados bajo norma que simulen condiciones ambientales reales.

6. Análisis de factibilidad tecnológica

Estudiar la viabilidad de una planta de recuperación de pilas alcalinas destinada a producir materiales anódicos y catódicos acondicionados para su uso en la industria cerámica roja.

CAPÍTULO 2

Materiales y Métodos

En este capítulo se describen los materiales utilizados (reactivos, equipos de laboratorio, etc.), los métodos de caracterización y los ensayos empleados en este trabajo. Estas metodologías se aplicaron tanto a las materias primas (óxidos provenientes de pilas y arcilla roja), como a las piezas cerámicas obtenidas en forma de ladrillos.

2.1 Técnicas de caracterización estructural y química

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Principio. El SEM permite obtener imágenes de alta resolución mediante el barrido de un haz de electrones focalizado sobre la superficie de la muestra. La interacción de los electrones incidentes con los átomos del sólido genera distintos tipos de señales, entre ellas electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE) y rayos X característicos. Los SE, de baja energía ($\approx 1\text{--}50$ eV), proporcionan información topográfica detallada, mientras que los BSE, de mayor energía, son sensibles al número atómico y permiten contrastar zonas con distinta composición o fase. Los rayos X característicos emitidos por desexcitación electrónica son detectados mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), lo que posibilita el análisis químico elemental semicuantitativo [20].

Implementación. Las observaciones se realizaron en un microscopio JEOL JSM-7600F operando a 20 kV. Las muestras de arcilla en polvo se analizaron en estado seco; cuando fue necesario se aplicó un recubrimiento conductor ultrafino mediante *sputtering* de oro. El análisis permitió determinar: (i) la morfología y distribución de las partículas, (ii) la presencia de porosidad abierta y (iii) la existencia de defectos de agregación que pueden afectar los mecanismos de compactación y densificación durante la sinterización [20,21].

Difracción de rayos X (XRD)

Principio. Este ensayo consiste en el paso de un haz de rayos X a través de una muestra del material en forma de polvo. En esta situación, la proximidad entre la longitud de onda emitida y el tamaño de la red cristalográfica (si la muestra es cristalina) permite la ocurrencia de fenómenos de difracción. Así, mediante el conocimiento de la longitud de onda de la radiación emitida, y la

detección y determinación del ángulo de los rayos transmitidos se puede conocer la estructura cristalina de las especies presentes en la muestra. La identificación de fases se basa en la condición de interferencia constructiva de la *Ley de Bragg*, $n\lambda = 2d \sin \theta$, que relaciona la longitud de onda (λ) con el espaciamiento interplanar (d) y el ángulo de difracción (θ). El patrón funciona como “huella dactilar” para análisis cuali-/cuantitativo [19,22].

Implementación. El análisis se realizó en un difractómetro PANalytical X’Pert PRO, con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron en un rango de 10–80° (2 θ), procesados mediante el software HighScore Plus, y las fases se identificaron comparando los picos experimentales con la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD). El estudio se aplicó a la arcilla matriz, con el objetivo de determinar la presencia de fases filosilicatadas, cuarzo y fracciones accesorias [19, 23].

Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

Principio. En la XRF, la irradiación de un haz primario de rayos X procedente de un tubo de rayos X provoca la emisión de rayos X fluorescentes con energías discretas características de los elementos presentes en la muestra. Se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, y polvos. La excitación fotoeléctrica de capas internas y emisión de líneas características se utiliza para cuantificación elemental (mayores, menores y trazas). En ED-XRF se obtiene detección multielemento con mínima preparación [24,25].

Implementación. Las muestras fueron preparadas como polvos finos ($< 75 \mu\text{m}$), compactados en pastillas sin aglutinante. Medición bajo atmósfera de He para mejorar respuesta en elementos ligeros. Se cuantificaron constituyentes mayoritarios en arcilla y la composición del ánodo rico en Zn y del cátodo rico en Mn recuperados de pilas alcalinas. La calibración se realizó con materiales de referencia certificados (MRC) y control de deriva instrumental [25,26].

Espectroscopía ultravioleta-visible-IR cercano (UV-Vis-NIR)

Principio. La espectroscopía UV-Vis se basa en la absorción selectiva de radiación ultravioleta y visible por parte de una muestra. La absorción ocurre cuando la energía del fotón incidente coincide con la diferencia entre niveles electrónicos, promoviendo la excitación de un electrón a un estado de mayor energía. La medida de absorbancia en el rango 200–800 nm permite identificar transiciones

electrónicas (banda prohibida), defectos estructurales (energía de Urbach) y especies en solución (bandas de transferencia de carga o $d-d$). Para polvos opacos se empleó reflectancia difusa con esfera integradora, donde la luz reflejada en múltiples direcciones se homogeniza en una cavidad recubierta internamente con BaSO_4 , permitiendo registrar la fracción de radiación difusamente reflejada y obtener espectros equivalentes de absorbancia [19,22,27].

Implementación. Espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-Vis-NIR 3600 Plus, equipado con detectores PbS, InGaAs y fotomultiplicador, cubriendo el rango espectral 3300–200 nm.

- *Modo solución:* análisis de soluciones líquidas de las reacciones químicas de caracterización y de lixiviación (cubetas de cuarzo, 1 cm de camino óptico; 200–800 nm; blanco de matriz).
- *Modo reflectancia difusa:* se analizaron tanto los polvos ricos en Zn (R-Zn, ánodo) y ricos en Mn (R-Mn, cátodo) provenientes de las pilas alcalinas descargadas, como los polvos provenientes de los ladrillos conformados con la incorporación de Zn y Mn en la matriz de cerámica roja. Las mediciones se realizaron en modo de reflectancia difusa empleando una esfera integradora ISR-03 acoplada al equipo. La Figura 2.1 muestra la esfera integradora observada desde arriba, junto con el montaje experimental utilizado para la determinación de la línea de base con el estándar sólido de BaSO_4 (izquierda) y el montaje correspondiente a la medición de las muestras en polvo (derecha).

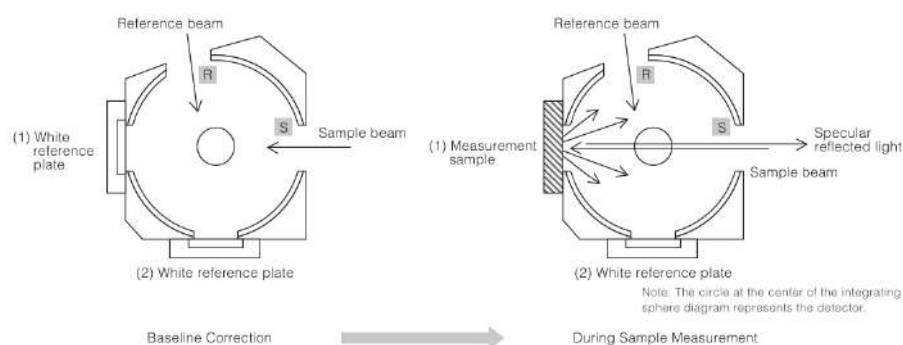


Figura 2.1 Vista superior de la esfera integradora y montajes para línea de base con BaSO_4 y medición de polvos.

Espectroscopía Raman (RS)

Principio. La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la radiación incidente (efecto Raman), mediante la cual una fracción de la luz intercambia energía con los modos vibracionales del sólido. En materiales cristalinos, los modos observados corresponden a vibraciones normales permitidas por simetría, determinadas por el grupo espacial y la coordinación local. Cada fase cristalina presenta un conjunto específico de bandas cuya posición e intensidad relativa dependen de su estructura y grado de orden. En este contexto, el término firmas vibracionales diagnósticas refiere al conjunto característico de bandas Raman que permiten identificar inequívocamente una fase cristalina o diferenciar polimorfos. En óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4), las variaciones en simetría y coordinación Mn–O generan espectros distintivos en el rango $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. En el ZnO (estructura wurtzita), el modo $E_2(\text{high}) \sim 437\text{ cm}^{-1}$ constituye un indicador sensible del orden cristalino y de posibles tensiones o defectos estructurales [19,21,28].

Implementación. Equipo Horiba LabRAM HR Evolution, láser 532 nm, $100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ de resolución. Modo seco, controlando potencia y acumulaciones para evitar recocido local. En Mn_xO_y se priorizó la asignación de bandas características de valencia/estructura; en ZnO, verificación de integridad cristalina [19].

Microscopía óptica (OM)

Principio La microscopía óptica metalográfica ($\approx 50\times\text{--}400\times$) aplicada sobre superficies pulidas y, cuando corresponde, atacadas químicamente, permite evaluar tamaño de grano, fases, morfología microestructural y continuidad de recubrimientos metálicos sobre sustratos metálicos. En sistemas acero + recubrimiento niquelado, el ataque con Nital resalta principalmente la microestructura ferrítica del acero base; la capa de Ni, al ser delgada y resistente al reactivo, se estudia con mayor fidelidad en condición pulida (sin ataque), observando su continuidad, adhesión e interfaz metalúrgica con el sustrato [29].

Implementación. Las muestras de la carcasa externa de la pila se prepararon siguiendo protocolo metalográfico estándar:

- Inclusión en resina fenólica mediante prensa automática Buehler Simplimet 1000, para asegurar orientación correcta y protección del recubrimiento durante el preparado.

- Desbaste con SiC de granulometría decreciente hasta P1200 y pulido con suspensiones de alúmina.
- Observación en pulido (sin ataque) para valorar continuidad/espesor relativo del recubrimiento y calidad de la interfaz.
- Ataque con Nital 2 % en muestras seleccionadas, destinado a revelar la microestructura ferrítica del núcleo de acero y ayudar a definir la interfaz recubrimiento–sustrato.
- Registro de micrografías en el rango 50×–400×.

Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA)

Principios

- TGA: esta técnica de análisis permite conocer la evolución de la masa de una muestra en función de la temperatura. Los eventos de reducción de masa pueden ser asignados a una especie presente en el material, lo cual permite obtener una descripción cuantitativa sobre la estabilidad térmica del material bajo estudio. Para ello, se realiza un calentamiento con rampas de ascenso de temperatura definidas y en atmósfera controlada. El registro de la temperatura y la masa de la muestra permiten conocer su comportamiento. En este caso, puede discriminar desorción de agua, deshidroxilación (p. ej., caolinita → metacaolín), descomposición de carbonatos y reacciones redox/volátiles [18,19,22,30].
- DTA: mide la diferencia de temperatura muestra-referencia durante un programa térmico idéntico, identificando eventos endo/exotérmicos (fusión, cristalización, reorganizaciones estructurales) [19,22].

Implementación. Analizador térmico Shimadzu TGA-50/DTA-50 (acoplado TA-50 WSI), aire como atmósfera, ~20 mg en cápsula de Pt, temperatura ambiente → 1000 °C, 10 °C·min⁻¹. Se obtuvieron: curva TGA (cuantificación de fracciones: humedad/gases, orgánicos, cenizas) y curva DTA (señales endo/exo asociadas a deshidroxilación, recristalizaciones y onsets de sinterización) [19,30].

Evaluación de estabilidad térmica de los óxidos

Principio. Con el fin de verificar la respuesta térmica de los polvos ricos en óxidos de Zn y Mn frente al ciclo de sinterización empleado en este trabajo, se sometieron directamente a un tratamiento térmico equivalente al utilizado para las formulaciones cerámicas (rampa de 5 °C/min hasta 950 °C, con mantenimiento de 4 h en atmósfera oxidante). Este procedimiento buscó determinar si, bajo estas condiciones, los polvos experimentaban vitrificación, sinterización visible, coalescencia o cualquier modificación macroscópica que comprometiera su integridad para su posterior incorporación en la matriz arcillosa. La ausencia de cambios macroscópicos y de signos de vitrificación bajo las mismas condiciones térmicas que la sinterización constituye un criterio suficiente, en el marco de este estudio, para considerar que los óxidos mantienen estabilidad térmica dentro del rango ensayado [19,22,27,28].

Implementación. Los polvos fueron sometidos a un ciclo térmico con una rampa de 5° C/min hasta 950 °C, con mantenimiento durante 4 h en atmósfera oxidante. Luego se verificó su estabilidad en función de la permanencia de sus características estructurales y químicas.

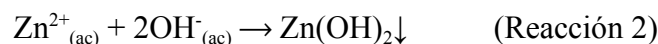
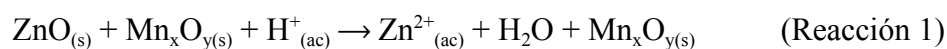
2.2 Ensayos de caracterización e identificación química

Objetivo. Utilizar un conjunto de ensayos químicos para realizar un estudio sistemático de identificación de especies y caracterización a través de los productos de reacción, o por la formación de especies con cromóforos en el rango UV-Visible. Los polvos provenientes de ambos electrodos de las pilas, se trataron con diferentes reactivos químicos, en tubos de ensayo o vasos de precipitados, buscando formación de precipitados, evolución de gases o especies coloreadas. Dado que ambos polvos poseen restos de KOH (electrolito de las pilas) previamente a cada ensayo se lavaron con abundante agua bidestilada y posterior secado en estufa a 100-110 °C. Todos los ensayos, salvo se indique lo contrario, se realizaron a temperatura ambiente, utilizando material de vidrio en campana de gases, y con elementos de protección personal [19,28].

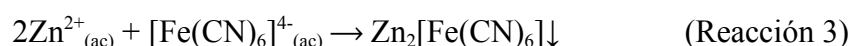
Identificación del material del ánodo de Zn:

La identificación cualitativa del zinc presente en el material anódico se realizó mediante tres ensayos independientes, basados en la reactividad del catión Zn^{2+} frente a diferentes agentes precipitantes o complejantes.

1. *Reacción con solución de álcali.* Se aprovecha la disolución selectiva entre los óxidos de Zn y Mn frente al ácido clorhídrico diluido y posterior ataque con NaOH o NH₄OH para formar hidróxido de zinc [28].



2. *Reacción con ferrocianuro de potasio.* Por formación de precipitado blanco de Zn₂[Fe(CN)₆]. A partir de solución al 1-2% de ferrocianuro de potasio, K₂Fe(CN)₆, en medio ligeramente ácido con HCl (pH 5-6).



3. *Formación de complejo con reactivo o-fenantrolina.* El catión Zn²⁺ puede formar un complejo estable en medio ácido con el reactivo 1,10-fenantrolina que puede identificarse con espectrofotómetro UV-Visible en el rango de 300 a 350 nm, ya que posee bandas de transferencia de carga en dicho rango [31]. Si bien el reactivo es específico para Fe(II), en ausencia del mismo y en ciertas condiciones, como las indicada en la referencia anterior, puede lograrse un complejo estable.

Identificación del material del cátodo de Mn:

Dado que el estado de carga de la pila determina la composición del cátodo —predominando MnO₂ en pilas cargadas y generando Mn₂O₃ o MnO en estados progresivos de descarga—, la Tabla 2.1 resume las características distintivas de cada óxido y las reacciones cualitativas comúnmente utilizadas en laboratorio para su identificación.

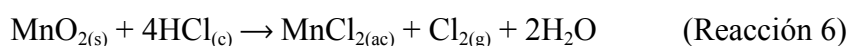
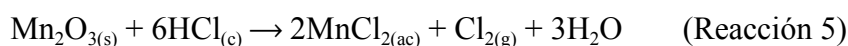
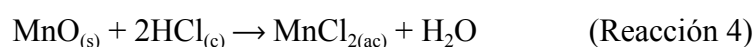
Tabla 2.1 Identificación cualitativa de óxidos de manganeso presentes en el cátodo de pilas alcalinas.

Óxido	Color	Reacción con HCl(c) en caliente	Reacción con NaOH(ac)
MnO	Gris verdoso	Se disuelve como Mn ²⁺ (ac), generando solución rosa pálida por transiciones d-d débiles	Precipita Mn(OH) ₂ (blanco) → oscurece por oxidación
Mn₂O₃	Pardo	Se reduce a Mn ²⁺ (ac); en exceso de Cl ⁻ puede observarse tonalidad verde-amarillenta asociada a especies clorocomplejadas, con leve liberación de Cl ₂ (g)	Se transforma en MnO ₂ (precipitado oscuro)

MnO₂	Negro	Libera Cl ₂ (g); puede formarse solución verde-amarillenta por especies clorocomplejadas de Mn ²⁺ en medio altamente clorurado	En presencia de H ₂ O ₂ → formación de manganato (color verde)
------------------------	-------	--	--

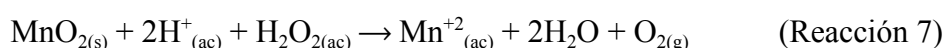
A partir de la Tabla 2.1 se infiere que el ataque con NaOH permite distinguir claramente entre MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ por la naturaleza y estabilidad de los productos de reacción formados.

4. *Reacción con ácido clorhídrico concentrado en caliente.* Se busca la acción combinada de un ácido fuerte y los iones cloruro para promover disolución y formación de complejos solubles estables [32]. Esta reacción es válida para los óxidos de MnO, Mn₂O₃ y MnO₂:



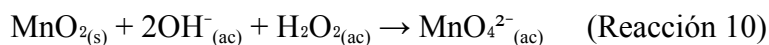
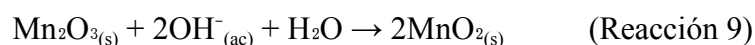
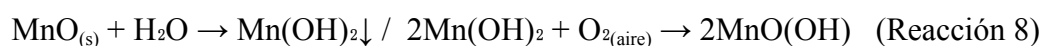
En medio de ácido clorhídrico concentrado, el exceso de iones Cl⁻ genera el complejo tetraédrico MnCl₄²⁻ color verde-amarillento. Asimismo, se puede identificar esta reacción por el fuerte olor a cloro gaseoso liberado, excepto para el MnO, donde se espera observar una solución rosa pálida debido a transiciones *d-d* débiles del catión Mn(II) [28,33].

5. *Reacción con ácido sulfúrico y agua oxigenada.* La acción combinada del medio ácido fuerte y un oxidante fuerte favorece rutas de disolución asistidas por el peróxido [28,32,34]:



Esta reacción se evidencia por la evolución de oxígeno gaseoso y la lenta decoloración del óxido inicial hasta una solución levemente rosa del catión Mn(II).

6. *Reacción con solución de NaOH.* En medio alcalino, los distintos óxidos de Mn presentes en el cátodo de las pilas descargadas generan distintos productos:



En estos casos, el MnO genera inicialmente un precipitado blanco de hidróxido de Mn(II) que luego se oxida muy fácilmente en aire para formar un compuesto marrón de fórmula

MnO(OH). Por otro lado, el óxido de Mn(III) da MnO₂ insoluble color marrón también, pero de manera directa incluso en ausencia de aire, y el MnO₂ presente en el cátodo podría dar una solución verde de ion manganato, MnO₄²⁻, en presencia de agua oxigenada [28].

Procedimientos

1) Reacción con solución de álcali

Sobre 1-2 g de polvo de ZnO previamente tratado se añaden 5 mL de HCl 1:1 hasta disolución. Si se observa material insoluble (óxidos de Mn y C) se filtra y luego se añade NaOH o NH₄OH 0.5 mol L⁻¹ hasta pH cercano a 8. El precipitado se puede filtrar, lavar con agua destilada y calcinarlo a 400-600 °C durante 1-2 hs para obtener ZnO con buena pureza [28,32].

2) Reacción con ferrocianuro de potasio

Sobre 2–3 mL de disolución de Zn²⁺ del ensayo anterior se controla el pH a 5-6. Si es necesario, se alcaliniza con NaOH 0.5 mol L⁻¹. Se añaden 1–2 mL de disolución de ferrocianuro de potasio al 1 % hasta observar la formación del precipitado blanco de Zn₂[Fe(CN)₆] [32].

3) Formación de complejo Zn-o-fenantrolina

Se utilizan 1-2 g de polvo de ZnO, al cual se le añade HCl 1:1 hasta disolución completa. El ZnCl₂ obtenido se ataca con una solución etanólica 20 mol L⁻¹ de o-fenantrolina, que luego se analiza en espectrofotómetro de doble haz, en cubetas de cuarzo, para el rango de 300-350 nm [31].

4) Reacción con ácido clorhídrico concentrado en caliente

HCl 12 mol L⁻¹ y 6 mol L⁻¹ (50 % v/v); 2.00 g sólido/ensayo; 5 mL de disolución; condición estática; sobrenadantes 200–800 nm. En medio clorhídrico fuerte, Mn(II) y cloruros se estabilizan; la fracción disuelta depende de la vía redox y complejación con Cl⁻ [32].

5) Reacción con ácido sulfúrico y agua oxigenada

Sobre 200 mg de muestra de óxido del cátodo se adiciona una mezcla de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ y H₂O₂ “100 vol.”; 5.43 mL H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ y se completa a 25 mL con H₂O₂; ultrasonido 5 min. El Mn(IV) (MnO₂) sufre disolución reductiva hacia Mn²⁺(ac) [28,34].

6) Reacción con solución de NaOH

Se utiliza una solución acuosa de NaOH 1 N para atacar 200 mg de muestra sólida. Si se observa un precipitado blanco de Mn(OH)₂ que se oscurece en poco tiempo se confirma MnO. La formación

inicial de un insoluble marrón de MnO_2 confirma la existencia de Mn_2O_3 . Si no se observa reacción inicial, pero la solución se torna azul con el agregado de 10-15 mL de H_2O_2 “100 vol” se confirma existencia de MnO_2 [28].

2.3 Ensayos de caracterización física

Cambio dimensional durante el sinterizado

Principio. El cambio dimensional (ΔV) resulta de secado y, principalmente asociado al tratamiento térmico de sinterización (evaporación de agua, deshidroxilación, descomposición de carbonatos y formación de fase líquida transitoria). Contracciones menores a 8% se asocian a buena calidad; superiores pueden comprometer estabilidad [19,22]. Ec. (2.1).

Etapas del cambio volumétrico.

- *Secado:* eliminación de agua libre en poros interparticulares, con contracciones moderadas dependientes de humedad relativa, temperatura y características texturales de la arcilla; Ec. (2.2).
- *Sinterización:* principal etapa de contracción, originada por reacciones de deshidroxilación, descomposición de carbonatos y formación de fases líquidas transitorias. Estos fenómenos inducen *shrinkage* neto, cuya magnitud depende de la composición química (contenido de volátiles, óxidos fundentes, porosidad inicial) y del ciclo térmico aplicado (temperatura máxima, rampas de calentamiento y estadio a la temperatura final mantenimiento); Ec. (2.3).

Implementación. El ΔV se evaluó sobre los ladrillos cerámicos conformados para cada formulación (ARC100, MnX, ZnX y MZX).

En cada probeta se midieron longitud (L), ancho (B) y espesor (H) en tres puntos distribuidos uniformemente, calculando el volumen mediante:

$$V = L * B * H \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Las mediciones se realizaron en tres estados sucesivos del procesamiento:

1. Estado en verde: inmediatamente después del conformado.
2. Estado seco: tras 24 h de secado a temperatura ambiente.

3. Estado sinterizado: luego del ciclo térmico en horno eléctrico INDEF (hasta 1200 °C).

A partir de los volúmenes obtenidos en cada estado, el cambio volumétrico (ΔV) se calculó entre etapas consecutivas:

- ΔV_{secado} (%): contracción volumétrica entre el estado en verde y el estado seco.

$$\Delta V[\%] = \frac{V_{\text{verde}} - V_{\text{seco}}}{V_{\text{verde}}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.2)}$$

- $\Delta V_{\text{sinterizado}}$ (%): contracción volumétrica entre el estado seco y el estado sinterizado.

$$\Delta V[\%] = \frac{V_{\text{seco}} - V_{\text{sinterizado}}}{V_{\text{seco}}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Este esquema permitió diferenciar los efectos de la evaporación de agua libre durante el secado respecto a los procesos de densificación y contracción durante el sinterizado [35].

Pérdida de masa

Principio. La pérdida de masa en materiales cerámicos permite identificar la eliminación de agua libre, agua estructural, compuestos orgánicos y productos volátiles derivados de la descomposición térmica. Este comportamiento, descrito ampliamente en la literatura cerámica, se analiza separando las etapas de secado y sinterización, dado que cada una presenta mecanismos y efectos microestructurales distintos [19,22].

Etapas de pérdida de masa.

- *Pérdida de peso en verde (PPV):* Corresponde a la evaporación del agua libre retenida en los poros interparticulares durante el secado de las piezas conformadas. Un secado controlado es fundamental para evitar gradientes internos que generen fisuración o deformaciones; Ec. (2.4).
- *Pérdida de peso en sinterizado (PPS):* Incluye la eliminación de agua estructural por deshidroxilación de filosilicatos (como illita o muscovita), la posible deshidratación de óxidos hidratados, la combustión de materia orgánica residual y la descomposición térmica de carbonatos o sulfatos presentes en la matriz arcillosa. Estos procesos liberan especies gaseosas (H_2O , CO_2 , SO_2) y afectan la evolución de la porosidad y la densificación durante el ciclo térmico; Ec. (2.5).

Parámetros derivados

- *Pérdida de masa total (PPT)*: Es la suma de PPV y PPS, representando el comportamiento global del sistema frente a la eliminación de volátiles en las etapas de secado y sinterización; Ec. (2.6).
- *Pérdida por ignición (LOI, Loss on Ignition)*: En el campo cerámico, LOI se define como la fracción de masa perdida tras calcinación entre 900 y 1000 °C, rango en el cual se completan la deshidroxilación, la oxidación de compuestos orgánicos y la descomposición de carbonatos y sulfatos [18, 19]. En este trabajo, el ciclo de sinterizado aplicado alcanzó 950 °C con un mantenimiento isotérmico de 3 h, temperatura equivalente a la empleada en los ensayos de calcinación convencionales. En consecuencia, la pérdida de masa registrada entre el estado seco y el estado sinterizado es operativamente equivalente al valor de LOI, aunque se denomina pérdida de peso en sinterizado (PPS) por corresponder al proceso productivo cerámico; Ec. (2.5).

Implementación. La pérdida de peso se determinó registrando la masa de las probetas en tres etapas:

1. Verde: post-conformado.
2. Seco: tras 24 h a condiciones ambientales controladas.
3. Sinterizado: al finalizar el ciclo térmico en horno eléctrico.

Con estos datos se calcularon:

$$PPV[\%] = \frac{m_{verde} - m_{seco}}{m_{verde}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.4)}$$

$$PPS[\%] \simeq LOI [\%] = \frac{m_{seco} - m_{sinterizado}}{m_{seco}} \times 100 \quad \text{Ec. (2.5)}$$

$$PPT[\%] = PPV + PPS \quad \text{Ec. (2.6)}$$

Consideraciones

El análisis diferenciado de PPV y PPS permite relacionar las pérdidas con los fenómenos de secado y sinterización, aportando criterios para optimizar condiciones de procesado y mejorar la calidad

final. Asimismo, el valor de LOI constituye una referencia comparativa para evaluar la aptitud de materias primas arcillosas y su influencia en el desempeño de los productos cerámicos [18,19].

Porosidad aparente y densidad aparente

Principio. La porosidad aparente —también denominada porosidad abierta— corresponde a la fracción de volumen de poros interconectados accesibles a un fluido respecto al volumen total de la probeta. Se excluyen los poros cerrados, por lo que este parámetro constituye un indicador directo del grado de densificación y permeabilidad de los materiales cerámicos; Ec. (2.7).

Por su parte, la densidad aparente (ρ_a) se define como la relación entre la masa seca de la probeta y el volumen aparente ocupado, considerando los poros abiertos. Ambos parámetros, analizados en conjunto, permiten evaluar la eficiencia del proceso de sinterización y su influencia en las propiedades mecánicas y de durabilidad de las piezas; Ec. (2.8).

Implementación. Las determinaciones se realizaron conforme al método de Arquímedes¹, siguiendo la norma IRAM 12510 [36]. Para cada probeta se registraron tres masas características:

- *Masa seca (M_s):* tras secado en estufa a 100 ± 5 °C durante 24 h, hasta alcanzar peso constante.
- *Masa saturada (M_{ss}):* medida luego de la inmersión en agua destilada durante 24 h y posterior ebullición durante 2 h, asegurando la completa penetración del agua en los poros accesibles.
- *Masa sumergida (M_i):* obtenida con la probeta suspendida en agua destilada, mediante balanza hidrostática, que permite calcular el volumen desplazado.
- *Porosidad aparente (P_a):*

$$P_a(\%) = \frac{M_{ss} - M_s}{M_{ss} - M_i} * 100 \quad \text{Ec. (2.7)}$$

¹ El principio de Arquímedes establece que todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical ascendente igual al peso del volumen de fluido desplazado. En el método gravimétrico aplicado, este principio permite determinar el volumen accesible al agua mediante la diferencia entre la masa seca, la masa saturada y la masa sumergida, lo que habilita el cálculo de la porosidad aparente y de la densidad aparente según las expresiones ya definidas en Ec. (2.7) y Ec. (2.8).

donde $M_{ss} - M_s$ representa la masa de agua contenida en los poros accesibles. Se asumió una densidad del agua $\rho_{H_2O}=0.9975 \text{ g/cm}^3$, válida para agua bi-distilada a 23 °C.

- *Densidad aparente (ρ_a):*

$$\rho_a = \frac{M_s}{M_{ss} - M_i} * \rho_{H_2O} \quad \text{Ec. (2.8)}$$

utilizando los mismos valores experimentales obtenidos en el ensayo de porosidad.

Consideraciones

La porosidad aparente brinda información directa sobre la conectividad de los vacíos accesibles y, por ende, sobre la capacidad del material para absorber agua. La densidad aparente refleja tanto el grado de compactación y cierre de poros alcanzado durante el sinterizado como las transformaciones mineralógicas y reacciones de fase que pueden modificar la densidad intrínseca del sistema. En matrices arcillosas, procesos como la deshidroxilación de filosilicatos, la formación de fases vítreas o nuevas fases cristalinas y las transformaciones redox pueden alterar la distribución de masa y volumen, influyendo en el valor final de densidad. En materiales cerámicos rojos estructurales, el análisis integrado de porosidad y densidad resulta esencial para interpretar la evolución microestructural y su correlación con propiedades como la resistencia a la compresión, la durabilidad y el comportamiento frente a agentes ambientales [19, 21].

2.4 Ensayos de caracterización mecánica

Los materiales cerámicos destinados a la construcción requieren de una caracterización mecánica rigurosa para asegurar su desempeño estructural en servicio. Dado su carácter frágil, los ensayos destructivos más empleados son la compresión y la flexión, en tanto que los ensayos de tracción directa presentan limitaciones debido a la baja resistencia inherente de estos materiales y a la dificultad de fijación sin generar fracturas prematuras [19,22].

Ensayo de compresión

Principio. La compresión uniaxial constituye el ensayo de referencia en cerámicos estructurales como ladrillos y bloques, ya que la resistencia a la compresión (σ_r) es el parámetro principal que

condiciona su función portante. Ec. (2.9). La curva tensión–deformación obtenida permite, además, determinar el módulo elástico (E) (Ec. (2.10)) y el apartamiento de la linealidad (σ_y), proporcionando información sobre rigidez y el inicio de comportamientos no lineales asociados a microfisuración [19,21,22].

Implementación. El ensayo se realizó de acuerdo con la norma IRAM 12586, empleando una máquina universal Mohr & Federhaff AG Mannheim, con las siguientes condiciones [37]:

- Capacidad máxima: 100 kN.
- Velocidad de carga: 8.25 kN/min.
- Precarga inicial: –0.5 kN.

Las probetas ($37 \times 40.3 \times 15.2$ mm) se obtuvieron por corte controlado de las matrices sinterizadas y se cargaron en la dirección del espesor. La carga se aplicó en frío hasta la fractura, registrándose la curva σ – ϵ .

Parámetros determinados:

- *Resistencia a la compresión (σ_r):*

$$\sigma_r = \frac{F^*}{A} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

donde F^* es la carga máxima soportada (N) y A el área de sección transversal (mm^2) [19].

- *Módulo elástico (E):* obtenido de la pendiente inicial de la curva σ – ϵ en la región elástica, tras superar la etapa de acomodamiento de la probeta:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

donde σ es la tensión aplicada y ϵ es la deformación correspondiente. Su valor está fuertemente condicionado por la porosidad, principal factor microestructural que reduce la rigidez en cerámicos [22].

- *Apartamiento de la linealidad (σ_y):* tensión correspondiente al punto donde la curva σ – ϵ deja de ser lineal. El cociente σ_y/σ_r se utiliza como índice de linealidad. Este parámetro refleja el inicio de procesos irreversibles como microgrietas o redistribución de partículas

[18].

Ensayo de flexión

Principio. La resistencia a flexión (o módulo de rotura, MOR) constituye una medida indirecta de la resistencia a tracción, parámetro crítico en materiales frágiles donde la iniciación y propagación de grietas por tracción determinan la falla. Ec (2.11). El ensayo de flexión en tres puntos es el método estándar, permitiendo además obtener el módulo de elasticidad en flexión (E) [19,21,22].

Implementación. El ensayo se realizó siguiendo la norma IRAM 12587, en una máquina Instron Serie 4467 con control por desplazamiento [38]. Condiciones:

- Velocidad de carga: 0.5 mm/min.
- Distancia entre apoyos (*span*): 61 mm.
- Precarga inicial: 0.03 kN.
- Condiciones ambientales: 25 ± 2 °C.
- Dimensiones de probetas: $74.4 \times 40.3 \times 15.2$ mm.

Las probetas se colocaron sobre dos apoyos y se aplicó carga monotónica en el centro hasta la fractura, registrando simultáneamente carga y deflexión.

Parámetros determinados:

- *Módulo de rotura* (MOR):

$$MOR = \frac{3LF^*}{2bd^2} \quad \text{Ec (2.11)}$$

donde F^* es la carga máxima (N), L la distancia entre apoyos (mm), b el ancho y d el espesor de la probeta.

2.5 Ensayos de caracterización ambientales

Ensayo de lixiviación (TCLP adaptado a ladrillos cerámicos)

Principio. El ensayo de lixiviación se emplea para evaluar la estabilidad química y ambiental de matrices que contienen óxidos metálicos potencialmente tóxicos, determinando su liberación bajo

condiciones simuladas de disposición en vertedero. El procedimiento de referencia es el *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP), el cual establece condiciones normalizadas de pH, agitación y relación líquido/sólido, permitiendo comparar los resultados con límites regulatorios de residuos peligrosos. En este trabajo, el método se aplicó de forma adaptada a ladrillos cerámicos fabricados con óxidos de Zn y Mn recuperados de pilas alcalinas, complementando los lineamientos con la Prueba de Extracción de Compuestos Tóxicos, con el fin de robustecer el análisis ambiental [39-41].

Implementación.

1. *Preparación de la muestra:* los ladrillos sinterizados se trituraron hasta alcanzar un tamaño de partícula ≤ 1 mm, asegurando la superficie de contacto requerida por el TCLP. Se homogeneizaron lotes de 200–300 g, de los cuales se tomaron porciones de 100 g para cada ensayo.
2. *Prueba preliminar de pH:* se pesaron 5 g de muestra y se mezclaron con 96.5 mL de agua desionizada durante 5 min. Los valores de pH obtenidos (<5) indicaron la utilización del Fluido de Extracción N°1 (pH 4.93 ± 0.05).
3. *Preparación del fluido de extracción N°1:*
 - 5.7 mL de ácido acético glacial,
 - 500 mL de agua desionizada,
 - 64.3 mL de NaOH 1N,
 - completar a 1 L con agua desionizada, ajustando a pH 4.93 ± 0.05 .
4. *Ensayo de lixiviación:* se colocaron 4 g de muestra en frascos de vidrio, adicionando 80 mL de solución lixivante (relación líquido/sólido 20:1). Los sistemas se cerraron herméticamente y se agitaron *end-over-end* a 30 ± 2 rpm durante 18 ± 2 h, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C).
5. *Separación del extracto TCLP:* al finalizar la agitación, las suspensiones se filtraron con filtros de fibra de vidrio ($0.6\text{--}0.8$ μm), previamente lavados con HNO₃ 1N. El líquido filtrado se recogió como “extracto TCLP”, registrando su pH final.
6. *Conservación y análisis:* los extractos se mantuvieron a 4 °C hasta su procesamiento analítico. Las concentraciones de metales se determinaron mediante espectrofotometría

UV-Vis, empleándose tanto los extractos directos como el uso de reactivos específicos (4-(2-pyridylazo)resorcinol para la cuantificación de Zn^{2+} y el método de peryodato de potasio para la oxidación y determinación de Mn). De forma complementaria, se realizaron mediciones por espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) con el fin de validar y corroborar los valores obtenidos por UV-Vis.

Parámetros obtenidos. A partir del extracto generado por el TCLP adaptado, se determinaron las concentraciones de Zn y Mn lixiviados ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) mediante las técnicas mencionadas anteriormente [40,41].

CAPÍTULO 3

Materias primas

3.1 Definición y caracterización de la arcilla

Las arcillas son materiales naturales, inorgánicos y de grano fino que desempeñan un papel fundamental en la ingeniería de materiales debido a sus propiedades físicas y químicas singulares. Su utilización abarca industrias como la cerámica, la construcción, la salud y la química; por su aporte transversal a cadenas productivas y a tecnologías de alto impacto se consideran un recurso estratégico, aún cuando la disponibilidad de yacimientos de calidad económicamente explotables es limitada [18,19,30].

Técnicamente, las arcillas se definen como materiales plásticos en estado húmedo, capaces de ser moldeados bajo presión y de endurecerse por secado y posterior sinterizado. Esta plasticidad, junto con su capacidad de intercambio iónico, estabilidad térmica y comportamiento mecánico, las convierte en materias primas versátiles. En clasificación granulométrica, la fracción arcilla corresponde al extremo fino (del orden de micrómetros) del espectro limo–arcilla aceptado por la literatura especializada y sociedades técnicas del área [18,22,30].

Además de sus componentes minerales principales, las propiedades de las arcillas están influenciadas por la presencia de minerales no arcillosos, materia orgánica y sales solubles. Estos factores adicionales afectan parámetros clave como la textura, la coloración y las propiedades reológicas, ampliando aún más el rango de aplicaciones potenciales. La combinación de estas características hace que las arcillas no solo sean fundamentales en aplicaciones tradicionales como la cerámica y la construcción, sino también en tecnologías emergentes como la remediación ambiental y los materiales compuestos avanzados [30]. El avance en técnicas analíticas como la difracción de rayos X, la espectroscopía infrarroja y la microscopía electrónica ha permitido una caracterización más precisa de las arcillas, facilitando su aprovechamiento en procesos industriales y tecnológicos [20,30,42].

Estructura Cristalina: Los minerales arcillosos que constituyen la fracción activa de las arcillas pertenecen a la familia de los filosilicatos, caracterizados por una estructura cristalina laminar basada en la repetición de unidades tetraédricas y octaédricas.

Desde el punto de vista estructural, los filosilicatos están formados por:

- **Capas tetraédricas (T)**, compuestas por tetraedros de SiO_4 enlazados entre sí mediante vértices compartidos, formando láminas bidimensionales.
- **Capas octaédricas (O)**, constituidas por cationes como Al^{3+} , Mg^{2+} o Fe^{3+} coordinados por oxígeno u grupos hidroxilo.

La combinación de estas capas da lugar a estructuras tipo 1:1 (T–O) y 2:1 (T–O–T), cuya disposición determina propiedades como plasticidad, capacidad de intercambio catiónico y estabilidad térmica.

Desde el punto de vista químico-estructural, estos minerales se describen como aluminosilicatos hidratados, frecuentemente con sustituciones isomórficas que generan carga estructural compensada por cationes intercambiables.

Esta arquitectura laminar constituye la base de la clasificación mineralógica y explica el comportamiento físico-químico característico de las arcillas empleadas en aplicaciones cerámicas [22].

1. Capa Tetraédrica (T):

La Figura 3.1 representa esquemáticamente la organización de los tetraedros de sílice (SiO_4), donde un átomo de silicio se encuentra coordinado tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno. Tres de estos oxígenos (basales) se disponen coplanarmente y son compartidos con tetraedros vecinos, generando una red bidimensional de simetría aproximadamente hexagonal mediante el compartimiento de vértices.

El cuarto oxígeno, denominado oxígeno apical, se orienta perpendicularmente al plano definido por los oxígenos basales y se proyecta hacia la capa octaédrica adyacente, compartiéndose con esta última. Esta disposición geométrica permite el acoplamiento entre las láminas tetraédricas y octaédricas, dando lugar a estructuras tipo 1:1 (T–O) o 2:1 (T–O–T) características de los minerales arcillosos.

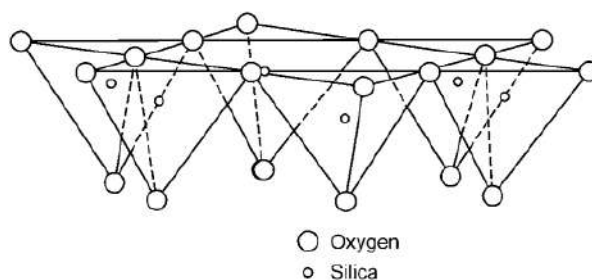


Figura 3.1 Representación esquemática de las capas tetraédricas.

2. Capa Octaédrica (O):

La Figura 3.2 muestra la configuración de la capa octaédrica, constituida por cationes metálicos (como Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o Mg^{2+}) coordinados por seis oxígenos u grupos hidroxilo (OH^-), formando unidades estructurales de geometría octaédrica. Estos octaedros se enlazan entre sí compartiendo aristas, lo que genera una lámina bidimensional continua que constituye la capa octaédrica de los minerales arcillosos. Desde el punto de vista estructural, cuando dos de cada tres posiciones octaédricas están ocupadas (típicamente por Al^{3+}), la lámina se denomina dioctaédrica; cuando las tres posiciones están ocupadas (frecuentemente por Mg^{2+}), se clasifica como trioctaédrica. Esta diferencia en ocupación influye directamente en la carga estructural, la capacidad de intercambio catiónico y el comportamiento fisicoquímico del mineral.

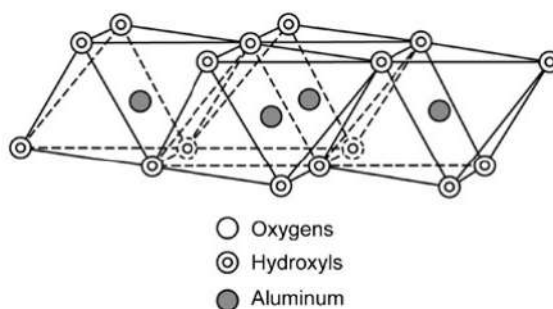


Figura 3.2 Representación esquemática de las capas octaédricas.

Formación de Minerales Estratificados: La combinación de capas tetraédricas y octaédricas origina estructuras básicas denominadas estratos. Según su disposición, se clasifican en:

- **Minerales 1:1:** están constituidos por una lámina tetraédrica unida directamente a una lámina octaédrica mediante el compartimiento de oxígenos apicales (ej. caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Presentan baja capacidad de intercambio catiónico, limitada plasticidad y elevada estabilidad térmica debido a la fuerte interacción interlaminar.
- **Minerales 2:1:** están formados por una lámina octaédrica ubicada entre dos láminas tetraédricas, con las cuales comparte oxígenos apicales, constituyendo una unidad estructural integrada T–O–T (ej. montmorillonita). Esta disposición favorece la generación de carga estructural por sustituciones isomórficas y la presencia de cationes interlaminares, lo que explica su elevada capacidad de intercambio catiónico y propiedades de hinchamiento.
- **Minerales 2:1:1:** presentan una lámina adicional tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) intercalada entre las unidades T–O–T (ej. cloritas), lo que incrementa la estabilidad química y térmica al reducir la movilidad interlaminar.

Procesos Geológicos y Sustitución Isomórfica: Los minerales arcillosos se forman y transforman a través de procesos geológicos como la meteorización química, el hidrotermalismo y la diagénesis [18,31]. Durante estos procesos, la meteorización de la corteza terrestre desempeña un papel determinante en la generación de minerales arcillosos, promoviendo la descomposición de minerales primarios —como feldespatos y micas— y su posterior recomposición en minerales más estables bajo condiciones ambientales específicas [30].

Uno de los mecanismos más relevantes en la evolución de las arcillas es la sustitución isomórfica, en la cual cationes presentes en las capas tetraédricas (T) u octaédricas (O) son reemplazados por otros de radio iónico similar. Por ejemplo, el aluminio (Al^{3+}) puede sustituir al silicio (Si^{4+}) en la capa T, mientras que cationes como magnesio (Mg^{2+}) o hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) pueden reemplazar al aluminio en la capa O [22,30]. Esta sustitución genera una carga negativa en la estructura cristalina, compensada por la presencia de cationes intercambiables —sodio (Na^+), potasio (K^+) o calcio (Ca^{2+})— en los espacios interlaminares.

Las sustituciones isomórficas afectan directamente las propiedades físicas y químicas de los minerales de arcilla:

- *Capacidad de adsorción:* se incrementa la retención de cationes y moléculas de agua en las capas interlaminares, como ocurre en la montmorillonita [30].

- *Cohesión y plasticidad:* un mayor contenido de cationes intercambiables mejora la trabajabilidad en aplicaciones cerámicas y constructivas [22].
- *Reactividad química:* la variabilidad composicional influye en la interacción de las arcillas con reactivos, favoreciendo su uso en catálisis y remediación ambiental [30].

En conjunto, estos procesos explican la diversidad mineralógica de las arcillas y su adaptabilidad a un amplio rango de aplicaciones industriales y tecnológicas.

Impurezas y Control de Calidad: Las arcillas naturales, además de sus minerales principales, suelen contener impurezas como cuarzo, feldespatos, carbonatos, óxidos de hierro y materia orgánica. Estas fases secundarias pueden afectar de manera negativa el procesado y las propiedades finales de matrices cerámicas [22]. Por ello, es indispensable aplicar protocolos de caracterización y control de calidad para evaluar su idoneidad como materia prima [18,19].

Aplicaciones Industriales: Los minerales arcillosos constituyen insumos esenciales en múltiples sectores gracias a su bajo costo, relativa abundancia y propiedades específicas, como plasticidad, resistencia térmica y capacidad de intercambio iónico [18,30]. La diversidad mineralógica permite ajustar sus propiedades para fines concretos, siempre que se garantice un control riguroso de calidad mediante técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica y análisis térmico diferencial [22].

Principales aplicaciones:

- *Industria cerámica:* producción de porcelanas, gres y otros materiales, donde se valora blancura, plasticidad y estabilidad térmica.
- *Construcción:* elaboración de ladrillos, tejas y cementos, aprovechando su cohesión y resistencia al fuego.
- *Remediación ambiental:* uso de esmectita o palygorskita para adsorción de contaminantes, sellado de vertederos y control de derrames.
- *Industria química:* empleo como catalizadores, soportes de reactivos y adsorbentes en tratamiento de gases y líquidos.

- *Salud:* formulación de excipientes farmacéuticos, antidiarreicos (montmorillonita) y productos de cuidado personal por su capacidad de absorción y suavidad.

Contexto en este Trabajo:

En este estudio, la arcilla seleccionada se emplea como matriz base para la fabricación de cerámica roja, combinada con óxidos metálicos recuperados de pilas alcalinas en desuso (descargadas). Este enfoque busca aprovechar las propiedades plásticas y estructurales de la arcilla y, simultáneamente, revalorizar residuos metálicos como los óxidos de manganeso y zinc.

Se plantea que la adición de estos óxidos podría modificar las propiedades mecánicas del material final, aspecto que será analizado en detalle en etapas posteriores. Esta metodología representa una alternativa sostenible para la gestión de residuos, alineada con principios de economía circular, reduciendo su impacto ambiental y fomentando su reincorporación en el ciclo productivo [3,18,30].

3.1.1 Extracción y Acondicionamiento de la Arcilla

La arcilla utilizada en este estudio fue extraída de un predio perteneciente a la fábrica Palmar, ubicado en las proximidades de la localidad de *San Manuel*, provincia de *Buenos Aires*, *Argentina*. La extracción se realizó mediante minería a cielo abierto, cumpliendo con normativas ambientales destinadas a reducir el impacto sobre los ecosistemas locales [7].

Etapas del acondicionamiento:

1. ***Secado:*** permitió eliminar el exceso de humedad, facilitando el manejo, almacenamiento y procesamiento posterior. Este paso es crítico para evitar problemas de aglomeración o variaciones en la humedad durante la molienda y mezcla [19,22].
2. ***Molienda:*** la reducción del tamaño de partícula mediante trituración y molienda incrementó la plasticidad y la capacidad de compactación de la arcilla, optimizando su comportamiento en procesos de conformado cerámico [19,22,30].
3. ***Mezclado:*** posterior a la molienda, la arcilla se mezcló con tierra proveniente de canteras cercanas a la planta del Palmar (Batán, Buenos Aires). Las proporciones siguieron la práctica habitual de la fábrica: 30–40 % m/m de arcilla, complementada con tierra.

4. **Tamizado:** el material se tamizó en laboratorio empleando una malla N° 35 (0.5 mm). Este procedimiento eliminó impurezas y partículas de gran tamaño, asegurando una granulometría uniforme y consistente. Para este trabajo se empleó exclusivamente el material con tamaño de partícula inferior a este límite [19].

El acondicionamiento adecuado garantiza la consistencia de calidad, mejora las propiedades mecánicas del producto final y reduce defectos en las piezas cerámicas. Aunque técnicamente se trata de una mezcla binaria de arcilla y tierra, a lo largo de este trabajo se utilizará el término “arcilla” para simplificar la denominación [19,22].

La Figura 3.3 presenta la apariencia visual del material utilizado, destacando su uniformidad y textura fina, características esenciales para la fabricación de cerámica roja.



Figura 3.3 Arcilla.

3.1.2 Análisis estructural, químico y térmico de la arcilla

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 3.4 (a–c) se presentan las micrografías de la arcilla en diferentes aumentos, donde se aprecia una morfología laminar característica de materiales ricos en filosilicatos.

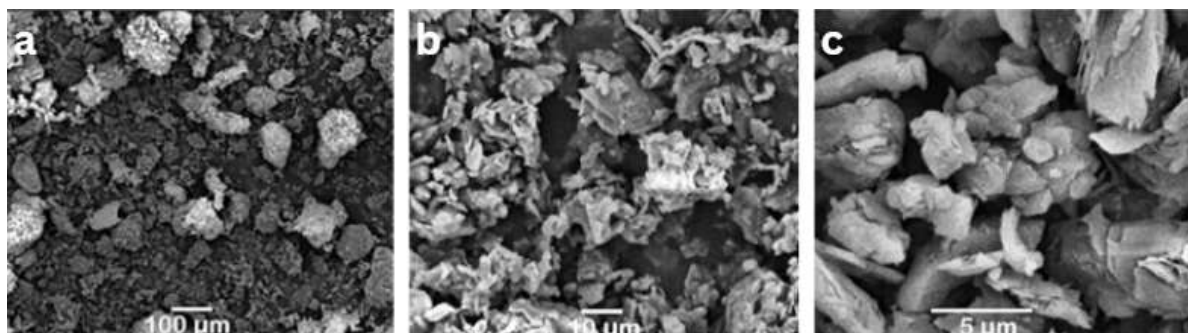


Figura 3.4 Imágenes de SEM de la morfología de la arcilla.

Las partículas se disponen principalmente en forma de placas delgadas con superficies irregulares y bordes expuestos, lo que refleja la estructura cristalina de los aluminosilicatos. Se observa también que estas láminas presentan una tendencia a la aglomeración, atribuible a la elevada energía superficial asociada al pequeño tamaño de grano, así como a interacciones atractivas de corto alcance entre partículas (fuerzas de *van der Waals* y enlaces de hidrógeno en bordes). Esta aglomeración se hace evidente en la micrografía (a), donde se distinguen agregados compactos [21,22]. En la imagen (c) se identifican partículas de tamaño muy fino, varias de ellas con dimensiones inferiores a 5 μm e incluso cercanas a 2 μm en al menos una de sus direcciones, coherente con la definición tecnológica de arcilla [18,30]. La presencia de este tipo de fracción granulométrica, de elevada área superficial específica, resulta relevante ya que puede favorecer los procesos de sinterización al aumentar la reactividad y facilitar la difusión de materia en estado sólido [19,22].

En conjunto, la evidencia morfológica obtenida por SEM confirma que la arcilla analizada presenta una microestructura laminar, de grano fino y con alta propensión a la aglomeración, atributos típicos de las arcillas sedimentarias utilizadas en cerámica estructural.

Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 3.5 presenta el difractograma de la arcilla en estado natural, donde se observan los máximos de difracción característicos de las fases cristalinas mayoritarias. El análisis permitió identificar la presencia de illita, un aluminosilicato hidratado del grupo de los filosilicatos, acompañado de picos atribuibles a moscovita, mica dioctaédrica estructuralmente relacionada. Asimismo, se detectó cuarzo, mineral ampliamente distribuido en arcillas sedimentarias, y pirofilita, un filosilicato refractario cuya aparición se asocia a transformaciones térmico-metamórficas previas del depósito. Adicionalmente, se registraron señales correspondientes a hematita (Fe_2O_3), presente como impureza férrica en bajo porcentaje. La coexistencia de estas fases es consistente con la

mineralogía típica de arcillas de origen sedimentario, donde los filosilicatos dominan la fracción fina y los minerales no arcillosos como cuarzo y óxidos de hierro conforman la fracción detrítica y cementante. Esta composición cristalina inicial resulta determinante en el comportamiento de la arcilla durante los procesos de sinterización, pues define su reactividad térmica, su capacidad de densificación y la formación de fases secundarias [18,30,42].

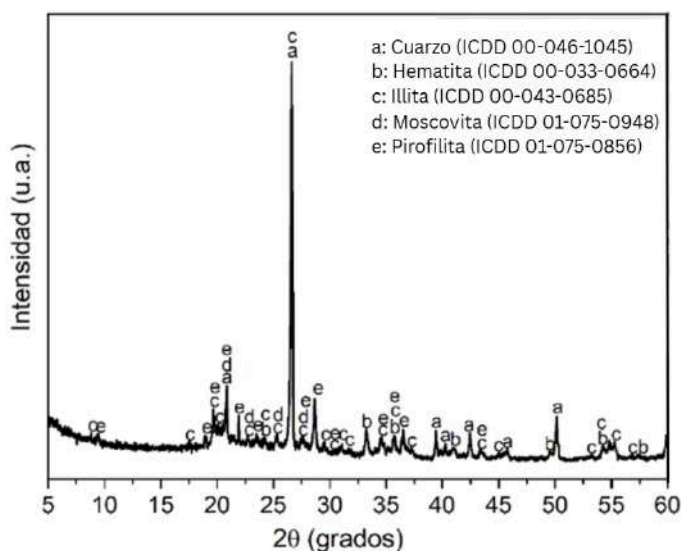


Figura 3.5 Difractograma de rayos X de la arcilla en estado natural.

Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis de XRF de la arcilla, representado en la Figura 3.6, permite identificar como principales contribuyentes a Si, Al y Fe, lo que confirma el carácter silicoaluminoso típico de materiales arcillosos empleados en cerámicas estructurales [18,24,25]. La señal asociada al Cr proviene de la fuente de excitación del equipo (ánodo) y no corresponde a la composición de la muestra.

El silicio, en concordancia con el difractograma de XRD, se encuentra mayoritariamente ligado a filosilicatos y cuarzo. En conjunto con el aluminio, constituye la base de la red laminar de los minerales arcillosos, responsables de conferir cohesión y reactividad en procesos de sinterización. El hierro se encuentra principalmente en forma de hematita, cuya presencia es determinante en la coloración rojiza del ladrillo tras la cocción. En exceso, sin embargo, el Fe_2O_3 puede inducir defectos tales como núcleos negros o eflorescencias durante la etapa de enfriamiento [18,22,30,43]. Además, se detectaron K, Ca y Ti en menores proporciones. El K está asociado a illita y moscovita, actuando como catión interlaminar no intercambiable que estabiliza la estructura.

El Ca, en cambio, puede intervenir como fundente secundario y participar en reacciones de intercambio catiónico, favoreciendo la densificación durante la cocción. La presencia de Ti, atribuida tanto a sustituciones octaédricas en filosilicatos como a minerales accesorios, es habitual en arcillas sedimentarias y puede influir en el desarrollo del color del producto final [18,22,30,43].

Desde un punto de vista tecnológico, la combinación de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 constituye la base de la matriz cerámica. El SiO_2 en altos contenidos tiende a aumentar la porosidad y el riesgo de fisuración, el Al_2O_3 incrementa la resistencia mecánica y el Fe_2O_3 , en proporciones adecuadas, contribuye a la vitrificación, aunque en exceso genera defectos estructurales. Por su parte, los óxidos alcalinos y alcalinotérreos (K_2O , CaO) junto con Fe_2O_3 favorecen la vitrificación y densificación, optimizando el comportamiento durante el sinterizado de la arcilla [19,22,43-46].

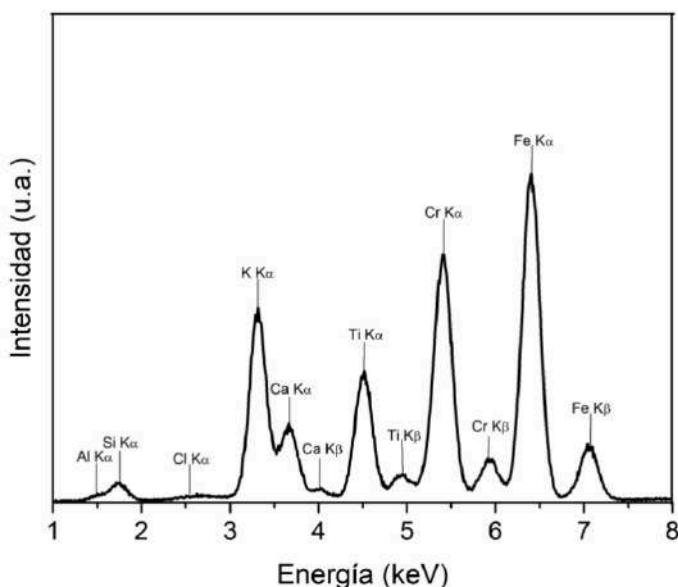


Figura 3.6 Diagrama de XRF de la arcilla.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

En la Figura 3.7 se presentan las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) correspondientes a la arcilla empleada como matriz. La pérdida total de masa registrada hasta 1000 °C es cercana al 5 %, valor coherente con una matriz silicoaluminosa con bajo contenido de fases volátiles [18].

La primera pérdida de masa se observa entre 25–250 °C y se atribuye a la eliminación de agua libre y parcialmente adsorbida en los poros interparticulares. Este proceso no implica alteración estructural de los filosilicatos, aunque puede inducir una ligera reorganización interlaminar [30]. El fenómeno se acompaña de un pico endotérmico definido en el análisis térmico

diferencial alrededor de los 100 °C, en concordancia con lo esperado para arcillas silicoaluminosas [18].

El evento térmico más relevante se registra entre aproximadamente 400–850 °C y se asocia a la deshidroxilación progresiva de illita y moscovita, proceso característico de filosilicatos dioctaédricos. Esta etapa se manifiesta como una pérdida gradual de masa cercana al 3 % y una banda endotérmica alrededor de 500–550 °C, atribuible a la eliminación de grupos hidroxilo estructurales.

No se evidencian pérdidas abruptas en el intervalo 850–1000 °C que indiquen descomposición significativa de carbonatos, en concordancia con su ausencia en el análisis por DRX.

En conjunto, el comportamiento térmico observado es coherente con una matriz silicoaluminosa dominada por filosilicatos dioctaédricos, cuarzo y fases accesorias férricas, lo cual favorece una evolución térmica controlada y una adecuada estabilidad dimensional durante el procesamiento cerámico.

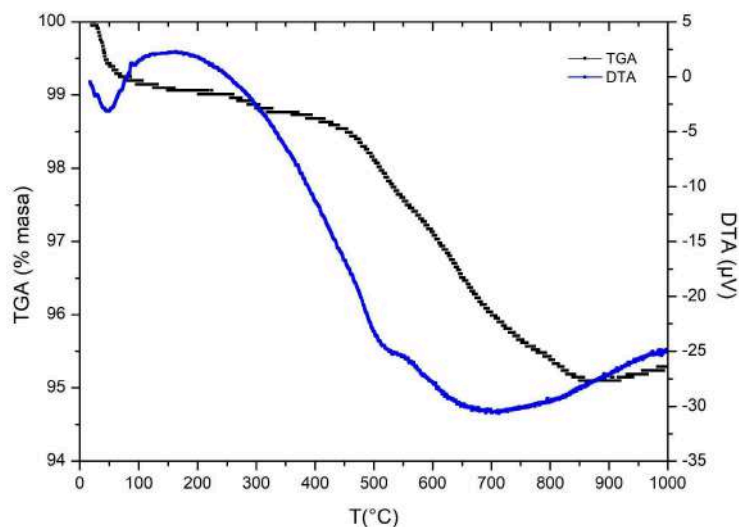


Figura 3.7 Curvas TGA y DTA de la arcilla ensayada. Condiciones: rango 25–1000 °C, atmósfera de aire, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

3.2 Las pilas alcalinas: composición, funcionamiento y caracterización

Las pilas alcalinas son dispositivos electroquímicos espontáneos. Se utilizan ampliamente en aparatos portátiles debido a su capacidad de suministrar energía eléctrica de forma estable y por su larga vida útil [9,47-49]. Su composición estándar incluye tres componentes principales: un ánodo de zinc (Zn), un cátodo de dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito alcalino de hidróxido de potasio (KOH). Este último permite la transferencia de iones y facilita las reacciones de oxidación-reducción (redox), necesarias para la generación de electricidad [9,49]. La pila está contenida en una carcasa de acero recubierta con níquel o estaño. Este revestimiento protege contra la corrosión y resguarda los materiales activos del interior [47,49]. El cátodo se forma a partir de polvo de MnO_2 , adherido a la carcasa por compactación directa o mediante pellets. La carcasa actúa como colector de corriente y terminal positiva. El ánodo, ubicado en el centro, está compuesto por polvo de zinc con un agente gelificante. Un separador celulósico actúa como membrana permeable a los iones y aísla ambos electrodos. Todo el sistema se encuentra saturado con el electrolito, garantizando conductividad iónica. [47,49].

A modo ilustrativo, en la Figura 3.8 se representa un corte transversal de una pila alcalina cilíndrica, donde pueden identificarse claramente los componentes estructurales y electroquímicos descritos.

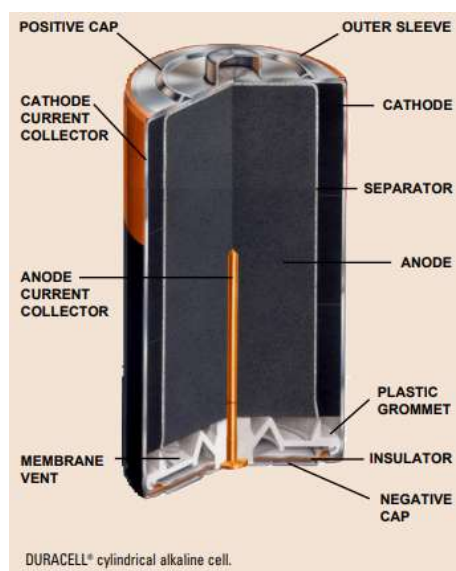
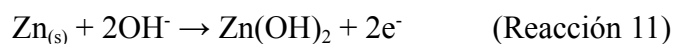


Figura 3.8 Corte transversal de una pila alcalina cilíndrica de dióxido de manganeso.

Imagen extraída de Duracell Technical Bulletin⁴⁹.

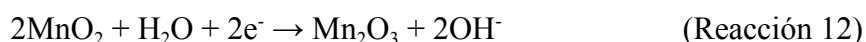
Reacción redox y productos de descarga

En el ánodo, el zinc metálico (Zn) se oxida, liberando electrones y formando iones Zn^{2+} , que luego reaccionan con el electrolito alcalino (KOH) para formar Zn(OH)_2 . La reacción es la siguiente:

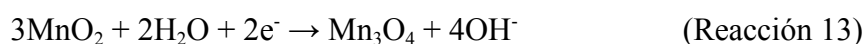


Inicialmente, el ánodo contiene una mezcla de Zn y ZnO. A medida que avanza la oxidación en el medio alcalino, la composición del ánodo cambia. Se forma una mezcla de Zn(OH)_2 y ZnO, lo que indica un estado avanzado de descarga. Esta transformación ocurre por la continua interacción entre el zinc y el electrolito, que facilita la conversión del metal en productos de oxidación progresiva. En el cátodo, el dióxido de manganeso (MnO_2) actúa como agente oxidante. Al recibir los electrones provenientes del ánodo, se reduce formando óxidos de manganeso de menor estado de oxidación. En pilas alcalinas, esta reducción conduce a la formación de Mn_2O_3 o Mn_3O_4 , según las condiciones de descarga y la cantidad de electrones transferidos [9,47].

1. Reducción a Mn_2O_3 :



2. Reducción a Mn_3O_4 :

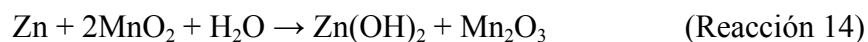


La formación de Mn_3O_4 representa una combinación de productos de descarga, en la que coexisten MnO y Mn_2O_3 . La vía de reducción que predomina —hacia Mn_2O_3 o hacia Mn_3O_4 — depende de variables como el estado de carga de la pila y el flujo de electrones durante la descarga. Ambos compuestos se reconocen como productos finales característicos de las pilas alcalinas agotadas [8,9].

Reacción Global en la Pila Alcalina

La reacción global de una pila alcalina se obtiene al combinar las semirreacciones de oxidación y reducción descritas anteriormente. Según el producto de reducción en el cátodo, puede expresarse de dos formas:

- Cuando se forma Mn_2O_3 :



- Cuando se forma Mn_3O_4 :



Estas ecuaciones reflejan el balance global del sistema electroquímico en condiciones típicas de descarga [9,47].

Dado que la pila presenta una fuerza electromotriz positiva (FEM), la espontaneidad global del proceso puede evaluarse a partir de los potenciales estándar de reducción de cada semirreacción. Para una celda galvánica:

$$\Delta\epsilon_{\text{pila}} = \epsilon_{\text{cátodo}} - \epsilon_{\text{ánodo}} > 0, \text{ por lo tanto: } \Delta G_{\text{pila}} = nF\Delta\epsilon_{\text{pila}} < 0 \text{ indicando factibilidad termodinámica.}$$

En condiciones estándar: $\epsilon^{\circ}_{\text{red}} (\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3) = +0.95 \text{ V}$; $\epsilon^{\circ}_{\text{red}} (\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}) = -1.249 \text{ V}$, entonces $\Delta\epsilon^{\circ}_{\text{pila}} = 2.199 \text{ V}$. El voltaje nominal inicial de las pilas alcalinas es de 1.5 V, menor del valor calculado, pero debe tenerse en cuenta que las actividades iónicas reales difieren de las condiciones estándar y existen pérdidas óhmicas internas, pérdida inicial de voltaje y sobrepotenciales de activación, todo lo cual reduce la FEM efectiva del dispositivo respecto del valor teórico [9,47].

3.2.1 Clasificación de materiales de la pila y acondicionamiento

En este trabajo se desarrolló un procedimiento integral para la clasificación, separación y caracterización de los componentes recuperados de pilas alcalinas, priorizando el estudio de óxidos de manganeso (Mn_3O_4 , MnO_2) y óxido de zinc (ZnO), debido a su potencial uso como materias primas en la fabricación de productos cerámicos, en particular ladrillos.

Tras un análisis preliminar, se determinó trabajar exclusivamente con pilas tipo ‘AA’, las cuales representaron aproximadamente el 97 % del total recolectado. Para garantizar que las pilas analizadas correspondieran efectivamente a residuos sin valor energético, se estableció un criterio de selección basado en su voltaje residual. Se consideraron únicamente aquellas unidades con un voltaje inferior a 500 mV, lo que representa menos del 30 % del voltaje nominal inicial de 1.5 V propia de las pilas alcalinas AA. Este umbral asegura que las pilas se encuentren descargadas en términos prácticos [9]. Cabe señalar que el fabricante Duracell® establece un valor de referencia de 800 mV para definir el estado “descargado” de la celda [49]. En consecuencia, la aplicación de un

límite más estricto (500 mV) permitió incrementar la certeza de que las pilas seleccionadas no poseían remanentes significativos de carga, habilitándolas para su empleo en procesos de recuperación de componentes activos y posterior valorización en matrices cerámicas, con el consecuente aporte a la mitigación del impacto ambiental asociado a su disposición final [48].

Clasificación de pilas:

La clasificación inicial de las pilas recolectadas se realizó mediante la medición del voltaje residual individual con un multímetro digital (precisión ± 0.1 mV). En función del valor registrado, se establecieron dos categorías principales [9,48,49]:

- *Descargadas* ($V < 500$ mV). Estas unidades, al considerarse inactivas desde el punto de vista electroquímico, fueron seleccionadas para el estudio y sometidas a las etapas posteriores de desmontaje y recuperación de componentes activos.
- *Cargadas* ($V \geq 500$ mV). Si bien no fueron utilizadas en la fabricación de las matrices arcillosas, se preservaron para realizar determinadas caracterizaciones analíticas, particularmente aquellas destinadas a comparar el estado de los materiales activos según el grado de descarga.

Se analizaron en total 100 pilas alcalinas tipo ‘AA’, obteniéndose la distribución que se resume en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Clasificación de pilas alcalinas según voltaje residual.

Categoría	Cantidad	Voltaje medio (V)
Pilas descargadas	36	0.11
Pilas cargadas	64	1.26
Total	100	-

Además del criterio electroquímico, se realizó una clasificación por marca comercial para evaluar la representatividad del material recolectado. La Figura 3.9 muestra la distribución porcentual.

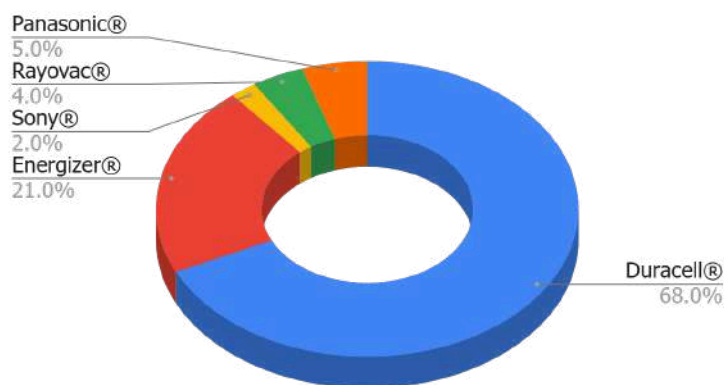


Figura 3.9 Distribución porcentual de las pilas recolectadas según la marca.

Este análisis preliminar constituyó una etapa fundamental para fundamentar experimentalmente la selección de pilas agotadas como objeto de estudio, asegurando su representatividad y validando la elección del formato ‘AA’, ampliamente presente en los residuos urbanos. Previo al desmontaje, se registró la masa total de las 36 pilas descargadas seleccionadas (849.24 g). Este control inicial permitió cuantificar la eficiencia del procedimiento y determinar el porcentaje de material efectivamente recuperado, criterio indispensable para validar la viabilidad del proceso de valorización.

Procedimiento de apertura y separación.

Cada pila fue fijada en la mordaza y se practicó un corte longitudinal controlado, minimizando la generación de calor y la dispersión de partículas (Figura 3.10). La extracción se realizó diferenciando los componentes principales:

- *Material catódico*: pasta negra adherente a las paredes internas, compuesta mayoritariamente por óxidos de manganeso (Mn_xO_y). A este material se lo denomina R-Mn, ya que está mayormente compuesto por dichos óxidos.
- *Material anódico*: masa grisácea central, rica en óxido de zinc (ZnO), separada del cátodo por la membrana impregnada en KOH. A este material se lo denomina R-Zn, ya que está mayormente compuesto por óxido de Zn.
- *Cubierta metálica externa*: hojalata que actúa como contenedor y colector catódico de corriente.

- *Membrana porosa impregnada en KOH*: separador físico e iónico entre ánodo y cátodo. Para verificar que la membrana separadora contenía el electrolito de KOH, se la sumergió en agua bidestilada y se midió el pH post inmersión, resultando un valor de 14.



Figura 3.10 Despiece de pila ‘AA’, formato D.

Cada fracción se recolectó en recipientes individuales, debidamente etiquetados y fotografiados, asegurando la trazabilidad del procedimiento. Las operaciones se efectuaron en estación ventilada, empleando elementos de protección personal (EPP: máscara facial completa, guantes resistentes a químicos y gafas de seguridad). Se utilizaron mordaza ajustable, taladro con disco de corte, pinzas y espátulas de laboratorio, junto con vasos de precipitados rotulados para la recolección individual de fracciones. Los materiales recuperados y su distribución porcentual se detallan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Masa recuperada y distribución porcentual de componentes principales

Componente	Masa recuperada (g)	Porcentaje (%)
R-Mn	446.27	52.55
R-Zn	124.66	14.68
Carcasa metálica	197.11	23.21
Membrana	33.62	3.96
Total Recuperado	801.68	94.40
Pérdida Total	47.56	5.60

La relación másica obtenida entre la fracción catódica ($\approx 80\%$) y la fracción anódica ($\approx 20\%$) resulta coherente con los valores reportados en bibliografía para pilas alcalinas agotadas [8,9]. Esto confirma que la separación manual permitió recuperar proporciones representativas de los materiales activos y constituye una referencia experimental sólida. Dicho valor se consideró posteriormente como base para la formulación MZX, que replica la composición global de una pila descargada.

La pérdida de masa se atribuyó a:

- goteo de electrolito (KOH),
- fragmentación/adherencia de material particulado a herramientas y recipientes,
- pérdidas de material durante la manipulación.

El rendimiento de recuperación ($>94\%$) evidencia la eficiencia del desmontaje manual en condiciones de laboratorio.

Acondicionamiento de los óxidos recuperados.

El acondicionamiento de los óxidos metálicos recuperados constituye una etapa esencial para garantizar la calidad, homogeneidad y reproducibilidad de los materiales utilizados en las formulaciones cerámicas [19,21,22].

Etapas del acondicionamiento:

1. ***Secado:*** las fracciones de ánodo y cátodo se dejaron secar a temperatura ambiente durante 7 días, eliminando humedad superficial y adsorbida. Esta etapa previno reacciones indeseadas, aglomeración y variaciones de masa posteriores.
2. ***Molienda manual:*** las muestras fueron molidas en mortero de ágata, procesando por separado el material catódico y el anódico. El objetivo fue reducir tamaño de partícula y homogenizar la distribución granulométrica, condición clave para mezclas cerámicas y sinterización.
 - Material catódico rico en óxidos de manganeso, R-Mn (Mn_xO_y)
 - Material anódico rico en óxido de zinc, R-Zn (ZnO)

3. **Tamizado:** los polvos resultantes se tamizaron mediante un tamiz con malla de apertura de 500 μm , con el propósito de eliminar partículas gruesas o aglomerados residuales y asegurar una granulometría uniforme para su incorporación a la matriz arcillosa. En la Figura 3.11 se muestra el tamiz utilizado y el material de manganeso retenido y pasante tras el proceso.



Figura 3.11 Tamiz de 500 μm y material catódico (Mn_xO_y) tras el proceso de tamización.

4. **Almacenamiento:** las fracciones tamizadas se conservaron en recipientes plásticos herméticos, rotulados con información de origen y tipo de material. Este sistema permitió trazabilidad y replicabilidad experimental.

En la Figura 3.12 se presentan los materiales recuperados tras el acondicionamiento, correspondientes al material catódico (a) y anódico (b), en estado granular homogéneo y listos para su posterior caracterización fisicoquímica.

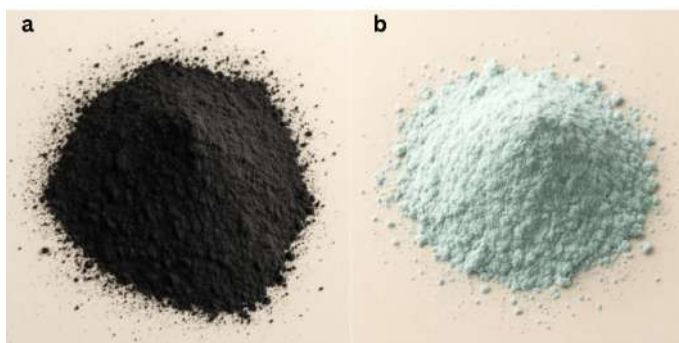


Figura 3.12 Materiales recuperados tras la separación; a) cátodo de Mn, b) ánodo de Zn.

3.2.2 Análisis estructural y químico de los electrodos activos.

Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

Material catódico:

La Figura 3.13 presenta el espectro de fluorescencia de rayos X correspondiente a la fracción catódica. El máximo de intensidad se asocia a las líneas Cr K α /K β , atribuibles al ánodo del tubo de rayos X y, por lo tanto, no representativas de la composición de la muestra [24-26]. Entre los elementos propios del material, se observan como señales más intensas las líneas Mn K α (≈ 5.90 keV) y Mn K β (≈ 6.49 keV), lo que confirma que se trata de un residuo rico en manganeso.

Asimismo, se registran picos de Zn K α (≈ 8.64 keV) y Zn K β (≈ 9.57 keV), indicativos de la presencia de zinc en la fracción catódica, ya sea por migración de especies Zn durante la operación de la pila y/o por arrastre mecánico de material anódico durante el desarme [8,9,26]. En menor intensidad se detectan señales de K (≈ 3.31 keV), Ca (≈ 3.69 keV), Ti (≈ 4.51 keV), S (≈ 2.31 keV) y Cl (≈ 2.62 keV), coherentes con restos del electrolito alcalino (KOH) y otras impurezas asociadas [8,9,18,47,49]. De acuerdo con la cuantificación semicuantitativa en óxidos equivalentes, la fracción catódica presenta aproximadamente Mn ≈ 76 %, Zn ≈ 18 % y K ≈ 5.3 %. La señal de oxígeno reportada por el software de XRF corresponde a un ajuste estequiométrico y no a una medición directa, por lo que no debe interpretarse como valor absoluto [24,25,50]. El predominio de Mn, complementado con las evidencias de XRD/Raman, confirma la naturaleza catódica de la fracción y la presencia de mezclas de óxidos de manganeso y productos de descarga.

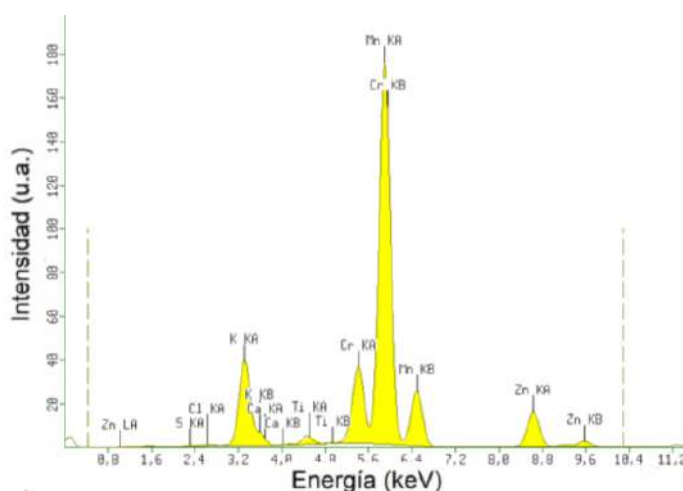


Figura 3.13 Espectro de XRF correspondiente al cátodo de la pila alcalina.

Material anódico:

La Figura 3.14 muestra el espectro de fluorescencia de rayos X correspondiente a la fracción anódica. Entre las señales propias de la muestra, los picos de Zn K α (≈ 8.64 keV) y Zn K β (≈ 9.57 keV) presentan la mayor intensidad, lo que confirma que el material está dominado por zinc, tal como se espera para el ánodo de una pila alcalina [8,9,26,47,49]. Se observan también las líneas Zn L α (~ 1.0 keV), coherentes con la fuerte contribución del elemento. En menor intensidad se registran señales de K K α (≈ 3.31 keV) y K K β , relacionadas con restos del electrolito alcalino (KOH), junto con trazas de Ca K α (≈ 3.69 keV), Cl K α (≈ 2.62 keV) y S K α (≈ 2.31 keV). Nuevamente aparece la señal de Cr K α /K β , atribuible al blanco del tubo de rayos X, la cual no corresponde al material analizado.

De acuerdo con la salida semicuantitativa del software (óxidos equivalentes), la composición aproximada de la fracción anódica es Zn ≈ 94.4 % y K ≈ 5.13 %. El oxígeno reportado corresponde a un cálculo por diferencia y no a una medición directa, ya que la XRF convencional no cuantifica con fiabilidad este elemento en sólidos densos [24,25,50]. El predominio de zinc confirma la asignación de esta fracción al ánodo, constituido por Zn metálico y los productos de descarga característicos (ZnO, Zn(OH) $_2$), en coherencia con la química de operación de las pilas alcalinas. La presencia de potasio se asocia a la migración o retención residual de iones K $^+$ provenientes del electrolito [9].

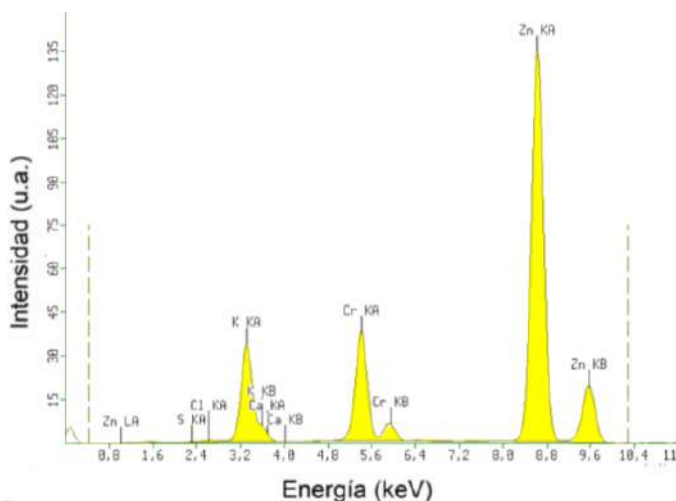


Figura 3.14 Espectro de XRF correspondiente al ánodo de la pila alcalina.

Espectrofotometría ultravioleta-visible-IR cercano (UV-Vis-NIR)

Esta técnica permitió analizar los polvos de óxidos provenientes del ánodo (R-Zn) y del cátodo (R-Mn) en configuración de reflectancia con esfera integradora como una primera medida del estado composicional de la pila descargada. También, se utilizó para determinar la presencia de Zn y Mn en los polvos provenientes de los ladrillos conformados con diferentes porcentajes de dichos elementos (Sección 4.3) [20,51-53].

En la Figura 3.15 se presentan los espectros obtenidos en el rango de 200–800 nm para los polvos provenientes de los componentes anódicos y catódicos de pilas descargadas, superponiéndose además el espectro registrado para el cátodo en estado cargado.

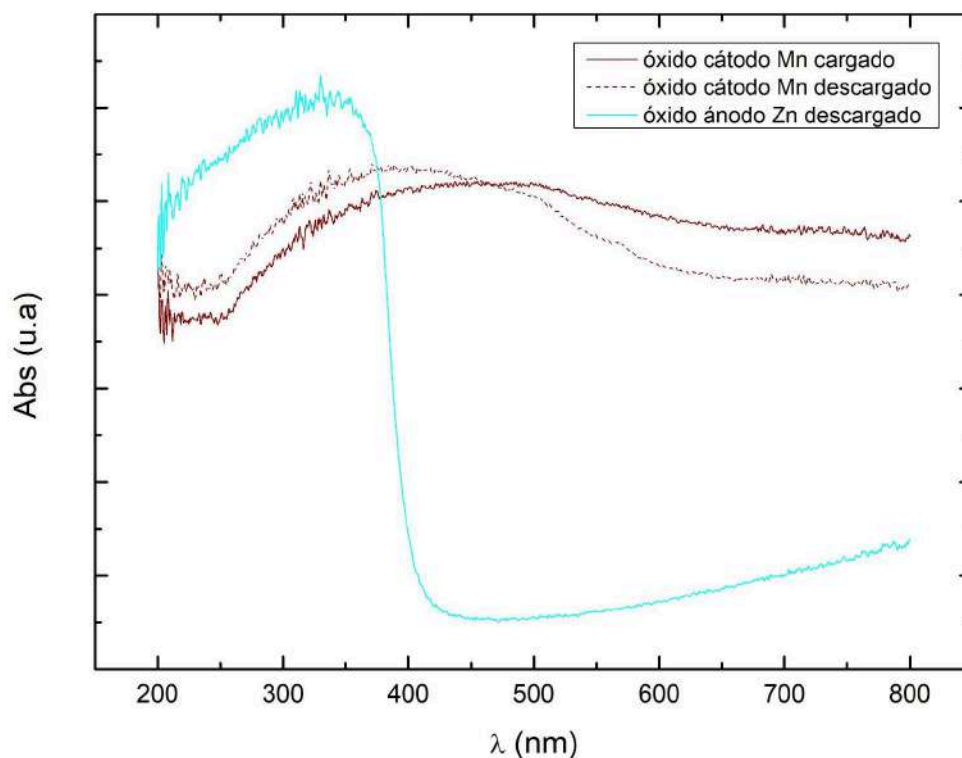


Figura 3.15 Espectros UV-Visible de los polvos anódicos (Zn, cian) y catódicos (Mn, bordó) de pilas descargadas. Se incluye la curva del cátodo cargado (línea punteada).

Se observa que los espectros de reflectancia para los óxidos de Zn y Mn poseen bandas de absorción distintas en el rango estudiado, lo cual es interesante para diferenciarlos espectrofotométricamente con una medida simple y rápida. Como era de esperarse, el ZnO tiene una

banda ancha en la zona UV reportada en literatura en la zona 340-380 nm, correspondiente a la transferencia de carga metal-ligando (TCML) [51].

Por otro lado, los óxidos de Mn del cátodo presentan bandas en el visible y parte del UV. Como puede observarse, la composición inicial de una pila alcalina posee un espectro del material del cátodo con bandas que se corren a mayor energía luego del proceso de descarga, indicando un cambio composicional del óxido inicial MnO_2 , tal como se describe en la Sección 3.2. En este caso se observa una banda ancha entre 250 y 600 nm, atribuible a diferentes transiciones para los óxidos de Mn presentes en el cátodo descargado constituido por Mn_2O_3 y MnO . La bibliografía indica bandas intensas por transferencia de carga en el rango 450-550 nm para Mn_2O_3 debido a absorciones de intensidad moderada en el visible dependientes de fase, tamaño y defectos. En dicho caso, la asignación de bandas corresponde a transiciones $d-d$ (más permitidas que en d^5), TCLM ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn(III)}$) y efecto Jahn–Teller (Mn(III) , d^4) que ensanchan las bandas [52]. En el caso del MnO , se reportan bandas y picos ubicados a mayores energías respecto de Mn_2O_3 y MnO_2 , entre 250–380 nm, atribuibles a transiciones de transferencia de carga LM ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn(II)}$) y transiciones $d-d$ débiles por prohibición del espín. Esto último, tal como puede observarse en la Figura 3.15, indica que luego del proceso de descarga, el MnO_2 se reduce mayormente a MnO más que a Mn_2O_3 [53].

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman aplicada a los óxidos recuperados permitió confirmar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el material catódico (R-Mn) y en el material anódico (R-Zn) [54,55].

Material catódico (R-Mn)

Los espectros Raman del material catódico (Figura 3.16a) muestran las señales típicas de óxidos de manganeso parcialmente reducidos junto con la contribución de carbono de la mezcla conductora. En la región $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas asociadas a vibraciones Mn–O, compatibles con la presencia simultánea de óxidos ricos en Mn(IV) (tipo MnO_2) y especies parcialmente reducidas de Mn(III), formadas durante la operación de pilas alcalinas [54,55]. Una banda adicional alrededor de $490\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ sugiere distorsiones estructurales y desorden cristalino, característicos de materiales de manganeso obtenidos por procesos electroquímicos.

En la región de altas frecuencias se identifican las bandas G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) y D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$). La banda G corresponde al modo E_{2g} del carbono grafitico ordenado, mientras que la banda D está asociada a defectos estructurales, bordes cristalinos y dominios grafiticos finitos. La presencia simultánea de ambas bandas indica que el aditivo conductor no consiste en grafito perfectamente cristalino, sino en carbono parcialmente ordenado o con cierto grado de desorden estructural [56]. La comparación entre las pilas clasificadas como “cargadas” ($V \geq 500\text{ mV}$) y “descargadas” ($V < 500\text{ mV}$) evidencia variaciones relativas en la proporción de óxidos Mn(IV)/Mn(III): las pilas “cargadas” conservan mayor contribución atribuible a MnO_2 , mientras que en las “descargadas” aumenta la presencia de óxidos más reducidos. En ambos casos se observa una mezcla de fases, coherente con materiales parcialmente descargados [54,55].

Material anódico (R-Zn)

Los espectros Raman del material anódico (Figura 3.16b) muestran diferencias en la intensidad relativa y definición de las bandas según el estado de descarga. En el grupo “cargado” ($V \geq 500\text{ mV}$) se observan señales de baja intensidad atribuibles a ZnO , lo que indica la presencia de una capa superficial de oxidación incipiente sobre el zinc metálico. La señal global es menos definida, coherente con un predominio de Zn metálico —inactivo Raman— junto con productos de oxidación en proporción reducida. En el material “descargado” ($V < 500\text{ mV}$) las bandas características de ZnO aparecen con mayor intensidad y definición, evidenciando la oxidación progresiva del zinc durante la operación electroquímica [51,57]. El ensanchamiento relativo de estas bandas sugiere una microestructura fina y cierto grado de desorden cristalino, típico de óxidos formados por procesos electroquímicos.

Adicionalmente, se identifica una banda intensa alrededor de $1090\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ atribuible a carbonatos básicos de zinc, formados por la interacción entre ZnO y el medio alcalino del electrolito. La morfología amplia de esta banda es consistente con especies poco cristalinas coherentes con su generación in situ durante el funcionamiento de la pila [51,58].

En conjunto, la comparación indica que el material “cargado” presenta oxidación superficial limitada, mientras que en el grupo “descargado” el ZnO y los carbonatos se desarrollan en mayor proporción como resultado del avance de la reacción electroquímica.

desarrollados.

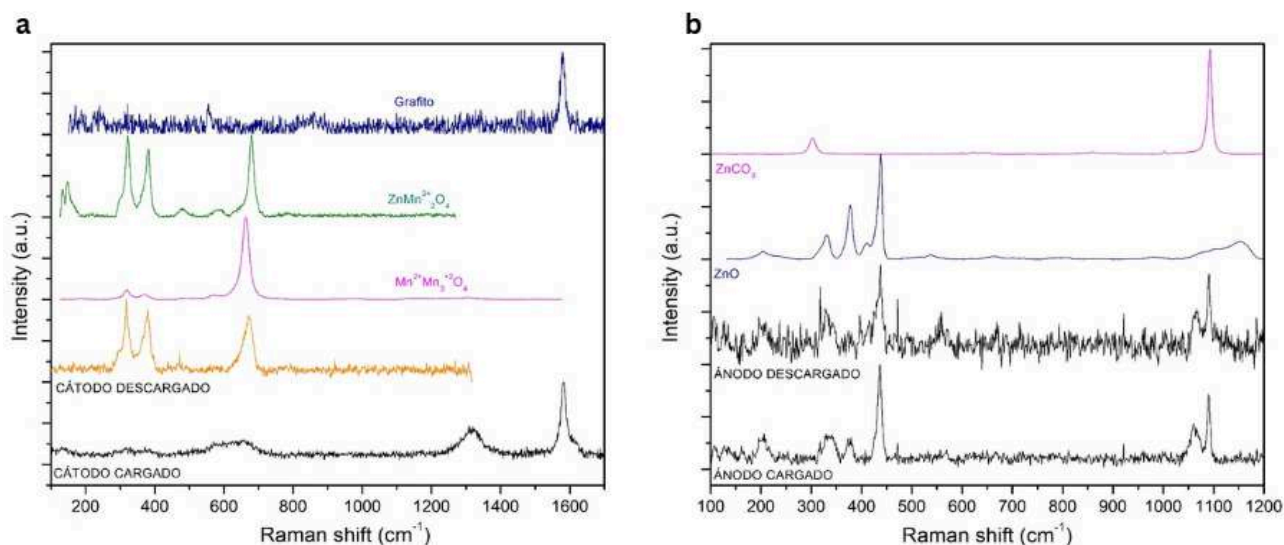


Figura 3.16 Espectros Raman de materiales recuperados: (a) cátodo (R-Mn) y (b) ánodo (R-Zn) en pilas cargadas y descargadas.

3.2.3 Ensayos de caracterización e identificación química de los electrodos activos

Óxidos de Manganeso (R-Mn)

La caracterización química de los óxidos de manganeso recuperados de pilas alcalinas permitió confirmar la presencia de especies de Mn(II) y Mn(III) mayormente, y remanentes de Mn(IV) debido a una descarga incompleta de las pilas. Los resultados obtenidos en medios ácidos y reductores evidenciaron diferencias notables en la reactividad y en los productos formados, dependientes de la naturaleza del agente químico empleado.

- **Reacción con ácido clorhídrico concentrado en caliente:**

La respuesta de los óxidos de manganeso frente a HCl mostró variaciones dependientes de la concentración del ácido. En todos los casos se observó liberación de $\text{Cl}_2(\text{g})$, coherente con la reducción de especies Mn(IV)/Mn(III) hacia Mn(II), según las reacciones redox globales 5 y 6 presentadas en la Sección 2.2:



Con HCl al 50% (6.02 mol L^{-1}), se observó un burbujeo moderado y constante, con formación de una solución amarillo-pálida atribuida a la disolución parcial de Cl_2 . La

ausencia de coloraciones intermedias sugiere una reducción completa de los óxidos presentes hacia Mn(II).

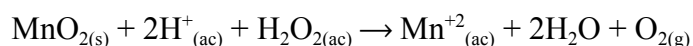
Con HCl concentrado ($12.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) se registró un burbujeo marcadamente mayor, indicando una cinética acelerada. La solución adoptó una tonalidad verde intensa, asociada a la estabilización transitoria de especies de Mn(III) en solución (MnCl_3 o complejos Mn(III)-Cl). Este comportamiento coincide con lo indicado en la literatura para sistemas altamente clorurados donde Mn(III) puede estabilizarse de forma temporal [28,33]. La Figura 3.17 ilustra la solución final obtenida con HCl concentrado.



Figura 3.17 Solución con HCl concentrado.

- **Reacción con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2):**

La reacción entre los óxidos de manganeso y el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ produjo una disolución completa del sólido, acompañada de una evolución gaseosa intensa y la formación de una solución con tonalidad rosa pálido. Estos efectos indican una conversión efectiva del Mn(IV) a Mn(II), con formación de sulfato de manganeso (MnSO_4) en solución. La Reacción 7 indicada en la Sección 2.2 es:



En este sistema, el peróxido de hidrógeno actúa como agente reductor, mientras que el H_2SO_4 proporciona el medio ácido necesario para la reacción. En estas condiciones, el complejo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ presenta una coloración rosada característica atribuida, como ya se mencionó, a las transiciones electrónicas $d-d$ dentro del orbital $3d^3$ del metal [28,33,34].

- **Reacción con solución de NaOH:**

Al tratar los polvos catódicos con NaOH 1 N se observó la formación de un precipitado pardo muy poco soluble, correspondiente a $\text{MnO}_2(\text{s})$ (Figura 3.18):

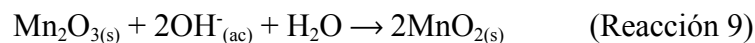


Figura 3.18 Reacción del polvo catódico con NaOH 1N.

Para evaluar la posible presencia de MnO_2 residual se adicionó H_2O_2 “100 vol”. La ausencia total de viraje a color verde (ion manganato, MnO_4^{2-}) indica que la fracción catódica está compuesta mayoritariamente por Mn_2O_3 , coherente con un estado de pila descargada [9,28,32,34].

Óxido de Zinc (R-Zn)

- **Reacción con solución de álcali:**

El polvo anódico se atacó con HCl al 50 % ($6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), observándose la disolución del ZnO y la presencia de un residuo insoluble oscuro, atribuible a óxidos de Mn arrastrados durante el desmontaje y a partículas de grafito (Figura 3.19a). El filtrado, tratado con NaOH $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, produjo precipitación inmediata de un sólido blanco identificable como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como se observa en la Figura 3.19b [9,28,32].



Figura 3.19 (a) luego del ataque con ácido; (b) luego del filtrado y ataque con álcali.

- **Reacción con ferrocianuro de potasio:**

Para este ensayo, se utilizó la solución filtrada y reservada del ensayo anterior, a la cual se le añadieron 1–2 mL de disolución de ferrocianuro de potasio al 1 % observándose la formación del precipitado blanco de $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, como se aprecia en la Figura 3.20 [32].



Figura 3.20 Formación del precipitado de $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- **Formación de complejo Zn-o-fenantrolina:**

Se partió nuevamente de polvo del ánodo recuperado de las pilas agotadas, al cual luego de atacar con HCl 1:1 y con posterior filtrado, se añadió solución etanólica del complejante o-fenantrolina 20 mmol L⁻¹. Luego de 1 hora, se observó la coloración anaranjada esperada del complejo $[\text{Zn}(\text{o-Phen})_3]^{2+}$, como se observa en Figura 3.21. Esta solución se llevó al espectrofotómetro y se realizó un barrido espectral en el rango de 200-800 nm utilizando

cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, obteniéndose el espectro mostrado en la Figura 3.21, donde se aprecian las bandas en 310-313, 324 y 345 nm del complejo mencionado [31].



Figura 3.21 Formación del complejo $[Zn(o-Phen)_3]^{2+}$.

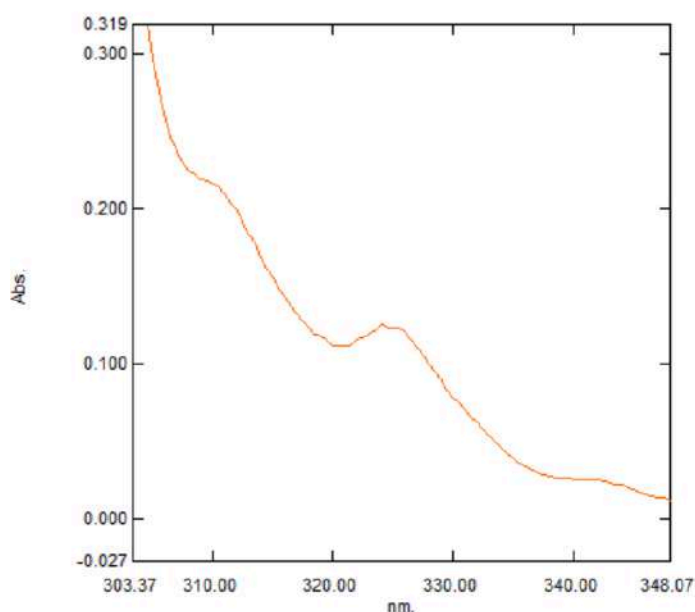


Figura 3.22 Espectro de absorción del complejo $[Zn(o-Phen)_3]^{2+}$.

Evaluación Térmica de los Óxidos de Manganeso y Zinc

Tras el tratamiento a 950 °C durante 4 h, tanto las muestras de MnO_2 como las de ZnO , recuperadas de pilas descargadas y parcialmente cargadas, mantuvieron su integridad estructural. En ningún caso se evidenciaron fenómenos de fusión, aparición de fases líquidas, lo que demuestra su estabilidad frente a condiciones más exigentes que las empleadas en la sinterización de cerámicas rojas (~950 °C). Tal comportamiento puede observarse en la Figura 3.23, donde se muestran las

muestras antes de la evaluación térmica (a), su disposición en el horno (b) y luego del tratamiento (c).

La presunta ausencia de fusión o formación de fases líquidas en ambos óxidos sugiere que estos compuestos no tenderían a inducir transformaciones indeseadas en el rango de procesamiento de cerámicas rojas. En este sentido, la estabilidad térmica observada podría favorecer el mantenimiento de la integridad dimensional y estructural de los productos, aunque esta implicación debe confirmarse en la etapa de síntesis cerámica [28].

En conclusión, los ensayos térmicos y la evidencia bibliográfica respaldan la idoneidad de los óxidos de manganeso y zinc para su incorporación en procesos de sinterización cerámica a 950 °C, sin riesgo de comprometer la estabilidad estructural bajo las condiciones analizadas [19,22,27,28].



Figura 3.23 (a) Óxidos antes de la evaluación térmica; (b) óxidos en el horno; (c) óxidos luego de la evaluación térmica. (Orden de izquierda a derecha: R-Mn descargado, R-Mn cargado, R-Zn descargado, R-Zn cargado).

3.2.4 Análisis metalográfico y microestructural del recubrimiento externo (hojalata)

El análisis metalográfico se centró en el recubrimiento metálico externo de las pilas alcalinas agotadas, componente que cumple la función de contenedor y barrera frente a la corrosión. Según la bibliografía especializada, este elemento está constituido por acero dulce conformado en frío, al cual se aplica un recubrimiento electrodepositado de níquel, destinado a mejorar la resistencia química y la estabilidad frente a ambientes húmedos y electrolíticos [9,29,47]

Con el objetivo de preservar la geometría y proteger la capa superficial durante el preparado metalográfico, las secciones del recubrimiento fueron incluidas en resina fenólica (véase Figura 3.24), lo que permitió obtener superficies pulidas aptas para la observación y comparación entre zonas específicas del contenedor externo.



Figura 3.24 Prensa automática Buehler Simplimet 1000. Inclusión de las secciones del recubrimiento en resina fenólica.

En las micrografías obtenidas sobre la muestra sin ataque químico, correspondientes al sector A (Figura 3.25) y al sector B (Figura 3.26), no se logró distinguir de manera clara la presencia de una capa metálica externa. La superficie observada muestra el núcleo de acero y, en contacto con él, el espacio ocupado por la resina fenólica, sin evidenciarse contraste suficiente para delimitar el recubrimiento. Esto indica que, en condición pulida, el espesor del recubrimiento es demasiado reducido para diferenciarse ópticamente.

La aplicación de ataque químico con Nital al 2 % permitió, en cambio, revelar la microestructura ferrítica del núcleo de acero dulce, con límites de grano bien definidos. En el sector B atacado químicamente (Figura 3.27), se evidenció una interfaz clara entre el sustrato y la capa externa, confirmando la presencia del recubrimiento. A esta escala ($200\times$ y $400\times$), se observa la continuidad de la capa metálica, así como las transiciones entre el recubrimiento y el núcleo, sin signos de delaminación ni discontinuidades relevantes.

La observación a mayores aumentos ($400\times$) permitió identificar con precisión las regiones de transición y la morfología granular del núcleo metálico. Aunque no se identificaron de manera concluyente fases específicas del recubrimiento, el contraste generado tras el ataque químico respalda la hipótesis de un depósito metálico de níquel, aplicado sobre el acero base como barrera protectora.

En conjunto, los resultados confirman que el recubrimiento externo de las pilas presenta continuidad y adecuada adherencia, cumpliendo su función como barrera frente a la corrosión. No obstante, su espesor limitado y la dificultad para observar en condición pulida sugieren una vulnerabilidad frente a procesos de desgaste mecánico, aspecto a considerar en las etapas de manejo y recuperación de pilas agotadas [9,29].

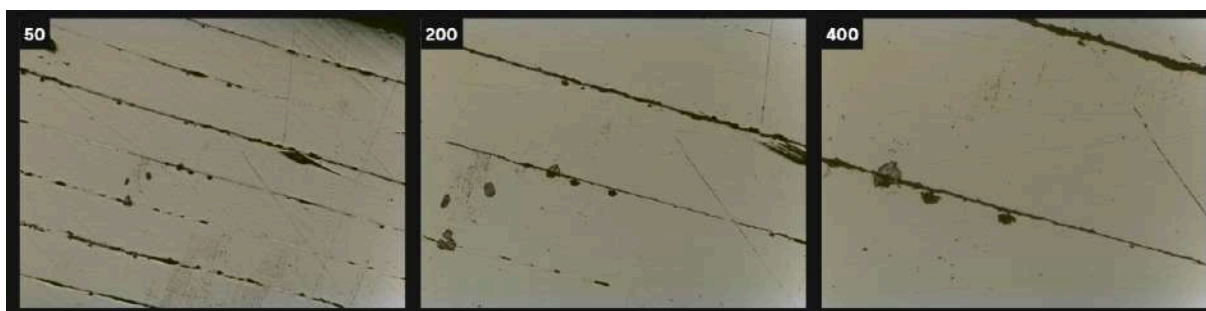


Figura 3.25 Micrografía sector A recubrimiento sin ataque químico (aumentos x50 x200 x400 respectivamente).



Figura 3.26 Micrografía sector B recubrimiento sin ataque químico (aumentos x50 x200 x400 respectivamente).



Figura 3.27 Micrografía sector B recubrimiento con ataque químico (aumentos x50 x200 x400 respectivamente).

3.3 Conclusión

El presente capítulo permitió establecer las características fundamentales de las materias primas que se emplearán en este trabajo. En primer lugar, la arcilla roja fue definida y caracterizada a nivel estructural y químico, identificándose la presencia predominante de filosilicatos dioctaédricos (illita y moscovita), acompañados por cuarzo, pirofilita y hematita en proporciones menores, así como su comportamiento térmico característico de matrices silicoaluminosas.

En segundo lugar, se abordó el estudio de las pilas alcalinas agotadas, describiendo su composición y principio de funcionamiento, y detallando el procedimiento de desmontaje y acondicionamiento aplicado. A partir de este proceso se obtuvieron dos fracciones diferenciadas: R-Zn, correspondiente al material anódico rico en óxido de zinc, y R-Mn, correspondiente al material catódico rico en óxidos de manganeso.

La caracterización estructural y química de R-Zn y R-Mn permitió confirmar la presencia de compuestos inorgánicos mayoritarios (ZnO y Mn_xO_y), así como la existencia de trazas metálicas adicionales. Los ensayos de reactividad química en medios ácido, ácido-oxidante y reductor mostraron la susceptibilidad de los óxidos de manganeso a cambios de estado de oxidación y a la generación de especies solubles, aportando información clave sobre su comportamiento en condiciones ambientales.

De manera complementaria, el análisis del recubrimiento metálico externo evidenció la presencia de una capa de acero dulce niquelada, con continuidad y adherencia adecuadas. Si bien su estudio no es relevante para la formulación cerámica, se tendrá en cuenta en el análisis económico del **Capítulo 5**, dado que la recuperación de pilas implica el procesamiento del conjunto y la eventual valorización de esta fracción metálica.

Como resultado de todas las etapas de acondicionamiento y caracterización presentadas, las materias primas —arcilla, R-Zn, R-Mn y la mezcla R-MZ— quedaron definidas y preparadas para su utilización directa en la formulación y confección de las piezas cerámicas abordadas en el **Capítulo 4**.

CAPÍTULO 4

Confección y caracterización de las piezas cerámicas

4.1 Marco teórico

Materiales para la construcción

Los materiales de construcción abarcan una amplia gama de productos diseñados para satisfacer necesidades estructurales, funcionales y estéticas. Dentro de esta clasificación, los materiales cerámicos tradicionales constituyen un grupo de relevancia industrial por su durabilidad, bajo costo y versatilidad. Estos incluyen productos obtenidos a partir de arcillas naturales, como ladrillos, tejas y baldosas, que han acompañado históricamente el desarrollo de la construcción [22].

Materiales de cerámica roja y aplicaciones

La cerámica roja, como exponente principal de los cerámicos tradicionales, se fabrica a partir de arcillas comunes con alto contenido de silicatos de aluminio, feldespatos, cuarzo y óxidos de hierro (Fe_2O_3), estos últimos responsables de su color rojizo característico. El proceso de producción comprende extracción, molienda, conformado, secado y cocción, etapas en las que la adecuada preparación de la materia prima resulta determinante para la calidad del producto final [18,30].

Durante la cocción (850–1100 °C), los álcalis y otros óxidos fundentes presentes en la arcilla favorecen la formación de fases de bajo punto de fusión y el desarrollo de una fase líquida transitoria, que posteriormente evoluciona hacia fases vítreas responsables de la consolidación estructural. Sin embargo, la persistencia de porosidad residual puede limitar las propiedades mecánicas del material final. Los productos resultantes incluyen ladrillos macizos, perforados y huecos, cuya elección depende de la función: portante, aislamiento o reducción de peso. Además, estas piezas ofrecen resistencia a la intemperie y aportan aislamiento térmico y acústico, lo que explica su uso extendido en la construcción [18,22,30].

Optimización de las propiedades a través de la incorporación de óxidos metálicos recuperados

La sinterización constituye la etapa clave en la fabricación de cerámicas rojas, donde las partículas se consolidan térmicamente para generar una matriz cohesionada. Este proceso ocurre típicamente entre 850 y 1100 °C y depende fuertemente de la composición química y la

granulometría de las materias primas [19,21,22]. En este contexto, la incorporación de óxidos metálicos recuperados de pilas alcalinas agotadas se plantea como una estrategia doble: mejorar determinadas propiedades tecnológicas de la cerámica roja y, simultáneamente, favorecer la valorización de residuos peligrosos [8].

- *Óxido de Zinc (ZnO)*. En sistemas de cerámica roja, el ZnO es reconocido como un fundente eficaz, empleado incluso en formulaciones de baja temperatura, donde favorece la generación de fases líquidas transitorias y reduce la energía requerida para la sinterización. Este comportamiento se asocia a la interacción del ZnO con la fracción silícea de la arcilla, capaz de originar fases zinc-silicato —como la willemite— dentro del rango de 900–1000 °C, contribuyendo así a una mayor densificación y a la posible disminución de la porosidad final. No obstante, la literatura señala que contenidos elevados de este óxido pueden inducir sobrefusión o vitrificación no deseada, comprometiendo la estabilidad dimensional de las piezas [19,59-61]. En este trabajo, estos efectos se evalúan experimentalmente mediante el análisis del comportamiento sinterizado de las formulaciones dopadas.
- *Óxidos de manganeso*. En sistemas cerámicos oxídicos se ha documentado que los compuestos de Mn pueden modificar la reactividad de la matriz, alterar los mecanismos de sinterización y favorecer la densificación. En particular, se ha demostrado que la incorporación de óxidos de Mn promueve la formación de fase líquida transitoria y reduce la energía de sinterización en materiales basados en óxidos, lo que se traduce en mejoras en propiedades mecánicas como la resistencia a flexión y la dureza [27]. Si bien la mayor parte de esta evidencia proviene de cerámicas técnicas densas —como circonias estabilizadas y otros sistemas de ingeniería— los resultados sugieren que los óxidos de Mn pueden actuar como modificadores microestructurales en matrices silico-aluminosas, influyendo en la evolución de la fase vítrea, la distribución de poros y la densidad final [19,21]. En el presente trabajo, su efecto real sobre la cerámica roja se determina experimentalmente a partir del análisis sinterizado de las formulaciones dopadas.

Tanto las fracciones asociadas al cátodo como las derivadas del ánodo fueron caracterizadas detalladamente en el **Capítulo 3**, lo que permite interpretar sus efectos durante la sinterización a partir de una composición conocida y no de un material multicomponente sin separar. Esto aporta una base experimental clara para evaluar su influencia como aditivos cerámicos.

La granulometría de los aditivos es determinante en la cinética de sinterización: fracciones más finas incrementan el área de contacto efectivo, favorecen la difusión y conducen a materiales con menor porosidad. En este estudio, los óxidos recuperados fueron acondicionados

granulométricamente y homogeneizados, asegurando una distribución granulométrica adecuada para una incorporación uniforme en la matriz [19,21].

La literatura especializada propone que las matrices cerámicas cocidas pueden actuar como sistemas eficaces de encapsulamiento, donde los compuestos metálicos quedan inmovilizados en fases vítreas o cristalinas, reduciendo de manera significativa su movilidad. Diversos estudios señalan que cerámicas dopadas con residuos industriales alcanzan valores de lixiviación inferiores a los límites normativos tras ensayos estandarizados [35,44,62].

4.2 Preparación y procesamiento de las matrices cerámicas

Equipos y materiales empleados

El procesamiento de las piezas cerámicas y su posterior caracterización se realizaron utilizando los equipos y condiciones operativas descritos en el **Capítulo 2**, incluyendo el horno eléctrico programable para secado y sinterizado, la prensa uniaxial Carver para el conformado de probetas, la balanza analítica para el control de masas y los equipos de ensayo mecánico para compresión y flexión según las normas IRAM aplicables [19,21,22,37,38]. El seccionamiento final de las probetas se efectuó mediante sierra de precisión, asegurando caras planas y paralelas aptas para la evaluación mecánica.

Como materias primas se emplearon la arcilla roja y las fracciones recuperadas R-Mn y R-Zn, todas ellas previamente caracterizadas en detalle en el **Capítulo 3**, así como agua desionizada utilizada como agente de plasticidad en las mezclas.

Dosificación de la materia prima

La definición del criterio de dosificación constituye un paso previo y esencial, pues condiciona la homogeneidad de las mezclas y la comparabilidad de los ensayos [19,22]. En este trabajo se adoptó un criterio gravimétrico (en masa) para sustituir parcialmente la arcilla por las fracciones recuperadas R-Mn y R-Zn. Se trabajó con niveles de reemplazo de 5, 10 y 20 % m/m en tres familias de formulaciones:

- MnX: arcilla + R-Mn (x = 5, 10, 20 %).
- ZnX: arcilla + R-Zn (x = 5, 10, 20 %).

- MZX: arcilla + mezcla R-Mn:R-Zn [80:20] ($x = 5, 10, 20 \%$)

La elección del criterio en masa se justifica porque:

- (i) asegura precisión y reproducibilidad en el pesaje,
- (ii) facilita la comparación entre formulaciones,
- (iii) constituye práctica estándar en procesos cerámicos industriales [19,21,22].

Aunque existen diferencias significativas entre las densidades de la arcilla ($\approx 2.85 \text{ g/cm}^3$) y las de los óxidos mayoritarios ($\text{ZnO} \approx 5.6 \text{ g/cm}^3$; $\text{MnO}_2 \approx 5.0 \text{ g/cm}^3$), este aspecto no compromete la validez del enfoque, ya que lo que se busca es mantener un criterio consistente de sustitución [29].

Justificación de MZX (80:20): Tal como se estableció en el **Capítulo 3**, la relación másica 80 % (cátodo, R-Mn) : 20 % (ánodo, R-Zn) fue determinada experimentalmente en las pilas descargadas analizadas y es coherente con la bibliografía. Por ello, la serie MZX se incorporó como formulación representativa y escalable, que emula un escenario de valorización directa (triturado global y separación de la carcasa metálica), evitando etapas adicionales de purificación [8].

4.2.1 Conformado y procesamiento

El conformado de los cuerpos cerámicos siguió un protocolo orientado a garantizar la reproducibilidad y la homogeneidad de las mezclas.

Etapas 1: Preparación de mezclas

Los polvos se pesaron gravimétricamente (composiciones en Tabla 4.1) luego se mezclaron en seco y, posteriormente, se hidrató la mezcla con agua desionizada hasta alcanzar una plasticidad reproducible ($\approx 10 \text{ mL}$ por cada 90 g de sólidos). Se homogeneizó hasta obtener una pasta libre de aglomerados y apta para prensado.

Tabla 4.1 Proporciones de las formulaciones (por probeta de 90 g de sólidos).

Grupo de ladrillos	Masa Arcilla (g)	Masa Óxidos de Mn (g)	Masa Óxido de Zn (g)	Masa Total (g)	Arcilla (%)	Óxidos de Mn (%)	Oxido de Zn (%)
ARC100	90	-	-	90	100	-	-
Mn5	85.5	4.5	-	90	95	5	-
Zn5	85.5	-	4.5	90	95	-	5
MZ5	85.5	3.6	0.9	90	95	4	1
Mn10	81	9	-	90	90	10	-
Zn10	81	-	9	90	90	-	10
MZ10	81	7.2	1.8	90	90	8	2
MN20	72	18	-	90	80	20	-
Zn20	72	-	18	90	80	-	20
MZ20	72	14.4	3.6	90	80	16	4

Etapas 2: Prensado

Las probetas se conformaron mediante prensado uniaxial en condición **semiseca**, empleando mezclas previamente homogeneizadas con un contenido de humedad controlado (~10 % m/m), sin secado previo al conformado. Se aplicó una presión nominal de 25 MPa, manteniéndola durante 10 segundos una vez alcanzado dicho valor (holding time). Este procedimiento permitió favorecer la reorganización particulada, mejorar la compactación inicial y reducir la recuperación elástica (springback) tras la descarga. La presión seleccionada es representativa de las condiciones industriales, ya que se encuentra dentro del rango operativo de 21–23 MPa reportado para el proceso productivo en planta ladrillera, lo que garantiza la comparabilidad entre el procedimiento de laboratorio y el proceso real [19,21].

Etapas 3: Secado

Las probetas en verde se secaron al aire durante 24 h, permitiendo la eliminación progresiva de la humedad libre y evitando defectos por evaporación brusca. Un secado uniforme resultó fundamental para preservar la integridad dimensional antes del sinterizado [19,21,22].

Etapas 4: Sinterizado

El ciclo térmico consistió en una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 950 °C, con mantenimiento isotérmico durante 3 h, seguido de enfriamiento en horno. Durante este proceso se produjeron transformaciones clave:

- eliminación de humedad residual (25–150 °C),
- deshidroxilación de los filosilicatos (200–650 °C),
- transición alotrópica del cuarzo (573 °C),
- formación de fase líquida (~900–950 °C)

La fase líquida generada a alta temperatura favorece los mecanismos de difusión y densificación; posteriormente, durante el enfriamiento, esta fase puede consolidarse como fase vítrea o participar en la cristalización de nuevas fases estables. En conjunto, estas transformaciones promovieron la consolidación microestructural, la reducción de porosidad y la mejora de la resistencia mecánica de las piezas [19,21,22].

En la Figura 4.1 se presentan los ladrillos correspondientes a todas las formulaciones declaradas en la Tabla 4., conformados con dimensiones aproximadas de 74.4 mm de largo, 40.3 mm de ancho y 15.2 mm de espesor.



Figura 4.1 Ladrillos obtenidos para todas las formulaciones declaradas en la Tabla 4.1.

Preparación de probetas para ensayos mecánicos y ambientales

Mecánicos (compresión y flexión).

De cada grupo definido en la Tabla 4.1 (ARC100, Mn5, Mn10, Mn20, Zn5, Zn10, Zn20, MZ5, MZ10 y MZ20) se conformaron tres ladrillos. Dos de ellos se emplearon directamente en los ensayos de flexión en tres puntos, utilizando el ladrillo completo, con dimensiones aproximadas de 74.4 mm de largo, 40.3 mm de ancho y 15.2 mm de espesor (ensayos por duplicado).

El tercer ladrillo se seccionó longitudinalmente con una sierra circular para obtener dos probetas equivalentes destinadas a los ensayos de compresión. Cada una presentó aproximadamente la mitad del largo original (≈ 37 mm), manteniendo el mismo ancho (40.3 mm) y el mismo espesor (15.2 mm) que las piezas completas. Esta metodología aseguró geometría controlada y superficies de carga planas y paralelas para el correcto desarrollo del ensayo mecánico.

Ambientales (lixiviación).

El ensayo de lixiviación se realizó sobre material obtenido a partir de los cuerpos utilizados en flexión, seleccionado de zonas representativas y alejado de las áreas de contacto con apoyos y cabezal. El material se acondicionó según el procedimiento descrito en Sección 2.3 (Method 1311, TCLP) detallado previamente en *Capítulo 2* [40].

4.3 Caracterización de las matrices cerámicas

La caracterización de las matrices cerámicas obtenidas se llevó a cabo mediante un conjunto de técnicas orientadas a determinar tanto propiedades físicas como propiedades mecánicas. Este enfoque integral permitió correlacionar los efectos de la incorporación de óxidos metálicos recuperados con la evolución microestructural, la densificación y el desempeño mecánico de las piezas.

Propiedades físicas:

- Pérdida de peso.
- Cambio dimensional durante el sinterizado.
- Porosidad abierta y densidad aparente.

Propiedades mecánicas:

- Ensayo de compresión.
 - Tensión y deformación de rotura
 - Módulo elástico y apartamiento de la linealidad
- Ensayo de flexión
 - Resistencia a la flexión (MOR).

En esta etapa del estudio se adoptó un enfoque experimental preliminar orientado a identificar tendencias de comportamiento entre las distintas formulaciones. Por este motivo, cada condición fue evaluada con tres probetas y los ensayos físicos y mecánicos (excepto el análisis morfológico) se realizaron al menos por duplicado, reportando los valores promedio junto con sus errores estándar. Bajo este marco, los resultados deben interpretarse como tendencias representativas del desempeño relativo de los sistemas analizados, más que como estimaciones concluyentes en sentido estadístico estricto.

4.3.1 Análisis de las propiedades físicas de las matrices cerámicas

Pérdida de peso:

Se presentan en las Tablas 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 los valores promedio de pérdida de peso registrados en las distintas etapas del procesamiento para los sistemas formulados con adición de óxidos metálicos (ZnX, MnX y MZX), así como para la muestra base compuesta por 100 % arcilla. Se consideraron las pérdidas en estado verde, durante el sinterizado y la pérdida total acumulada, analizando su evolución en función del porcentaje de óxidos incorporados en cada sistema.

Tabla 4.2 Pérdida de peso promedio de la matriz 100 % arcilla.

Arcilla			
Pérdida de peso			
Verde (g)	Sinterizado (g)	Total (g)	LOI (%)
9.5 ± 0.2	5.5 ± 0.1	15.0 ± 0.3	15.1 ± 0.3

Tabla 4.3 Pérdida de peso promedio de las matrices cerámicas con ZnX.

Arcilla + ZnX				
Pérdida de peso				
(%) ZnX	Verde (g)	Sinterizado (g)	Total (g)	LOI (%)
5	8.2 ± 0.1	7.2 ± 0.1	15.4 ± 0.2	15.3 ± 0.3
10	8.6 ± 0.2	6.3 ± 0.2	14.9 ± 0.4	15.1 ± 0.3
20	7.7 ± 0.1	8.2 ± 0.3	15.9 ± 0.4	15.9 ± 0.4

Tabla 4.4 Pérdida de peso promedio de las matrices cerámicas con MnX.

Arcilla + MnX				
Pérdida de peso				
(%) MnX	Verde (g)	Sinterizado (g)	Total (g)	LOI (%)
5	8.3 ± 0.1	7.2 ± 0.2	15.5 ± 0.3	15.9 ± 0.3
10	8.7 ± 0.1	7.1 ± 0.1	15.8 ± 0.2	16.1 ± 0.2
20	7.9 ± 0.1	9.4 ± 0.1	17.3 ± 0.2	17.4 ± 0.4

Tabla 4.5 Pérdida de peso promedio de las matrices cerámicas con MZX.

Arcilla + MZX				
Pérdida de peso				
(%) MZX	Verde (g)	Sinterizado (g)	Total (g)	LOI (%)
5	7.8 ± 0.1	9.1 ± 0.1	16.9 ± 0.2	17.1 ± 0.3
10	7.8 ± 0.1	7.2 ± 0.1	15.0 ± 0.2	15.2 ± 0.2
20	7.4 ± 0.1	9.6 ± 0.2	17.0 ± 0.3	17.0 ± 0.2

La Figura 4.2 resume gráficamente esta evolución, permitiendo visualizar las tendencias observadas para cada familia de formulaciones y su comparación con la arcilla sin aditivos.

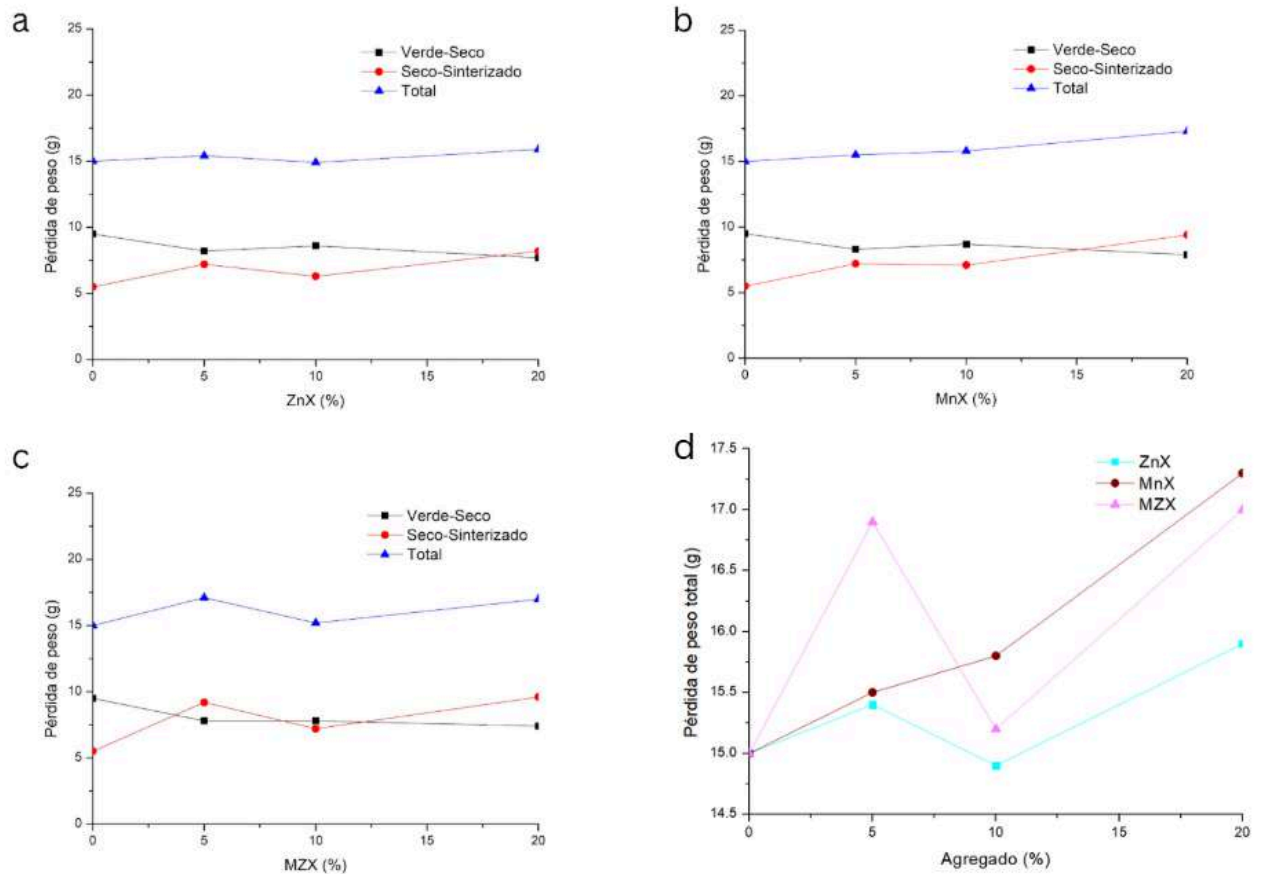


Figura 4.2 Pérdida de peso en función del porcentaje de aditivo incorporado: (a) evolución para las matrices ZnX; (b) evolución para las matrices MnX; (c) evolución para las matrices MZX; (d) comparación de la pérdida de peso total entre las tres formulaciones respecto de la arcilla sin aditivos.

Matriz de arcilla pura

La muestra de 100 % arcilla presentó una pérdida en verde de 9.5 ± 0.2 g y en sinterizado de 5.5 ± 0.1 g, alcanzando una pérdida total de 15.0 ± 0.3 g, equivalente a un LOI de 15.1 ± 0.3 %. Estos valores son característicos de matrices arcillosas sin modificaciones, donde la elevada proporción de humedad retenida y compuestos volátiles (materia orgánica, carbonatos y agua estructural) explica, en parte, la expansión volumétrica observada durante el sinterizado [18].

Sistema ZnX

En las formulaciones ZnX, la pérdida en verde se mantuvo en un rango algo inferior al de la arcilla pura (7.7–8.6 g frente a 9.5 g), lo que puede asociarse a una menor retención de humedad capilar. La pérdida durante el sinterizado osciló entre 6.3 y 8.2 g, con un valor ligeramente superior al de la arcilla base en la formulación con 20 % de agregado. La pérdida total se mantuvo en un intervalo relativamente estrecho (14.9–15.9 g; LOI 15.1–15.9 %), con valores sistemáticamente levemente superiores a los de la matriz patrón. Este comportamiento indica que, aunque la incorporación de R-Zn no modifica de manera sustancial la magnitud global de pérdida de masa, sí introduce una redistribución en las etapas térmicas del proceso, probablemente asociada tanto al cambio composicional de la mezcla como a la presencia de especies secundarias en el material recuperado, además del efecto del ZnO sobre la evolución térmica inicial del sistema [21,22].

Sistema MnX

Las formulaciones con R-Mn mostraron pérdidas en verde sistemáticamente menores que la arcilla pura (≈ 7.9 –8.7 g), mientras que la pérdida durante el sinterizado se mantuvo próxima a 7.1–7.2 g en 5–10 % y aumentó hasta 9.4 ± 0.1 g en el 20 % de agregado. La pérdida total creció desde 15.5 ± 0.3 g hasta 17.3 ± 0.2 g (LOI 15.9–17.4 %). Este incremento en la etapa de sinterizado a altos contenidos de R-Mn es consistente con las transformaciones redox de los óxidos de manganeso ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \approx 535$ °C; $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \approx 950$ °C), que implican liberación y reorganización de oxígeno en la estructura y pueden dar lugar a la formación de especies gaseosas adicionales [28].

Sistema MZX

El sistema mixto presentó pérdidas en verde del orden de 7.4–7.8 g, comparables a las registradas para MnX y menores que la arcilla base. La pérdida durante el sinterizado fue superior a la de la arcilla en las formulaciones con 5 y 20 % de agregado (≈ 9.1 – 9.6 g) y se redujo a valores intermedios (~ 7.2 g) en el 10 %. La pérdida total se situó entre 15.0 y 17.1 g ($\text{LOI} \approx 15.2$ – 17.1 %). El comportamiento observado sugiere la concurrencia de mecanismos asociados tanto a las transformaciones redox de los óxidos de manganeso como al efecto fundente del ZnO, que reduce la viscosidad de la fase silicatada y puede favorecer procesos de volatilización y reorganización de poros [19].

Comparación general.

En todas las formulaciones con óxidos metálicos, la pérdida de masa en verde resultó inferior a la de la arcilla pura, mientras que la pérdida durante el sinterizado tendió a incrementarse, en particular en MnX 20 % y en las formulaciones MZX con 5 y 20 % de agregado. En conjunto, las pérdidas totales permanecieron en un rango relativamente acotado (≈ 15 – 17 g), de modo que la adición de R-Mn y R-Zn no modifica de manera drástica la masa eliminada, pero sí redistribuye el aporte entre estado verde y sinterizado. Esta redistribución tiene implicancias directas sobre la cinética de sinterización y la generación de poros, y debe considerarse al interpretar la evolución microestructural y mecánica de las piezas sinterizadas.

Cambio dimensional:

El cambio volumétrico (ΔV) durante el sinterizado se interpretó considerando valores negativos como expansión y positivos como contracción. Los resultados para las distintas formulaciones se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Cambio volumétrico durante el sinterizado para las distintas formulaciones.

ΔV (%)			
(%)	ZnX	MnX	MZX
0	-1.5 ± 0.3		
5	-0.26 ± 0.03	-0.43 ± 0.04	-0.39 ± 0.03
10	-0.33 ± 0.03	-0.48 ± 0.05	-0.43 ± 0.09
20	2.1 ± 0.7	1.6 ± 0.3	1.7 ± 0.6

Matriz de arcilla

Este tipo de respuesta suele manifestarse cuando la matriz contiene pequeñas cantidades de agua retenida o cuando, durante la cocción, la generación de fase líquida es limitada, reduciendo así la contracción que típicamente acompaña al proceso de sinterización. A ello se suma que la elevada presión de moldeo empleada en el conformado en verde produce un empaquetamiento inicial más denso, lo que restringe aún más la posibilidad de contracción posterior. Asimismo, la presencia de cuarzo cristalino —una fase inerte y no plástica a las temperaturas alcanzadas— favorece la estabilidad dimensional y explica la aparición de cambios volumétricos muy reducidos, en concordancia con lo observado para sistemas arcillosos de composición equivalente [63].

Formulaciones con 5 % y 10 % de óxidos metálicos

En todas las formulaciones con 5 % y 10 % de agregado (ZnX, MnX y MZX), la expansión inicial disminuyó marcadamente respecto de la arcilla pura, con valores comprendidos entre -0.26% y -0.48% . Estos resultados indican una tendencia hacia la estabilidad dimensional ($\Delta V \approx 0$), asociada principalmente al cambio composicional del sistema, ya que la incorporación de óxidos recuperados implica una disminución proporcional de la fracción de arcilla en la mezcla. Al reducirse el contenido de minerales arcillosos hidratados, disminuye también la magnitud de los procesos de deshidratación, deshidroxilación y reorganización estructural que normalmente contribuyen a las variaciones volumétricas durante la cocción. De manera complementaria, la presencia de partículas de ZnO y óxidos de manganeso, con comportamiento predominantemente no plástico en este rango de adición, favorece una respuesta dimensional más estable y un empaquetamiento ligeramente más uniforme de la mezcla prensada. A estos niveles de adición, aún no se evidencian contracciones significativas, lo que sugiere que los mecanismos dominantes corresponden principalmente a la eliminación de humedad y a transformaciones en estado sólido más que a procesos de sinterización asistida por fase líquida [19].

Formulaciones con 20 %

Al aumentar la adición al 20 %, las tres series mostraron una transición hacia contracciones netas: ZnX ($2.1 \pm 0.7\%$), MZX ($1.7 \pm 0.6\%$) y MnX ($1.6 \pm 0.3\%$). La mayor contracción observada en ZnX es coherente con el papel del ZnO como fundente, capaz de disminuir la viscosidad de la fase silicatada y acelerar la densificación en presencia de fase líquida transitoria. En contraste, los óxidos

de manganeso poseen carácter más refractario y experimentan transformaciones redox en este rango de temperaturas, por lo que su contribución principal se relacionaría con mecanismos de difusión en estado sólido y contracciones más moderadas [21,27,28].

Interpretación general

En todas las formulaciones, las variaciones dimensionales se mantuvieron dentro de rangos muy acotados (-1.5% a $+2.1\%$), ampliamente por debajo del límite operativo típico de 8% reportado para cerámicos estructurales [22]. En conjunto, los resultados muestran que la incorporación de óxidos recuperados de pilas alcalinas atenúa la expansión propia de esta arcilla en estado puro y permite obtener cuerpos con contracciones controladas y microestructuras más densas y estables, lo que constituye un comportamiento favorable para aplicaciones constructivas.

Porosidad abierta y densidad aparente (ρ_a)

La Figura 4.3 muestra los valores de porosidad abierta en función del porcentaje de agregado, mientras que la Tabla 4.7 resume los valores correspondientes de la densidad aparente. En conjunto, ambos parámetros exhiben una tendencia inversa que deriva directamente de las expresiones empleadas (Ec. 2.7 y 2.8), dado que ambas dependen del mismo término volumétrico ($M_{ss}-M_i$) definido por el método de Arquímedes. De esta manera, una disminución en la porosidad abierta se refleja necesariamente en un incremento de la densidad aparente, y viceversa.

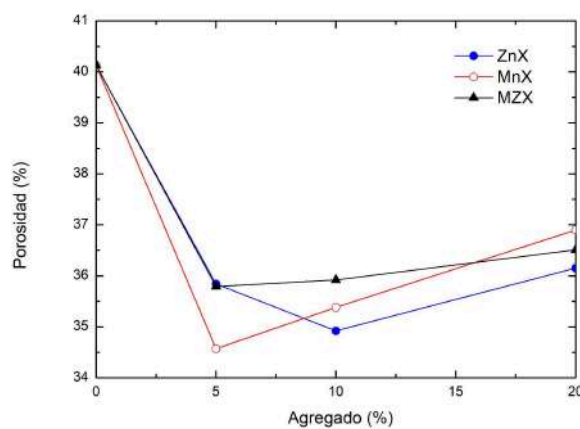


Figura 4.3 Porosidad abierta en función del porcentaje de agregado.

Tabla 4.7 Densidad aparente para las distintas formulaciones..

ρ_a (g/cm³)			
(%)	ZnX	MnX	MZX
0	1.71 ± 0.03		
5	1.78 ± 0.01	1.81 ± 0.01	1.78 ± 0.01
10	1.85 ± 0.01	1.82 ± 0.01	1.81 ± 0.01
20	1.90 ± 0.02	1.84 ± 0.01	1.86 ± 0.02

Tendencia global.

En los tres sistemas se observó una disminución marcada de la porosidad abierta al pasar de la matriz ARC100 a formulaciones con 5 % de material recuperado, descendiendo desde valores cercanos al 40 % hasta aproximadamente 35–36 %. Esta variación debe interpretarse considerando que dicho intervalo implica un cambio composicional inicial: parte de la fracción arcillosa es sustituida por óxidos recuperados de Zn y/o Mn, modificando simultáneamente la distribución granulométrica, la relación sólido/plástico y la química del sistema.

En este rango, la reducción de porosidad puede asociarse a un empaquetamiento más eficiente de partículas, favorecido por el efecto de relleno de las partículas recuperadas sobre vacíos intergranulares, así como por una menor proporción relativa de fase arcillosa susceptible a generar poros conectados durante secado y cocción. De manera concordante, la densidad aparente aumentó hasta 1.78–1.81 g/cm³, reflejando una estructura más compacta.

A nivel de sinterización, esta condición inicial favorece los primeros estadios controlados por difusión y establece condiciones favorables para densificación posterior, particularmente en sistemas que contienen ZnO, donde puede iniciarse la formación de fases líquidas transitorias a temperaturas elevadas. [19,21,22].

Sistema ZnX.

En ZnX, la porosidad presentó un mínimo entre 5–10 % (~35 %), mientras que la densidad aparente aumentó de manera sostenida desde 1.78 g/cm³ (5 %) → 1.85 g/cm³ (10 %) → 1.90 g/cm³ (20 %). Este comportamiento se ajusta al rol del ZnO como modificador de la red silícea: en bajas concentraciones promueve el empaquetamiento y la consolidación inicial, mientras que en 20 % puede generar heterogeneidades microestructurales que explican el leve aumento de porosidad (~36–36.5 %). La mayor densidad en ZnX 20 % se asocia principalmente a la elevada densidad

intrínseca del ZnO incorporado y al efecto fundente parcial que este ejerce durante el sinterizado, favoreciendo una reorganización local de la matriz. Sin embargo, el leve aumento simultáneo de la porosidad sugiere que dicha reorganización no conduce a una compactación homogénea, sino a una microestructura con heterogeneidades locales compatibles con formación parcial de fase líquida y redistribución diferencial de poros [12,22].

Sistema MnX

El sistema MnX evidenció la caída más pronunciada de porosidad al 5 % (~34.5 %), acompañada de densidades de 1.78 g/cm³, seguida de un incremento gradual de porosidad hasta ≈ 36.9 % al 20 %, con densidades que alcanzaron 1.84 g/cm³. A contenidos elevados de R-Mn, la presencia de especies de manganeso más refractarias y sus transformaciones redox escalonadas en atmósfera oxidante —MnO₂ → Mn₂O₃ con *onsets* en torno a 500–550 °C y Mn₂O₃ → Mn₃O₄ alrededor de 900–1000 °C— pueden dar lugar a microestructuras más rígidas o heterogéneas, que limitan la clausura de poros residuales y reducen la eficiencia de la densificación [19,27,28]. En el contexto de este trabajo, donde se utilizan pilas predominantemente descargadas, la fracción catódica está enriquecida en Mn₂O₃/Mn₃O₄, por lo que la transformación Mn₂O₃ → Mn₃O₄ resulta más probable que la descomposición de MnO₂, aunque pueda persistir una fracción menor de este último.

Sistema MZX

El sistema mixto presentó un comportamiento intermedio entre ZnX y MnX, con un mínimo de porosidad en 5–10 % (≈ 35.7 %) y un aumento leve hacia 20 % (≈ 36.5 %). La densidad aparente osciló entre 1.78 g/cm³ (5 %), 1.81 g/cm³ (10 %) y 1.86 g/cm³ (20 %), evidenciando una compensación de mecanismos: los óxidos de Mn favorecen la consolidación en estado sólido, mientras que el ZnO ajusta la viscosidad de la fase líquida y evita cambios abruptos en la microestructura. Este comportamiento sinérgico coincide con modelos de sinterización donde aditivos combinados estabilizan la densificación [19,22,64].

Implicancias microestructurales.

El comportamiento conjunto —mínimo de porosidad y máximo relativo de densidad en 5–10 %, seguido por un aumento moderado de porosidad hacia 20 %— es característico de cerámicos

porosos sometidos a sinterización controlada. La porosidad decrece mientras las rutas de transporte son eficientes, pero contenidos elevados de aditivo pueden inducir la formación de fases secundarias, segregaciones o partículas refractarias que estabilizan poros residuales. Dado que variaciones relativamente moderadas en porosidad y densidad inciden de manera directa en resistencia mecánica, permeabilidad y absorción de agua, el control preciso de estos parámetros resulta crucial para aplicaciones constructivas y ambientes húmedos [19,22,64].

4.3.2 Análisis del comportamiento mecánico de las matrices cerámicas

Las Tablas 4.8, 4.9 y 4.10 presentan de manera comparativa las propiedades mecánicas de los tres sistemas, incluyendo el módulo elástico (E), la tensión y deformación de rotura (σ_r y ϵ_r), la relación σ_y/σ_r , y la resistencia a la flexión (MOR) junto con el cociente MOR/σ_r .

Tabla 4.8 Propiedades mecánicas de las matrices ZnX.

% Agregado	E(Mpa)	σ_r (MPa)	ϵ_r	σ_y/σ_r (%)	MOR (MPa)	MOR/σ_r
0	575 ± 40	23 ± 1	0.06 ± 0.01	90	2.9 ± 0.2	12
5	406 ± 23	27.6 ± 0.1	0.08 ± 0.02	92	3.2 ± 0.1	12
10	511 ± 14	28.6 ± 0.3	0.07 ± 0.02	93	3.2 ± 0.4	11
20	541 ± 15	29 ± 2	0.08 ± 0.03	94	3.4 ± 0.1	11

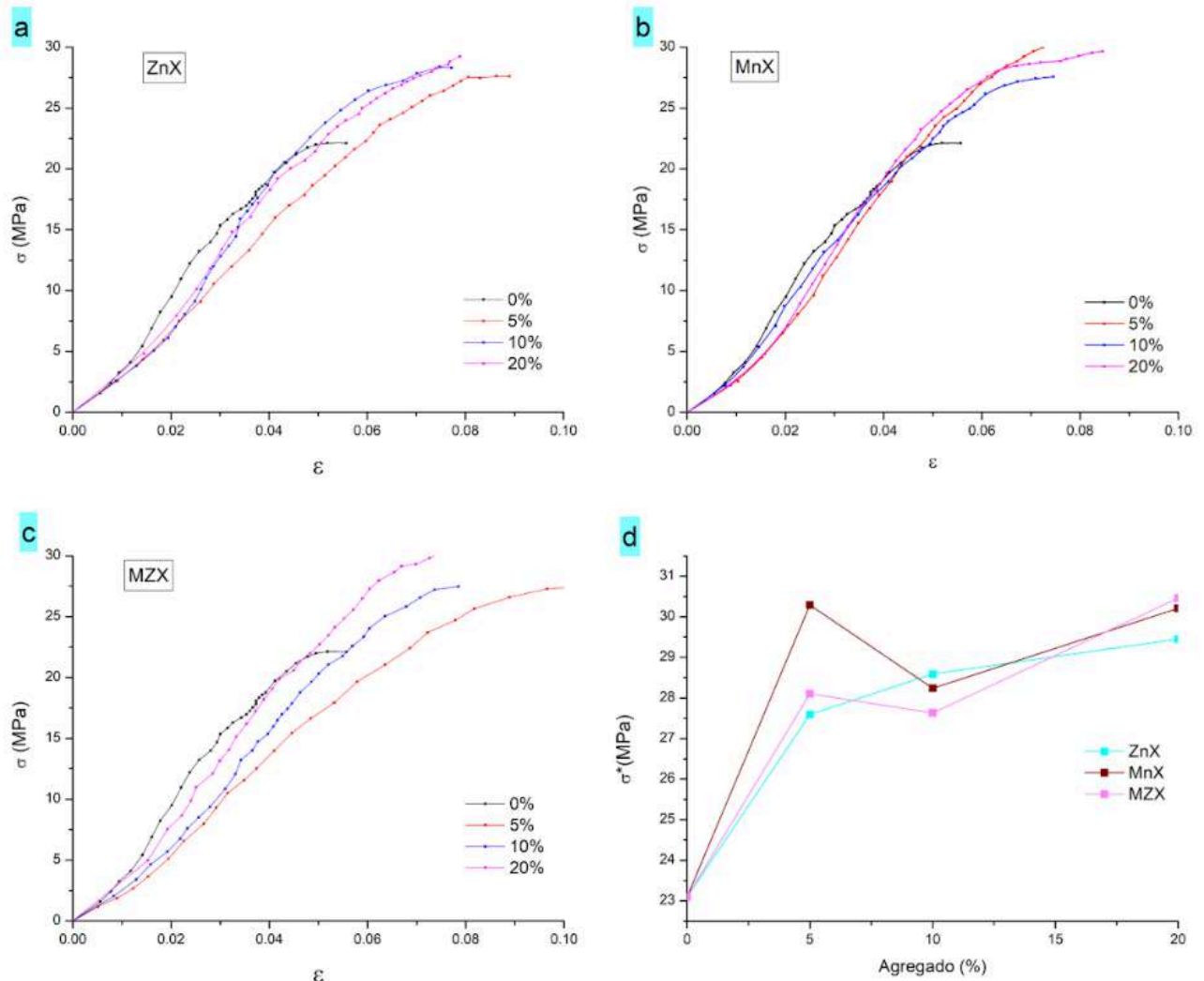
Tabla 4.9 Propiedades mecánicas de las matrices MnX.

% Agregado	E(Mpa)	σ_r (MPa)	ϵ_r	σ_y/σ_r (%)	MOR (MPa)	MOR/σ_r
0	575 ± 40	23 ± 1	0.06 ± 0.01	90	2.9 ± 0.2	12
5	525 ± 12	30 ± 1	0.08 ± 0.02	90	3.5 ± 0.7	12
10	542 ± 12	28.2 ± 0.6	0.07 ± 0.02	89	3.1 ± 0.1	11
20	562 ± 18	30 ± 3	0.09 ± 0.01	94	3.3 ± 0.4	11

Tabla 4.10 Propiedades mecánicas de las matrices MZX

% Agregado	E(Mpa)	σ_r (MPa)	ϵ_r	σ_y/σ_r (%)	MOR (MPa)	MOR/σ_r
0	575 ± 40	23 ± 1	0.06 ± 0.01	90	2.9 ± 0.2	12
5	401 ± 31	28.1 ± 0.2	0.1 ± 0.02	91	3.3 ± 0.2	12
10	456 ± 24	27.6 ± 0.8	0.07 ± 0.01	93	2.8 ± 0.2	10
20	544 ± 20	29 ± 2	0.08 ± 0.02	93	3.0 ± 0.4	10

La Figura 4.4 reúne los diagramas tensión-deformación (σ - ϵ) y la evolución de las propiedades mecánicas en función del contenido de óxidos recuperados para los tres sistemas analizados. Los paneles (a), (b) y (c) muestran los diagramas σ - ϵ de las matrices ZnX, MnX y MZX y los paneles (d) y (e) presentan la variación de la resistencia a la compresión y del módulo de Young en función del contenido de óxidos incorporado.



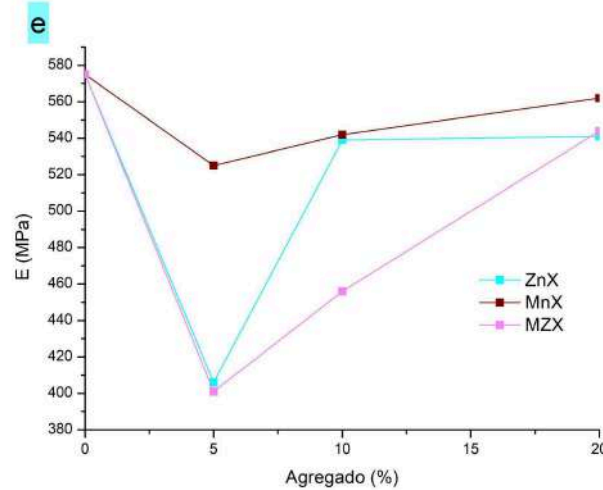


Figura 4.4 Propiedades mecánicas a la compresión: (a) Diagramas σ vs ϵ de las matrices con ZnX; (b) Diagramas σ vs ϵ de las matrices con MnX; (c) Diagramas σ vs ϵ de las matrices con MZX; (d) Resistencia a la compresión vs porcentaje de agregado; (e) Módulo de Young vs porcentaje de agregado.

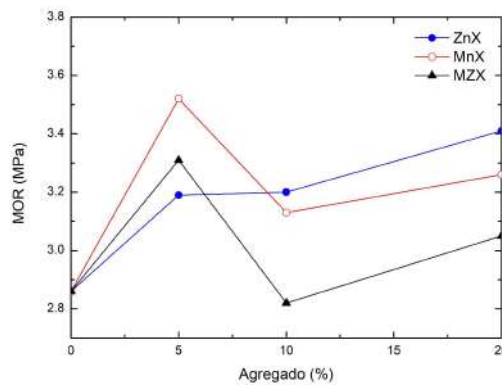


Figura 4.5 Propiedades mecánicas a la flexión: MOR.

Comportamiento general de las curvas σ - ϵ

Las curvas tensión-deformación de la Figura 4.4 (paneles a-c) exhiben un comportamiento típico de materiales cerámicos de naturaleza frágil. En conjunto, estas representaciones permiten comparar la respuesta mecánica de cada sistema y evaluar cómo la incorporación de estos residuos metálicos influye en la microestructura y en el mecanismo de fractura de las piezas cerámicas. En todos los casos se observa:

1. Una etapa inicial de acomodamiento, asociada a la adaptación del contacto entre probeta y platos de compresión y a microdeslizamientos locales.

2. Un tramo cuasi-lineal, donde predomina la respuesta elástica y cuya pendiente define el módulo de Young (E). El cálculo se realizó entre $\epsilon \approx 0.01-0.05$, rango que minimiza la influencia de irregularidades superficiales y permite estimar el comportamiento intrínseco de la matriz [21,22].
3. Fractura abrupta sin régimen plástico apreciable, coherente con la naturaleza frágil del material.

La relación σ_y/σ_r , que indica el inicio de la no linealidad, se ubicó entre 90–94 % para todas las formulaciones (Tablas 4.8–4.10), lo que confirma la ausencia de deformación plástica y la rápida propagación de microfisuras, comportamiento característico de cerámicos estructurales [19].

Análisis de los parámetros mecánicos:

Módulo elástico (E):

Los valores reportados en las Tablas 4.8–4.10 muestran que:

- ***ZnX***: Presenta una caída marcada a 5 % de agregado (406 ± 23 MPa), posiblemente vinculada a heterogeneidades en la distribución del R-Zn. Se recupera en 10–20 %, alcanzando valores muy próximos a la arcilla base (541 ± 15 MPa).
- ***MnX***: Exhibe incrementos progresivos con el contenido de óxidos ($525 \rightarrow 562$ MPa de 5 a 20 % de agregado), indicando un potencial efecto de refuerzo microestructural aportado por los óxidos de manganeso.
- ***MZX***: Muestra un descenso inicial a 5 % (401 ± 31 MPa) y recuperación a 20 % (544 ± 20 MPa). Este comportamiento refleja fenómenos competitivos entre la acción fundente del ZnO y el carácter refractario del Mn_xO_y .

Resistencia a la compresión (σ_r):

Los valores de resistencia a la compresión obtenidos para todas las formulaciones (23–33 MPa) superan ampliamente los mínimos establecidos en las normas de referencia para ladrillos cerámicos. La IRAM 12566-1 especifica que los ladrillos estructurales deben presentar una resistencia mínima de 4 MPa, mientras que el Reglamento CIRSOC 501 exige valores no inferiores a 5 MPa para

mampostería portante. Asimismo, los resultados alcanzados se encuentran por encima de los límites establecidos por la ASTM C62-17, que fija 10.3 MPa para condiciones de intemperismo insignificante y 20.7 MPa para intemperismo severo. En consecuencia, tanto la arcilla base como las formulaciones modificadas (ZnX, MnX y MZX) cumplen los requisitos mecánicos para su empleo en aplicaciones estructurales, incluso en ambientes de exposición severa, lo que confirma la competitividad y la calidad del material desarrollado [65-67].

- **ZnX**: aumenta progresivamente hasta 29 ± 2 MPa (20 %).
- **MnX**: alcanza el mayor valor registrado: 30 ± 3 MPa (20 %).
- **MZX**: llega a 29 ± 2 MPa (20 %).

La deformación a la rotura (ϵ_r) se mantuvo en el rango 0.06–0.09, evidenciando la naturaleza frágil del material.

Módulo de rotura en flexión (MOR):

Como se muestra en la Figura 4.5, los valores de MOR se ubicaron en el rango 2.8–3.5 MPa, con un valor inicial de 2.9 ± 0.2 MPa para la arcilla base. El máximo correspondió a Mn5 (3.5 ± 0.7 MPa), mientras que las restantes formulaciones se mantuvieron próximas a 3 MPa. La relación MOR/ σ_r presentada en las Tablas 4.8, 4.9 y 4.10 se mantuvo entre 10 y 12, dentro del rango reportado en la literatura para cerámicos frágiles estructurales, donde el MOR suele representar entre el 10 % y el 30 % de la resistencia a compresión [19,22].

Relación resistencia–porosidad

La variación de la resistencia a compresión (σ) con la porosidad (P) puede representarse mediante la ecuación empírica de Ryshkewitch–Duckworth:

$$\sigma = \sigma_0 E^{-bP} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

donde:

- σ es la resistencia de la cerámica porosa (MPa),
- σ_0 es la resistencia teórica del sólido denso sin poros,
- P es la fracción de porosidad (0–1),

- b es una constante empírica dependiente de la microestructura (geometría y distribución de poros).

Este modelo explica el incremento de σ observado en tus sistemas cuando la porosidad abierta disminuye de ~40 % (arcilla pura) a ~35–36 % en el rango 5–10 % de aditivo. La reducción de ~4–5 puntos porcentuales de porosidad se traduce en un aumento apreciable de resistencia, coherente con la naturaleza exponencial de la ecuación (Ec. (4.1)). A 20 % de adición, el leve aumento de porosidad (hasta ~37 %) atenúa la ganancia de resistencia; no obstante, en el sistema MnX se observa un refuerzo adicional, atribuible a la formación de fases más estables y densas, que modulan el valor efectivo de σ_0 .

Relación módulo elástico–porosidad

La dependencia del módulo elástico (E) con la porosidad puede expresarse con un modelo del tipo Gibson–Ashby:

$$E = E_0(1 - P)^n \quad \text{Ec. (4.2)}$$

donde:

- E es el módulo de la cerámica porosa (MPa),
- E_0 es el módulo del material totalmente denso,
- P es la fracción de porosidad abierta,
- n es un exponente estructural (usualmente entre 2 y 4, según la conectividad de poros).

En los resultados, ZnX y MZX muestran una caída de E al 5 % de adición (mínimo local) y recuperación a 10–20 %, mientras que MnX exhibe un aumento casi monótono con el contenido de óxidos. Estas tendencias concuerdan con el modelo: pequeñas variaciones de P impactan notablemente en la rigidez, y además la geometría y conectividad de los poros determinan el valor de n (Ec. (4.2)). El repunte de E a altos contenidos de ZnO y MnO_x sugiere que, aunque la porosidad global no se reduzca, la microestructura evoluciona hacia poros más pequeños o menos interconectados, lo que refuerza la fase sólida y eleva la rigidez efectiva.

Interpretación global de los tres sistemas

- **ZnX.** El ZnO, al actuar como fundente, reduce inicialmente la porosidad y mejora σ y E en el rango 5–10 %. A 20 %, la formación de fases secundarias y la posible estabilización de poros interconectados limita la ganancia adicional de resistencia..
- **MnX.** Los óxidos de Mn, mediante transformaciones redox en el rango de sinterización ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$), contribuyen al refuerzo de la matriz, generando un incremento sostenido de σ y E incluso con una ligera subida de porosidad.
- **MZX.** La combinación R-Mn/R-Zn exhibe un comportamiento intermedio: el Mn favorece la consolidación de la microestructura, mientras que el Zn regula la viscosidad de la fase líquida, estabilizando la porosidad y manteniendo propiedades mecánicas comparables o ligeramente superiores a la matriz patrón.

En cerámicos policristalinos, la porosidad es el factor dominante en la respuesta mecánica: los poros reducen el área resistente efectiva y concentran tensiones, provocando que la resistencia decrece de forma exponencial con P (Ec. (4.2)). En arcillas, esta relación explica la brecha entre porcelanas (~3 % de porosidad) y losas/earthenware (10–15 %). Para el módulo elástico, las leyes de degradación del tipo $E/E_0 = (1 - P)^n$ reflejan la fragilidad inducida por vacíos interconectados. Además del contenido total de poros, la morfología, tamaño y localización (intragranulares / intergranulares) resultan determinantes y pueden generar respuestas mecánicas distintas para una misma fracción de porosidad.

4.3.3 Evaluación ambiental y lixiviación de los materiales sinterizados

Los extractos obtenidos mediante el procedimiento TCLP adaptado fueron analizados inicialmente por espectroscopía UV-Visible en el rango de 200–800 nm, tal como se indica en la Sección 2.5, dado que era una técnica disponible y de determinación rápida en el laboratorio. A su vez, los mismos extractos fueron enviados para su análisis por las técnicas de AA e ICP, pero dichos resultados aún no están disponibles.

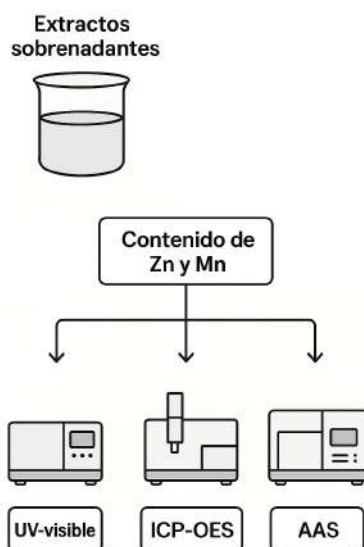


Figura 4.6 Esquema de trabajo para los ensayos de lixiviación.

Si bien las determinaciones realizadas por espectrofotometría UV-Visible se efectuaron inicialmente sobre los extractos de las formulaciones Zn20, Mn20 y MZ20 —con el objetivo de identificar la mayor incorporación de óxidos en el ladrillo junto con la menor tasa de lixiviado de los elementos metálicos—, los resultados no fueron concluyentes y el equipo presentó fallas de detección que obligaron a interrumpir su uso. Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 4.7, donde se presentan los espectros correspondientes a los lixiviados de Zn20 y Mn20. En ambos casos se observa un pico a 260 nm y una banda ancha centrada en 310 nm, señales que no corresponden a los cationes metálicos bajo estudio.

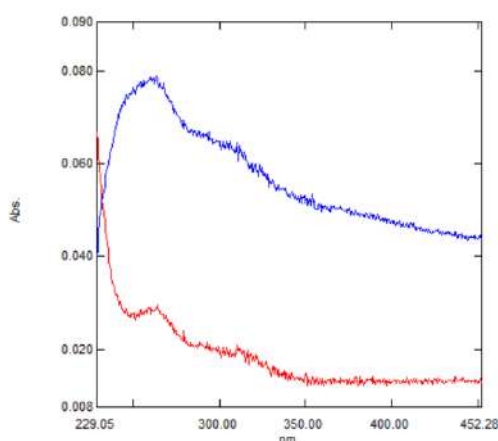


Figura 4.7 E(a) Espectros UV-Visible de lixiviado Zn20 (azul) y Mn20 (rojo).

Estos resultados preliminares indican que ambos metales se encuentran por debajo del límite de detección del equipo y que las especies son retenidas de manera eficaz en la matriz cerámica. No

obstante, estos valores deben ser verificados mediante técnicas de mayor sensibilidad, tales como espectroscopía de absorción atómica (AAS) o espectrometría ICP. Si bien se esperaba contar con dicha información al momento de la redacción de la tesis, los tiempos involucrados entre el envío de las muestras y su análisis impidieron incorporar los resultados. De todas maneras, actualmente se está trabajando en la aplicación de métodos colorimétricos basados en 4-(2-pyridylazo)resorcinol para la cuantificación de Zn y en el uso de periodato de potasio para la oxidación y determinación de Mn.

4.4 Evaluación comparativa del desempeño mecánico y reclasificación técnica

El análisis comparativo de las tres formulaciones evaluadas (MnX, ZnX y MZX) permitió identificar el efecto del contenido de material recuperado sobre la respuesta global de las matrices de arcilla roja. La mezcla conjunta R-MZ reproduce la proporción másica real en que se recuperan los óxidos de manganeso y zinc a partir de pilas alcalinas agotadas, sin requerir etapas adicionales de separación química; por ello, representa de manera más realista el insumo disponible en un escenario de valorización industrial simplificado.

Si bien todas las series con adición de óxidos metálicos mostraron un desempeño mecánico superior al de la matriz patrón ARC100, la formulación con 5 % m/m de R-MZ destacó por combinar un incremento consistente de la resistencia a compresión con una reducción moderada de la porosidad abierta, sin necesidad de aumentar de forma significativa la fracción de residuo incorporado. En términos prácticos, esta opción maximiza el aprovechamiento del material recuperado con la mínima carga de aditivo..

En referencia a parámetros industriales, los ladrillos de cerámica roja estructural (prensados o extruidos) presentan resistencias típicas del orden de 15–25 MPa, mientras que los ladrillos de revestimiento o “cara vista” se ubican en el rango 25–35 MPa, con densidades aparentes usualmente comprendidas entre 1.9 y 2.1 g·cm⁻³ [45,62]. En este contexto, la formulación MZ5 se posiciona en el límite superior del rango estructural y dentro del intervalo inferior de las cerámicas de revestimiento prensadas, lo que habilita su reclasificación técnica potencial hacia esta categoría. Adicionalmente, la tonalidad ferrítica oscura y homogénea asociada a la presencia de óxidos de manganeso constituye un atributo estético favorable para aplicaciones visibles sin penalizar el desempeño mecánico [36-38,65-67].

En conjunto, la incorporación del 5 % m/m de R-MZ genera un compromiso adecuado entre mejora mecánica, estabilidad microestructural, aprovechamiento del residuo y simplicidad operativa del proceso. Sobre esta base, la formulación MZ5 se selecciona como sistema representativo para el análisis de viabilidad industrial y económica. Los resultados aquí obtenidos conforman la etapa experimental que sustenta la posterior evaluación de viabilidad industrial y económica desarrollada en el **Capítulo 5**, donde se analizará el impacto de esta formulación sobre la estructura de costos, los requerimientos de proceso y su potencial implementación a escala de planta.

4.5 Conclusión

Los resultados experimentales obtenidos en este capítulo confirman que la incorporación controlada de óxidos metálicos recuperados de pilas alcalinas —principalmente Mn_xO_y y ZnO — en matrices de cerámica roja constituye una estrategia técnicamente viable, capaz de modificar de manera sistemática el comportamiento térmico, la evolución dimensional y la respuesta microestructural del material durante el sinterizado. Parte de estos efectos responde no sólo a la naturaleza química de los aditivos incorporados, sino también al cambio composicional generado por la disminución proporcional de la fracción de arcilla en la mezcla, lo que altera la participación relativa de los procesos de deshidratación, deshidroxilación y vitrificación propios de la matriz base.

En el sistema ZnX , el ZnO mostró un comportamiento compatible con su carácter fundente parcial, favoreciendo la formación de fases de bajo punto de fusión y la aparición de fase líquida transitoria, particularmente en el intervalo de 5–10 % de incorporación. Este efecto promovió reorganizaciones locales de la matriz y aumentos de densidad aparente, aunque en formulaciones de mayor contenido se observaron heterogeneidades asociadas a una redistribución diferencial del sistema poroso. En paralelo, los óxidos de manganeso, de comportamiento más refractario, contribuyeron mediante transformaciones redox en el rango térmico de cocción, afectando la evolución microestructural sin inducir procesos intensos de fundencia, en concordancia con lo reportado para sistemas cerámicos que incorporan manganeso como aditivo [19,21,22,28,59-61].

La evaluación de propiedades físicas mostró que las variaciones de porosidad, densidad aparente, pérdida de masa y cambio dimensional permanecieron dentro de márgenes compatibles con cerámicos estructurales tradicionales. La disminución inicial de la porosidad abierta observada en varias formulaciones al 5–10 % se relacionó con una respuesta dimensional más estable y con una redistribución interna de fases durante el sinterizado, aunque sin evidenciar una compactación homogénea en todos los sistemas.

Desde el punto de vista mecánico, las formulaciones ensayadas mostraron una relación consistente entre densificación parcial y aumento de resistencia, en concordancia con modelos clásicos aplicables a materiales cerámicos porosos. Las mejoras observadas en resistencia a compresión y módulo elástico indican que los óxidos recuperados pueden actuar como modificadores microestructurales efectivos sin comprometer el comportamiento frágil característico del material, evidenciado por relaciones σ_y/σ_r propias de matrices cerámicas de baja deformación plástica.

En conjunto, el análisis físico, mecánico y microestructural demuestra que la reutilización de componentes valorizados provenientes de pilas alcalinas descargadas en cerámicas rojas es técnicamente factible y compatible con criterios de valorización de residuos en el marco de la economía circular. Las piezas obtenidas mantienen prestaciones equivalentes o superiores a la arcilla base en formulaciones seleccionadas, lo que permite considerar esta estrategia como una alternativa viable para productos cerámicos de baja y media exigencia estructural, contribuyendo simultáneamente a la reducción de residuos peligrosos y al aprovechamiento de materias primas secundarias.

CAPÍTULO 5

Análisis económico

5.1. Introducción

El presente capítulo desarrolla el análisis económico asociado a la implementación de una planta piloto para la valorización de pilas alcalinas agotadas y su integración con la industria ladrillera Palmar. El objetivo central es evaluar la factibilidad técnico-económica de transformar un residuo peligroso en una materia prima secundaria (R-MZ) capaz de sustituir parcialmente la fracción arcillosa en formulaciones de cerámica roja, en línea con principios de economía circular y valorización local [5,68,69].

El análisis se desarrolla en dos niveles complementarios:

- **Nivel de planta de valorización:** Se evalúan los costos de inversión (CAPEX), los costos operativos (OPEX), los rendimientos del proceso y el costo unitario del polvo recuperado R-MZ.
- **Nivel industrial (Palmar):** Se analiza el impacto económico derivado de incorporar R-MZ como sustituyente del 5 % m/m de la mezcla base, considerando solamente el efecto en el costo de materia prima.

El modelo propuesto articula la cooperación entre tres actores locales con objetivos complementarios:

1. ***El Municipio de General Pueyrredon:*** aporta el residuo y el espacio operativo, mitigando un pasivo ambiental.
2. ***La Planta de Valorización:*** concebida como una unidad operativa sin fines de lucro, cuyo propósito es cubrir sus costos operativos mediante la venta del material recuperado. Su función principal es ambiental y de transferencia tecnológica.
3. ***La Industria Ladrillera Palmar:*** usuario final del material recuperado y responsable de financiar la inversión inicial (CAPEX), en reconocimiento a los beneficios técnicos y ambientales derivados de su incorporación.

Este marco colaborativo permite convertir un residuo local en un recurso industrial trazable, con bajo impacto logístico dada la proximidad entre el predio municipal y Palmar [70].

Los apartados siguientes desarrollan:

- la disponibilidad real del residuo,
- el diseño y costos de la planta piloto,
- los rendimientos operativos,
- y el efecto económico concreto sobre la mezcla cerámica industrial.

En conjunto, el capítulo establece las bases para evaluar la viabilidad económica de integrar el polvo valorizado R-MZ dentro del proceso cerámico regional y proyectar su implementación a escala industrial.

5.1.1 Contexto industrial de referencia: Fábrica Palmar

La industria ladrillera Palmar, ubicada en Batán (Mar del Plata), se selecciona como caso de estudio por su representatividad dentro del sector regional de cerámica roja estructural y por haber provisto la mezcla base ARC100 utilizada en los ensayos experimentales del **Capítulo 4**. Esta coherencia entre la escala industrial y la validación de laboratorio permite evaluar de manera realista el impacto económico de incorporar R-MZ dentro de su proceso productivo.

Palmar produce alrededor de 168000 toneladas anuales de ladrillos cocidos, empleando tecnología de extrusión continua y hornos semicontinuos a gas natural, con parámetros y eficiencia energética típicos del sector provincial. Su formulación tradicional está compuesta por 70 % tierra del manto B (se ubica debajo de la tierra negra) y 30 % de arcilla plástica, extraídas de canteras propias y de terceros.

La elección de Palmar como planta de referencia se fundamenta en:

1. *Representatividad tecnológica*: Opera con las tecnologías, volúmenes y calidades típicas del sector de cerámica roja estructural.
2. *Disponibilidad de materia prima*: La mezcla ARC100 utilizada en esta tesis provino directamente de Palmar, garantizando continuidad entre la caracterización (**Capítulo 3**), el desempeño técnico (**Capítulo 4**) y el análisis económico (**Capítulo 5**).

3. *Proximidad geográfica*: Su cercanía al Predio Municipal de Disposición Final (≈ 13 km, ver Figura 5.1) minimiza los costos de transporte del material recuperado, favoreciendo la implementación del esquema de simbiosis industrial [68].

La Tabla 5.1 resume los parámetros productivos y costos actuales de las materias primas minerales, elaborados a partir de Pérez (2023) y datos complementarios provistos por la industria [63].

Tabla 5.1 Datos de la fábrica Palmar

Palmar	
Producción de ladrillos (tn/año)	168000
Peso promedio de un ladrillo (tn)	0.0047
Cantidad requerida de arcilla (tn/año)	54000
Cantidad requerida de tierra (tn/año)	126000
Costo de arcilla (USD/tn)	14.7
Costo de tierra (USD/tn)	2.23
Costo mezcla base (USD/tn)	5.97

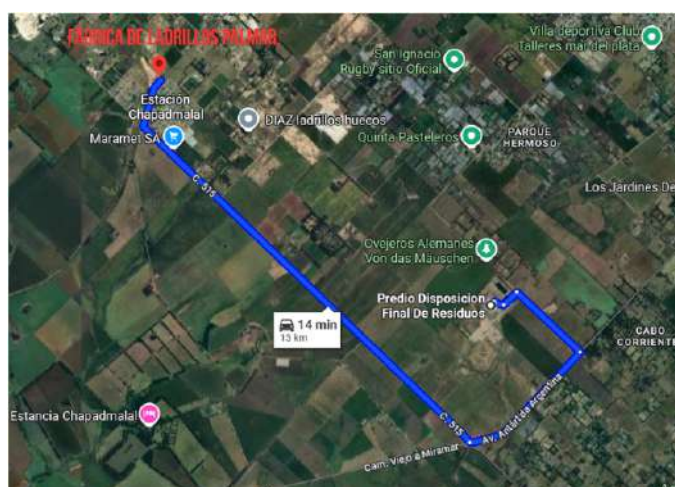


Figura 5.1 Trayecto de 13 km entre el Predio de Disposición Final de Residuos y la fábrica de ladrillos Palmar.

Dentro del modelo tripartito propuesto, Palmar se posiciona como usuario final del insumo valorizado R-MZ y como principal beneficiario técnico y ambiental, asumiendo el financiamiento del CAPEX de la planta piloto. A cambio, accede a una materia prima trazable, con valor ambiental agregado y potencial para mejorar el posicionamiento comercial de sus productos en un mercado que avanza hacia criterios de sostenibilidad.

5.1.2 Descripción del proceso productivo considerado

El proceso de valorización propuesto consiste en una secuencia de operaciones mecánicas en seco, orientadas a recuperar una fracción sólida rica en óxidos de zinc y manganeso (R-MZ) a partir de pilas alcalinas agotadas. Su diseño sigue criterios de baja complejidad operativa, mínimo consumo energético, seguridad ambiental y compatibilidad directa con el proceso cerámico industrial [4,8,18].

El flujo general del sistema comprende cinco etapas principales:

1. **Recolección y acopio:** Las pilas se captan mediante la red municipal e instituciones adheridas y se trasladan al Predio Municipal de Disposición Final de Mar del Plata, donde se ubicará el galpón operativo. Allí se realiza una inspección inicial para descartar unidades dañadas y asegurar una alimentación homogénea al proceso [12].
2. **Apertura y trituración:** Las pilas se someten a una rotura mecánica seguida de dos etapas de trituración (primaria y secundaria) hasta alcanzar un tamaño de partícula apto para separación magnética. Este esquema discontinuo es adecuado para la escala local y permite minimizar consumo energético y riesgos ambientales [8].
3. **Separación magnética:** Mediante separadores de banda se extrae la fracción ferrosa y niquelada (Fe–Ni), que constituye un subproducto comercializable. El material no magnético se deriva a la etapa de clasificación granulométrica [71].
4. **Tamizado y acondicionamiento:** El pasante de un tamiz vibratorio de 500 μm constituye el producto recuperado R-MZ. Se controla su granulometría, humedad y composición química antes del envasado, garantizando consistencia y trazabilidad para su aplicación cerámica [19].
5. **Envasado y comercialización:** El polvo acondicionado se embala y se transfiere exclusivamente a la industria Palmar, evitando su distribución abierta y asegurando la trazabilidad del material valorizado [7].

Este esquema define un proceso compacto, reproducible y ambientalmente seguro, cuyos módulos son escalables en caso de expandir la capacidad de acopio local. Su operación en el predio municipal elimina costos de infraestructura y facilita la articulación con la planta industrial receptora (Palmar).

El Diagrama 5.1 resume este flujo desde el acopio de pilas hasta la obtención del producto acondicionado R-MZ.

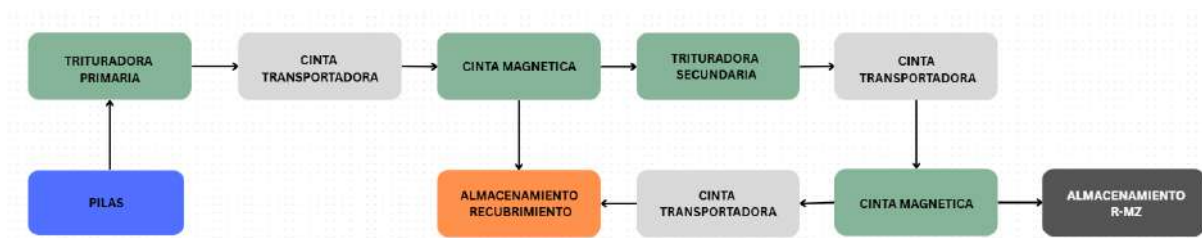


Diagrama 5.1 Flujo del proceso desde acopio hasta producto acondicionado

5.1.3 Asociación tripartita Municipio–Planta– Palmar

El proyecto se estructura bajo un esquema de simbiosis industrial público-privada, integrado por el Municipio de General Pueyrredon, la Planta Piloto de Valorización y la industria ladrillera Palmar. Este modelo busca transformar un residuo peligroso en un insumo cerámico valorizado, distribuyendo responsabilidades de forma proporcional a los beneficios obtenidos [71,72].

Rol de cada actor

1. Municipio de General Pueyrredon:

- Proporciona el espacio operativo dentro del Predio de Disposición Final.
- Aporta la logística de recolección y acopio de pilas a través de su sistema de gestión de residuos.
- Supervisa aspectos ambientales y de trazabilidad.
- Reduce su pasivo ambiental sin requerir inversión tecnológica adicional.

2. Planta Piloto de Valorización:

- Ejecuta el proceso mecánico de recuperación y acondicionamiento del material R-MZ.
- Opera como unidad técnica sin fines de lucro, con el objetivo de cubrir exclusivamente sus costos operativos (OPEX) mediante la venta del producto recuperado.
- Garantiza seguridad, trazabilidad y transferencia tecnológica hacia la industria [4].

3. Industria Ladrillera Palmar:

- Actúa como usuario final del material valorizado.
- Integra el R-MZ en su línea de producción sin modificaciones de proceso.
- Asume la financiación del CAPEX en función de los beneficios productivos, ambientales y reputacionales obtenidos [71].
- Contribuye al control de calidad y estabilidad del insumo.

A diferencia de los sistemas convencionales de reciclado, este esquema no busca generar rentabilidad comercial, sino resolver un problema ambiental mediante la creación de valor compartido, integrando a los actores públicos, académicos e industriales dentro de un mismo circuito productivo [73].

Beneficios del esquema cooperativo

El modelo tripartito presenta ventajas sinérgicas claras:

- *Ambientales*: disminución del pasivo de pilas en disposición final y mitigación de la dispersión de metales [7].
- *Económicas*: sustitución parcial de materias primas vírgenes por un insumo valorizado local [74].
- *Tecnológicas*: transferencia directa de conocimiento desde el ámbito académico a la industria [75].
- *Sociales*: generación de empleo técnico y fortalecimiento de la relación ciencia-industria [72,75].
- *Institucionales*: modelo demostrativo de simbiosis industrial replicable en otros municipios [72].

5.1.4 Disponibilidad y valorización del residuo recuperado

De acuerdo con las estimaciones presentadas en el **Capítulo 1**, la generación anual de pilas alcalinas agotadas en el Partido de General Pueyrredon se sitúa en un rango de 25 a 70 toneladas año⁻¹. Se proyecta captar aproximadamente el 60 % de dicho volumen a través de la red municipal

de recolección y convenios institucionales, lo que representa entre 15 y 42 toneladas año⁻¹ de residuo potencialmente disponible para valorización. [12-15,76]

De acuerdo con las estimaciones del **Capítulo 1**, la generación anual de pilas alcalinas agotadas en el Partido de General Pueyrredon se encuentra en un rango de 25–70 toneladas año⁻¹. Considerando una tasa de captación del 60 % mediante el sistema municipal de recolección y convenios institucionales, se espera disponer entre 15 y 42 toneladas año⁻¹ de residuo apto para valorización [12–15,76].

Bajo las condiciones operativas definidas en esta tesis, el rendimiento global del proceso mecánico seco se aproxima al 57 % m/m, valor consistente con lo obtenido en laboratorio (**Capítulo 3**) y ajustado mediante un factor de eficiencia industrial del 0.8. Por lo tanto, la producción anual estimada de material valorizado R-MZ se ubica entre 8.5 y 24 toneladas año⁻¹, equivalente a una producción mensual de 0.7 a 2.0 toneladas [77].

Esta disponibilidad establece la escala realista de diseño de la planta piloto, con un régimen nominal de procesamiento promedio de 1.2 a 3.5 toneladas de pilas por mes. La capacidad instalada ($\approx 60 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) permite operar en campañas periódicas, evitando el sobredimensionamiento del sistema y asegurando margen operativo suficiente para tareas de mantenimiento y recirculación [4].

La proximidad entre el Predio Municipal de Disposición Final y la fábrica Palmar ($\approx 13 \text{ km}$) garantiza un esquema logístico eficiente, reduciendo costos de transporte y facilitando la integración entre ambas unidades productivas. De esta forma, la oferta efectiva de residuo valorizable resulta coherente con la demanda industrial requerida para la sustitución parcial de la mezcla cerámica base, incluso bajo escenarios de captación variable.[69].

En conjunto, la magnitud y estabilidad del residuo disponible validan la viabilidad técnica, ambiental y operativa de la planta piloto. Su instalación se justifica como unidad estable de servicio para abastecer, de forma sostenida, el programa de valorización y su aplicación industrial directa en Palmar [12-14,76].

5.2 Inversión inicial (CAPEX)

La inversión inicial (*Capital Expenditure*, CAPEX) comprende todos los recursos necesarios para instalar y poner en marcha la planta piloto destinada a la valorización mecánica de pilas

alcalinas agotadas. Este monto incluye la adquisición de los equipos principales, su montaje básico, instalaciones menores y un margen de contingencias, de acuerdo con la Ec. (5.1) [78,79].

En el marco del esquema de cooperación público–privada propuesto (Sección 5.1.3), la industria ladrillera Palmar asume la financiación del capital fijo, en reconocimiento a los beneficios técnicos, ambientales y reputacionales derivados de la incorporación del material recuperado R-MZ en su proceso productivo [74]. Por su parte, el municipio aporta el espacio físico dentro del predio de disposición final, eliminando costos de adquisición de terreno [68].

El diseño de la planta prioriza la simplicidad operativa, bajo consumo energético y mínima obra civil, limitándose al equipamiento indispensable para garantizar la continuidad del proceso, la seguridad del personal y la calidad del producto valorizado.

La estimación de inversión se obtiene según:

$$\text{Inversión total (CAPEX)} = \Sigma \text{equipos} + \text{montaje/obra civil} + \text{contingencias} \quad \text{Ec. (5.1)}$$

La Tabla 5.2 presenta la desagregación de los equipos y su costo asociado, expresados en dólares estadounidenses (USD) con una cotización de referencia de 1 USD = 1440 ARS.

Tabla 5.2 Equipos principales de la planta piloto de recuperación de pilas alcalinas.

Equipo	Descripción	Costo unitario (USD)	Nº	Inversión (USD)
Trituradora primaria	Apertura y rotura inicial	\$1,500	1	\$1,500
Trituradora secundaria	Reducción final	\$1,700	1	\$1,700
Separadores magnéticos	Recuperación de Fe–Ni	\$600	2	\$1,200
Tamiz vibratorio	Clasificación granulométrica	\$500	1	\$500
Cintas y ensacado	Transporte interno y embolsado	\$300	3	\$900
Autoelevador y herramientas menores	Movimiento interno	\$1,200	1	\$1,200
Palas	Carga y transferencia de material hacia la trituradora	\$17	2	\$34
Baldes PVC	Recolección manual y traslado interno	\$1	8	\$8
Subtotal equipos				\$7,034

Montaje e instalaciones (10 %)	\$703
Contingencias ($\approx 10\%$)	\$703
CAPEX total estimado	\$8,450

El valor total estimado de $\approx 8,450$ USD constituye una inversión reducida, acorde con la naturaleza piloto del proyecto y con los objetivos de validación tecnológica. Esta infraestructura es modular y escalable, lo que permite incrementar la capacidad productiva en caso de ampliación de convenios intermunicipales o aumento en la captación de residuo, sin requerir rediseño del sistema [79].

Dado que la planta no se concibe como una unidad comercial sino como un servicio ambiental autosustentado, el retorno de la inversión (ROI) no se evalúa según criterios tradicionales de rentabilidad, sino en función del beneficio ambiental y del valor agregado que genera para la industria ladrillera y para el sistema de gestión municipal [78].

5.3 Costos operativos (OPEX)

Los costos operativos (*Operating Expenditure, OPEX*) representan los gastos mensuales necesarios para el funcionamiento estable de la planta piloto de valorización. Dado que la unidad se concibe como un servicio ambiental sin fines de lucro, su objetivo económico es cubrir sus costos mediante la venta del material recuperado R-MZ a la industria Palmar [74,79].

El cálculo del *OPEX* incluye las partidas de mano de obra, energía eléctrica, mantenimiento, insumos, transporte, alquiler del galpón, administración y amortización técnica de equipos [78].

Componentes del OPEX

a) Mano de obra directa

La planta requiere dos operarios responsables de la carga, manipulación de material, control de equipos y tareas de limpieza. Cada operario trabaja 6 horas diarias, 5 días por semana, con una remuneración estimada en $3.6 \text{ USD} \cdot \text{h}^{-1}$ [80]. El costo mensual por operario asciende a 432 USD, resultando en un total mensual de 864 USD. Esta categoría representa el principal componente del gasto operativo directo.

b) Servicios y energía eléctrica

El consumo eléctrico proviene del funcionamiento de trituradoras, separadores magnéticos, tamiz y sistema de ensacado. Con una potencia media instalada de 4 kW y un factor de utilización del 70 %, el consumo promedio mensual es de aproximadamente 180 kWh. A una tarifa industrial de 0.13 USD·kWh⁻¹, el costo mensual de energía se estima en ≈ 23 USD [81].

c) Alquiler del galpón

El proceso se desarrolla en un galpón de 150 m² ubicado dentro del predio municipal, con un costo mensual de 420 USD, que incluye mantenimiento edilicio, seguridad, iluminación y servicios básicos [82].

d) Mantenimiento y repuestos

El mantenimiento preventivo y correctivo de los equipos mecánicos se calcula como el 3 % anual del valor del capital fijo (CAPEX). Este porcentaje equivale a un gasto mensual de ≈ 22 USD [78].

e) Insumos y materiales menores

Incluye consumibles rutinarios (bolsas de envasado, lubricantes, etiquetas, reposición de elementos de protección personal, etc.). Debido al carácter mecánico y seco del proceso, el gasto mensual se mantiene bajo, con un valor estimado de ≈ 20 USD [8].

f) Transporte externo

El material acondicionado se traslada desde el predio municipal hasta la planta industrial de Palmar (≈ 13 km). Considerando un costo de transporte de 0.09 USD·t⁻¹·km⁻¹, una carga típica de 5 toneladas y un recorrido de ida y vuelta de 26 km, el gasto mensual promedio asciende a ≈ 12 USD [70,83].

g) Administración y dirección técnica

Corresponde a tareas de gestión, control de procesos y administración contable, calculadas como un 5 % del OPEX mensual directo, resultando en ≈ 90 USD [79].

h) Amortización de equipos

La depreciación de los equipos se calcula mediante el método lineal, considerando una vida útil de 10 años y un valor de recupero del 10 % del capital fijo [84]. El costo mensual equivalente de amortización es de ≈ 63 USD.

Tabla 5.3 Costos operativos mensuales estimados (OPEX)

Concepto	Costo mensual (USD)
a) Mano de obra directa	864
b) Servicios y energía eléctrica	23.3
c) Alquiler del galpón	420
d) Mantenimiento y repuestos	22.1
e) Insumos y materiales menores	20
f) Transporte externo	12
g) Administración y dirección técnica	90
Subtotal OPEX directo	1451.4
h) Amortización de equipos	63
Total mensual con amortización	≈ 1514 USD

El OPEX total estimado de $\approx 1514 \text{ USD} \cdot \text{mes}^{-1}$ constituye el costo integral de operación de la planta piloto. Este valor se toma como base para calcular el costo unitario del material recuperado R-MZ, factor determinante en el análisis de sustitución parcial de materias primas desarrollado en la Sección 5.5 [78].

5.4 Rendimientos y balance de masa

El rendimiento global del proceso de valorización se determinó a partir de las fracciones sólidas recuperadas en cada etapa operativa, considerando las pérdidas propias del manejo y de la retención de material en equipos. Los porcentajes empleados se basan en los valores experimentales obtenidos en laboratorio (*Capítulo 3*), ajustados mediante un factor de eficiencia industrial del 80 % para representar el comportamiento esperado bajo condiciones reales de planta [77].

Para una capacidad instalada nominal de $60 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, operando en régimen parcial ($\approx 4 \text{ h} \cdot \text{día}^{-1}$, $4 \text{ días semana}^{-1}$, $64 \text{ h} \cdot \text{mes}^{-1}$), se obtiene un volumen mensual procesado de ≈ 3.84 toneladas de pilas agotadas [8]. Aplicando las fracciones másicas determinadas, el balance general mensual se expresa en la Tabla 5.4:

Tabla 5.4 Balance de masa mensual general.

Componente	Fracción másica (%)	Masa ($\text{kg} \cdot \text{mes}^{-1}$)
Pilas tratadas (input)	100	3840
R-MZ	57.5	2208
Latón / Fe–Ni	20	768
Malla y separadores	2.5	96
Pérdidas globales	20	768
Total	100	3840

Este resultado valida un rendimiento útil superior al 50 %, con una producción mensual promedio de ≈ 2.2 toneladas de R-MZ, equivalente a 26 toneladas $\cdot \text{año}^{-1}$ en régimen continuo, aunque la planta operará bajo un esquema de campañas periódicas en función de la disponibilidad del residuo captado.

Comercialización del subproducto metálico (Fe–Ni/latón)

La fracción ferromagnética separada —formado por acero y níquel de la carcasa de las pilas— se acopia en el mismo predio municipal y puede comercializarse a través de la red local de recolección de metales. En la región de la Costa Atlántica, los valores promedio de compra de chatarra ferrosa al por mayor se sitúan entre 0.05 y $0.10 \text{ USD} \cdot \text{kg}^{-1}$ [85].

Para un escenario conservador, se adopta $0.075 \text{ USD} \cdot \text{kg}^{-1}$, lo que genera un crédito operativo mensual estimado de 57.6 USD. Este monto se descuenta del costo operativo neto (*OPEX*) en el análisis económico posterior.

Impacto económico en la materia prima de Palmar con 5 % m/m de R-MZ

Tal como se estableció en el **Capítulo 4**, la formulación con 5 % m/m de R-MZ fue seleccionada por presentar el mejor equilibrio entre estabilidad microestructural, desempeño técnico y eficiencia en el uso del residuo. Sobre esa base técnica ya validada, esta sección analiza exclusivamente su impacto económico dentro del proceso industrial de Palmar.

La mezcla cerámica utilizada por la fábrica (70 % tierra, 30 % arcilla) presenta un costo medio de $5.97 \text{ USD} \cdot \text{tn}^{-1}$, según lo indicado en la Tabla 5.5. Considerando un *OPEX* mensual de 1514 USD, y una producción estimada entre $1.1\text{--}2.2 \text{ t} \cdot \text{mes}^{-1}$, el costo técnico del material valorizado R-MZ se ubica entre 660 y 1324 $\text{USD} \cdot \text{t}^{-1}$, aceptándose un valor promedio de referencia de $\approx 992 \text{ USD} \cdot \text{t}^{-1}$ puesto en planta (CIF), sin margen de utilidad ni subsidios externos.

$$C_{CIF (75\%)} = \frac{OPEX + A_{mes} - I_{chatarra (75\%)}}{M_{R-MZ (75\%)}} \quad \text{Ec (5.2)}$$

$$C_{CIF (75\%)} \approx 0.992 \text{ USD/kg} = 992 \text{ USD/tn}$$

Efecto en el costo de la mezcla cerámica de Palmar

La Tabla 5.5 resume la comparación entre la mezcla base y la formulación dopada:

Tabla 5.5 Comparativa de costos entre la mezcla base y la formulación MZ-5.

Comparativa de Costos	
Costo base de mezcla (USD/tn)	5.97
Costo MZ-5 (USD/tn)	55.27
Variación (USD/tn)	49.30
Variación (%)	826

Aunque el incremento porcentual es significativo, su incidencia sobre el costo total del ladrillo es moderada: la materia prima representa sólo 10–12 % del costo industrial total, mientras que la mayor proporción se concentra en energía térmica, mano de obra, mantenimiento y

secado/sinterización. En términos prácticos, el impacto real en el costo final de producción se ubica en torno a 64–110 %, según el tipo de pieza y régimen de cocción.

Ventajas operativas

A pesar del incremento en el costo unitario del insumo, el uso de un 5 % de R-MZ ofrece beneficios industriales concretos:

- No requiere modificaciones en equipos ni en el ciclo térmico industrial.
- Permite una integración logística fluida con la planta piloto, fortaleciendo el esquema de simbiosis industrial.

Ventajas estéticas y funcionales

La presencia de óxidos de manganeso genera una tonalidad ferrítica oscura y uniforme, apreciada en piezas de revestimiento de mayor valor agregado. La Figura 5.2 evidencia el oscurecimiento progresivo con 5–20 % de adición.



Figura 5.2 Ladrillos con incorporación de R-MZ al 5 %, 10 % y 20 % (dos piezas por composición, de izquierda a derecha), donde se aprecia el oscurecimiento progresivo característico de la presencia de óxidos de manganeso (Mn_xO_y).

Desde una perspectiva de mercado, los ladrillos de revestimiento presentan precios entre 0.12–0.25 USD·kg⁻¹, superiores a los 0.07 USD·kg⁻¹ típicos de la cerámica roja convencional, es decir, un incremento relativo de +70 % a +257 %. Esto implica que el mayor costo de la materia prima puede quedar compensado por la revalorización comercial del producto final, especialmente en el segmento de cara vista [86,87].

5.5 Conclusión.

El análisis económico desarrollado en este capítulo permitió evaluar la viabilidad de incorporar el material recuperado R-MZ como insumo secundario en la mezcla cerámica utilizada por la industria Palmar, considerando tanto el costo de producción del material valorizado como su impacto dentro del esquema operativo real de la fábrica.

Si bien el costo unitario del R-MZ es significativamente superior al de las materias primas convencionales, su bajo porcentaje de incorporación (5 % m/m) limita su influencia sobre el costo total del ladrillo.

Desde el punto de vista operativo, el R-MZ puede incorporarse sin modificaciones de equipamiento, manteniendo las condiciones térmicas y reológicas de la línea de producción. En paralelo, los resultados experimentales obtenidos en el **Capítulo 4** —particularmente en términos de densificación, microestructura y resistencia mecánica— respaldan la posibilidad de reclasificar el producto final dentro de segmentos cerámicos de mayor valor agregado (ladrillos prensados o de revestimiento). En estos mercados, los diferenciales estéticos y ambientales derivados del R-MZ compensan el aumento en el costo de materia prima.

En conjunto, la evidencia técnica, operativa y económica demuestra que la utilización del 5 % de R-MZ en cerámica roja es industrialmente factible, económicamente sostenible y ambientalmente ventajosa. Los resultados justifican avanzar hacia etapas posteriores de evaluación, incluyendo análisis de sensibilidad, escalado productivo, optimización del proceso y estudios comparativos de impacto ambiental, consolidando así una alternativa real de valorización local para pilas alcalinas agotadas [88,89].

CAPÍTULO 6

Conclusiones

- Se confirmó la factibilidad técnica de incorporar óxidos de Zn y Mn recuperados de pilas alcalinas en cerámica roja, obteniendo piezas sin defectos macroscópicos y con comportamiento compatible con matrices tradicionales.
- El procedimiento de desmontaje, separación y acondicionamiento de pilas agotadas resultó reproducible a escala de laboratorio, permitiendo obtener fracciones R-Zn, R-Mn y R-MZ aptas para su reutilización.
- La incorporación de los materiales recuperados no generó dificultades durante el conformado ni alteraciones relevantes en la trabajabilidad de las mezclas arcillosas.
- Las propiedades físicas permanecieron dentro de rangos compatibles con cerámicos estructurales, con variaciones moderadas de porosidad, densidad y cambio dimensional.
- Las propiedades mecánicas obtenidas se mantuvieron dentro de valores compatibles con productos cerámicos de baja y media exigencia.
- En varias formulaciones se observaron mejoras de resistencia respecto de la arcilla base, particularmente en compresión.
- Las diferencias observadas en porosidad, densidad y pérdida de masa estuvieron asociadas al cambio composicional generado por la incorporación de los óxidos recuperados.
- El TCLP adaptado pudo utilizarse como método efectivo para lograr extractos de estudio para evaluar lixiviación detectable de Mn y Zn, pero los problemas indicados con anterioridad demoraron en conjunto dicho análisis.
- El modelo económico desarrollado mostró que la producción de R-MZ puede alcanzar un equilibrio operativo sostenible, con ingresos que cubren los costos mensuales de la planta piloto.
- El análisis CAPEX/OPEX evidenció que la inversión inicial es razonable para una instalación municipal-industrial orientada a la valorización de residuos peligrosos.
- La articulación entre Municipio, Planta de Valorización y ladrillera Palmar constituye un ejemplo sólido de simbiosis industrial, con beneficios ambientales, operativos y reputacionales.

- El proceso completo —desde la recuperación de residuos hasta la fabricación de ladrillos dopados— es replicable a escala local y adaptable a otros municipios con infraestructura similar.
- El trabajo logró cumplir todos los objetivos: desmontaje de pilas, caracterización de materiales, formulación cerámica, ensayos mecánicos-ambientales y evaluación económica integral.
- La evidencia obtenida confirma que la reutilización de residuos metálicos en cerámicos es una estrategia segura, técnicamente factible y coherente con los principios de economía circular.

CAPÍTULO 7

Trabajos a futuro

A partir de los resultados obtenidos y de las oportunidades detectadas durante el desarrollo del presente trabajo, se consideran como posibles líneas de investigación futuras:

- Ensayar a la compresión y a la flexión formulaciones de cerámica roja MZX ($X = 1.5; 2.5; 3.5$ y 4.5% m/m), con el objetivo de evaluar si proporciones menores al 5% de R-MZ —considerando su costo más elevado respecto de la arcilla base— permiten mantener o mejorar las propiedades mecánicas observadas. Este estudio permitirá determinar el umbral mínimo de adición económicamente viable que conserve un comportamiento estructural satisfactorio.
- Purificar el óxido de zinc (ZnO) recuperado hasta obtener Zn metálico de alta pureza y explorar su aplicación en campos biotecnológicos o biomédicos, tales como recubrimientos antibacterianos, sensores o sistemas de liberación controlada de fármacos. La valorización de Zn recuperado representa una oportunidad de transferencia hacia sectores de alto valor agregado.
- Realizar una purificación similar a lo mencionado en el punto anterior, con los óxidos de manganeso (Mn_xO_y) orientados a aplicaciones biomédicas, considerando su potencial uso en materiales para imágenes por resonancia magnética (como agentes de contraste), catálisis o biocompatibilización de superficies cerámicas. La conversión controlada de MnO_2 a óxidos de menor valencia podría habilitar nuevas rutas de aprovechamiento tecnológico.
- Profundizar en la evaluación de propiedades térmicas y acústicas de las cerámicas con incorporación de R-MZ, determinando conductividad térmica, coeficiente de dilatación y capacidad de aislamiento. Estos parámetros permitirán definir con mayor precisión las ventajas tecnológicas del material en aplicaciones constructivas sustentables.
- Desarrollar un análisis de ciclo de vida (LCA) para cuantificar los beneficios ambientales asociados a la sustitución parcial de arcilla por R-MZ y establecer indicadores de circularidad y reducción de huella de carbono a escala piloto e industrial.
- Desarrollar un protocolo de clasificación, apertura, extracción, separación y purificación de óxidos de Zn y Mn que pueda utilizarse como procedimiento estandarizado para industrias o

entes gubernamentales a la hora de abordar el problema de la acumulación de residuos de pilas alcalinas.

- Cuantificar la liberación de Zn y Mn mediante técnicas sensibles, tales como AA, ICP-OES o ICP-MS que permitan validar cuantitativamente la ausencia de lixiviación sugerida por los espectros UV-Vis.

Referencias:

1. **Suárez Tamayo SS, Molina Esquivel E.** *El desarrollo industrial y su impacto en el medio ambiente. Rev Cub Hig Epidemiol.* 2014.
2. **Alloway BJ.** *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability.* 3rd ed. Dordrecht: Springer; 2013.
3. **Kirchherr J, Reike D, Hekkert M.** *Conceptualizing the circular economy: an analysis of 114 definitions. Resour Conserv Recycl.* 2017.
4. **Kivikytö-Reponen P, Sillanpää M, Nissinen A, Kärki T, Kiviranta L.** *Interconnection of critical raw materials and circular economy. VTT Technical Research Centre of Finland.* 2023.
5. **Harrison RM.** *An Introduction to Pollution Science.* Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2015.
6. **United States Environmental Protection Agency (EPA).** *Hazardous waste management: overview of treatment, storage, and disposal facilities (TSDFs).* Washington (DC): EPA; 2025.
7. **United Nations Environment Programme (UNEP).** *Global Environment Outlook – GEO-6: Healthy Planet, Healthy People.* Cambridge: Cambridge University Press; 2019.
8. **Ferella F, De Michelis I, Vegliò F.** *Waste batteries: an overview of the types, chemistry, environmental impacts, and recycling technologies. J Hazard Mater.* 2008.
9. **Linden D, Reddy TB, editors.** *Handbook of Batteries.* 3rd ed. New York: McGraw-Hill; 2002.

10. **Habashi F.** *Principles of Extractive Metallurgy. Vol. 3: Pyrometallurgy.* Boca Raton (FL): CRC Press, Taylor & Francis; 1986.
11. **Free ML.** *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications.* Hoboken (NJ): John Wiley & Sons; 2021.
12. **Agencia de Protección Ambiental de la Ciudad de Buenos Aires.** *Informe técnico: Proyecto de Ley de Pilas en Desuso.* Buenos Aires: Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires; 2019.
13. **Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires (GCBA).** *Un camino ambiental para las pilas.* [Internet]. Buenos Aires: GCBA; 2025 [citado 2025 oct 26]. Disponible en: <https://buenosaires.gob.ar/un-camino-ambiental-para-las-pilas>
14. **Sobre la Tierra – Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.** *Falta energía para gestionar las pilas usadas.* [Internet]. Buenos Aires: UBA; 2019 [citado 2025 oct 26]. Disponible en: <https://sobrelatierra.agro.uba.ar/falta-energia-para-gestionar-las-pilas-usadas>
15. **Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC).** *Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2022. Resultados definitivos. Partido de General Pueyrredón.* [Internet]. Buenos Aires: INDEC; 2023 [citado 2025 oct 26]. Disponible en: <https://www.indec.gob.ar>
16. **Ente Municipal de Turismo de Mar del Plata (EMTUR).** *Informe anual de movimiento turístico 2023: temporada estival y análisis de ocupación hotelera.* Mar del Plata: EMTUR; 2023.
17. **Observatorio Económico Social de la Universidad Nacional de Mar del Plata (OES-UNMdP).** *Informe socioeconómico regional 2023: dinámica poblacional y*

estacionalidad turística en el Partido de General Pueyrredón. Mar del Plata: Universidad Nacional de Mar del Plata; 2023.

18. **Murray HH.** *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays.* Amsterdam: Elsevier; 2007.
19. **Rahaman MN.** *Ceramic Processing and Sintering.* 2nd ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2003.
20. **Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC.** *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.* 4th ed. New York: Springer; 2018.
21. **Barsoum MW.** *Fundamentals of Ceramics.* London: Taylor & Francis; 2002.
22. **Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR.** *Introduction to Ceramics.* 2nd ed. New York: Wiley-Interscience; 1976.
23. **Eberl DD, Nüesch R, Šucha V, Tsipursky S.** *Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation.* *Clays Clay Miner.* 1998.
24. **Jenkins R.** *X-Ray Fluorescence Spectrometry.* 2nd ed. New York: Wiley; 1999.
25. **Potts PJ.** *Handbook of X-Ray Fluorescence Analysis.* 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
26. **National Institute of Standards and Technology (NIST).** *X-ray Transition Energies Database.* Gaithersburg (MD): NIST; 2019.
27. **Zhou H, Li J, Yi D, Xiao L.** *Effect of manganese oxide on the sintered properties of 8YSZ.* *J Eur Ceram Soc.* 2008.
28. **Greenwood NN, Earnshaw A.** *Chemistry of the Elements.* 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997.

29. **Vander Voort GF.** *Metallography: Principles and Practice. Materials Park (OH): ASM International; 1999.*
30. **Grim RE.** *Applied Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill; 1962.*
31. **Evans CH.** *The spectrophotometric determination of micromolar concentrations of Co^{2+} using o-phenanthroline. Anal Biochem. 1983*
32. **Vogel AI.** *Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis. 5th ed. London: Longman; 1979.*
33. **Housecroft CE, Sharpe AG.** *Inorganic chemistry. 3rd ed. Harlow: Pearson Education Limited; 2008.*
34. **Mulvaney P, Denison I, Grieser F, Cooper R, Sanders J, Meisel D.** *Kinetics and mechanism of the redox reaction between colloidal manganese dioxide and hydrogen peroxide in acidic media. J Colloid Interface Sci. 1988.*
35. **Carty WM, Senapati U.** *Porcelain—Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. J Am Ceram Soc. 1998.*
36. **IRAM.** *Materiales refractarios. Métodos de determinación de la porosidad total, porosidad aparente, porosidad cerrada, absorción de agua, densidad aparente en aire y densidad aparente en agua. Norma IRAM 12510. Buenos Aires: Instituto Argentino de Normalización y Certificación; 1973.*
37. **IRAM.** *Ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de muros. Método de ensayo de la resistencia a la compresión. Norma IRAM 12586. Buenos Aires: Instituto Argentino de Normalización y Certificación; 2004.*

38. **IRAM.** *Ladrillos y bloques cerámicos para muros. Método de determinación de las características físicas. Ensayo a la flexión. Norma IRAM 12587. Buenos Aires: Instituto Argentino de Normalización y Certificación; 1982.*
39. **Makni H, Khlif M, Becquart F, Abriak N-E, Bradai C.** *Leaching test for assessing compliance with environmental requirements of fired clay bricks incorporated by deinking paper sludge. Constr Build Mater. 2021.*
40. **United States Environmental Protection Agency (EPA).** *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). SW-846; 1992.*
41. **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT).** *NOM-053-SEMARNAT-1993: Procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción de productos tóxicos. México: SEMARNAT; 1993.*
42. **Nayak PS, Singh BK.** *Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. Bull Mater Sci. 2007.*
43. **Deer WA, Howie RA, Zussman J.** *An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 3rd ed. London: The Mineralogical Society; 2013.*
44. **Heniegal AM, Ramadan MA, Naguib A, Agwa IS.** *Study on properties of clay brick incorporating sludge of water treatment plant and agriculture waste. Case Stud Constr Mater. 2020.*
45. **Sutcu M, Alptekin H, Erdogmus E, Er Y, Gencel O.** *Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials. Constr Build Mater. 2015.*
46. **Ketov A, Rudakova L, Vaisman I, Ketov I, Haritonovs V, Sahmenko G.** *Recycling of rice husks ash for the preparation of resistant, lightweight and environment-friendly fired bricks. Constr Build Mater. 2021.*

47. **Kiehne, H.A. (ed.).** *Battery Technology Handbook*. 2nd ed. CRC Press; 2003.
48. **Buchmann I.** *Batteries in a Portable World: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers*. 4th ed. Vancouver: Cadex Electronics; 2019.
49. **Duracell.** *Duracell Alkaline Battery Technical Bulletin*. Bethel (CT): Duracell; 2015.
50. **Lifshin E.** *X-ray characterization of materials*. Weinheim: Wiley-VCH; 1999.
51. **Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S-J, Morkoç H.** *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *J Appl Phys*. 2005
52. **Taghavi Fardood S, Moradnia F, Yekke Zare F, Ramazani A, Khodadadi A, Rezvani Z.** *Green synthesis and characterization of α -Mn₂O₃ nanoparticles for antibacterial activity and efficient visible-light photocatalysis*. *Sci Rep*. 2024
53. **Jin K, Seo H, Hayashi T, Balamurugan M, Jeong D, Go YK, Hong JS, Cho KH, Kakizaki H, Bonnet-Mercier N, Kim MG, Kim SH, Nakamura R, Nam KT.** *Mechanistic Investigation of Water Oxidation Catalyzed by Uniform, Assembled MnO Nanoparticles*. *J Am Chem Soc*. 2017
54. **Julien CM, Massot M, Poinignon C.** *Lattice vibrations of manganese oxides. Part I: Periodic structures*. *J Raman Spectrosc*. 2004.
55. **Post JE.** *Manganese oxide minerals: Crystal structures and Raman spectra*. *Am Mineral*. 1999.
56. **Ferrari AC, Robertson J.** *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. *Phys Rev B*. 2000.
57. **Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, Artús L, Jiménez J, Wang B, et al.** *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*. *Phys Rev B*. 2007.

58. **Frost RL, Weier ML.** Raman spectroscopy of zinc carbonates. *J Raman Spectrosc.* 2004.
59. **Peiteado M.** Varistores cerámicos basados en óxido de cinc. *Bol Soc Esp Ceram Vidrio.* 2005.
60. **Matsuoka M.** Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn J Appl Phys.* 1971.
61. **Omar AA, Abdel-Hameed SAM.** Crystallization of calcium zinc aluminosilicate glasses. *Ceramics–Silikáty.* 2009.
62. **Riaz MH, Khitab A, Ahmed S.** Evaluation of sustainable clay bricks incorporating Brick Kiln Dust. *J Build Eng.* 2019.
63. **Simón DL.** Fabricación de ladrillos de construcción. Tesis doctoral. UNMdP; 2023.
64. **Vázquez Malagón EC.** Materiales cerámicos: propiedades, aplicaciones y elaboración. México: Centro de Investigaciones de Diseño Industrial, Universidad Nacional Autónoma de México; 2005.
65. **IRAM.** Ladrillos y bloques cerámicos para la construcción de tabiques y muros. Parte 1: Macizos. Norma IRAM 12566-1. Buenos Aires: Instituto Argentino de Normalización y Certificación; 2005.
66. **CIRSOC.** Reglamento argentino de estructuras de mampostería. CIRSOC 501. Buenos Aires: Centro de Investigación de los Reglamentos Nacionales de Seguridad para las Obras Civiles; 2007.
67. **ASTM International.** Standard specification for building brick (solid masonry units made from clay or shale). ASTM C62-17. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2017.
68. **Beltrani T, La Monica M, editors.** The Industrial Symbiosis for the National Circular Economy Strategic Plan: Proceedings of the Sixth SUN Conference; 2022 Nov 8;

Ecomondo, Rimini, Italy. Rome: ENEA – Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development; 2022.

69. **Bielowicz B.** *Waste as a source of critical raw materials — a new approach in the context of energy transition. Energies.* 2025.
70. **Pérez C.** *Generalización de matrices cerámicas utilizando como materia prima desechos de la industria láctea. Proyecto Final. UNMdP; 2023.*
71. **Muzamwese TC, Franco-Garcia L, Heldeweg M.** *Industrial clusters as a vehicle for circular economy transition: a case study of networks in four industrial clusters in Zimbabwe. J Clean Prod.* 2024.
72. **Neves A, Godina R, Azevedo SG, Matias JCO.** *The potential of industrial symbiosis: case analysis and main drivers and barriers to its implementation. Sustainability.* 2019.
73. **Porter ME, Kramer MR.** *Creating shared value: how to reinvent capitalism—and unleash a wave of innovation and growth. Harvard Bus Rev.* 2011.
74. **Alhosani K.** *Leveraging public–private partnerships for a circular industry economy: advancing economic sustainability in industrial waste management in the Emirate of Ajman, UAE. Challenges.* 2025.
75. **Etzkowitz H, Leydesdorff L.** *The Triple Helix—University–Industry–Government relations: a laboratory for knowledge-based economic development. EASST Rev.* 1995.
76. **Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI).** *Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina. Buenos Aires: INTI; 2021.*
77. **Reuter MA, van Schaik A.** *Opportunities and challenges of the circular economy for metallurgy: a review. Metall Mater Trans B.* 2017.

78. **Turton R, Shaeiwitz JA, Bhattacharyya D, Whiting WB.** *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. 5th ed. Upper Saddle River (NJ): Pearson; 2018.
79. **Towler G, Sinnott RK.** *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2019.
80. **Municipalidad de General Pueyrredon.** *Escala salarial – personal de planta (vigente 2025)*. [Internet]. Mar del Plata: Gobierno de General Pueyrredon; 2025 [citado 2025 oct 28]. Disponible en: <https://datos.mardelplata.gob.ar/dataset/escala-salarial-personal-de-planta>
81. **Ente Provincial Regulador de la Energía (OCEBA).** *Cuadro tarifario vigente – EDEA S.A., categoría industrial y comercial (Tarifa T1G)*. [Internet]. Provincia de Buenos Aires: OCEBA; 2025 [citado 2025 oct 28]. Disponible en: <https://oceba.gba.gov.ar>
82. **Buscainmueble.** *Alquiler de galpones en Mar del Plata (valores promedio 2025)*. [Internet]. Mar del Plata: Buscainmueble; 2025 [citado 2025 oct 28]. Disponible en: <https://www.buscainmueble.com/galpon-en-alquiler-en-mar-del-plata>
83. **Infobae.** *Aumentan los costos de transporte para residuos industriales y sustancias peligrosas*. [Internet]. Buenos Aires: Infobae Economía; 2024 [citado 2025 oct 28]. Disponible en: <https://www.infobae.com/movant/2024/08/09/aumentan-los-costos-de-transporte-para-residuos-industriales-y-sustancias-peligrosas>
84. **Federación Argentina de Consejos Profesionales de Ciencias Económicas (FACPCE).** *Resolución Técnica N° 17: Normas contables profesionales: normas de valuación y exposición*. [Internet]. Buenos Aires: FACPCE; 2019 [citado 2025 oct 28]. Disponible en: <https://www.facpce.org.ar>

85. **Global Sur.** *Cuánto vale el kilo de chatarra en Argentina (precios por tipo de metal, 2025).*
[Internet]. Buenos Aires: Global Sur; 2025. Disponible en:
<https://www.globalsur.com.ar/cuanto-vale-kilo-de-chatarra>
86. **Cámara Industrial del Ladrillo Cerámico de la Provincia de Buenos Aires (CILCBA).**
Boletín de Precios Mayoristas de Ladrillos Cerámicos 2024. Buenos Aires: CILCBA; 2024.
87. **Ceramic World Review.** *Brick and Tile International Market Overview 2023.* Sassuolo:
ACIMAC; 2023.
88. **Cimprich A, Young SB, Schrijvers D, Ku AY, Hagelüken C, Christmann P, et al.** *The role of industrial actors in the circular economy for critical raw materials: a framework with case studies across a range of industries.* Miner Econ. 2023.
89. **Schroeder P, Anggraeni K, Weber U.** *The relevance of circular economy practices to the sustainable development goals.* J Ind Ecol. 2019.