



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

RECUPERACIÓN DE METALES CONTENIDOS EN  
PILAS Y BATERIAS DOMESTICAS

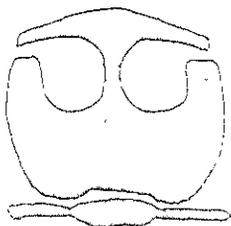
TRABAJO MONOGRÁFICO  
DE ACTUALIZACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

CARLOS ARREDONDO SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente	Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
Vocal	Prof. Juan Genesca Llongueras
Secretario	Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejia
1er. Suplente	Prof. Carlos Rodríguez Rivera
2º. Suplente	Prof. Francisco Javier Garfias Vazquez

Facultad de Química

Asesor del tema Dr. Juan Genesca Llongueras

Sustentante Carlos Arredondo Sanchez


Carlos Arredondo S

"La más larga caminata comienza con un paso"

"Proverbio Hindú"

## DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a mis padres por su apoyo incondicional y por ser el faro de luz que guía mis pasos.

A mi ahijado Julio Javier de quien tengo la firme convicción de que será un hombre de bien gracias al ejemplo de sus padres. Siempre podrás encontrar en mí a un amigo incondicional que tratará de comprenderte y apoyarte, en las metas que tú elijas.

A mis hermanos Julio Javier, Ricardo y Miriam, a quienes amo profundamente por acompañar mi vida, así como a mis sobrinos, que dan luz y alegría a nuestras vidas.

A Don Juan y Don Miguel que donde quiera que estén se que comparten mis penas y mis alegrías.

## AGRADECIMIENTOS

Dios quiero agradecerte la experiencia maravillosa de vivir, por permitirme cumplir este momento y gracias por el amor con que inundas a nuestro mundo

A mis padres Luisa y Julio Mamá gracias por apoyarme incondicionalmente y ser el ejemplo de mi vida. Papá gracias por el ejemplo de trabajo y honradez que me proporcionas día tras día

A mis hermanos Julio Javier, Ricardo y Miriam, muchachos recuerden que Dios no nos abandona Los quiero

Araceli eres una persona a quien yo admiro y quiero Gracias por tu apoyo y por estar conmigo en las buenas y las malas todos estos años, sabes que siempre podrás contar conmigo

A mis amigos, Adriana, Alfredo, Friseyda Domingo, Edna, Erick Felipe, Josefina, Juan Jose, Leonardo, Luisa, Miriam, Pati, Rigel, Vero, .. , gracias por hacer de este mundo un lugar más bello

Al Dr. Juan Genesca por brindarme su apoyo en la realización de esta tesis

A la Profesora Imelda Velázquez por orientarme en el manejo y búsqueda de información en internet

A la Profesora Rocío Casañero a quien considero es verdaderamente una maestra en la extensión de la palabra

# INDICE

CONTENIDO	PAGINA
JUSTIFICACIÓN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO I	5
LA PILA ELECTRICA	5
CAPITULO II	14
¿POR QUE RECICLAR PILAS?	14
CAPITULO III	20
EXPERIENCIA EN LA RECOLECCIÓN Y RECICLAJE DE PILAS EN DIVERSOS PAISES	20
CAPITULO IV	28
ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE RECUPERACIÓN DE METALES EN LAS PILAS DOMESTICAS USADAS	28
CAPITULO V	45
RECOLECCION DE PILAS EN MEXICO	45
CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	
APENDICE	
ANEXO	

## JUSTIFICACION

Las pilas y baterías domésticas son artículos de uso generalizado ya que son una fuente de energía para equipos eléctricos portátiles.

Debido a la diversidad de aplicaciones y su corto ciclo de vida, la velocidad de reposición en el mercado es muy elevada, por lo que se genera una gran necesidad de disponer de éstas de la forma más eficaz posible.

Los desechos originados por las pilas y baterías usadas presentan dos peculiaridades. Por una parte su eliminación provoca la pérdida de materias primas no renovables que pudieran ser reutilizadas (tal es el caso del zinc y el cadmio). Por otra parte tienen un efecto nocivo en el medio ambiente, debido a que contienen metales pesados solubles considerados en las Normas Mexicanas como Residuos Tóxicos y / o Peligrosos. Estos metales en un plazo mas o menos largo terminarán por incorporarse a las aguas superficiales o subterráneas, pero, además, al ir incorporados con desechos domésticos urbanos quedan ocultos y pueden presentar concentraciones puntuales que, a su vez y como resultado de la lixiviación, pueden contaminar las aguas subterráneas o superficiales.

Países como Japón, E.U.A, España, etc. se han preocupado en investigar nuevas técnicas en materia ambiental con el propósito fundamental de recuperar aquellos elementos contenidos en las pilas que puedan ser potencialmente peligrosos, y aquellos metales que puedan considerarse como un subproducto con valor comercial. Existen ya varios procesos conocidos para este objetivo.

En nuestro país se ha mostrado hasta la fecha poco interés en este tipo de residuos, ya que se les considera residuos sólidos municipales, por lo que en este trabajo monográfico se planteará el efecto nocivo que el abandono indiscriminado de las pilas domésticas usadas tiene sobre el medio ambiente.

Por lo que este trabajo pretende valorar si el reuso de los materiales contenidos en las pilas es factible en nuestro país, como se ha demostrado con otros materiales, como son las bateas de plomo, las latas de aluminio o los materiales de embalaje como son el papel, el cartón y el vidrio.

Este trabajo comprende los siguientes capítulos:

Capítulo uno donde se define el concepto de la pila eléctrica y se hará una breve descripción de las clasificaciones de las pilas dando un ejemplo de los tipos más importantes.

Capítulo dos que contiene los argumentos económicos, sociales y ambientales que demuestran que es necesario reciclar pilas.

Capítulo tres menciona diversas experiencias en la recolección y reciclaje de pilas en países como Estados Unidos, Japón, Suiza, España y Argentina, manejando la experiencia de México como capítulo aparte.

Capítulo cuatro aborda las principales tecnologías utilizadas para la recuperación de metales provenientes de pilas y baterías de uso doméstico, las cuales ya se han utilizado en diversas partes del mundo.

Capítulo cinco realiza una valoración del mercado mexicano de baterías y pilas domésticas de tamaño medio, y la factibilidad del reuso de los materiales contenidos en las pilas.

Finalmente, se presentarán las conclusiones que se desprendan del trabajo en su conjunto.

# INTRODUCCIÓN

## RESIDUOS DOMÉSTICOS PELIGROSOS

El gran desarrollo de las sociedades industrializadas en los últimos años ha propiciado el aumento en el uso de sustancias tales como pinturas, pesticidas, aceites de desecho, limpiadores, solventes, baterías, grasas para zapato... Todos ellos son ejemplos de materiales potencialmente peligrosos para el ambiente si su almacenamiento, disposición o uso son realizados en forma inapropiada; estos residuos de diferentes tipos deben ser tratados para su eliminación o bien ser reutilizados.

Los desechos urbanos contienen una gran cantidad de metales pesados que están siendo, ya sea confinados o vertidos en los rellenos sanitarios.

A continuación se enlistan algunos de estos metales, así como los daños que pueden provocar.

Tabla 1. Metales pesados<sup>4</sup>

CONTAMINANTE	PROBLEMAS
Plomo	Retraso y daños al cerebro, sobre todo en niños
Cadmio	Daños en el sistema respiratorio, riñones, próstata y sangre
Mercurio	Daños severos en áreas del cerebro, así como riñones e intestinos
Arsénico	Causante de cáncer

El desecho de estos residuos presenta dos efectos negativos<sup>1</sup>.

- 1) En su ciclo de producción – consumo: provoca pérdidas económicas debido a que se eliminan materias primas no renovables como Zinc, Cadmio, Níquel...etc.
- 2) Impacto ambiental. contaminación debida a los metales pesados solubles, los cuales están incluidos entre los denominados “Residuos Tóxicos Peligrosos” según la normatividad Mexicana<sup>2</sup>. Estos residuos pueden enmascararse ya que se encuentran dentro de los residuos sólidos Municipales.

En el mundo se manejan alrededor de 350 a 400 millones de toneladas de residuos peligrosos<sup>(3,4)</sup>.

Los residuos peligrosos líquidos son un riesgo para los mantos freáticos .

En las Naciones Unidas se han preocupado por el manejo idóneo de residuos peligrosos por lo que entre sus objetivos en este rubro se encuentran<sup>3</sup>:

1. Promover la reducción de residuos a través de métodos limpios de producción, utilizar sustitutos, recuperar materiales, reciclaje, reutilización por medios directos o mediante usos alternativos.
2. Mejorar el conocimiento y la información en aspectos económicos.
3. Aumentar los conocimientos en residuos considerados peligrosos y salud ambiental.
4. Fortalecer a instituciones para prevenir, minimizar y administrar los riesgos que conllevan estos residuos.
5. Promover la cooperación internacional en cuanto a residuos peligrosos.  
La jerarquía en el manejo de residuos peligrosos es:
  1. reducción de la fuente
  2. procesos de reciclado y recuperación
  3. tratamiento por tecnologías aplicadas
  4. confinamiento

Cabe hacer mención que el 90% de los residuos pueden ser tratados por tecnologías baratas y conocidas<sup>(5,6)</sup>.

## CAPITULO I

### 1. LA PILA ELÉCTRICA

Es un sistema electroquímico que convierte la energía química en eléctrica y se compone de dos electrodos separados por medio de un conductor o de dos o más electrodos de la misma naturaleza separados por medios conductores diferentes<sup>7</sup>.

Una pila o celda es un sistema espontáneo de óxido-reducción, es decir es el acoplamiento de dos sistemas denominados medias celdas en los que en uno hay oxidación y en el otro reducción, por lo que en los dos puntos extremos de la celda se genera una diferencia de potencial a la que se denomina fuerza electromotriz ( $E_c$ )<sup>8</sup>.

En otras palabras una pila está constituida de un ánodo y un cátodo contenidos en un "vaso" y estos están en contacto por medio de un electrolito disuelto. Son llamados polos aquellos contactos que sobresalen de los electrodos, siendo de forma esquematizada<sup>8</sup>:

(-) ánodo/ electrolito / cátodo (+)

Cabe mencionar que en general, la superficie en que se produce la oxidación, es decir la pérdida de electrones, es llamada ánodo y en la que se produce la reducción y acepta electrones es el cátodo.

La pila es una de las fuentes energéticas más importantes en la actualidad, debido a que produce energía por sí sola, lo que la hace la fuente de energía más versátil que tenemos hoy en día y se utiliza fundamentalmente cuando se necesita una fuente que sea portátil.

#### 1.1 CLASIFICACIÓN DE LAS PILAS<sup>(8,9,10)</sup>

- 1) De potencia (fuentes electroquímicas de corriente)
  - a. Pilas primarias
  - b. Pilas secundarias
  - c. Pilas de combustión
- 2) De investigación

Debido a que las pilas caseras a las que se refiere este trabajo corresponden al tipo de potencia, se ha decidido no ahondar más en las pilas clasificadas como de investigación y referencia (Si se desea mayor información se pueden consultar las siguientes referencias: 7,8,9,10,11,12,13).

#### 1.2 PILAS PRIMARIAS

Esta pila convierte la energía química directamente en eléctrica, usando los materiales químicos que se encuentran dentro de la celda para iniciar la reacción. La pila primaria se utiliza principalmente cuando se requiere de una cantidad limitada de corriente. Son pilas irreversibles, es decir, sistemas electroquímicos de reacciones irreversibles desde el punto de vista químico, producen energía eléctrica que se aprovecha una sola vez.

esto es, no se pueden regenerar las condiciones originales de las reacciones aún cuando se aplique energía eléctrica al sistema. Las pilas primarias se clasifican en:

- a) Pilas secas
- b) De electrolito sólido
- c) Húmedas

#### Pilas Secas

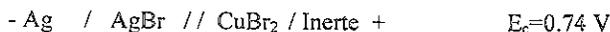
Trabajan con electrolitos semisólidos (pastas secas o geles ) que no se escurren. Generalmente la pilas secas se refieren a celdas de Zinc-Carbón (Leclanché), Zinc-Alcalina o Dióxido de Manganeso



#### Pilas de electrolito sólido

Las pilas de electrolito sólido utilizan como electrolito una sal sólida conductora (AgBr, AgI, SnSnO<sub>4</sub>, etc.)

Por ejemplo :



### 1.3 PILAS SECUNDARIAS

La pila secundaria también llamada batería o acumulador debe cargarse primeramente con energía eléctrica. Una vez agotada podemos regenerar los elementos que la constituyen, por lo que puede tener varios ciclos de carga y descarga.

Por ejemplo:



#### Pilas Húmedas

Utilizan sustancias químicas en estado líquido. Las pilas secundarias o acumuladores generalmente son húmedas.

Por ejemplo:



## 2. PILAS DE USO CASERO

Son generalmente pilas primarias de tamaño pequeño. Se utilizan en radios, linternas, lap. ops, teléfonos celulares, etc., estas vienen en formas y tamaños estándar. A continuación se muestra una tabla con los tamaños y tipos más conocidos.

Tabla 2. Pilas de uso casero<sup>(14,15,16)</sup>

TAMAÑO	FORMA Y DIMENSIONES	VOLTAJE
D	Cilíndrica, 61.5 mm de alto, 34.2 mm diámetro	1.5 V.
C	Cilíndrica, 50.0 mm de alto, 26.2 mm diámetro	1.5 V
AA	Cilíndrica, 50.5 mm de alto, 14.5 mm de diámetro	1.5 V
AAA	Cilíndrica, 44.5 mm de alto, 10.5 mm de diámetro	1.5 V
9 voltios	Rectangular, 48.5 mm X 26.5 mm X 17.5 mm	9 V

Existen otros tres tamaños disponibles en el mercado, pero se calcula que el 90% de las aplicaciones “caseras” requieren los tamaños AA, C, o D<sup>(14,15,16)</sup>.

### 2.1 CELDA BÁSICA ZINC-CARBONO

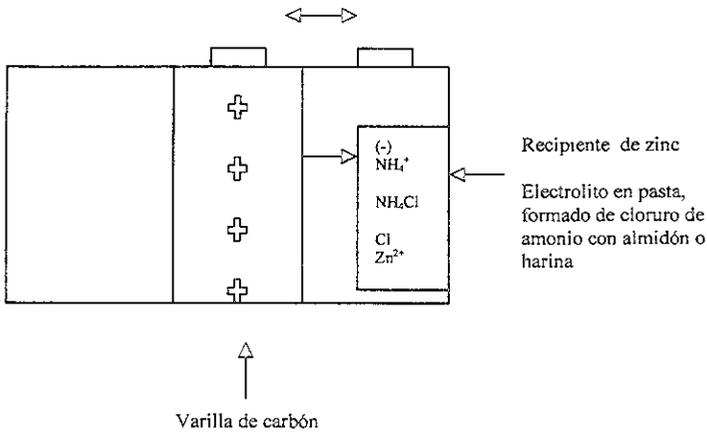
La celda de mayor uso hasta hace poco tiempo era la de Leclanché. Esta celda está provista de un receptáculo de zinc, que sirve como electrodo negativo o ánodo, una varilla de carbono que se usa como electrodo positivo o cátodo y cloruro de amonio que es mezclado con almidón para formar una pasta electrolítica.

El electrolito se separa en iones amonio positivos ( $\text{NH}_4^+$ ) además de iones cloruro negativos ( $\text{Cl}^-$ ).

Los iones cloruro atacan al recipiente de zinc, ocasionando su descomposición. Los átomos de zinc pierden electrones y liberan iones zinc positivos, los cuales se combinan con los iones cloruro y se neutralizan formando cloruro de zinc.

Como algunos de los iones negativos del electrolito han sido neutralizados, este adquiere una carga positiva, y los iones amonio atraen a los electrones libres de la varilla de carbono, lo cual origina un déficit de electrones produciendo una carga positiva; esto continúa hasta que los suficientes iones amonio ganan electrones para neutralizar de nuevo el electrolito. La diferencia de potencial existente entre el recipiente de zinc y la varilla de carbono en la celda seca de Leclanché es aproximadamente 1.5 voltios<sup>(8,11)</sup>.

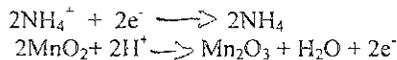
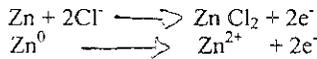
Figura 1. Pila de carbón-zinc  
1.5 volts



## 2.2 ESTRUCTURA DE LA CELDA SECA DE LECLANCHÉ

La celda de Leclanché fue desarrollada en 1875. El ánodo de la pila es de zinc, el cátodo es una varilla de zinc, mientras que el electrolito es un compuesto<sup>(8,9,10)</sup>. Estos compuestos pueden ser:  $H_2O$ ,  $MnO_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NH_3$  ó  $NH_4Cl$

Las reacciones de la pila de Leclanché son :  $\longrightarrow$



Se utiliza cloruro de zinc y mercurio II para inhibir otras reacciones secundarias no deseables, esto hace que se pueda regularizar su descarga.

Esta celda actualmente, se suele comercializar en forma blindada y cilíndrica.

La pila Leclanché ordinaria en términos generales posee resistencias interna cuyos valores oscilan entre 0.1 y 0.7 Ohms.

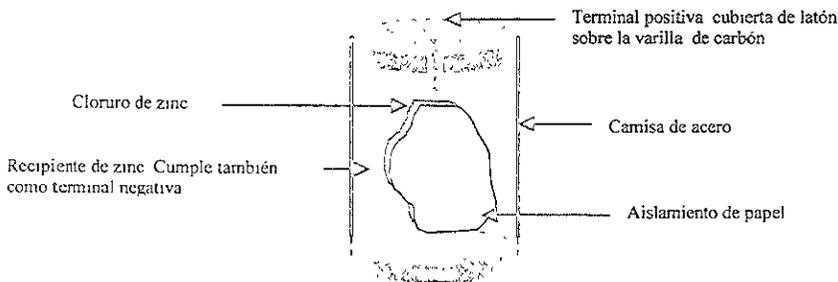
Podemos decir que una pila de cualquier tipo posee resistencia interna ( $r_i$ ) debida a:

1. Los conductores metálicos
2. Resistencias por electrolito
3. Resistencia de polarización

La figura 2 representa una pila ordinaria para lámpara de mano, el casquillo de la varilla de carbono es la terminal positiva y el fondo del recipiente de zinc es la terminal negativa. Se usan sellos a prueba de fugas y generalmente el recipiente de zinc se cubre con una envoltura de papel, este actúa como un aislante, y también sirve para imprimir en él la información acerca de la pila.

Para evitar la dilatación y fuga, las pilas están protegidas con un forro de acero; el resto de la pila es ligeramente más pequeño, de manera que el tamaño exterior no cambia.

Figura 2. Pila de Leclanché



### 2.3 PILAS ALCALINAS

Es una versión mejorada de la pila anterior ya que cuando se usa un electrolito alcalino (por ejemplo hidróxido de potasio) en lugar de uno ácido como se acostumbra en la pila de zinc-carbón, la pila es llamada pila alcalina.

El recipiente de la pila es de acero, y la cantidad de mercurio empleada para regularizar la descarga es mayor que en la celda Leclanché; esto le confiere mayor duración y mejor rendimiento, por lo que una pila alcalina puede tener un tiempo de vida útil 5 o 6 veces mayor que la de Leclanché<sup>(12,17,18)</sup>.

A pesar de que su precio es elevado, se estima que un 30% de las pilas vendidas en el mundo son alcalinas<sup>19</sup>

Al igual que en las de zinc-carbón, las pilas alcalinas generalmente no son recargables, sin embargo, se fabrican algunos tipos que si lo son y pueden ser recargadas entre 4 y 25 veces. Estas son más apropiadas para usos que requieren de potencia moderada como son juguetes o radios portátiles<sup>18</sup>.

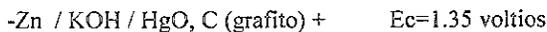
## 2.4 ACUMULADOR DE NIQUEL-CADMIO

Es más conocido como pila recargable. El polo negativo es una lámina de cadmio y el polo positivo una placa de hidróxido de níquel (III) Ni/Ni(OH<sub>3</sub>). Ambas están enrolladas y separadas por láminas inmersas en una pasta de hidróxido de potasio; suministran una fuerza electromotriz de 1.2 V. Son usadas en aplicaciones que utilizan una potencia pequeña, como herramientas de jardín y teléfonos celulares.

Estas pilas presentan varios ciclos de carga y descarga pudiendo tener una vida útil de años, por ello aunque el precio es muy superior a cualquiera de las anteriores a la larga resulta más barata, incluso presenta la ventaja de que mantiene la misma corriente durante todo el periodo de uso, y al acabarse la energía el aparato se detiene de golpe, cosa que no ocurre con las anteriores<sup>18</sup>.

## 2.5 LA PILA ALCALINA DE ÓXIDO DE MERCURIO

Es un sistema electroquímico formado por un ánodo de zinc puro amalgamado, frente a un cátodo de carbón y HgO (despolarizante), ambos electrodos inmersos en una solución concentrada de KOH y saturada de K<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>, dando una fuerza electromotriz de 1.35 voltios.

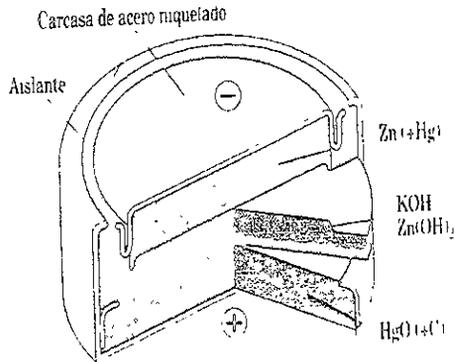


En algunos casos como despolarizante se usa una mezcla de HgO y MnO<sub>2</sub>, con lo que  $E_c = 1.4$  volts.

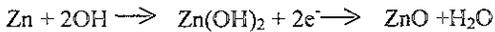
Físicamente está constituida por un recipiente de acero niquelado que contiene<sup>18</sup>:

1. Un ánodo conformado por esferitas de polvo de zinc amalgamado con 10% de Hg, que al prensarse le dan al electrodo una estructura porosa.
2. Una esponja celulósica embebida en una solución de KOH al 35-40% y saturada de K<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> (5% de ZnO).
3. Una membrana permeable a los iones, que impide la mezcla de materiales sólidos catódicos y anódicos.
4. Cátodo de grafito mezclado con HgO en polvo.

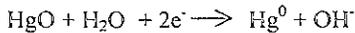
Figura 3. Pila de óxido de mercurio



Reacciones internas:



El HgO del cátodo toma los electrones que se reciben del circuito exterior reduciéndose a Hg<sup>0</sup> metálico.



Comportamiento eléctrico:

1. Fuerza electromotriz entre 1.35 a 1.4 v.
2. La Ec. Tiene una estabilidad notable
3. Soporta cortocircuitos momentáneos sin perjudicarse de manera permanente
4. Resistencia eléctrica menor que la de Leclanché
5. Elevada relación energía / volumen
6. Soporta cambios de temperatura sin dañarse

## 2.5 OTROS TIPOS DE PILAS SECAS

En las pilas secas se pueden emplear diferentes materiales para sus electrodos y diferentes sustancias químicas como electrolito, por ejemplo se puede usar magnesio, plata y cloruro de plata o bien zinc y cloruro de zinc.

Pilas de níquel/hidruro metálico (Ni/MH): Son pilas secundarias como las de níquel/cadmio, pero donde el cadmio ha sido reemplazado por una aleación metálica capaz de almacenar hidrógeno, que cumple el papel de ánodo. El cátodo es óxido de níquel y el electrolito hidróxido de potasio.

La densidad de energía producida por las pilas Ni/MH es el doble de la producida por las Ni/Cd, a voltajes operativos similares.

Pilas de óxido de plata: Son de tamaño pequeño, usualmente de tipo botón. Contienen 1 % de mercurio aproximadamente por lo que tienen efectos tóxicos sobre el ambiente.

Pilas de litio: Producen tres veces más energía que las pilas alcalinas, considerando tamaños equivalentes, y poseen también mayor voltaje inicial que éstas (3 voltios). Se utilizan en relojes, calculadoras, flashes de cámaras fotográficas y memorias de computadoras.

Un tipo antiguo de celda es la de níquel-hierro, en ella se usa un electrodo positivo de dióxido de níquel ( $\text{NiO}_2$ ) y un electrodo negativo de hierro puro ( $\text{Fe}$ ). En el ciclo de descarga el electrodo negativo se transforma en óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el electrodo positivo en óxido de níquel ( $\text{Ni}_3\text{O}_4$ ).

Otra pila es la de plata-zinc que tiene un electrodo positivo de óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y un electrodo negativo de zinc puro, durante la descarga el electrodo positivo pierde gran parte de su contenido de óxido y comienza a cambiar a plata pura ( $\text{Ag}$ ), el electrodo negativo comienza a transformarse en óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Las pilas mas comunes son las AA, AAA, C, D, 9 volts y tipo linterna. Las baterías de botón son llamadas así por su tamaño y forma, estas son usadas en relojes, cámaras fotográficas, calculadoras, aparatos para la sordera y juegos electrónicos. El óxido de mercurio y el óxido de plata son sus principales componentes.

Las pilas recargables pueden ser reusadas muchas veces, sin embargo eventualmente deben ser desechadas, pero podrían ser recicladas como otras baterías caseras.

### 3. MERCADO DE LAS PILAS CASERAS

Además del mercado de baterías ácidas, el de las pilas alcalinas recargables ha crecido por más de 20 años, especialmente para aplicaciones en baterías de Níquel-Cadmio.

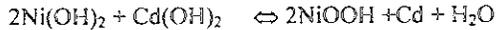
Dos sectores destacan en el mercado de cadmio, uno es el de las pilas y el otro el de recubrimientos. Las pilas representan el 65% del mercado occidental mientras que el 10% es de los recubrimientos aunque esta relación puede cambiar en cada país.

En el mercado de pilas para la industria, el 25% es para usos portátiles. De éstas el 75% contienen un 15% de cadmio por peso para baterías portátiles, mientras los recubrimientos contienen un 0.2% en peso de cadmio, por lo que se puede concluir que las pilas es la fuente más importante<sup>18</sup>.

En 1995<sup>18</sup> el mercado mundial de las baterías de níquel cadmio se estimaba en 3000 millones de dólares, de las cuales más del 80% son usadas en aplicaciones domésticas y el 20% restante para uso industrial.

A pesar de la competencia que significan las baterías Ni-MH y Ión-Li, el mercado para las baterías de Ni-Cd continúa creciendo.

Sin entrar en detalles técnicos puede decirse que el éxito de las pilas de Níquel-Cadmio es debida a la reacción global de carga y descarga<sup>18</sup>.



Esto significa varias ventajas:

1. El electrolito se regenera debido a que reacción electroquímica es reversible
2. Los materiales del electrodo son insolubles en el electrolito
3. El tiempo de vida es largo: más de 2000 ciclos con 80% de pérdida descarga
4. Prácticamente inmune al maltrato eléctrico y mecánico
5. Amplio intervalo de temperaturas de operación de -30°C a +60°C
6. Mantenimiento extremadamente simple
7. El más bajo costo de uso, a pesar de un alto costo de compra para algunas aplicaciones
8. Casi totalmente reciclable

Existe una amplia gama de aplicaciones que continúa incrementándose:

1. Aplicaciones domésticas
  - a. Licuadoras
  - b. Cepillos
  - c. Secadoras
  - d. Etc.
2. Video
3. Herramientas Profesionales
4. Comunicación
  - a. Telefonía celular
  - b. Radio civil
  - c. Radio militar
5. Automatización de oficinas
  - a. Computadoras portátiles
  - b. Fax
  - c. Etc.
6. Consumos electrónicos
  - a. Juguetes electrónicos
7. Iluminación de emergencia
8. Usos espaciales y militares
9. Aviación
10. Propulsión
  - a. Vehículos eléctricos
  - b. Etc.

Las pilas de Ni-Cd presentan varias ventajas como son: su disponibilidad, largo tiempo de vida, bajo costo, capacidad de carga rápida, por lo que en el mediano plazo no se vislumbra el reemplazo de la pila común por otra tecnología que proporcione energía eléctrica portátil.

## CAPITULO II

### ¿POR QUÉ RECICLAR PILAS?

La corriente eléctrica generada por las pilas es 450 veces más cara que la de red eléctrica municipal. Según estudios realizados en España, el Kw-h de la red cuesta al consumidor 11 pts, mientras que la misma energía en pilas cuesta 5000 ptas, por lo que deben cuidarse sus componentes<sup>1</sup>.

Cuando las pilas se agotan, generalmente son transportadas junto con todos los Residuos Sólidos Municipales a los basureros, donde son depositadas por tiempo indefinido o incineradas. Con el paso del tiempo, se deteriora su envoltura metálica y se vierte su contenido, el cual consiste fundamentalmente en metales pesados, como el mercurio y el cadmio, que terminarán contaminando las aguas subterráneas, y con ello se introducirán en las cadenas alimenticias naturales de las que se nutre el hombre. Si se incineran, las emanaciones resultantes darán lugar a elementos tóxicos volátiles<sup>(20,21,18)</sup>.

Además de estas razones ecológicas y de salud, también se deben reciclar las pilas por razones económicas, ya que se puede causar agotamiento progresivo de las materias primas utilizadas en su fabricación; es sabido que las pilas son una fuente grande de ingresos y un negocio millonario, ya que simplemente en los Estados Unidos se venden aproximadamente 4 billones de pilas secas cada año y el 10% de estas son de Ni-Cd. A pesar de que las pilas secas representan menos del 1% de los residuos sólidos, ellas contienen el 52% en peso de todo el cadmio y el 80% de todo el mercurio en los tiraderos<sup>18</sup>.

Al reciclar las pilas, el cadmio es usado para hacer nuevas baterías, mientras que el níquel y el hierro son usados en la fabricación de acero inoxidable.

Todas las pilas caseras pueden ser recicladas y los metales contenidos en ellas pueden ser recuperados y reutilizados<sup>(1,6,18,22)</sup>.

Debido a que las pilas contienen cierta cantidad de metales pesados como cadmio, mercurio, plomo, etc. que son sustancias nocivas y representan un peligro potencial, se mencionarán los efectos de los metales que las conforman:

**CADMIO:** Es un metal relativamente raro, ya que tiene cualidades únicas muy apreciadas para algunos productos. Es de color plateado, suave, dúctil y de fácil manejo. Tiene una conductividad térmica y eléctrica buena.

Está presente en la corteza terrestre de 0.1 a 0.2 p.p.m., generalmente se encuentra como mineral sulfuro de cadmio (CdS); es extraído junto con el zinc, plomo o cobre mineral. Tiene estructura hexagonal compacta.

Se considera tóxico, actúa como veneno acumulativo debido a su larga vida media que se estima en 20 años, es bioacumulable en un amplio espectro de organismos marinos y plantas. En el hombre se va acumulando incrementándose con el peso y la edad de los sujetos. Su utilización es relativamente reciente y se utiliza sobre todo en pilas, pigmentos, estabilizadores plásticos, recubrimientos etc. El consumo de éste en los E.U. A en el 2000 fue de 2680 toneladas<sup>(20,19,23,22)</sup>.

Está disponible en forma de barras, laminas, alambre o polvo granular gris.

La población se enfrenta al cadmio a través de la cadena alimenticia y por el consumo de tabaco contaminado por fertilizantes fosfatados.

El cadmio se acumula principalmente en los riñones causando hipertensión arterial. Sin embargo la absorción pulmonar es mayor que la intestinal, por eso es más peligroso al ser respirado<sup>(20,23,24)</sup>.

El cadmio ha sido relacionado con el cáncer de próstata en humanos; se ha confirmado que es cancerígeno y venenoso cuando es ingerido o inhalado<sup>(18,20,23,24)</sup>.

**MERCURIO Y SUS COMPUESTOS:** Es altamente tóxico para el ser humano, la vida silvestre y el ambiente. Los riesgos para la salud asociados con el mercurio incluyen daños a los riñones, neurológicos y desórdenes psicológicos.

El mercurio es el metal pesado contaminante más extendido en todo el planeta. Transformado por ciertas bacterias y en condiciones favorables, se convierte en un elemento muy tóxico. Los síntomas que se presentan en caso de intoxicación por mercurio son: fatiga, anorexia o adelgazamiento, dolores gastrointestinales y también, trastornos visuales y temblores. A la larga, el enfermo presenta trastornos síquicos, excitación, pérdida de memoria, insomnio persistente, depresión, desordenes mentales, coma e incluso la muerte.

En contacto con el agua, el mercurio de las pilas forma una sustancia llamada metilmercurio, un compuesto bastante tóxico que se encuentra y concentra en las cadenas alimenticias. Las pilas alcalinas a pesar que indiquen 0% de mercurio, contienen 0.5% de esta sustancia, las pilas de botón contienen hasta un 30% de mercurio<sup>(18,20,23,25)</sup>.

La fauna piscícola, tanto marina como fluvial, es la que mejor refleja el grado de contaminación por mercurio en una determinada zona del planeta. El mercurio se fija y acumula en sus tejidos sin perjudicar sus órganos vitales, por lo que, más que afectados son portadores, pero una vez ingerido el pez por animales de sangre caliente, por ejemplo el hombre, el mercurio se libera de su fijación y recupera toda su toxicidad.

El mercurio se acumula sobre todo en la médula ósea y el cerebro, dañando a mediano y largo plazo los tejidos cerebrales y el sistema nervioso central.

Tabla 3. Cadmio en los residuos Sólidos municipales en los Estados Unidos<sup>18</sup>  
(Toneladas)

PRODUCTOS	1970	1986	2000
Pilas caseras	53	930	2,035
Plásticos	342	520	380
Electrónicos	571	161	67
Electrodomésticos	107	88	57
Pigmentos	79	70	93
Vidrios cerámicos	32	29	37
Otros	12	8	11
Total	1,196	1,806	2,680

El principal uso del cadmio en E.U.A. es para pilas caseras, que fueron inventadas cerca de 1900's. Su uso se extendió hasta los 40's, ya que fueron utilizadas en la industria militar y fue en los 70's que su uso se extendió grandemente en calculadoras de bolsillo, microprocesadores, etc<sup>22</sup>.

Tabla 4. Porcentaje de ventas de pilas domésticas en E.U. de 1985 a 1992<sup>18</sup>

TIPO	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
Alcalina	53.48	54.76	57.45	59.26	60.62	61.75	62.72	63.47
Zn- Carbón	31.73	30.53	27.75	25.73	23.98	22.43	21.01	19.7
Oxido de mercurio	2.58	2.34	2.10	1.85	1.65	1.50	1.37	1.24
Oxido de plata	3.30	3.17	3.00	2.89	2.80	2.73	2.64	2.57
Aire-Zn	0.93	1.07	1.39	1.75	2.03	2.90	2.86	3.38
Ni-Cd	7.98	8.13	8.30	8.52	8.75	8.97	9.18	9.40
Litio	N/A	N/A	N/A	N/A	0.17	0.19	0.21	0.23
Total	100	100	100	100	100	100	99.9	99.9

En nuestro país, en este momento, las pilas caseras son dispuestas en confinamientos aún cuando existen otras opciones, una es reciclar los metales no ferrosos y venderlos a mercados específicos.

En los Estados Unidos y Japón se ha estimado que se recicla de 20 al 30% de la baterías de Ni-Cd respectivamente, y estas cifras se han incrementado. En Europa se estimó entre 80- 85 % dependiendo de los países, aunque en algunos solo se llega al 10%<sup>18</sup>.

Se continúa mejorando las pilas recargables y se ha cambiado el alcance y la extensión de productos disponibles para el consumidor. Las pilas recargables son las fuentes de poder para teléfonos inalámbricos, laptops y muchos otros productos, esta tecnología ha cambiado dramáticamente y mejorado el estilo de vida, otorgando mejoras y movilidad al usuario. Además se utilizan en equipos médicos.

Las pilas recargables al ser reusables disminuyen la cantidad de residuos, ya que pueden ser reutilizadas más de 1000 veces antes de ser desechadas. Cuando el ciclo de vida de éstas ha terminado es importante cuidar el ambiente reciclandolas<sup>18</sup>.

Una buena noticia es que la más popular y contaminante de este tipo de pilas (Ni-Cd) es reciclable, por lo que la industria ha tomado conciencia y ha creado en los Estados Unidos, Japón y otros países, empresas y organismos de reciclaje, para reducir el volumen que vá a parar a los tiraderos.

Tabla 5 Composición típica de la mayoría de tipos de pilas  
(Porcentaje en peso total)<sup>18</sup>

Componente	Leclanché	Óxido de Hg	Óxido de plata	Zinc-aire	Ni-Cd sellada	Ni-cd abierta	Alcalina
Zn	17	11	10	30	-	-	-
MnO <sub>2</sub>	29	-	-	-	-	-	14
Hg	0.01	33	1	1	-	-	22
Ag	-	-	26-30	-	-	-	0.8
Ni	-	-	-	-	20-30	10	-
Cd	-	-	-	-	11-15	8	-
Acero/plástico /grafito	26	29	29	6	35-40	49	42
Electrolito	5	9	11	7	30	33	5

Tabla 6. Análisis porcentual de las partes constituyentes de la pila de leclanché más utilizada en España<sup>1</sup>

Componente	%															Peso húmedo g.
	H2O	C	Fe	Zn			Cl			NH4		Plástico y Goma				
				Sol.ácido	Sol.H2O	Metal	Total	Mn	Sol.ácido	Sol.H2O	Total	Sol.H2O	Total	Papel		
Cubierta exterior															100	0.19
*Chapa ext blind																Total
Papel prot Vaso zinc														100		0.15
Plástico prot Vaso zinc															100	0.15
Vaso Zinc						100	100									2.38
Papel int Vaso zinc	15			21.8	21.7	0	21.8	0	28.1	28	28.1	3.3	3.4	45.3		0.32
Electrolito	20	12		14.9	1.9	0	15	33	12.2	12.1	12.2	5.1	5.1			3.41
Cátodo		100														0.54
Grafito																
**Casquillo metal			100													0.12
Cátodo																
Casquillo			100													0.14
Metal anodo																
Plásticos																
Media leclanché															100	0.08
	7.6	10	26.9	1.3	5.6	28.4	33.9	11	3.9	3.9	4.8	1.7	1.8		4.25	9.14

\* La chapa exterior de blindaje es de acero galvanizado

\*\* El casquillo metálico es de acero galvanizado

\*\*\* El contenido de mercurio en el electrolito es <0.0010%

Tabla 8. Análisis medio de las partes constituyentes de la pila alcalina<sup>1</sup>

Componente	%															Peso (g)
	H2O	C	Fe	Zn			K			KOH		Cu		Plástico		
				Sol.ácido	Metal	Total	Mn	K	KOH	Hg	Cu	Papel	Plástico			
Plástico exterior														100		0.17
*Chapa protectora			100													2.35
Cátodo	9.42	9.16		17.49		17.49	41	0	0	0.0001	0.001					5.52
Funda papel int	33.24			20.88		20.88	3.6	21.9	31.37	0.0001	0.001					0.4
Anodo	19.86			70.13	10.95	70.13	0	9.46	13.58	0.61	0.001					1.52
Colector ánodo	0			38.97	38.97	38.97				0.0001	0.001		31.03			0.48
*Casq Metal ánodo			100													0.41
Juntas cierre														100		0.17
Media alcalina																
	1.87	4.55	27	16.42	3.17	19.59	21	4.07	5.24	0.07	2.89	42.6				11.01

<sup>1</sup> Material de que está en construcción es acero galvanizado

Tabla 9. Análisis medio calculado de las pilas domésticas usadas en España<sup>1</sup>

Tipo de pila	Consumo x1,000 ,000	%	peso medio de una pila g.	H <sub>2</sub> O	C	Fe	Zn	MnO <sub>2</sub>	Cl	K	Hg	Cu	Li	Ni	Cd	p+p
Leclanché	218.04	70.28	31.18	10.2	10.2	11.3	28.2	11.3	28.2	21.1	6	0	0	0	0	6
Alcalina	91.47	29.48	35.72	7.5	4.2	20	16.1	38.2	0	4.4	0.1	0.3	0	0	0	3.4
Litio	0.25	0.08	15.61	4.3	3.1	39.6	0	40.5	0	0	0	0	1.1	2.6	0	6.5
Ni-Cd	0.5	0.16	24.25	1.2	1.1	36.6	0	0	0	1.6	0	0	0	22.8	22	4.3
Media	310.26	100	32.49	9.4	8.4	13.9	24.6	26.15	4.5	1.3	0	0.1	0	0.04	0.04	5.5

Los datos referentes al consumo de las pilas Leclanché y alcalinas corresponden al bienio 1992-93.

Los datos correspondientes a las pilas de litio y Ni-Cd son del año 1993

P+p es el contenido de papel + plásticos

\* Estos valores corresponden al % de manganeso total expresado como MnO<sub>2</sub>

De un cálculo realizado en España con los valores presentados en la tabla anterior, se dedujo que, con las pilas domésticas se están tirando al basurero, junto con los residuos sólidos urbanos, los siguientes materiales<sup>1</sup>:

- a) 1,407 t/año de chatarra de fierro
- b) 2,475 t/año de zinc
- c) 550 t/año de papel y plásticos
- d) 3,925 t/año de níquel
- e) 8,200 Kg/año de cobre
- f) 3,600 Kg/año de cadmio
- g) 2,100 Kg/año de mercurio

Se estima un valor potencial de 340,000,000 de Pta. (Calculado con los precios del Metall Bulletin de 28 de Marzo de 1995).

Estas consideraciones llevan a la conclusión de que, tanto por motivos económicos puros, como por razones medioambientales, es necesario proceder al tratamiento de las pilas, con el fin de eliminar los elementos nocivos y recuperarlos en el estado de máximo valor agregado.

## CAPITULO III

### 1. EXPERIENCIA EN LA RECOLECCIÓN Y RECICLAJE DE PILAS EN DIVERSOS PAISES

#### 1.1 RECOLECCIÓN Y RECICLAJE DE PILAS USADAS EN JAPÓN

El consumo de cadmio en Japón durante 1992 fue de 5542 toneladas, de las cuales, 5120 toneladas fueron utilizadas para la fabricación de pilas Ni-Cd.

Para promover la reducción del riesgo para el manejo de baterías la JSBA (Japan Storage Battery Association) ha iniciado un programa para promover la recolección y reciclaje de baterías de Ni-Cd en el mercado doméstico.

Tabla 9 Consumo de cadmio en Japón<sup>18</sup>

Año	Producción (ton.)	Importado	Total
1989	2143	2664	4807
1990	2612	1946	4558
1991	2804	3426	6230
1992	277	2766	5542

Tabla 10 Aplicaciones (porcentajes)<sup>18</sup>

Aplicación	1970	1992
Ni-Cd baterías	11.9	84.8
Cd placas	9.1	0
Cd Aleaciones	11.4	2.5
Cd Pigmentos	29.9	4.4
PVC Estabilizadores	23.0	0.9
Otro	14.8	7.3

Tabla 11 Recolección y reciclaje de pilas usadas de Ni-Cd (Toneladas)<sup>18</sup>

Año	Pilas vendidas	Pilas recicladas	Desechos recuperados	Total
1989	124	656	1131	1911
1990	207	616	1045	1868
1991	280	930	1286	2496
1992	430	905	2074	3409
1993	611	1085	2006	3702

Los desechos de las fábricas son recuperados en un 100% y enviados a los recicladores (existen cuatro recicladores en Japón con una capacidad de 7000 toneladas de cadmio<sup>3</sup>).

## Análisis de aplicación de baterías enviadas a recicladores en 1994 (porcentajes)<sup>18</sup>

1. Emergencia	17.1
2. Aplicaciones caseras	18.7
3. Equipos de oficina	7.5
4. Comunicación	36.3
5. Herramientas o juguetes	6.7

### Rutas de recolección:

1. Devuelta por el usuario	71.7
2. Recolección de residuos	26.6
3. Recolección municipal	0.5
4. Detallistas	0.3
5. Otros	0.9

Desde el punto de vista de la conservación de fuentes y protección al ambiente, todas las baterías deben ser recolectadas si es que tienen metales pesados.

Las baterías de Ni-Cd fueron designadas como un producto de segunda categoría en la ley para la promoción de utilización de fuentes reciclables adoptada en 1993. Desde Junio de 1995 son etiquetadas con la leyenda "producto reciclable". La meta diseñada por el MITI es el coleccionar el 40% para el año 2000 (2400 toneladas)

## 1.2 LA EXPERIENCIA SUIZA ACERCA DE LA RECOLECCIÓN Y RECICLAJE DE PILAS DE Ni-Cd

Hoy las baterías son la principal fuente de cadmio en el mercado. A partir de 1980 se ha incrementado su producción en un 20% y son la causa del 90% del cadmio en el ambiente.

Si las pilas no son recolectadas por separado, terminan siendo parte de los residuos municipales, los cuales serán confinados o incinerados. Por esto en el Parlamento se han tomado medidas para coleccionar el 90%.

Las pilas contienen más de un 0.025% de mercurio, lo que les ha permitido a los fabricantes e importadores aplicarles un sobreprecio que cubre los gastos para informar al público el procedimiento de recolección, y marcar aquellas pilas que han sido recicladas.

Las pilas de Ni-Cd son transportadas a la compañía SAFTIME en ORSKARSHAMN en el sur de Suiza para ser recicladas<sup>18</sup>.

Sin embargo los resultados obtenidos hasta el momento, no han sido del todo satisfactorios, ya que, del 90% propuesto sólo se ha recolectado del 30 al 40%, así que se utilizará un sistema de incentivos económicos que podrían ser bonos. Se cree que existen alrededor de 2000 toneladas de pilas que no han podido ser recolectadas en este país.

### 1.3 RECICLAJE DE PILAS EN LOS ESTADOS UNIDOS

Según la Agencia para la Protección del Ambiente (EPA), las pilas domésticas son la fuente de más del 50% del mercurio y cadmio encontrados en los residuos sólidos urbanos, por lo que en Estados Unidos, conscientes de la importancia de recuperar estos materiales crearon dos organizaciones para este fin:

Una es la Asociación de Baterías Recargables Portátiles (PRBA). Esta es una asociación no lucrativa que reúne a más de 100 fabricantes, distribuidores, usuarios, suministradores, vendedores, detallistas y compañías tales como AT&T, IBM, Black & Decker y Motorola. La misión de PRBA es ser líder en la obtención doméstica e internacional de soluciones para el ambiente y los problemas que afectan el uso, reciclaje y disposición de pilas domésticas.

Tabla 12 Tipos de pilas domésticas y principales compañías de reciclaje en E.UA.<sup>6</sup>

TIPO DE PILA	PORCENTAJE RECICLADO EN EL MERCADO	PRINCIPAL METAL CONTAMINANTE	EMPRESA RECICLADORA
Botón alcalina	5	Mercurio	Ninguno
Litio	15	Litio	Mereco (desactivación del litio)
Oxido de mercurio	20	Mercurio	Mereco
Óxido de plata	5	Plata	Mereco, ECS
Zn-aire	60		Ninguno
Cilíndrica de 6 y 9 volts	75	Mercurio	Inmetco
Zn-Carbono Ni-Cd	15		Inmetco/Mereco

En los Estados Unidos más de 30 Estados tienen leyes que regulan el manejo de pilas caseras. En todos estos Estados se requiere un etiquetado especial en las pilas para que puedan ser manejadas de manera sencilla por el consumidor, además se ha implementado un "cargo" para el programa de reciclaje<sup>26</sup>.

La segunda organización es la Corporación Para Reciclaje de Pilas (RBRC), que es una entidad no lucrativa de servicio público independiente. Esta es una administradora del "cargo para el reciclaje"; está constituida por más de 175 compañías, incluyendo, fabricantes y distribuidores de pilas. También comprende un programa específico para detallistas, usuarios municipales, comerciantes, instituciones y usuarios de pilas.

La RBRC tiene como meta reciclar el 70% de las pilas que se encuentran en los basureros municipales.

Para estimular la participación en el programa, la RBRC paga el envío de las pilas con todos los materiales necesarios para coleccionar las pilas usadas. En las instituciones

gubernamentales provee centros de consolidación, que envían las pilas y pagan todos los costos de reciclaje.

En Ellwood City Pennsylvania, se encuentra la Compañía Internacional de Metales Recuperados (INMETCO) que cuenta con una licencia para recuperar los metales de las pilas que son enviadas.

La RBRC ha preparado un plan de participación que describe el cargo para el reciclaje, que incluye a los detallistas que están de acuerdo en participar en el programa y son provistos con kits de reciclaje que incluyen bolsas de plástico para depositar las pilas usadas, instructivos y un manual.

Este manual contiene:

1. Una descripción de las pilas aceptadas bajo el programa
2. Instrucciones de cómo se debe etiquetar
3. Una nota respecto al cumplimiento de las leyes aplicables
4. Almacenamiento, seguridad, guía de instrucciones
5. Instrucciones de envío

Los contenedores para este efecto, consisten en bolsas con capacidad para alrededor de 18 libras, también las existen de 40 libras.

Una vez que el contenedor está lleno es enviado por medio del servicio postal. Un sistema computarizado registra automáticamente el envío y los empaques que deben enviarse de nuevo.

El contenedor es inspeccionado, ya que si éste está contaminado, puede ser devuelto, en esta caso la RBRC paga los costos de los kits, transportación, manejo y cargos del reciclaje.

En el pago de "cargo por reciclaje" deben aparecer alrededor de 4500 distribuidores que han participado en el programa matriculados desde el año 1995.

Se ha preparado un programa municipal es designado para ayudar a los condados y municipios, para establecer y poner en acción el sistema de recolección de pilas a base del sistema de recolección de basura municipal. Este programa está diseñado para utilizar la infraestructura de recolección y reciclaje en varios municipios y condados, además de los centros de recolección de residuos peligrosos. Bajo este programa condado/municipio, la RBRC paga por la transportación de pilas hasta el centro de reciclaje.

Estados Unidos cuenta con un programa "Charge up to recycle" del Instituto Comercial Generador (CIG), el cual es designado para asistir a los negocios y agencias gubernamentales que usan estas pilas como parte de sus operaciones normales.

Bajo este programa, el CIG colecta sus propias pilas y paga el envío de estas al punto de consolidación de RBRC más cercano. El CIG proporciona contenedores que cumplen

con las especificaciones. Cuando el embarque está listo, el remitente llama al punto de consolidación donde previamente se registró la autorización de embarque.

Para todos los participantes del programa existe un número de teléfono gratis para pedir mayor información en donde se canalizará la llamada y estos recibirán la respuesta vía fax más tarde.

Todas las pilas recolectadas son enviadas a INMETCO. En 1994 INMETCO recuperó 2400 toneladas de pilas y baterías usadas mediante el proceso de Recuperación de Materiales a Altas Temperaturas (HTRM). Este proceso es recomendado por la EPA para el tratamiento de cadmio contenido en pilas, que además lo reconoce como la mejor "tecnología disponible" (BDAT) para baterías Ni-Cd.

INMETCO ha adquirido el SAFT NIFE AB, tecnología para recuperación de cadmio y está invirtiendo 5 millones de dólares en expandir sus instalaciones. La instalación de esta tecnología significará que una mayor cantidad de componentes serán recuperados.

Una parte del "Charge up to recycle", es destinada para el programa de educación de consumidores. La RBRC cede a la PRBA este programa educacional.

La PRBA ha diseñado e implementado programas utilizando publicidad en todos los medios (radio, T.V., anuncios, etc.). El programa de educación de consumidores provee información referente a la recolección y reciclaje de pilas usadas, e informa a los consumidores de las licencias y responsabilidades de RBRC para los fondos de recolección y reciclaje de las pilas.

#### 1.4 RECICLAJE DE PILAS EN ESPAÑA

En España se realizó una valoración del mercado de pilas y baterías caseras domésticas usadas, determinando que existe un mercado potencial de unos  $350 \times 10^6$  de pilas / año, equivalentes a un peso aproximado de 10,000 ton /año, de elementos usados, con un valor aproximado de unos 340 millones de Pta / año.

Entre estos materiales se encuentran el zinc (el zinc contenido en las pilas domésticas es aprox. 3% del consumido en España), el cadmio ( representa mundialmente el 50% de la producción que es utilizado en estas aplicaciones), el níquel, etc... Estas son materias primas no renovables, de las cuales hay un déficit en la Comunidad Económica Europea<sup>1</sup>.

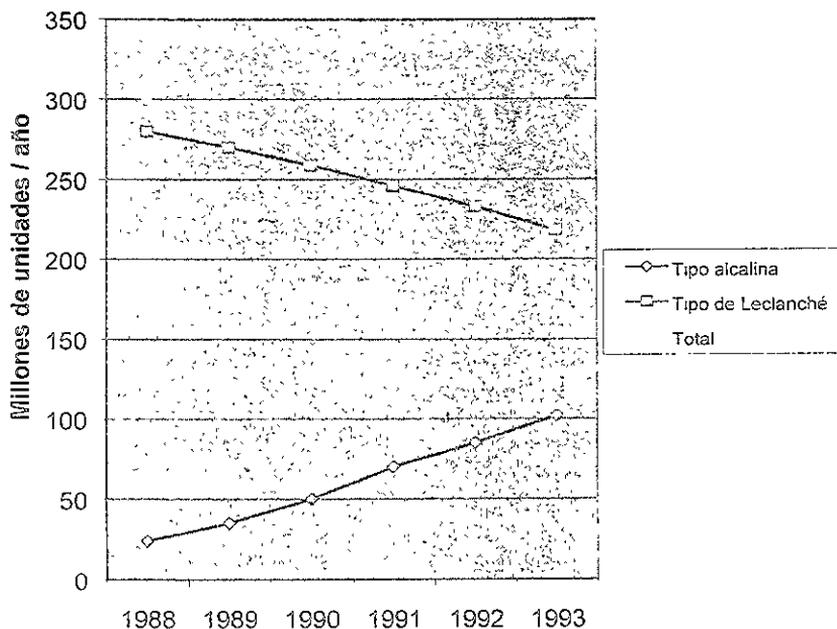
En España, como en casi todos los países, el tratamiento de las pilas domésticas presenta un problema previo, que es el de la recolección y la dispersión del consumo, por lo que se hace imprescindible que el sector gobierno, establezca medidas legales necesarias para posibilitar su recolección, proporcionando los recursos económicos necesarios para llevar a cabo esta labor e incentivar a la industria para poner en marcha el proceso de recuperación.

Se realizó un estudio de mercado en la zona de Murcia; para lo cual se clasificaron las pilas por tipos: Leclanché, alcalinas, litio, y de Ni-Cd.

Tabla 13 Porcentaje del tipo de pilas consumidas en Murcia<sup>1</sup>

Tipo de pila	Unidades $10^6$ / año	Consumo %
Leclanché	218.1	70.28
Alcalinas	91.5	29.48
Litio	0.25	0.08
Ni-Cd	0.50	0.16
TOTAL	310.35	100

Figura 4. Mercado español de pilas usadas



Como resumen del estudio, se pueden dar como significativos los valores reflejados en la tabla anterior y se hacen las siguientes consideraciones<sup>1</sup>:

1. En los próximos años aumentará el consumo de pilas
2. Se está modificando la distribución del consumo, pasando de utilizar pilas tipo Leclanché a pilas de tipo alcalino

3. El consumo de las pilas de litio debe estabilizarse en valores cercanos a los actuales
4. Se debe esperar un aumento de las pilas Ni-Cd en el mercado de pilas usadas

Se ha estimado que el consumo de las pilas de litio, en sus diversas presentaciones, oscila alrededor de las 250,000 unidades/año, conviene recordar que el estudio no considera las pilas botón debido a su gran variedad de tipos, clases, tamaños y pequeño peso, aunque se ha valuado su mercado, que en la actualidad es de unos  $10 \times 10^6$  de unidades/año en sus variados tipos.

### 1.5 EXPERIENCIA DE UN PAÍS LATINOAMERICANO (ARGENTINA)<sup>26</sup>

En Argentina en 1990 se importaron 745,000 Kg de pilas y en 1991 esta cifra se elevó a 4,013,500 Kg que fueron importadas desde Brasil y E.U. Las de mayor demanda local son las alcalinas con el 51 % y el restante 36 % de pilas comunes (Leclanché).

Una encuesta refleja que se consumen 7 pilas comunes, 5 alcalinas y 15 de botón por usuario en un mes.

También se considera que el 95% de las pilas de carbón, 93% de las alcalinas y 70% de las pilas de botón que se consumen, terminan en las bolsas de basura que más tarde acabarán en el relleno sanitario. Debido a esto, la Municipalidad de Mendoza desea poner en marcha un programa de selección de residuos peligrosos, que comenzaría su primera etapa con la recolección de pilas para su posterior tratamiento.

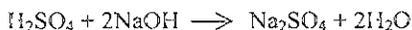
Para realizar estos objetivos las pilas serán colocadas en bolsas de plástico de 100 micrones de espesor y de 5 x 20 x 20 cm. Junto con las pilas se incorpora un agente químico estabilizador que elimina, por medio de una reacción, las características peligrosas de los componentes de cualquier pila, entonces las bolsas son termo selladas y depositadas en un molde para la fabricación de bloques para pisos en espacios libres y así obtener pavimentos para playas o calles.

Mediante el Centro de Investigación de Ingeniería Ambiental de Argentina se han desarrollado tres agentes estabilizadores.

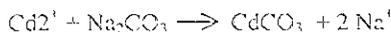
Para el plomo se utilizan los sulfuros de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ )



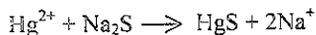
Para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Para el cadmio, el agente es el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )



Para el mercurio se usa el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ )



Se adicionan los tres neutralizadores en partes iguales, neutralizándose las pilas sin importar el tipo al que pertenezcan.

En Argentina se prefiere estabilizar los agentes químicos de las pilas en lugar de reciclarlas, a pesar de que esto signifique la pérdida de los metales utilizados en su fabricación.

Por la importancia que tiene México en este trabajo, la experiencia en materia de recolección y tratamiento de pilas de uso doméstico, se tratarán en el capítulo cinco.

## CAPITULO IV

### 1. ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGÍA DE RECUPERACIÓN DE METALES EN LAS PILAS DOMÉSTICAS USADAS

El alto contenido de metal en las pilas hace muy viable el reciclaje de sus componentes como ya se ha hecho en compañías especializadas desde hace algunos años. Los métodos utilizados hacen uso de procesos tanto piro como hidrometalúrgicos, y en muchos casos introducen técnicas de tipo mineralúrgicas para realizar separaciones previas<sup>(1, 6, 22, 27, 28)</sup>.

#### 1.1 PROCESOS PIROMETALÚRGICOS

Son procesos que consisten básicamente en romper las pilas y separar por diversos métodos la chatarra, utilizándose hornos de altas temperaturas en los que se volatilizan diversos metales, para posteriormente recuperarlos en los gases de escape. Entre los métodos más conocidos se encuentran<sup>(1, 6, 22, 27, 28)</sup>:

Sugawara: El cual recupera zinc, cadmio y mercurio por volatilización en un horno de diseño especial. Estos metales se esperan en los gases de salida del horno.

Matsuoka: Obtiene zinc, mercurio y un ferromanganeso por tratamiento de las pilas en un horno con tres zonas, la primera oxidante, la segunda reductora y la tercera de fusión.

Kaneko: Calcina los materiales a 1,000 °C, lo que le permite recuperar parcialmente el zinc, y deja como residuo una escoria inerte que contiene parte de zinc, hierro y manganeso.

#### 1.2 MÉTODOS MIXTOS

Los problemas que pueden presentar el mercurio o el cloro contenido en las pilas, durante el tratamiento hidrometalúrgico, han llevado a intentar su resolución mediante el desarrollo de procesos mixtos piro-hidrometalúrgicos. De los más conocidos son<sup>(1,22)</sup>:

Koch: Que realiza primero una tostación clorurante con el fin de eliminar el mercurio, después se realiza una lixiviación de los cloruros contenidos en los residuos de tostación, y finalmente de la lejía obtenida se recuperan los diversos metales.

Hubweber: Inicialmente, somete el material de partida a una calcinación simple a 600°C para eliminar el mercurio, después a una lixiviación sulfúrica para recuperar los metales de la disolución mediante electrólisis.

RECYTEC: En primer lugar las pilas se calcinan a 600°C para pirolizar los plásticos y eliminar y recuperar el mercurio. El residuo, tras ser molido, se lava con agua caliente, con lo que se separa un sólido que consta de MnO<sub>2</sub>, hierro, y una lejía. Del sólido se separa el hierro mediante clasificación magnética, y de la lejía se obtienen las sales que se electrolizan selectivamente en medio ácido, para este fin se utiliza ácido tetrafluorobórico. Los productos finales son: zinc, cadmio, cobre, níquel, plata y bióxido de manganeso.

### 1.3 PROCESOS HIDROMETALURGICOS

En estos métodos, generalmente lo que se utiliza son procesos en los que se añaden productos ácidos o alcalinos para provocar lixiviaciones, donde se recuperarán los diversos metales de utilidad para reciclar.

Existen en operación plantas comerciales para reciclar pilas de níquel-cadmio en Francia y Suiza, además de 3 plantas en Japón con capacidades de 80 a 150 toneladas por mes. Estas plantas no solo procesan pilas gastadas, sino además residuos de la producción de pilas en la industria, todos los procesos están basados en principios térmicos en los cuales el cadmio vaporizado es recuperado dejando una mezcla donde predomina un alto contenido en níquel, acero y carbón<sup>18</sup>.

### 1.4 TECNOLOGÍA JAPONESA UTILIZADA EN SUIZA

La industria Summito Turnkey dedicada al reciclaje de pilas en la planta Batrec Co., ha puesto en marcha desde Junio de 1993, una planta con capacidad para 2000 toneladas al año de pilas caseras, el proceso consiste en 3 pasos<sup>27</sup>:

Pirólisis de la parte orgánica de las pilas en la chimenea de un horno a temperaturas cercanas a los 300 y 700 °C, seguidos por la reducción de las partes metálicas en el horno de fundición, a una temperatura de 1500°C. Los metales obtenidos son hierro fundido, manganeso o zinc evaporado, y el paso final es la recuperación del zinc gaseoso en un condensador splash.

Las baterías son alimentadas dentro del horno de pirólisis sin pretratamiento. La temperatura en la columna del horno varía desde 300°C hasta 700°C, las pilas permanecen aquí por cuatro horas. Estas pilas son alimentadas dentro del horno de fundición con aditivos como coque y óxido de manganeso, además de los metales fundidos.

La inducción del horno, sirve como una reducción en un vaso para contener los óxidos metálicos, primeramente el hierro, manganeso y zinc, el ferromanganeso líquido y las escorias son repartidas por goteo y el zinc es evaporado en el horno de inducción.

El zinc vaporizado sale del horno a través de un ducto caliente y es condensado, para en estado líquido ser recuperado.

Los gases agotados de la columna del horno son mercurio gaseoso y gas de la pirólisis, estos son quemados posteriormente en un incinerador a 1000 °C, entonces son conducidos a través de varios limpiadores y pasos de lavado al filtro de carbón activado.

El mercurio es destilado directamente del proceso. Todos los polvos de lavado del gas del sistema son tan buenos como el del zinc condensado, y son retomados a la columna del horno. Los metales obtenidos de esta manera tienen la misma calidad que los de las pilas originales.

Los planes futuros incluyen el incremento de la capacidad de producción de la planta a más de 3000 ton/año para reducir los costos.

## 2. RECICLAJE DE NIQUEL Y CADMIO EN FRANCIA

Desde 1985, Francia se ha concentrado en el proceso de recuperación Ni-Cd industrial y residuos de pilas, colocando dos plantas una en Saint Quentin Falliver y la otra en Vivez cerca de Toulouse, produciendo el 99.99% de cadmio puro, donde más de 500 toneladas anuales de cadmio son recuperadas para la industria como material reciclado. En los últimos años la firma recibió 4000 toneladas de pilas Ni-Cd para tratamiento<sup>6</sup>.

Francia ha desarrollado un proceso en 4 pasos<sup>(1, 27, 28)</sup>:

- 1) Clasificación
- 2) Rompimiento
- 3) Pirólisis
- 4) Destilación

El proceso se altera un poco dependiendo del tipo de pila (industrial, abierta o selladas) que se esté usando.

La pirólisis es usada para las pilas selladas, para descomponer las sustancias orgánicas dentro de las pilas. Esta toma lugar en un horno de gas calentado a 350°C, en una atmósfera reducida por 12 horas. El gas producido es transportado a través de un filtro a una cámara posterior del horno, donde es calentado a 900°C. El cadmio recuperado se obtiene de una destilación realizada a 900°C y el cadmio refinado tiene una pureza de 99.99% mínimo.

## 3. PROCESO DE RECICLAJE UTILIZADO EN ALEMANIA

Alemania desde 1996, tiene una planta hidrometalúrgica de 7500 ton/año para tratar residuos mezclados de pilas<sup>(27,28)</sup>. Ha seleccionado el proceso Batenus, descubierto por Piragmbh, que es un tratamiento hidrometalúrgico con una membrana electroquímica en el sistema de recuperación<sup>28</sup>.

Los pasos del proceso envuelven un tratamiento que incluye una extracción líquida con una membrana de intercambio de ión selectivo, extracción líquido-líquido y electrólisis.

Después de la selección mecánica y separación de materiales ferrosos y no ferrosos, papel, plástico y la subsecuente recuperación hidrometalúrgica del Zn, Cu, Ni, Cd y carbonato de manganeso, los productos son bien aceptados en el mercado de metales, por ejemplo el carbonato de manganeso es usado para la producción de ferromanganeso o dióxido de manganeso.

El mercurio es inmovilizado y absorbido por intercambio de ión selectivo por medio de resinas. Una vez gastados los gases, son purificados en procesos de restregadores y filtros.

La solución remanente del proceso es concentrada por osmosis inversa. Una electrodiálisis subsecuente con membranas separa primariamente el sodio y el potasio dentro del ácido sulfúrico.

Para recuperar el polvo de las pilas e hidróxido de sodio y potasio, se utiliza un control pH.

Se han hecho pruebas por 3 años en una planta a nivel piloto, las cuales demostraron que el proceso es viable. La eficiencia y bajos costos hacen de este, un proceso competitivo.

Como resultado del diseño modular del proceso, al adicionar procesos individuales, estos se pueden modificar fácilmente y adaptarse a las variaciones de los tipos de pilas así como a los requerimientos de los materiales secundarios.

Últimamente el proceso hidrometalúrgico ha sido mejorado en casi 50%, reduciendo el uso de químicos y de desperdicios sólidos y acuosos.

#### 4. RECICLAJE DE PILAS EN ESTADOS UNIDOS

Desde 1992 the Recovery and Reclamation Inc., ha reciclado muchos tipos de pilas (alcalinas, litio y zinc-carbón) usando un método con patente pendiente. Este es un proceso pirotérmico que maneja 1 ton/hora de pilas; el cuál se extenderá a 3 ton/hora. Cuando las pilas llegan al sitio son seleccionadas por tamaño y tipo, y posteriormente son alimentadas a una cámara.

La humedad y el electrolito generalmente hidróxido de potasio, son recuperados usando un cambiador de calor y un separador líquido. Los vapores de mercurio son tratados para obtener una torta concentrada conteniendo mercurio <sup>(18,27,28)</sup>. Este material es entonces trasladado a un recuperador de mercurio.

El material es secado, molido y llevado a través de un proceso de separación para cada componente extraído, como por ejemplo Zn, óxido de manganeso, plástico, metal y carbón negro.

Las pilas de litio son desactivadas para remover cualquier carga residual y son tratadas por separado. Se trituran bajo el agua antes de llegar al proceso de pirólisis, después, los componentes se secan y son separados, recolectados y reemplazados para usarse por usuarios secundarios.

El gas producido es dirigido a un scrubber húmedo para capturar cualquier partícula del material.

Los costos del reciclaje y la factibilidad son aproximadamente 4 veces menores que los encontrados en las empresas Europeas.

Los investigadores de la U.S. Buró de Minas, de SALT Lake City, UT, han explorado tecnologías para reciclar pilas alcalinas y de zinc-carbón. Estas tecnologías son derivadas de procesos comunes en la minería y técnicas hidrometalúrgicas, donde las pilas son trituradas en un molino de bolas (martillos), lavadas y secadas dentro de un horno

La fracción gruesa es primeramente acero y zinc, mientras que los finos consisten de varios óxidos entre ellos manganeso, óxido de zinc y carbón.

Muchas variantes de este proceso han sido estudiadas. Una es recuperar el manganeso y posiblemente el zinc para productos que tengan un valor agregado por ejemplo como electrodos para electrocomponentes. El manganeso es lixiviado usando ácido sulfúrico caliente.

Otra opción es usar los materiales de las pilas como una fuente de insumos para la industria de metales secundarios, se está evaluando obtener un peletizado para hacer acero, así como otras opciones donde el manganeso, zinc y carbón tengan costos aceptables.

La fracción gruesa además, está siendo estudiada como una fuente potencial de fragmentos para la industria del latón y el bronce. La separación magnética está siendo investigada como un medio de segregación del zinc originado en las pilas de carbón-zinc.

Eveready Bunn<sup>(27,28)</sup> ha anunciado que estaba estudiando un proceso de reciclaje de pilas caseras comunes. Esta nueva tecnología es un proceso hidrometalúrgico que será comercializado bajo un acuerdo entre Eveready y Drinkard Metalox Inc., compañía especializada en la tecnología de recuperación de metales.

De acuerdo con Michael Babiak<sup>(27,28)</sup>, que es ingeniero químico del Departamento de Tecnología Asociada en el Producto, Seguridad y División Estándar de Eveready. Se trata de un proceso hidrometalúrgico de baja temperatura, el cual está siendo afinado y puesto a punto y se encuentra en estado prepiloto. Eveready, ha anticipado que una planta piloto podrá ser operada en 2 años, y si esto resulta, podría ser puesta en marcha una planta industrial en los próximos años.

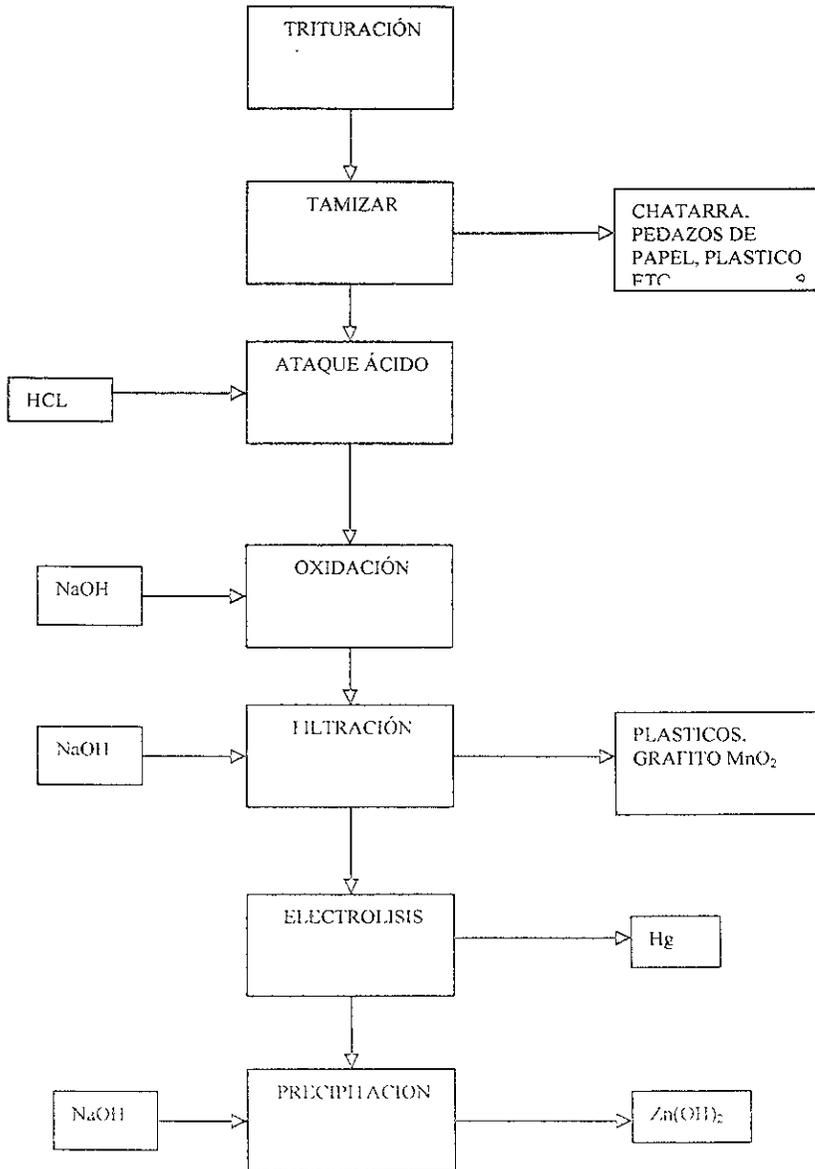
La información acerca del proceso indica que puede ser continuo o en batch. Sin embargo esta información es resguardada celosamente en la empresa. Pero Babiak asegura que puede ser operado a temperaturas tales que causen descomposición de la materia orgánica, como los plásticos contenidos en las pilas, eliminando así la necesidad de descarga atmosférica de plástico en descomposición. Y así asegurarse que otros constituyentes de las pilas, como lo son el mercurio, será capturado, recuperado y no escapará a la atmósfera.

Los descubridores del proceso esperan que la mayoría de los compuestos usados en las pilas, como el zinc y el óxido de manganeso, puedan ser recuperados directamente y re usados en la manufactura de pilas. Se dice que los agentes usados para disolver, ionizar, y separar los compuestos pueden ser reciclados nuevamente dentro de la separación y etapas de descomposición de las pilas.

## 5. PROCESO PARA PILAS ALCALINAS<sup>(6, 22, 27, 28)</sup>

1. Las pilas pueden ser seleccionadas por contenido por medio de rayos x y un patrón de reconocimiento con una frecuencia de 300 pilas por minuto.
2. Las pilas son trituradas en un molino de martillo, después de esto es posible separar de la pila el contenido (Carbón, Zinc, Mercurio, Manganeso todo esto es considerado la fracción fina). La fracción gruesa es retenida en una malla de aproximadamente de 2.5mm. Esta fracción consiste en acero, cobre papel y plástico.
3. Los metales pueden ser removidos de la fracción fina (Carbón, Zinc, mercurio y manganeso) en un tratamiento subsecuente con ácido clorhídrico e hipoclorito de sodio, a través de una filtración a  $\text{pH}=3$  y un residuo es separado, Este consiste principalmente de carbón y dióxido de manganeso; el mercurio residual no excede las 50 ppm.
4. Por reducción electrolítica se puede separar el mercurio de la solución que contenía mercurio y zinc. Su eficiencia es alta ya que el mercurio residual contenido es menor a 1mg/l en solución.
5. Por medio de una precipitación a  $\text{pH}=10$  el zinc puede ser separado de la solución como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . El zinc residual presente en la solución está entre 10-100microg/l. Ver figura 5.

Figura 5. Proceso comúnmente utilizado para reciclar pilas alcalinas<sup>(6, 22, 27, 27)</sup>

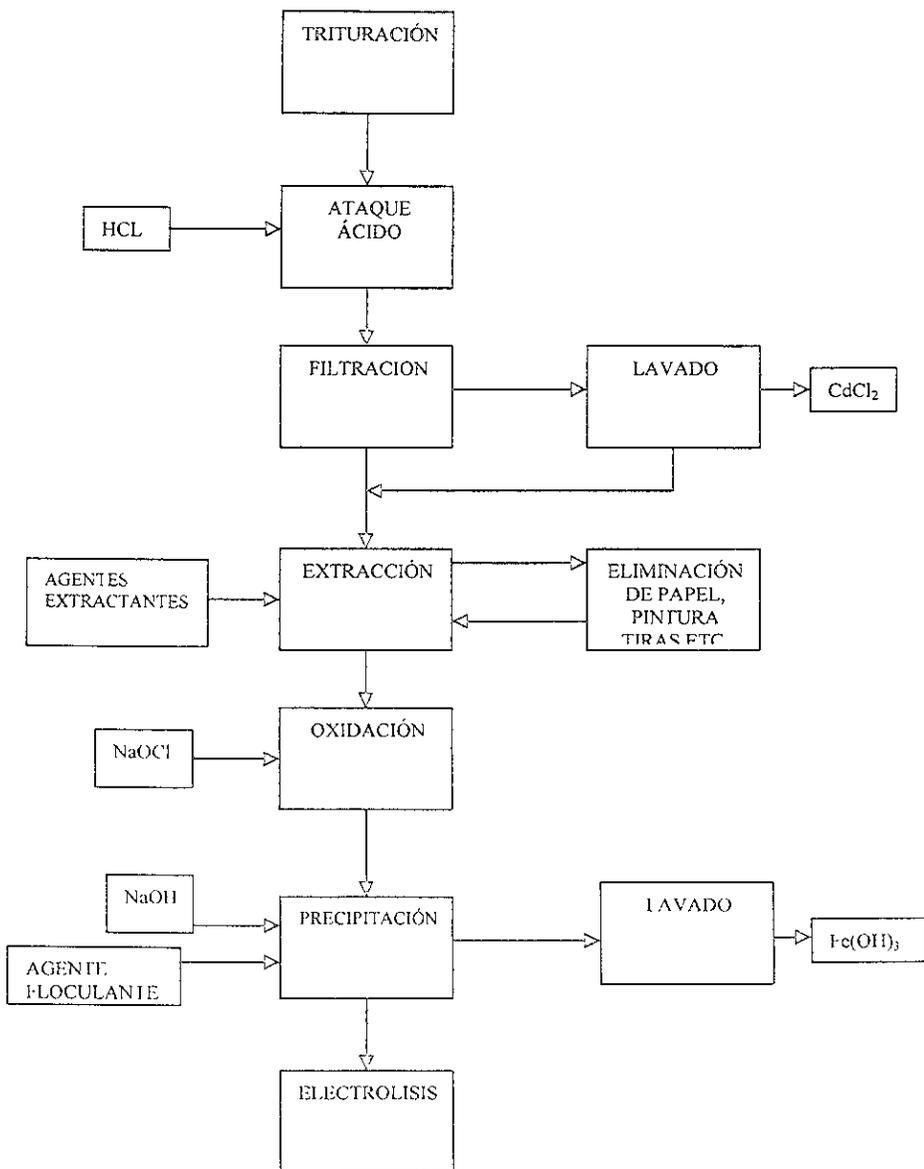


## 6. RECUPERACIÓN DE NIQUEL CADMIO A PARTIR DE PILAS GASTADAS<sup>(6, 22, 27, 27)</sup>

1. Trituración de las pilas hasta un tamaño menor de 10 mm.
2. Lixiviación con HCl para disolver el níquel y el cadmio e inevitablemente el acero; con esto el 99% del cadmio es disuelto, y puede retirarse de la mezcla, un residuo que contiene algo de plástico y papel.
3. Filtración, donde el cadmio es removido con un solvente de extracción. Existen varios extractantes conocidos para esto, por ejemplo tributil fosfato o una amina terciaria; debido a que la selectividad del cadmio es muy alta, podemos saber que no contiene  $\text{Fe}(3^+)$ , que forma un complejo con el cloro, entonces es coextraído con el cadmio en la fase orgánica y lavado con agua desmineralizada.
4. La solución de lavado puede ser tratada por electrólisis o precipitación produciendo cadmio metálico o hidróxido de cadmio de alta pureza.
5. El cadmio libre de la lixiviación, contiene altas concentraciones de níquel y acero; el acero puede ser removido fácilmente por oxidación de hierro (II) a hierro(III) con hipoclorito, ajustando el pH aprox. 4.
6. El hidróxido de hierro precipitado, contiene algo de níquel. Este níquel puede ser removido a nivel menor a 0.5% en peso a través de un lavado del precipitado con una solución ligeramente ácida.
7. El Níquel puede ser recuperado por electrodeposición de níquel metálico o por un posterior incremento del pH y precipitación de hidróxido de níquel. Ver figura 6.

Una desventaja de este proceso es que el remover los hidróxidos metálicos ajustando el pH, puede obstaculizar el reciclar la solución lixiviada en el proceso.

Figura 6. Recuperación de Níquel-Cadmio a partir de pilas gastadas<sup>(6, 22, 27, 27)</sup>



## 7. METODO PROPUESTO PARA EL TRATAMIENTO DE PILAS CASERAS DE TAMAÑO MEDIO<sup>1</sup>

Se propone un método que se cree podría funcionar en nuestro país, debido a que es flexible y que con él se pueden tratar tanto las pilas alcalinas como de Leclanché, además tratar las pilas Ni-Cd utilizadas principalmente en teléfonos celulares.

Dicho método fue propuesto para reciclar las pilas recolectadas en España<sup>1</sup>, ya que según se vió en el capítulo tres, el mercado en este país es el más semejante a la realidad del nuestro.

Este proceso consta de un procedimiento primario, donde se recupera el hierro directamente como una chatarra férrea. En el secundario el zinc se recupera de una solución amoniacal precedente del tratamiento primario, mediante un proceso hidrotermal. Para la recuperación del cadmio, cobre y níquel se propone su cementación con polvo de zinc y de los productos tóxicos de la fracción bióxido resultante, así como la recuperación del mercurio que se realiza mediante calcinación a 300-400 °C.

El residuo de calcinación y la fracción no férrea, se pueden tratar conjuntamente en un horno para recuperar simultáneamente el zinc y el cadmio en forma de óxido<sup>1</sup>.

### 7.1 MÉTODO PRIMARIO

A partir de este proceso se obtendrán los siguientes productos:

- a. Lejía de la que se recuperarían Zn, Cu, Cd, y Ni eliminándose el cloro en una purga controlada.
- b. Bióxido de zinc y cadmio cuyo destino final se tratará posteriormente para la posible recuperación de zinc y cadmio. El peso de los bióxidos es aproximadamente el 40% del correspondiente de las pilas
- c. Chatarra férrea que se vendería como tal y cuyo peso es del 15% del original.
- d. Residuo, su peso es un 18% del inicial

Se rompen las pilas en una trituradora y se tratan con una disolución lixivante de forma semiestática, ya que esta se remueve 2 ó 3 veces al día durante varios días y se dá por concluido el proceso. Cuando ya no es preciso suministrar solución amoniacal y se da por concluida la etapa de lixiviación.

Terminada cada etapa de clasificación, los productos obtenidos se lavan con disolución lixivante con el fin de eliminar los posibles finos arrastrados. La disolución lixivante o lejía alcalina es una disolución 2.5M de carbonato amónico cuyo pH se lleva a 10.2 mediante la adición de amoniaco al 25%.

Una vez disueltos los diversos metales en la lejía, fundamentalmente el zinc, la forma de realizar la recuperación de las disoluciones amoniales es un proceso ya conocido conocida. El método consiste en la precipitación hidrotermal de un carbonato básico de zinc, tras la eliminación del amoniaco libre de la disolución amoniacal

Por otra parte, es preciso recuperar los metales minoritarios con interés económico existentes en la disolución, que son fundamentalmente Cu, Cd y Ni. Esto se realiza por cementación con polvo de zinc. El cemento obtenido se puede vender directamente a los fabricantes de metales, aunque también se puede utilizar un método químico para obtenerlos como un metal puro.

Este método se mostrará gráficamente por las figuras 7, 8, 9 y 10.

Figura 7. ESQUEMA GENERAL PARA EL TRATAMIENTO DE PILAS USADAS, CON INDICACIÓN DEL MÉTODO DE RECUPERACIÓN E INERTIZACIÓN<sup>1</sup>

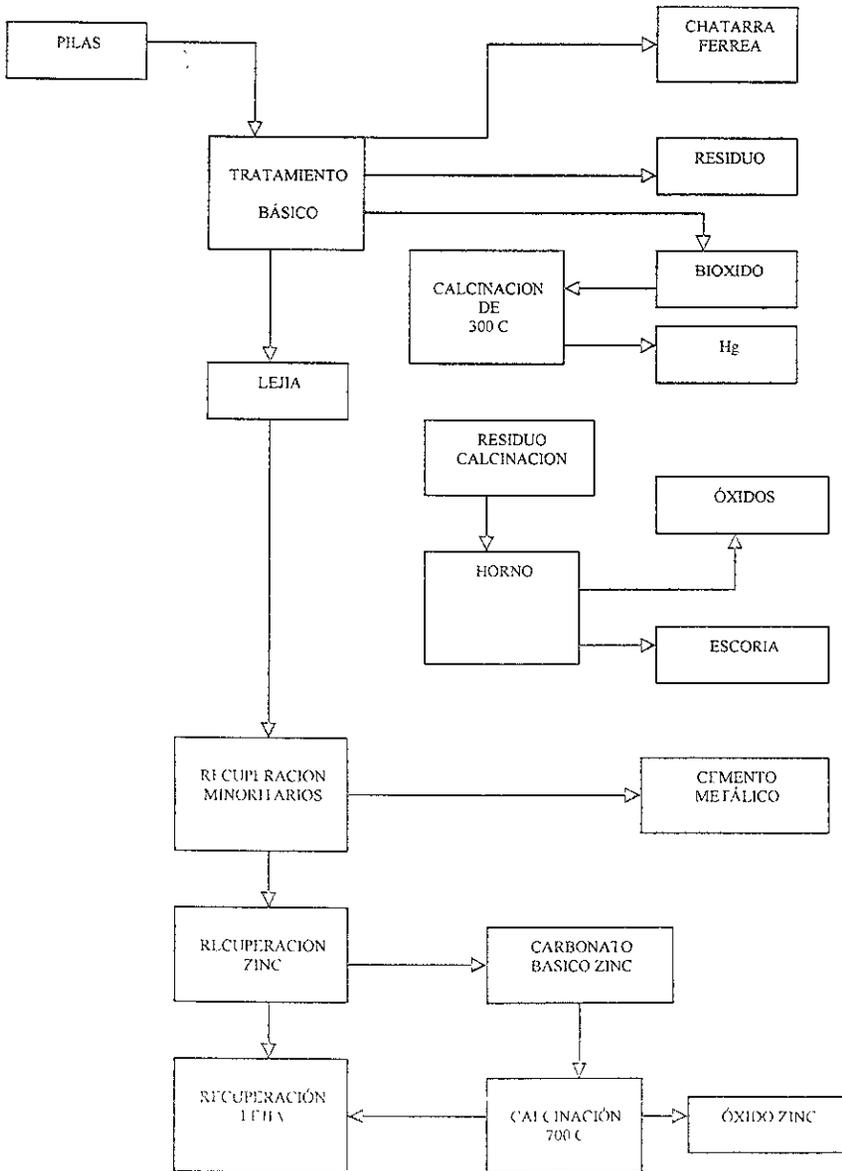
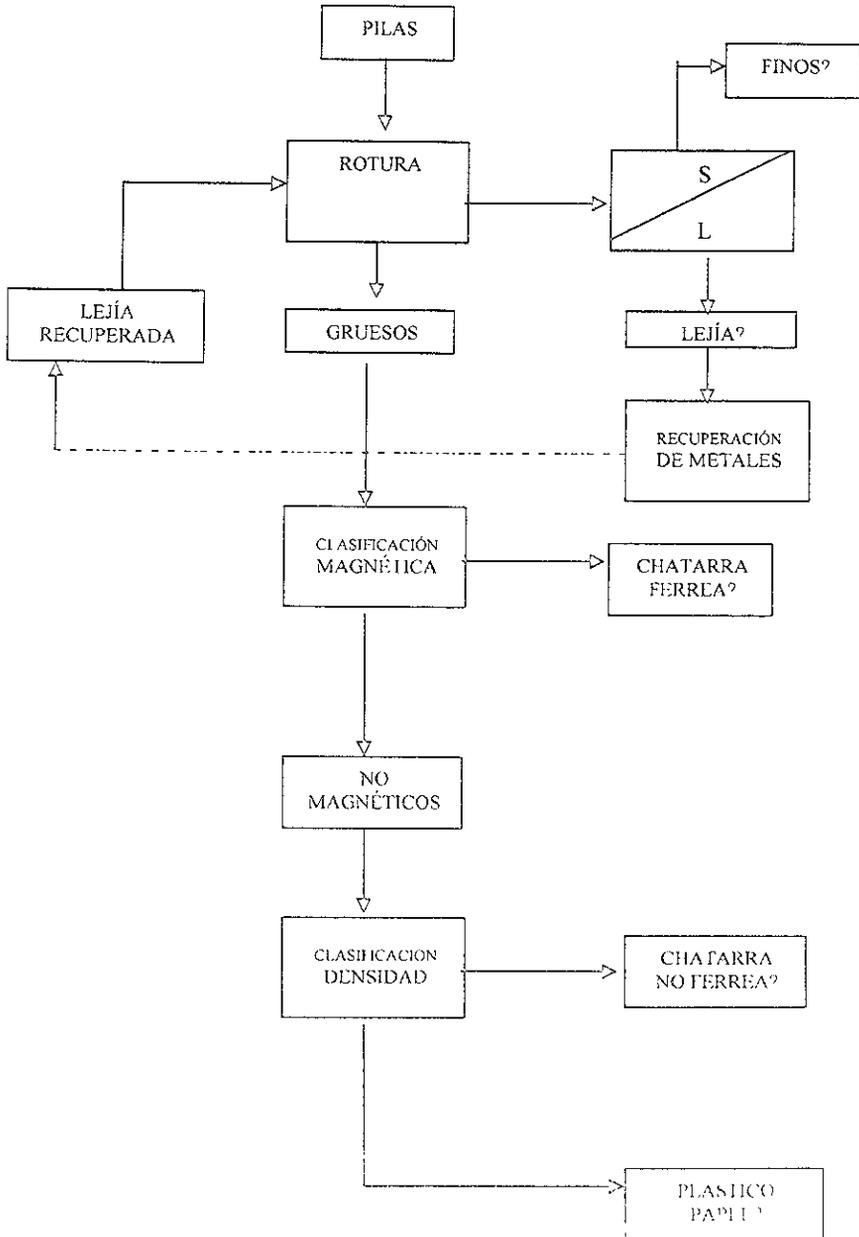


Figura 8 . ESQUEMAS DEL PROCESO PARA REALIZAR EL TRATAMIENTO PRIMARIO DE LAS PILAS Y BATERÍAS DOMÉSTICAS USADAS<sup>1</sup>



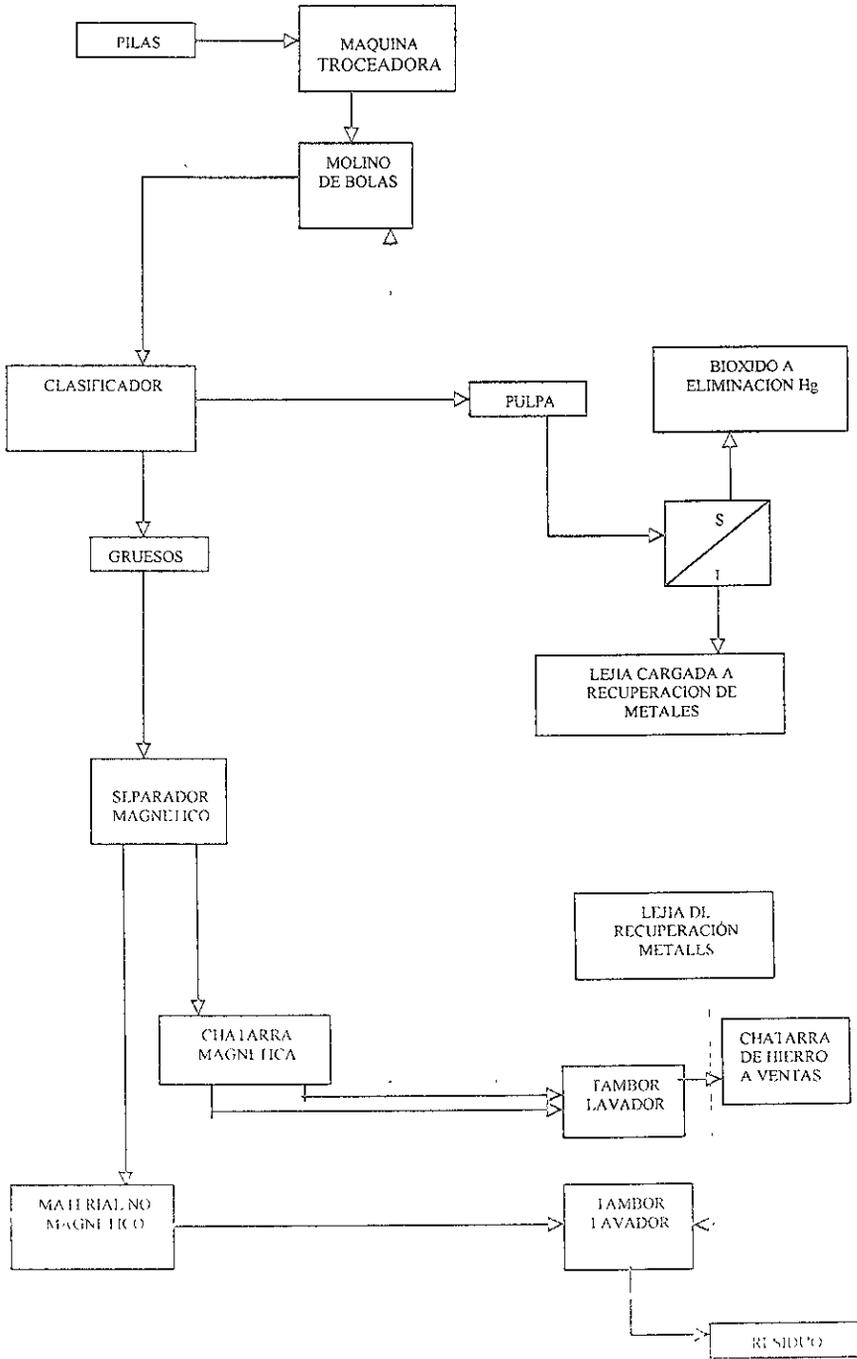


Figura 9. ESQUEMA BÁSICO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES Y DE LA LEJÍA DE ATAQUE<sup>1</sup>

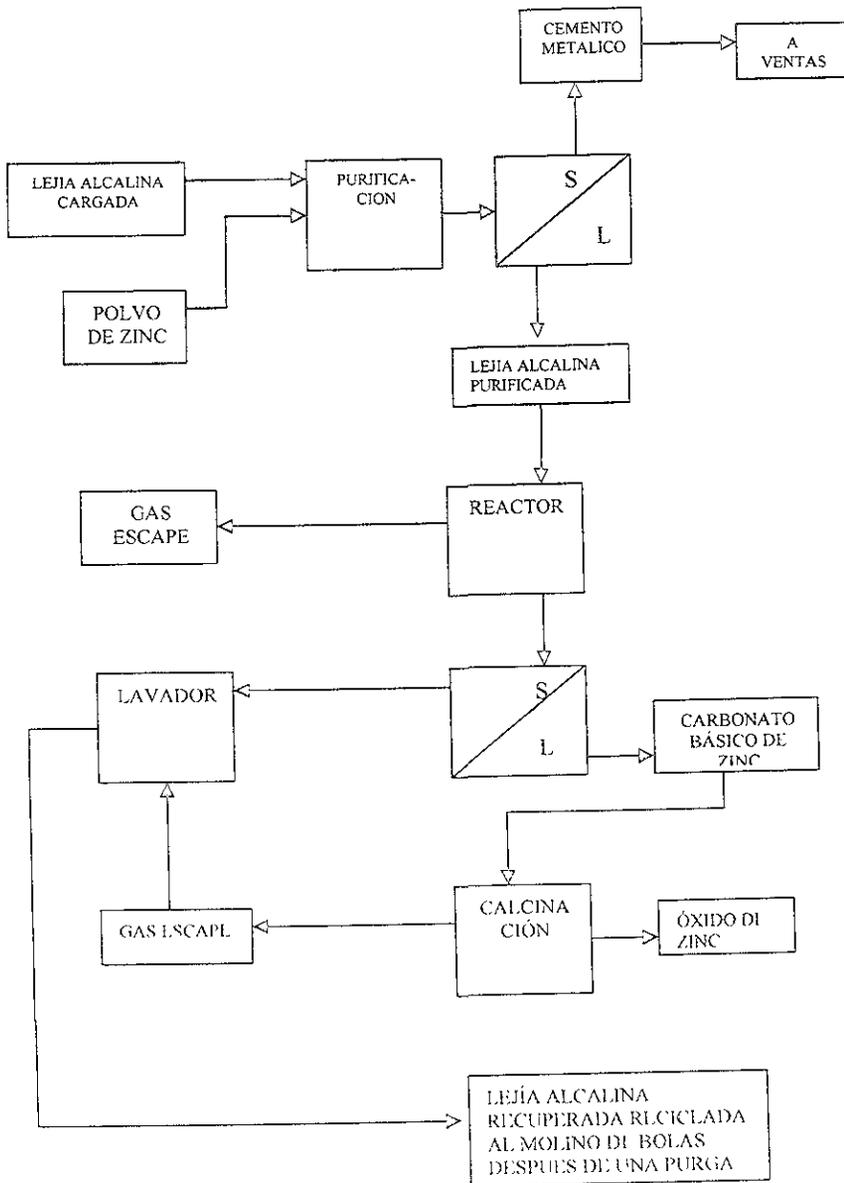
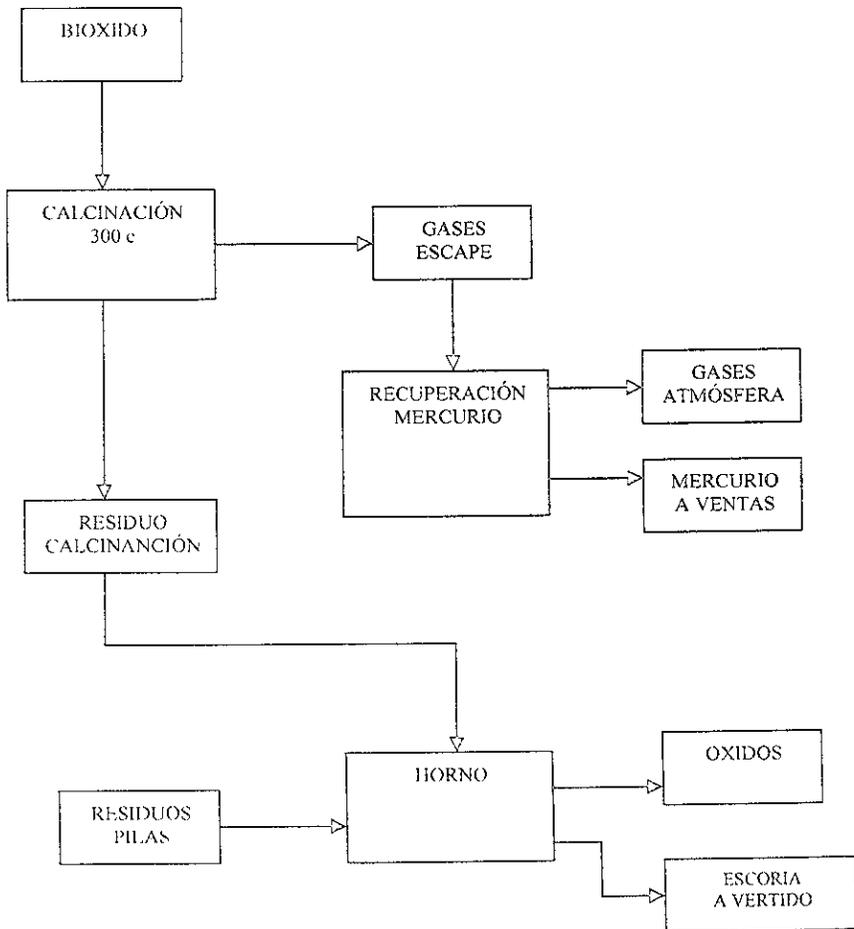


Figura 10. ESQUEMA DEL TRATAMIENTO DE DESMECURIZACIÓN Y RECUPERACIÓN DE ZINC EN LOS BIÓXIDOS<sup>1</sup>



Finalmente en cuanto al reciclaje de pilas, personas expertas comentan los siguiente:

El Dr. Brian Barnett<sup>27, 28</sup>, Vicepresidente de la Arthur D. Little Co. Cambridge, comenta que el reciclaje de pilas está limitado por las economías de escalas, por lo que se debe tener un buen sistema de recolección.

Cris J. Beyke de la Secretaria de Minas en Utah<sup>28</sup>, dice que la recolección de muchos tipos de pilas está llegando a una nueva era, a pesar que aún presenta algunos problemas. Principalmente la clasificación, la cual continúa realizándose a mano y probablemente continuará de esta manera a no ser que se encuentre un cambio en la tecnología de clasificación.

En 1991 la Comunidad Europea adoptó una política acerca de las pilas y acumuladores, que contienen sustancias peligrosas, en esta clasificación se incluyen las pilas de botón que contienen mercurio, Ni-Cd y acumuladores de plomo-ácido, la directiva recomienda que los estados miembros deben coleccionar separar y etiquetar las pilas.

## CAPITULO V

### RECOLECCIÓN DE PILAS EN MÉXICO

Antes de la conquista, el problema de la basura era una preocupación de las clases altas, es decir monarcas y nobles. Se afirma<sup>38</sup> que “En las ciudades Mexicanas no había una sola tienda de comercio, ya que no se podía vender ni comprar fuera de los mercados, y nadie comía en las calles ni tiraba cáscaras ni otros despojos, el sistema de limpia lo realizaban 1000 personas por lo que el suelo no ensuciaba el pie desnudo”.

En 1789, Revillagigedo estableció los primeros carros que recogían la basura. A fines del siglo pasado el servicio se llevaba a cabo por 80 carretoneros. El sistema se dividía en 8 sectores y se erogaban \$40,000.00 anuales.

En 1929 se cuenta con 190 carretones y una pequeña flota de camiones, tractores y remolques. El servicio de limpia estaba formado por 1500 personas.

En 1938 había 2000 personas y se intentó instalar la primera planta de industrialización de basura; actualmente en todas las ciudades del país se deja de recoger el 20% de los desechos que se generan diariamente.

En la actualidad en México, los residuos sólidos municipales se han estimado en 27.4 millones de toneladas y el volumen de residuos peligrosos de 7.7 millones de toneladas en 1994 (SEDESOL-INE 1994)<sup>38</sup>.

En nuestro país la gestión de Residuos Sólidos Municipales (R.S.M.) comprende :

- a. Recolección
- b. Procesamiento
- c. Disposición final

Los RSM han sido destinados en tiraderos a cielo abierto, lo que ha tenido repercusiones en el ambiente y en la salud por las emanaciones de gas, lixiviados y proliferación de fauna nociva.

También cabe hacer mención que en México, existe una desproporción entre el volumen de generación y la infraestructura para tratar Residuos peligrosos, ya que se estima solo hay infraestructura para disponer adecuadamente el 12% del total<sup>39</sup> (SEMARNAP-INE 1996). por lo que el objetivo de la política ambiental es disminuir la generación y aumentar el reciclaje de aquellos productos susceptibles de ello.

Esta meta debe apoyarse por la puesta en práctica de instrumentos económicos, por lo que se ha propuesto un Sistema Depósito Reembolso (SDR), que es un cargo que se impone en el precio de los productos potencialmente contaminantes. Cuando la contaminación es evitada o anulada al regresar los residuos de los productos se reembolsa el cargo

El SDR ya es conocido y utilizado sobre todo en los países de la OCDE, para el retorno de envases o productos como lámparas fluorescentes, materias para autos y envases para detergentes

En México se ha utilizado para envases de leche o refresco y actualmente en el acopio de baterías para automóvil.

Las ventajas en el uso del SDR son múltiples:

- a. Promueve el reciclaje
- b. Reduce el flujo de desechos
- c. El consumidor elige entre pagar o devolver
- d. Es menos agresivo para los consumidores
- e. Las empresas pueden adoptarlo voluntariamente.

Las dificultades para ponerlo en practica podrían ser:

- a. Los consumidores deben cooperar
- b. Los residuos deben ser de fácil manejo
- c. Algunas veces requiere modificar los sistemas de distribución
- d. Debe existir un equilibrio entre el precio del producto y el depósito

Existen residuos que por sus características químicas y físicas o la cantidad en que se generan tienen que ser objeto de una gestión ambiental, entre los que se encuentran: Los aceites lubricantes usados, las llantas de desecho, pilas de uso doméstico y para teléfonos celulares.

Además la tendencia hacia un desarrollo sustentable exige el reciclaje y reutilización para ahorrar o preservar los recursos y limitar la generación de residuos y desechos.

Tabla 14 Cantidad generada y compuestos tóxicos de productos considerados de manejo especial en México<sup>26</sup>.

PRODUCTO	GENERACIÓN	COMPONENTES TÓXICOS
Aceites lubricantes	345 a 449 millones de litros	As, Cr(VI), Cd, Pb, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , Hg, Ni
Llantas	17.7 millones de unidades	Emisiones por fuego: SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , CO, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Furanos y dioxinas
Acumuladores	806 millones de unidades	PbO <sub>2</sub> , Pb, 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pilas y baterías de uso casero	550.03 millones de piezas	0.02% de Hg en pilas alcalinas, HgO, Zn, Cl, Ag <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> , Carbón, acero, Cd
Baterías para celulares	0.64 a 0.97 millones de piezas	Ni-Cd, NiHM, Li

Fuente. INE-DGRA DEA Documentos de trabajo 1995 y 1996

Residuo especial es aquel que por su volumen, cantidad o estado requiere un manejo especializado.

La existencia de varias marcas, presentaciones, componentes y origen de fabricación hace compleja la puesta en operación de esquemas de recuperación de estos desechos.

Tabla 15 Estimación del depósito (S.D.R.) en función del precio de pilas<sup>4</sup>  
(Junio 1996 datos para el D.F.)

TAMAÑO	TIPO	PRECIO UNITARIO	DEPÓSITO PIEZA	PRECIO FINAL
AAA	Alcalinas	\$5.91	\$0.35	\$6.26
AAA	Ni-Cd	\$22.10	\$1.66	\$23.76
AA	Carbón-Zinc	\$2.12	\$0.11	\$2.23
AA	Alcalina	\$3.81	\$0.23	\$4.04
AA	Ni-Cd	\$19.25	\$1.44	\$20.69
C	Carbón-Zinc	\$3.75	\$0.19	\$3.94
C	Alcalina	\$7.93	\$1.48	\$8.41
C	Ni-Cd	\$27.60	\$2.07	\$29.67
D	Carbón-Zinc	\$3.75	\$0.19	\$3.94
D	Ni-Cd	\$27.60	\$0.55	\$28.15
D	Alcalina	\$9.11	\$2.07	\$11.18
9 V.	Alcalina	\$17.91	\$1.07	\$18.98
9 V.	Ni-Cd	\$81.8	\$6.13	\$87.94

Los fondos recabados son fundamentalmente para costos de recolección y envío hasta los destinos de recolección y reciclaje.

En México en 1995, había 647000 usuarios de pilas para teléfonos celulares, 27800 en la banda A (825 – 835 y 870 – 880 MHz) y 369000 en la banda B (835 – 845 y 880-890 MHz), cuya duración oscila entre 8 – 12 meses, y según las empresas fabricantes de 14 – 18 meses. Otros tipos de baterías de reciente introducción son de Hidruro de Níquel metálico (NMH) y litio, estos tipos tienen una vida más larga y por lo tanto un precio mayor<sup>4</sup>.

Los precios oscilan entre \$225.00 a \$1228.00 incluyendo un impuesto promedio de \$479.00, las de NMH \$600.00 a \$800.00 la de litio \$1200.00. Tomando esto en cuenta el SDR puede ser de 5% sobre el precio, lo que da entre \$11.23 y \$61.41 y en promedio \$23.98. No sería difícil recoger las baterías devueltas, ya que en México existen más de 200 distribuidores sin contar una gran cantidad de subdistribuidores por todo el país, además existían más de 647,796 usuarios en 1995 y se estima que se generaron entre 1.6 a 1.4 millones de baterías desechadas, en el lapso de 1993 y 1996.

El reciclaje de las baterías de Ni-Cd es rentable ya que la proporción de Ni-Cd frente a los otros tipos es 3:1, el proceso se efectúa ahora en E.U.A y en algunos países Europeos.

Tabla 16 Producción nacional de pilas y baterías<sup>29</sup>

FECHA	VALOR DE PRODUCCIÓN TOTAL (\$, M.N.)	CAPACIDAD DE LA PLANTA UTILIZADA (%)	VENTAS NETAS (\$, M.N.)
Marzo 2000		74.1	1027024
Febrero 2000	338509	65.9	337093
Enero 2000	354507	67.0	364553
Diciembre 1999	774103	68.7	377234
Noviembre 1999	807449	67.8	417794
Octubre 1999	388174	70.1	419621
Septiembre 1999	364493	68.7	391875
Agosto 1999	365068	69.4	388495
Julio 1999	348060	67.7	373665
Junio 1999	321372	69.9	375261
Mayo 1999	298196	67.2	342111
Abril 1999	257465	63.9	263800
Marzo 1999	271272	67.3	290981
Febrero 1999	288734	67.5	310768
Enero 1999	315825	65.3	320627
Diciembre 1998	299651	64.2	322568
Octubre 1998	481957	82.6	453396
Agosto 1998	408545	75.4	377581
Junio 1998	301245	72.2	318731
Mayo 1998	322613	75.0	321328
Marzo 1998	330515	67.3	323493
Enero 1998	317875	78.6	283303

Figura 10. Valor de la producción total de pilas en México

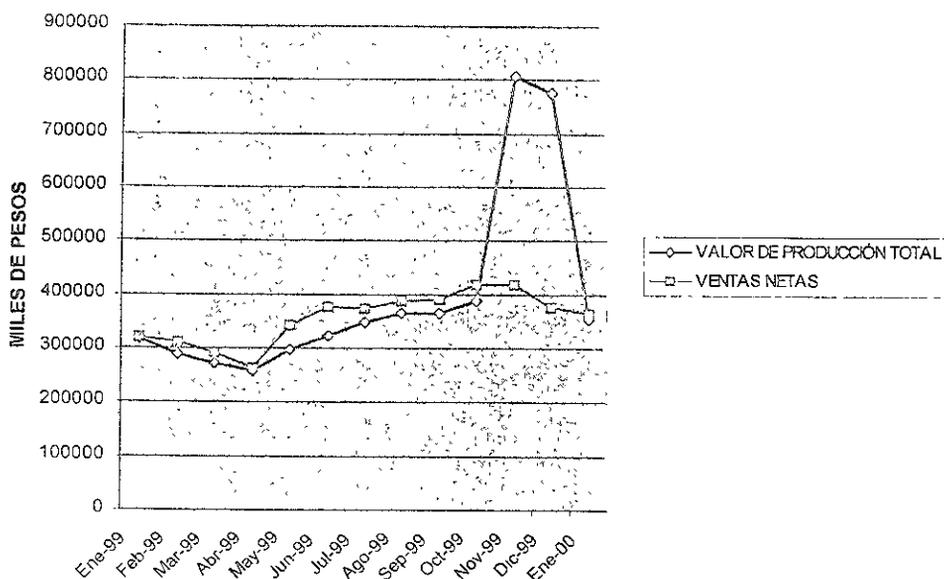
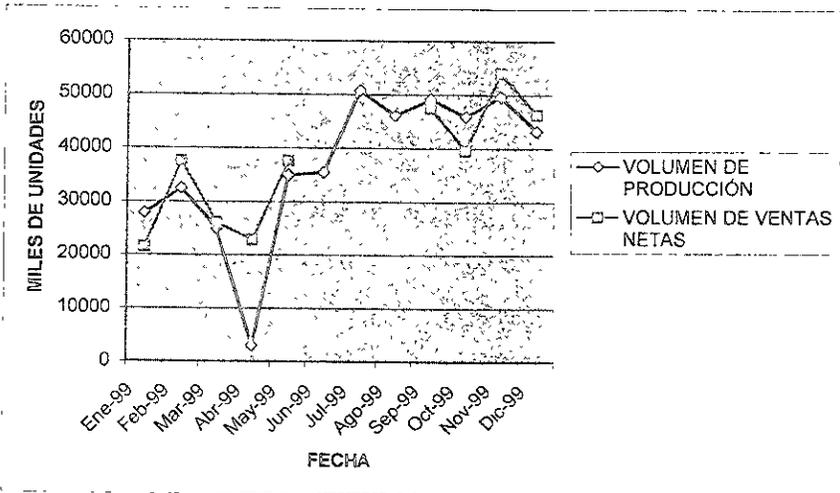


Tabla 16. Producción nacional de pilas caseras<sup>29</sup>

FECHA	VOLUMEN DE PRODUCCIÓN (Pilas)	VALOR DE LA PRODUCCIÓN (\$ M.N.)	VOLUMEN DE VENTAS NETAS (\$ M.N.)	VALOR DE VENTAS NETAS (\$ M.N.)
Marzo 2000	33203	39981	37470	44482
Febrero 2000	36350	43663	41108	42147
Enero 2000	39157	46625	40681	52549
Diciembre 1999	43157	50645	46255	
Noviembre 1999	49658	67758	53991	70880
Octubre 1999	45872	74521	39532	63084
Septiembre 1999	49162	72675	47480	70891
Agosto 1999	46050	61420		388495
Julio 1999	50702	76383		373665
Junio 1999	35398	52518		375261
Mayo 1999	34903	46735	37574	47567
Abril 1999			22754	32932
Marzo 1999	24894	32828	26039	33693
Febrero 1999	32392	45867	37475	50298
Enero 1999	27765	42684	21469	32854
Diciembre 1998	31315	41463	43447	55529
Agosto 1998	79503	155025		377581
Junio 1998	60377	81936		318731
Mayo 1998			58923	90653
Marzo 1998	67136	102246	640050	93766
Febrero 1999	32392	45867	37475	50298
Enero 1998	46575	84051	44636	67814

Figura 11. volumen de producción de pilas en México



El Domingo 14 de Noviembre de 1999, Alejandro Encinas Rodríguez<sup>39</sup> anunció la puesta en marcha de un programa de recolección de pilas, “que permitirá dar un tratamiento adecuado a 200,000,000 de pilas que, anualmente se revuelven con basura o se arrojan al agua sin tomar en cuenta su alto nivel tóxico. Informó que la empresa Equipamiento Urbano de México (EUMEX) será la encargada de reciclar pilas

También se establecerá la infraestructura necesaria para su acopio y se garantizará el mecanismo para dar tratamiento adecuado a su almacenamiento y posterior traslado a Estados Unidos, donde serán recicladas con financiamiento del sector privado.

A la fecha, “ellos ( los empresarios) han pagado el mobiliario urbano que está instalado en las explanadas de las delegaciones, harán el traslado y acopio al vecino país”.

También dijo que no se está concesionando el tratamiento de desechos como las pilas, si no el establecimiento de pequeñas empresas que irán generando su propio mercado y hará que la gente les venda sus desechos domésticos para que se conviertan de nuevo en materia prima, así como en una fuente de ingresos.

También destacó que el Instituto Nacional de Recicladores (INARE) tiene un directorio de 220 centros de acopio, además de varias plantas de tratamiento.

El presidente de la Comisión de Salubridad y Asistencia de la Asamblea Legislativa, Javier Serna Alvarado<sup>39</sup> reveló que de las 587,000 toneladas de Residuos Peligrosos en el D.F. solo el 12% reciben tratamiento y dijo que en relleno sanitario del Bordo Poniente se depositan 8,760 toneladas de las 11,000 diarias, que se encuentran en su última etapa útil.

Duracell en voz de Felipe Ríos Castelazo Director de Mercadotecnia de Gillette México<sup>30</sup> afirma que destinará \$8,000,000 de dólares a la promoción de su nueva línea, además buscará que su división de pilas alcance el 65 % del mercado, ya que actualmente cuenta con el 50% del mismo. En conferencia de prensa señaló que el mercado nacional está estimado en 300,000,000 de pilas alcalinas.

Se intenta que el público cambie el uso de pilas tipo Leclanché a alcalinas y que Duracell Ultra ofrezca una duración de 40% mayor que cualquier otra pila alcalina. Informó que la inversión en el desarrollo de las pilas fue del 15% del presupuesto del Corporativo Gillette.

Tabla 17 Estimación del volumen del mercado nacional de pilas

Tipo de pila	Consumo unidades	% de venta	Peso medio / pila	Consumo ton.
Leclanché	120 x 10 <sup>6</sup>	39.87	31.18	3741.6
Alcalina	180 x 10 <sup>6</sup>	59.8	35.72	6429.6
Ni-Cd	0.97 x 10 <sup>6</sup>	0.322	24.25	23.522

En 1999, el mercado de pilas fue de alrededor de 500,000,000 de piezas<sup>29</sup> (ver anexo). Sin embargo, haciendo un cálculo conservador tomando en cuenta que el mercado nacional se estimaba en 1998 en 300,000,000 de piezas y que el 40% eran alcalinas, tendríamos 120,000,000 piezas, por lo que 180,000,000 serían pilas de Leclanché, y tomando como base un análisis analítico del contenido de las pilas realizado en España se puede inferir que contienen:

- a) 1,690 t/año de chatarra de fierro
- b) 2,217 t/año de zinc
- c) 469 t/año de papel y plásticos
- d) 7.13 t/año de níquel
- e) 18.34 t/año de cobre
- f) 10.19 t/año de cadmio
- g) 265 t/año de mercurio

Cabe hacer mención, que en la literatura abierta en México no se ha encontrado un estudio similar para conocer la composición porcentual de los materiales que contiene una pila de las del tipo casero, por lo que para tener una aproximación más exacta se requerirán análisis de laboratorio.

Haciendo un cálculo estimado utilizando datos del Banco Nacional de Comercio Exterior (BANCOMEXT) con precios de los metales como polvo o laminillas, de los metales contenidos en las pilas desechadas, existe un mercado de metales de recuperación con un valor potencial superior a los \$10,779,285.80 Dls anuales (ver apéndice y anexo)

Tomando en cuenta que los esfuerzos realizados en nuestro país por recuperar las materias potencialmente reutilizables, han sido ocasionales y no se ha tomado en cuenta la posibilidad de tratarlas en el territorio nacional, el proceso que se ha propuesto en este trabajo y por su flexibilidad, puede resultar interesante

En México la experiencia en el acopio y recolección de pilas caseras no es muy grande sin embargo, si podemos hablar de un avance grande en la recuperación de otros materiales, como lo son las latas de aluminio, cartón, papel, vidrio etc.

Casos en los que un incentivo económico por la devolución de las mismas, y la infraestructura tanto de centros de acopio administrados por ecologistas, así como una cantidad de negocios dedicados a la recuperación y acopio de materiales reciclables por parte de la Iniciativa privada, hacen ver que con la ayuda del gobierno y campañas de concientización así como el uso de el SDR, pueden hacer de la recolección y acopio de las pilas caseras algo factible.

## CONCLUSIONES

La intención de este trabajo ha sido, recabar la información suficiente para conocer el estado de la recuperación de metales contenidos en las pilas de uso casero y la factibilidad de esto en nuestro país, por lo que a la luz de los datos obtenidos en esta investigación se puede decir que:

- 1) No se vislumbra en el mediano plazo un producto que pueda desplazar a las pilas como fuente portátil de energía eléctrica.
- 2) La recuperación de estos metales principalmente el cadmio y el mercurio no sólo es necesaria sino obligada, debido a los daños potenciales que pueden causar a la salud y la explotación.
- 3) La recolección de las pilas demasiado pequeñas como las de tipo botón, resulta complicada aún para los países económicamente más fuertes.
- 4) Diversos países han trabajado ya en la recuperación con diferentes grados de éxito, sabiendo que este depende mayoritariamente de la cooperación de la población para la devolución y acopio.
- 5) El uso de un sobre precio ha sido de gran utilidad para el desarrollo de campañas de publicidad y difusión.
- 6) La intervención del Estado creando una normatividad que evite obstáculos para el desarrollo de sistemas de recolección, ha sido de gran ayuda.
- 7) En Latinoamérica no existe un programa para la recuperación de estos metales.
- 8) En México sólo se ha contemplado la recolección de las pilas usadas y su posterior envío a Estados Unidos para que sean procesadas en ese país.
- 9) Existe un mercado que este año generó ventas de más de \$1,600,000,000.00 M.N.
- 10) Como resultado de la investigación realizada se propone una tecnología para el reciclado la cuál es flexible y puede usarse con los tipos más conocidos incluyendo las de tipo Ni-Cd .
- 11) En México se han tenido grandes avances en la recolección de otro tipo de materiales para su reciclaje, y en este caso en especial, se habla de un mercado potencial de más de \$100,000,000.00 M.N.
- 12) Cabe hacer mención que en la literatura abierta en México no se ha encontrado un estudio para conocer la composición porcentual de los materiales que contiene una pila de las del tipo casero, por lo que para tener una aproximación mas exacta se requerirían análisis de laboratorio

Visto lo anterior y tomando en cuenta que en nuestro país se ha puesto poca atención al reciclaje de pilas caseras de tamaño medio, a pesar de que se cuenta con la tecnología disponible, se puede decir que existen posibilidades para el reciclaje de las pilas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. V. Mesguer, D. Juan, A. Perales y LJ Lozano  
"Un método para el tratamiento de pilas y baterías domésticas usadas de tamaño medio."  
Rev. Metal , Madrid , 32 (3), 1996
2. NOM-001 ECOL 1996
3. Organización de las Naciones Unidas  
"Comité de expertos sobre transporte de materiales peligrosos"  
Diciembre 1988
4. S. Canseco , J. Castro  
"Programa de gestión ambiental de sustancias tóxicas de atención prioritaria."  
Instituto Nacional de Ecología, México D.F. 1997
5. Grupo de Estudios Ambientales, A.C.  
"Hacia una sociedad sin basura; reciclaje urbano (manual)"  
México D.F 1986
6. L. Herbert  
"The McGrawHill Recycling Handbook"  
McGrawhill, New York 1993
7. H. Mileaf  
"Electricidad serie 1-7"  
Limusa México 1979

8. E. Villarreal, S. Bello de Villarreal  
"Fuentes Electroquímicas de corrientes teoría y práctica"  
Limusa Wiley, México D.F, 1971
9. H. Wehner, S. Aktiengensell  
" Pilas secas"  
Barcelona Marcombo, España 1990
10. Kirk Othmer  
"Enciclopedia of chemical technology"  
Tomos 3, 4, y 6, Pags. 220, 236,625  
John Wiley and sons  
U.S. 1992
11. <http://www.batteryrecycling.com.html> 05/07/98
12. J. Ramírez  
"Pilas y acumuladores Máquinas de corriente continua"  
Barcelona Leac, 1978
13. Organización de Consumidores y Usuarios (OCU)  
"Pilas y Pelas"  
Boletín, Junio 1978 Vol 82
14. <http://www.pag.co.uk/health.html> 13/07/98  
PAG Nickel-Cadmium batteries
15. <http://www.pag.co.uk/ba:use.html> 13/07/98  
PAG Nickel-Cadmium batteries
16. <http://www.pag.co.uk/charging.html> 13/07/98

17. G. Holmes, B. Rnmarine, L. Singh  
"Handbook of enviromental management and technology"  
John Wiley and Sons, U.S. 1993
- 18 OECD, Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos  
"Sources of cadmium in the enviroment"  
France 1996
19. <http://www.recycle.net/recycle/spec/price/price.htm> 03/07/98  
RecycleNet Corporation
- 20 Organización de las Naciones Unidas, Organización Mundial de la Salud  
"Criterios de salud ambiental"  
Publicación científica 362, U S. 1976
21. N. Boer  
"Nickel and human health; current perspectives"  
John Wiley, U S. 1992
22. J. Patterson, R. Passino  
"Metal Speciaion Separation and Recovery" Vol. II  
Lewis Publisher Inc.  
U.S 1990
- 23 J. Piotrowski, D. Coleman  
"Enviromental Hazards of heavy metals . Summary evaluation of lead,  
cadmium and mercury"  
Nairobi. Ke, Marc Report
- 24 G. Tchobano, H. Glous  
"Gestión integral de residuos sólidos"

25. E. Grum  
"Case studies in environment Medicine cadmium toxicity"  
Agency for Toxic Substances and Disease Registry  
Atlanta U.S. 1990
26. <http://www.lions.org.br/circle/articulos/pilapilas.htm> 13/07/98  
Grupo Ecológico The Circle (Clubes de Leones de todo el mundo)
27. G. Parkinson  
"A Cheaper way to recycle batteries"  
Chemical Engineering Abril 1996, Vol. 103 Pag. 19
28. C. Carvana  
"Will battery recycling hold its Charge?"  
Chemical Engineering Progress, Agosto 1995, Vol. 91 Pag. 13
29. INEGI  
Encuesta industrial mensual  
Febrero 1998 – Enero 2000
30. M. Talavera  
"Destinara Duracell \$8,000,000.00 Dlls a Promoción de su Nueva Línea"  
El Universal, 2 de Julio de 1998. Pag. 42
31. INE-DGRA DEA  
"Documentos de trabajo"  
1995 y 1996
32. M. Greczyn  
"EPA studies battery plans"  
Waste News Julio 1997, Vol. 3 pag. 3

33. Rechargeable Battery Recycling Corp.  
"Group Recharges battery recycling"  
Purchasing, Mayo2000, vol. 128 pag.80
34. N. Reulinger, D. Grassi  
"Household battery Recycling"  
Junio 1999 Vol. 10 Pag. 4
35. L. Galanakis  
Journal of Enviromental Health  
"How to Recycle Rechargeable Batteries"  
Septiembre 1998, Vol. 61 Pag. 33
36. "IARC Monographs on hte evaluation of carciogenic risks to human berilium,  
cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry"  
International Agency for Research on cancer  
France 1993
37. G. García  
"Nuevo León insiala una planta clasificadora de residuos"  
Teorema, Junio 1999 Vol 25. Pag.38
38. S. Canseco, J. Castro  
"Programa de gestión ambiental de sustancias tóxicas de atención prioritaria "  
Instituto Nacional de Ecología, México D.F. 1997
39. N. Hernández  
"Programa de Recolección de Pilas Usadas"  
La Jornada 14 de noviembre 1999. Pag. 65

40. J. Leech

"RBRC Expands Battery Recycling"

MarketPlace , Abril 2000, Vol. 42 Pag. 32

41. AMERITECH Cellular and Paging Co .

"Recycling Cellular batteries"

BioCycle, Abril 1997, vol. 38 pag. 19

42. Rechargeable Battery Recycling Corp.

"Recycling Message Taps Television Star"

This Week in Consumer Electronics, Mayo 2000, vol. 15 pag.35

43 P. Loge

"Recycling Recharges Cell-Phone Industry"

Bussines Journal (Phoenix), Mayo 1995, vol. 15 pag.32,.

44. R. Gonzalez

"Residuos Peligrosos"

El Universal, 2 de Julio 1999, Pag. 5

45. M. Hachman

"Slow Progress in Battery Recycling"

Electronic Buyers`News, Junio 1995 Pag. 10

46. G. quenau; R Peterson

"Third International Symposium Recycling of metals and ginereed materials"

Switzerland- U.S., Noviembre 1995 Vol 12 Pag 15

47. <http://204.127.239.150/nicac.htm> 13/07/98

- 48 <http://www.aihuen.org.ar/index.htm> 13/07/98  
Aihuen (Sociedad Civil)
- 49 [http://government.kconline.com/KCSWMD/household\\_hazards\\_batteries.html](http://government.kconline.com/KCSWMD/household_hazards_batteries.html)  
09/07/98
50. <http://www2.adi.uam.es/colabora/economic/aiesec/verde/recogi.htm> 13/07/98  
U. Autónoma de Madrid 13/07/98
51. [http://www.mantra.com.ar/contenido/frame\\_pilacomp.html](http://www.mantra.com.ar/contenido/frame_pilacomp.html) 03/07/98  
Municipalidad de General Roca - Rio Negro - Argentina
52. <http://www.geocities.com/rainforest/vines/4502/nicads.html> 09/07/98
53. <http://www.eriecounty.org/ecswd/battery.html> 09/07/98
54. <http://www.beachcomber.com/capemay/mua/batt.html> 09/07/98
55. <http://transact.ampemerce2.com/SAQQARA/Menu/Energizer/energiz1.html>  
13/07/98 Energyzer Company
56. <http://www.rbrc.com/bat.html> 13/07/98
- 57 <http://www.uky.edu/FiscalAffairs/Environmental/hmm/batteries.html> 13/07/98  
University of Kentucky
- 58 <http://www.flighttalk.com/company/800batrv/9703/800bainv9703.html> 13/07/98
- 59 <http://www.lions.org.br/circle/articulos/pilapilas.html> 18/10/00
- 60 <http://www.medic.org/oles/patternguide/ba-type.html> 18/10/00

61. <http://www.bt.co.uk/corpinfo/enviro/epr9495/wastes/engineer.htm> 20/10/00  
BT Company
62. <http://www.keynote.co.uk/html/drba97/drba9701.html> 20/10/00  
P. Smith
63. <http://www.amsystem.es/mjodar/pua/pua5.htm> 20/10/00  
.M. Jormán
64. <http://ianrwww.unl.edu/pubs/wastemgt/nf192.htm> 25/10/00  
Nebraska State (Recycling Association)
65. <http://www.dirind.com/htmls/electronica/1a/baterias0.html> 25/10/00  
Directorios Industriales de México
66. <http://www.arrakis.es/~miorente/protocol/emergen/pilas.htm> 20/10/00
67. <http://europa.eu.int/scadplus/leg/es/lvb/l21202.htm> 20/10/00  
European Communities, 1995-2001
68. <http://ianrwww.unl.edu/pubs/wastemgt/nf192.htm> 25/10/00  
Nebraska Cooperative
69. [http://www.epa.gov/etv/10/silverback\\_vs.pdf](http://www.epa.gov/etv/10/silverback_vs.pdf) 30/10/00  
UK University of Kentucky
70. <http://www.batteryteccol.com/reciclaje.htm> 30/10/00
71. <http://www.ideal.es/waste/actualidad.html> 30/10/00  
Waste magazine

72. <http://www.gencat.es/mediamb/cast/residus/epiles.htm> 30/10/00  
Generalidad de Cataluña, Departamento del Medio Ambiente
73. <http://laser.dfa.ua.es/iermolisis.htm> 30/10/00
74. [http://terrabit.ictnet.es/catala/framset\\_verd.htm](http://terrabit.ictnet.es/catala/framset_verd.htm) 30/10/00
75. <http://www.irabia.org/castellano/departamentos/dptociencias/pilas/newpage2.htm> 30/10/00 Colegio Irabia
76. <http://www.geocities.com/RainForest/Canopy/2365/pilasusadas.htm> 30/10/00  
W. Delgado
77. <http://www.leader.es/delfin/pilas.htm> 09/07/98  
Grupo ecologista "el delfin blanco" (Málaga)
78. <http://www.recycle.net/cgi-bin/recycle/pricev01.cgi?section=02&category=02>  
0307/98 Recycle net Corporation

# A P É N D I C E

AÑO	Tipo alcalina	Tipo de Leclanché	Total
1988	24	280	304
1989	35	270	305
1990	50	259	309
1991	70	246	316
1992	85	233	318
1993	102	218	320

FECHA	VOLUMEN DE PRODUCCION	VALOR DE LA PRODUCCION	VOLUMEN DE VENTAS	VALOR DE VENTAS
Dic-99	43157	50645	46255	64757
Nov-99	49658	67758	53991	70880
Oct-99	45872	74521	39532	63084
Sep-99	49162	72675	47480	70891
Ago-99	46050	61420		388495
Jul-99	50702	76383		373665
Jun-99	35398	52518		375261
May-99	34903	46735	37574	47567
Abr-99	3000	39781	22754	32932
Mar-99	24894	32828	26039	33693
Feb-99	32392	45867	37475	50298
Ene-99	27765	42684	21469	32854
	442953	663815		1604377

442953000

1604377000

FECHA	VOLUMEN DE PRODUCCION	VOLUMEN DE VENTAS NETAS
Dic-99	43157	46255
Nov-99	49658	53991
Oct-99	45872	39532
Sep-99	49162	47480
Ago-99	46050	
Jul-99	50702	
Jun-99	35398	
May-99	34903	37574
Abr-99	3000	22754
Mar-99	24894	26039
Feb-99	32392	37475
Ene-99	27765	21469

442953

FECHA	VALOR DE PRODUCCIÓN TOTAL	VENTAS NETAS	VOLUMEN PROD
Ene-00	354507	364553	39157
Dic-99	774103	377234	43157
Nov-99	807449	417794	49658
Oct-99	388174	419621	45872
Sep-99	364493	391875	49162
Ago-99	365068	388495	46050
Jul-99	348060	373665	50702
Jun-99	321372	375261	35398
May-99	298196	342111	34903
Abr-99	257465	263800	
Mar-99	271272	290981	24894
Feb-99	288734	310768	32392
Ene-99	315825	320627	27765
Total anual	5154718	4636785	479110

*Fundición de hierro o de acero para artículos y similares, de hierro o de acero, sin aislar para usos eléctricos			
	Valor (Dols)	volumen (Kg)	costo (Dols/Kg)
1996	2752639	1283769	
1997	2654163	914750	
1998	2943878	1274656	
1999	3211528	1623034	
Total	11562208	5096209	2.268786072
Zinc (Polvillo y laminillas de zinc)			
	Valor (Dols)	volumen (Kg)	costo (Dols/Kg)
1996	34446	10896	
1997	78863	26194	
1998	118052	41299	
1999	77612	38532	
Total	308973	116721	2.647107204
Cadmio (Desperdicios y desechos de polvo)			
	Valor (Dols)	volumen (Kg)	costo (Dols/Kg)
1996	11148	126	
1997	634	8	
1998	1110	9	
1999	414	4	
Total	13306	147	90.5170068
*fuente Banco Nacional de Comercio Exterior			

Niquel (polvillo y laminillas de níquel)			
	Valor (Dols)	volumen (Kg)	costo (Dols/Kg)
1996	1305905	115565	
1997	2047234	206211	
1998	2236417	284514	
1999	1652511	143532	
Total	7242067	749822	9.658381589
Cobre (Polvo y laminillas de cobre)			
	Valor (Dols)	volumen (Kg)	costo (Dols/Kg)
1996	3270666	728365	
1997	3308381	783001	
1998	2761567	688105	
1999	2299399	581520	
Total	11640013	2780991	4.185562988

Tipo de	%									
a	H2O	C	Fe	Zn	MnO2	Cl	K	Hg	Cu	Ni
	10.2	10.2	11.3	28.2	11.3	28.2	21.1	8	0	0
	7.5	4.2	20	16.1	38.2	0	4.4	0.1	0.3	0
	1.2	1.1	38.6	0	0	0	1.6	0	0	22.8
	9.4	8.4	13.9	24.6	26.15	4.5	1.3	0	0.1	0.04

	H2O	C	Fe	Zn	Mno2	Cl	K	Hg	Cu	Ni
3711.6	351.6432	381.6432	422.8008	1055.1312	422.8008	1055.1312	789.4776	224.496	0	0
6429.6	482.22	2700.432	1285.92	1035.1656	2456.1072	0	282.9024	64.296	192.888	0
23.522	0.282264	0.258742	8.609052	0	0	0	0.376352	0	0	5.363016
313	864.145464	3082.333942	1717.329852	2090.2968	2878.908	1055.1312	1072.756352	288.792	192.888	5.363016

Metal	Volumen Kg	Precio	cost. Estim.
Cnat Fierro	1690000	2.27	3836300
Zinc	2217000	2.65	5875050
Papel, plast	469000	0	0
Niquel	7130	9.66	68875.8
Cobre	18340	4.18	76661.2
Cadmio	10190	90.52	922398.8
Mercurio	265000		0
Total	4676660		10779285.8

Tipo de	%	
pila	Cd	p+p
Leclanche	0	6
Alcalina	0	3.4
Ni-Cd	22	4.3
Media	0.04	5.5

Ton pilas	Cd	p+p
3741.6	0	224.496
6429.6	0	218.6054
23.522	5.17484	1.011446
Total	5.17484	444.113846

Tipo de pila	Consumo		peso medio de una pila g.	%												
	x1,000,000	%		H2O	C	Fe	Zn	MnO2	Cl	K	Hg	Cu	LI	Ni	Cd	p+p
Leclanche	218.04	70.28	31.18	10.2	10.2	11.3	28.2	11.3	28.2	21.1	6.4	0	0	0	0	6.4
Alcalina	91.47	29.48	35.72	7.5	4.2	20	16.1	38.2	0	4.4	0.1	0.3	0	0	0	3.4
Litio	0.25	0.08	15.51	4.3	3.1	39.6	0	40.5	0	0	0	0	1.1	2.6	0	6.5
Ni-Cd	0.5	0.16	24.25	1.2	1.1	36.6	0	0	0	1.6	0	0	0	22.8	22	4.3
Media	310.26	100	32.49	9.4	8.4	13.9	24.6	26.15	4.5	1.3	0	0.1	0	0.04	0.04	5.5

Tipo de pila	Consumo		peso medio de una pila g.	%												
	x1,000,000	%		H2O	C	Fe	Zn	MnO2	Cl	K	Hg	Cu	LI	Ni	Cd	p+p
Leclanche	$120 \times 10^6$	39.87	31.18	10.2	10.2	11.3	28.2	11.3	28.2	21.1	6.4	0	0	0	0	6.4
Alcalina	$180 \times 10^6$	59.8	35.72	7.5	4.2	20	16.1	38.2	0	4.4	0.1	0.3	0	0	0	3.4
Ni-Cd	$0.97 \times 10^6$	0.322	24.25	1.2	1.1	36.6	0	0	0	1.6	0	0	0	22.8	22	4.3
Media	$300.97 \times 10^6$	100	33.870111	8.556	6.582	16.58	20.87	27.35	11.2	11.05	2.6	0.18		0.07	0.07	4.6

a) 1.690 t/año de chatarra de fierro  
b) 2.127 t/año de zinc  
c) 469 t/año de papel y plásticos  
d) 7.13 t/año de níquel

e) 18.34 t/año de cobre  
f) 10.19 t/año de cadmio  
g) 265 t/año de mercurio

Componente	%															Peso húmedo g.
	H2O	C	Fe	Zn				Mn	Cl			NH4		Plástico y Goma		
				Sol. ácido	Sol. H2O	Metal	Total		Sol. ácido	Sol. H2O	Total	Sol. H2O	Total	Papel		
Cubierta exterior															100	0.19
*Chapa ext blind																Total
Papel prot Vaso zinc														100	0.15	
Papel co prot Vaso zinc														100	0.15	
Vaso Zinc						100	100								2.38	
Papel int Vaso zinc	15			21.8	21.7	0	21.8	0	28.1	28	28.1	3.3	3.4	45.3	0.32	
Electrolito	20	12		14.9	1.9	0	15	33	12.2	12.1	12.2	5.1	5.1		3.61	
Cátodo		100													0.54	
Grafito																
**Casquillo metal			100												0.12	
Cátodo																
Casquillo			100												0.14	
Metal ánodo																
Pletcos																
**Media lectanéhé	7.6	10	26.9	1.3	5.6	28.4	33.9	11	3.9	3.9	4.8	1.7	1.8	100	0.08	
														4.25	9.14	

\* La chapa exterior de blindaje es de acero galvanizado

\*\* El casquillo metálico es de acero galvanizado

\*\*\* El contenido de mercurio en el electrolito es <0.0010%

# A N E X O

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
1000000	Manufacturas de fundición, de hierro o de acero							
	- Las demás manufacturas de hierro o de acero							
	- Los demás							
	- Las demás							
AFGANISTAN			133	2				
ALBANIA (REP. POP. SOCIALISTA DE)					16			
ALEMANIA, REPUBLICA FEDERAL DE	3,348,738	207,352	2,406,457	316,104	2,941,608	569,451	3,734,348	925,519
ANDORRA					346	100		
ANTIGUA Y BARBUDA			72	6				
ARIELAS NEERLANDESAS					4,750	185	109	35
ARABIA SAUDITA (REINO DE)							13	12
ARMENIA (REPUBLICA DEMOCRATICA POP					5			
ARGENTINA (REPUBLICA)	3,712	177	200,511	42,041	117,161	5,165	11,988	6,989
ARUBA							513	104
AUSTRALIA (COMUNIDAD AUSTRALIANA)	107,335	1,872	9,082	155	39,982	3,280	34,833	24,201
AUSTRIA (REPUBLICA DE)	119,096	6,983	69,198	5,053	216,272	4,437	84,010	6,467
BAHAMA DE S (REPUBLICA POPULAR DE)	322	57	215	38	649	72	2,917	468
BANGLADES	30	6						
BELGICA (REINO DE)	334,647	174,898	94,692	9,467	50,672	5,815	104,125	6,762
BELICE			209	10	54	2	49	2
BENIN (REPUBLICA POPULAR DE)	23	2			9	2		
BOLIVIA	28	2	468	35	525	131		
BOSNIA (REPUBLICA DE)	1	2	720	580				
BRAZIL (REPUBLICA FEDERATIVA DEL)	519,050	46,598	1,009,220	321,708	767,295	582,239	407,762	212,518
BURUNDI (REPUBLICA DE)	934	620	2,496	550				
BURUNDI (REPUBLICA DE)			110	3				
BURMA (BURMANIA)							75	1
CAMBODIA (UNION DE)	12	2			136	27		
CANADA	2,440,726	503,758	1,520,158	556,954	3,459,403	1,178,789	3,113,850	925,183
CHAD (REPUBLICA DEL)			3					
CHILE (REPUBLICA DE)	47,656	8,507	19,101	241	29,531	22,530	18,392	1,060
CHINA (REPUBLICA POPULAR DE)	466,180	282,930	1,045,897	648,516	1,734,261	989,657	2,230,422	1,585,484

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
CHYPRE (REPUBLICA DE)			9	16				
COLOMBIA (REPUBLICA DE)	3,018	641	3,067	361	2,036	162	5,225	314
COMUNIDAD ECONOMICA EUROPEA	7,614	130	45,310	6,390	455,868	413,127	229,951	205,498
COMUNIDAD DEL NORTE (REP. POP. DEMO DE)	24,463	1,370	176,980	8,897	53,376	16,956	314,142	124,324
COMUNIDAD DEL SUR	380,908	29,825	1,269,443	115,799	1,177,940	263,236	2,177,695	452,001
COSTA RICA (REPUBLICA DE)	15,999	5,697	12,182	4,090	6,397	1,438	1,822	112
CROACIA					491	25	1,844	136
CUBA (REPUBLICA DE)	521	6			331	17	1,761	5,690
DINAMARCA (REINO DE)	45,940	7,803	191,243	35,540	327,873	102,965	620,801	266,990
DOMINICA (COMUNIDAD DE)			65	2				
ECUADOR (REPUBLICA DE)			25	1			194	35
EGIPTO (REPUBLICA ARABE DE)	2,783	211	55	2	114	63		
EL SALVADOR (REPUBLICA DE)			3,112	128	812	123	2,732	725
EMIRATOS ARABES UNIDOS					114	7	377	31
ESTONIA	3,291	42			6,546	1,001	213	15
ESPAÑA (REINO DE)	614,582	220,590	1,190,061	272,747	1,165,953	406,664	1,397,251	419,022
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	69,552,781	17,179,913	69,015,170	16,488,573	84,405,441	19,498,355	107,508,352	26,751,480
ETIOPIA (REPUBLICA DEMOC. POPULAR)			372	6	8,744	31	125	1
FILOSOFIAS	35	125						
FINLANDIA (REPUBLICA DE)	2,303	405	8,490	4,776	1,087	140	15,482	747
FRANCIA (REPUBLICA DE)	10,227	265	24,855	1,175	96,393	13,620	64,749	1,798
FRANCIA	1,467,712	82,806	1,465,060	147,695	2,531,075	180,965	1,343,309	71,079
GUAYANA (REPUBLICA DE)	175	17	59	6			256	8
GUAYANA			325	1				
GUINEA	230	3	1,129	221	1,127	132	97	5
GUINEA MALA (REPUBLICA DE)	587	560	467	485	2,096	2,131	500	198
HAITI (REPUBLICA DE)	1,718	11			116	4		
HONDURAS (REPUBLICA DE)			248	100	2,463	425		
HONG KONG (TERRITORIO DE)	67,538	21,568	21,224	5,967	43,246	6,247	176,030	30,283
HUNGRÍA (REPUBLICA DE)	380		1,487	35	10,918	86	18,464	507
INDIA (REPUBLICA DE LA)	14,904	6,583	39,713	33,998	33,528	15,898	43,462	14,128

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
ANDORRA (REPUBLICA DE)	10,052	1,676	13,016	2,270	42,577	10,289	66,352	9,906
ARGENTINA (REPUBLICA DE)			1,117	10				
ARABIA (REPUBLICA ISLAMICA DEL)	5	38					15	10
AUSTRIA (REPUBLICA DE)	3,414	591	50,211	17,494	6,285	286	17,863	547
BELGIUM (REPUBLICA DE)			363	28	198	11		
ISRAEL (ESTADO DE)	60,776	21,720	16,967	1,101	73,826	21,228	159,665	1,828
BRASIL	1 652,775	270,045	1,711,795	362,553	1,467,009	302,588	1,449,331	358,124
BURUNDI	800	5						
BURUNDI	2,612 734	119,869	2,073,857	279,771	3,018,246	500,965	4,256,724	408,574
CANADA (REPUBLICA DE)					1,915	139		
CHINA	203	210						
DINMARC (REINO DE)	97	2	312	25	1,296	172	2,087	98
ESLOVAQUIA	1 916	3						
LUXEMBURGO (GRAN DUCADO)	27	2	4 100	512	11,046	501	1,510	1,000
HONGKONG			58	2	52	1	30	5
INDONESIA	824	130			43	6	8	1
INDONESIA (FEDERACION DE)	18 581	1 570	8,415	1,156	53,393	3,646	92 730	8,836
IRAN (REPUBLICA DE)							138	10
IRLANDIA (REPUBLICA DE)	442	29	3,154	50	21,562	707		
ISLANDIA (REINO DE)	244	126	918	324	696	170		
JAPON	2 641	28						
KOREA (REPUBLICA DE)					31	2		
NO IDENTIFICADO					100	2	2,329	279
LIBERIA (REINO DE)	42 586	1 849	21 735	516	28,883	2 415	18,225	361
LETONIA (REPUBLICA DE)	12 350	3 163	41 782	6 818	18,791	2 486	10,424	2,613
LIBAN (REINO DE LOS)	39 348	2 605	63,088	5,775	101,791	13 699	251 140	18,306
LIBERIA (DECLARADOS)	20	5					35	2
LIBIA (REPUBLICA ISLAMICA DE)	2 887	71	354	35	1,523	164	1 616	417
PANAMA (REPUBLICA DE)	7	1	4	1			766	16
PERU (REPUBLICA DE)					27	4	602	169
RODAS (REPUBLICA POPULAR DE)	5 084	167	2 281	1 045	2 780	172	1 919	258

País	1996		1997		1998		1999		
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	
ARGENTINA	17,788	2,835	39,003	3,355	25,501	2,191	58,888	2,606	
AUSTRIA	2,433	180	2,005	119	135,873	12,361	2,538	405	
REINO UNIDO (LA G. BRETAÑA E IRLANDA)	302,373	14,971	2,555,601	271,444	777,320	118,725	474,713	37,628	
REPUBLICA CZECA Y ESLOVACA	86,317	12,981	174,602	31,674	103,189	17,581	19,105	3,398	
REPUBLICA DEMOCRATICA POPULAR LAO	207	36							
REPUBLICA DOMINICANA	5,209	552	2,260	353	7,279	128	23,490	19,096	
REPUBLICA DE ESTADOS UNIDOS			289	8	36	3	311	39	
FRANCIA					13	2			
GERMANY							105	1	
INDIA (REPUBLICA DE)	33,096	1,428	18,116	988	25,208	1,727	54,873	11,509	
INDONESIA (REPUBLICA DEM. SOC. DE)	124	12	122	3	323	73	747	10	
IRLANDIA (REPUBLICA DE)	1,776	616	9,913	1,093	22,331	14,345	18,710	14,847	
ITALIA (REINO DE)	267,475	53,226	234,293	47,429	195,540	27,030	475,793	26,099	
JAPON	140,335	3,732	244,530	9,763	297,234	12,759	253,035	11,751	
REPUBLICA DE COREA (REINO DE)			62	3			392	18	
MEXICO (REINO DE)	23,706	10,701	33,312	4,513	22,341	12,693	35,283	25,849	
PAISES BAJOS	755,802	199,683	955,550	290,458	1,442,168	428,044	1,206,089	437,970	
RUSSIA			195	5	448	40			
SUECIA (REPUBLICA DE)			145	20					
SUIZERA (REPUBLICA DE)			183	20	2,124	216	3,144	221	
TURQUIA			30	1	1,479	1,303	5	1	
UNION DE REPUBLICAS SOCIALISTAS SOVIETICAS	180	30	12,523	373	21,288	39,400	984	21	
REPUBLICA ORIENTAL DEL TAIWAN			1,091	41	3,141	54	18	1	
REPUBLICA DE TAIWAN	22,881	13,301	16,235	5,724	31,440	15,550	197,793	151,583	
REPUBLICA SOCIALISTA DE YUGOSLAVIA	278	15			302	5	1,925	1,011	
REPUBLICA ARGENTINA (REP. SOC. FEDERAT. DE)							2,851	79	
REPUBLICA DE ESTADOS UNIDOS			2	2					
<b>TOTAL</b>	<b>117</b>	<b>85,753,992</b>	<b>19,530,644</b>	<b>88,162,462</b>	<b>20,375,327</b>	<b>107,663,488</b>	<b>25,847,594</b>	<b>132,832,521</b>	<b>33,595,435</b>

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
2105	Manufacturas de fundición, de hierro o de acero Cables, trenzas, estingas y artículos similares de hierro o de acero, sin aislar para usos eléctricos - Cables De acero sin recubrimiento con o sin lubricación							
ALEMANIA (REPUBLICA FEDERAL DE)	58,873	10,500	78,650	7,116	46,254	4,882	30,604	1,383
ARGENTINA (REPUBLICA)	25,590	14,238	1,987	1,174	7,006	4,164	1,461	38
AUSTRALIA (COMUNIDAD AUSTRALIANA)			1,478	379			297	10
AUSTRIA (REPUBLICA DE)	157	50	113	7			5,790	10,030
BELGICA (REINO DE)	559	38	1,026	36	2,192	885	2,406	276
BRAZIL (REPUBLICA FEDERATIVA DEL)	1,614	213	404	22	28		93,081	43,469
CANADA	62,325	14,400	59,737	8,828	247,904	84,399	146,435	43,965
CHILE (REPUBLICA DE)					28,794	19,381	222,042	153,177
CHINA (REPUBLICA POPULAR DE)	1,354	507	2,810	982	70,269	116,397	149,321	105,615
COLOMBIA (REPUBLICA DE)	12,864	3,534			10,051	2,570	41,607	191,267
COMUNIDAD ECONOMICA EUROPEA					5,233	261	34,335	18,764
CORREA DEL NORTE (REP. POP. DEMO DE)	888	151	824	330	15,843	6,819	20,942	2,650
CORREA DEL SUR	88,845	31,018	123,645	62,741	62,774	27,302	92,761	35,656
CUBA (REPUBLICA DE)			26,309	3,250				
DINAMARCA (REINO DE)			69	4			5,550	1,611
ESPAÑA (REINO DE)	38,221	14,744	27,206	8,135	44,606	23,818	29,491	4,382
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	2,026,338	1,124,691	1,937,508	733,001	2,045,727	880,728	1,833,741	867,486
FINLANDIA (REPUBLICA DE)	4,061	375	1,230	246	20,136	2,482	23,497	2,456
FRANCIA	34,477	4,138	154,160	18,151	41,884	14,538	6,279	1,789
GUATEMALA (REPUBLICA DE)							1,942	1,450
HUNGA (REPUBLICA DE LA)							5,078	5,223
IRLANDIA (REPUBLICA DE)			5	5				
ITALIA (ESTADO DE)					175	60		
JAPON	5,049	1,350	11,569	16,056	83,916	11,743	229,797	54,592
KOREA	41,288	10,789	105,344	27,517	51,568	13,960	21,974	852
LECHTENSTEIN					203	2		
LUXEMBURGO (GRACION DE)	452	186	2,568	453	29			
NETERLANDIA (REINO DE)	11	1	6,723	886	7,574	4,404	79,548	42,767

País	1996		1997		1998		1999		
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	
NEW ZEALANDIA			40	1			1,129	540	
REINO UNIDO (REINO DE LOS)	6,439	3,003	1,831	403	6,981	2,102	2,727	5,100	
EUROPA	1,858	440	2,569	280			2,279	96	
REINO DE LA GIBRALTARA E IRLANDA	172,330	31,368	6,089	526	21,731	5,803	31,102	6,937	
COMUNIDAD EUROPEA (REPUBLICA DE)					107	13			
EUROPA (REPUBLICA DE)			64						
EUROPA (REINO DE)	22,556	488	41,408	988	32,776	746	46,032	3,231	
EUROPA	130,451	8,353	5,145	54	6,348	238	1,091	54	
EUROPA (REINO DE)	2,241	1,028					183	60	
TAIWAN	13,798	8,156	27,244	8,574	34,826	14,188	49,006	18,106	
UNION DE REPUBLICAS SOCIALISTAS SO			26,408	14,603	46,943	32,771			
Países	39	2,752,639	1,283,769	2,654,163	914,750	2,943,878	1,274,656	3,211,528	1,623,034

Importaciones Definitivas a México  
 Val. en US Dóls / Vol. (Kg) al 31/12/1999

País		1996		1997		1998		1999	
		Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
141001	Zinc y manufacturas de zinc Polvo o polvo y laminillas, de zinc - Polvo de condensación - Polvo de condensación								
ALEMANIA	REPUBLICA FEDERAL DE					231	4		
	(EXCEPTO DE)			24	2	48,885	17,800	19,267	7,600
CANADÁ								205	1
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		21,903	6,852	78,839	26,192	42,362	14,094	58,140	30,931
FRANCIA		11,411	3,500			14,356	5,000		
REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA E IRLANDA						12,218	4,401		
SUIZA		1,132	344						
TOTAL	7	34,446	10,696	78,863	26,194	118,052	41,299	77,612	38,532

Importaciones Definitivas a México  
 Val en US Dls /Vol (Kg) al 31/12/1999

Fecha 22/11/2000

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
Zinc y manufacturas de zinc Desperdicios y desechos de zinc - Desperdicios y desechos de zinc Desperdicios y desechos de zinc								
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	29,905	75,355	100,922	147,665	178,488	337,889	50,121	155,413
CHINA							730	3
PAISES NO DECLARADOS							3,533	16,425
REPUBLICA PUBLICA DE CHINA					17,240	20,000		
<b>Total</b>	<b>29,905</b>	<b>75,355</b>	<b>100,922</b>	<b>147,665</b>	<b>195,728</b>	<b>357,889</b>	<b>54,384</b>	<b>171,841</b>

Val en US D<sup>l</sup>s Vol (Kg) al 31/12/1999

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
los demás metales comunes "Cermets" manufacturas de estas materias								
Cadmio y manufacturas de cadmio incluidos los desperdicios y desechos								
Cadmio en bruto desperdicios y desechos polvo								
Cadmio en bruto desperdicios y desechos polvo								
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS	162	2	516	5	1,090	9	293	2
EUROPA							20	
EUROPA CENTRAL Y DEL ESTE	10,986	124	118	3	20		101	2
Países	3	11,148	634	8	1,110	9	414	4

País		1996		1997		1998		1999	
		Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
	Níquel y manufacturas de níquel								
	Polvo y laminillas de níquel								
	Polvo y laminillas de níquel								
	Polvo y escamillas de níquel								
ALEMANIA (REPÚBLICA FEDERAL DE)		31,389	940	54,142	4,311	158,215	19,675	60,359	6,849
AUSTRALIA (COMUNIDAD AUSTRALIANA)		33,994	2,989	95,124	9,500	12,565	2,000	38,152	5,250
CANARIAS (COMUNIDAD DE LAS)						2,331	250		
FRANCIA (REINO DE)		3,208	250	2,861	250				
EUROPA		759,985	84,080	1,272,390	150,409	1,028,109	155,567	786,729	68,878
EUROPA (REPÚBLICA DE)				4,900	200	138,460	30,554	72,760	17,900
EUROS UNIDOS DE AMERICA		452,540	23,628	535,025	30,308	654,893	36,778	673,308	43,852
FRANCIA (REPÚBLICA DE)		2,165	130	3,311	179	1,630	23		
EUROPA				1,564	55				
EUROPA		706	20						
GRUPO DE LA G BRETAÑA E IRLANDA		10	1,970	66,679	10,607	229,689	39,115	9,361	294
EUROPA (REPÚBLICA DE)		19,330	1,500						
FRANCIA (REINO DE)		2,394	53	11,238	392	10,525	552		
EUROPA		184	5					11,842	509
<b>Países</b>	<b>14</b>	<b>1,305,905</b>	<b>115,565</b>	<b>2,047,234</b>	<b>206,211</b>	<b>2,236,417</b>	<b>284,514</b>	<b>1,652,511</b>	<b>143,532</b>

Importaciones definitivas a México  
 Val en US Dls /Vol (Kg) al 31/12/1999

Fecha: 22/11/2000

País	1996		1997		1998		1999		
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	
Níquel y manufacturas de níquel									
Desperdicios y desechos de níquel									
-- Desperdicios y desechos de níquel									
Desperdicios y desechos de níquel									
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS REPUBLICA FEDERAL DE							9,393	3,790	
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS	61,360	5,756	5,256	455					
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	5,597	1,074	14,853	2,038	4,421	1,290	429	378	
Países	3	66,957	6,830	20,109	2,493	4,421	1,290	9,822	4,168

Importaciones definitivas a México  
 Val en US Dols /Vol. (Kg) al 31/12/1999

Conto 22712000

País	1996		1997		1998		1999	
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen
01010000								
Cobre y manufacturas de cobre								
Polvo y laminillas de cobre								
- Polvo de estructura no laminar								
- Polvo de estructura no laminar								
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS	52,890	4,294	60,931	5,025	107,637	9,679	17,032	1,019
ARGENTINA	33,725	3,383	12,624	1,127	35,991	3,740	5,699	251
EUROPA (EXCEPTO REINO DE)							5	2
COMUNIDAD ECONOMICA EUROPEA							1,651	25
(EXCEPTO REINO DE)					15,628	6,000	6,693	2,000
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	3,098,880	708,825	3,186,658	766,395	2,585,710	667,577	2,181,634	577,655
FRANCIA	27,831	464	5,573	250	15,027	907	13,709	220
ITALIA	52,674	11,075	42,595	10,204	1,313	152		
REINO DE LA GRAN BRETAÑA E IRLANDA	4,666	324			241	49	1,788	121
JAPON					20	1	1,188	227
Países	3,270,666	728,365	3,308,381	783,001	2,761,567	688,105	2,229,399	581,520

Importaciones Definitivas a México  
Val en US Dls Vol (Kg) al 31/12/1999

País	1996		1997		1998		1999		
	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	Valor	Volumen	
7404									
Cobre y manufacturas de cobre									
Desperdicios y desechos de cobre									
- Desperdicios y desechos, de cobre									
Añadidos excepto lo comprendido en la fracción 7404 00 02									
ALEMANIA (REPUBLICA FEDERAL DE)					20,426	20,850			
ARGENTINA	7,900	15,358	2,807	6,663	2,784	6,345	322	1,357	
ARGENTINA (REPUBLICA DE)			155,000	220,000			11,349	11,700	
ECUADOR (REPUBLICA DE)					57,239	39,436	20,083	19,803	
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	154,692	273,802	852,632	1,444,848	3,784,186	2,964,445	3,890,439	2,794,555	
GUATEMALA (REPUBLICA DE)	42,453	155,965	43,222	198,251	35,222	220,934	7,311	83,027	
INDONESIA (REPUBLICA DE)							1,951	1,721	
INDONESIA (REPUBLICA DE)							40,855	40,959	
JAPÓN	11	1							
VENEZUELA (REPUBLICA DE)							224,353	225,136	
Pagos	10	205,056	445,126	1,053,661	1,869,762	3,899,857	3,252,010	4,196,663	3,178,260