



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**DETERMINACIÓN DE UN MÉTODO ADECUADO PARA EL
TRATAMIENTO Y RECICLAJE DE PILAS EN MÉXICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CRISTIÁN ENRIQUE RÍOS MARTÍNEZ

MÉXICO, D.F.

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor: Víctor Manuel Ugalde Saldivar

VOCAL: Profesor: Rodolfo Torres Barrera

SECRETARIO: Profesor: Ma. Neftalí Rojas Valencia

1ER. SUPLENTE: Profesor: Alfonso Durán Moreno

2º. SUPLENTE: Profesor: Olivia Zamora Martínez

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Instituto de Ingeniería, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: Ma. Neftalí Rojas Valencia

SUPERVISOR TÉCNICO: Guadalupe Urquiza Moreno

SUSTENTANTE: Cristián E. Ríos Martínez

Índice General

RESUMEN.....	V
1. JUSTIFICACIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	2
2.1 DESCRIPCIÓN/DEFINICIÓN DE UNA PILA	2
2.2 DIFERENTES TIPOS DE PILAS.....	2
2.3 COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS PILAS	3
2.4 LA PILA ALCALINA.....	7
2.5 DAÑOS A LA SALUD Y AL MEDIO AMBIENTE PROVOCADOS POR LA MALA DISPOSICIÓN DE PILAS	9
2.6 CANTIDAD DE AGUA CONTAMINADA POR TIPO DE PILA O BATERÍA.....	14
2.7 SITUACIÓN DE CONSUMO EN MÉXICO	15
2.8 ACCIONES TOMADAS EN MÉXICO PARA DISMINUIR LA PROBLEMÁTICA	16
2.9 PROYECTOS DE RECOPIACIÓN Y CONFINAMIENTO ACTUALES	17
<i>Campaña de recolección de la Asociación de Montañismo, UNAM.....</i>	<i>18</i>
<i>Conciencia Química.....</i>	<i>19</i>
<i>Programa de Manejo Responsable de Pilas en el D.F.....</i>	<i>21</i>
2.10 FUTUROS PROYECTOS	22
2.11 ESTADO DEL ARTE A NIVEL INTERNACIONAL	22
<i>Hidrometalurgia</i>	<i>22</i>
<i>Pirometalurgia.....</i>	<i>22</i>
<i>Procesos en uso en el mundo actualmente</i>	<i>23</i>
2.12 IDENTIFICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DESARROLLADAS EN MÉXICO.....	24
2.13 ASPECTOS ECONÓMICOS	24
<i>Costos de consumo.....</i>	<i>24</i>
<i>Costos de reciclaje.....</i>	<i>25</i>
2.14 RECOMENDACIONES SEGÚN EPBA	26
<i>Sistemas sustentables de recolección y reciclaje.....</i>	<i>30</i>
3. OBJETIVO GENERAL	32
3.1 OBJETIVOS PARTICULARES.....	32
4. HIPÓTESIS.....	33
5. METODOLOGÍA.....	34
5.1 DETERMINACIONES GENERALES.....	34
5.2 LIXIVIACIÓN ÁCIDA	34
<i>Método utilizado en las lixiviaciones con ácido sulfúrico.....</i>	<i>34</i>
<i>Método utilizado en las lixiviaciones con ácido nítrico</i>	<i>36</i>
5.3 PRECIPITACIÓN	37
5.4 CUANTIFICACIÓN DE ZINC Y MANGANESO POR ABSORCIÓN ATÓMICA	38
5.5 DIAGRAMA DE FLUJO	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1 DETERMINACIONES GENERALES.....	42

6.2	LIXIVIADO CON ÁCIDO SULFÚRICO.....	47
6.3	EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE SOLUBILIDAD EN ÁCIDO NÍTRICO.....	52
6.4	LIXIVIADO CON ÁCIDO NÍTRICO.....	53
6.5	RECUPERACIÓN POR PRECIPITACIÓN	55
6.6	COSTOS DE LA INVESTIGACIÓN	59
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	60
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	61
A.	ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	63
B. SELECCIÓN DE UN REACTOR CONTINUO: REACTOR DIFERENCIAL VS. REACTOR INTEGRAL	68
C.	ARTÍCULO ACEPTADO PARA SER PRESENTADO EN EL XVI CONGRESO NACIONAL DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS AMBIENTALES.....	72
D.	ARTÍCULO ACEPTADO PARA SER PRESENTADO EN THE SECOND BALTIC SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, KALMAR, SWEDEN.....	82

Índice de Tablas

TABLA 1. DEFINICIONES Y EJEMPLOS DE TIPOS DE PILAS, BATERÍAS Y ACUMULADORES.	2
TABLA 1 (CONTINÚA).....	3
TABLA 2. COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS PILAS PRIMARIAS (DESECHABLES) Y SUS REACCIONES DE DESCARGA.....	4
TABLA 2 (CONTINÚA).....	5
TABLA 3. COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS PILAS SECUNDARIAS (RECARGABLES) Y SUS REACCIONES COMPLETAS DE DESCARGA.	6
TABLA 4. RESUMEN DE LOS ELEMENTOS Y CANTIDAD QUE SE LIBERARON AL AMBIENTE EN MÉXICO, Y LOS DAÑOS QUE CAUSAN A LA SALUD PUBLICA Y AL MEDIO AMBIENTE. ..	12
TABLA 4 (CONTINÚA).....	13
TABLA 4 (CONTINÚA).....	14
TABLA 5. CANTIDAD DE AGUA CONTAMINADA POR TIPO DE PILA.	15
TABLA 6. IDENTIFICACIÓN DE TECNOLOGÍAS QUE SE HAN DESARROLLADO EN MÉXICO PARA LA RECUPERACIÓN DE COMPONENTES DE LAS PILAS.....	24
TABLA 7. COSTOS DE 2 BATERÍAS AA USADAS 5 HORAS POR SEMANA DURANTE UN AÑO..	25
TABLA 8. VARIABLES DE DIGESTIÓN A PRESIÓN CONTROLADA.	38
TABLA 9. PARÁMETROS INSTRUMENTALES UTILIZADOS DURANTE LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO.	40
TABLA 10. PARÁMETROS INSTRUMENTALES UTILIZADOS DURANTE LA DETERMINACIÓN DE ZINC.	40
TABLA 11. MUESTREO DE MARCAS DE PILAS USADAS (TAMAÑO AA).....	43
TABLA 12. PESOS (g) DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ALCALINAS DURACELL, TAMAÑO AA.....	43
TABLA 13. PESOS (g) DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ALCALINAS ENERGIZER, TAMAÑO AA.	44
TABLA 14. PESOS (g) DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ZINC-CARBÓN EVEREADY, TAMAÑO AA.	44
TABLA 14 (CONTINUACIÓN). PESOS (g) DEL RESTO DE LOS COMPONENTES DE LAS PILAS ZINC-CARBÓN EVEREADY, TAMAÑO AA.	44
TABLA 15. CARACTERIZACIÓN INICIAL.	47
TABLA 16. CONCENTRACIÓN DE LOS METALES EN LAS MUESTRAS TOMADAS A DIFERENTES TIEMPOS.	47
TABLA 17. COSTOS DEL MATERIAL DE LABORATORIO UTILIZADO (PRECIOS SIN IVA).	59

Índice de Figuras

FIGURA 1. UNA PILA ALCALINA.	8
FIGURA 2. PILAS ALMACENADAS EN LA BODEGA DE LA ASOCIACIÓN DE MONTAÑISMO DE LA UNAM.	19
FIGURA 3. CAMPAÑA DE RECOLECCIÓN DE PILAS, “CONCIENCIA QUÍMICA”.	20
FIGURA 4. COLUMNAS INFORMATIVAS PARA RECICLAJE DE PILAS EN EL DISTRITO FEDERAL.	21
FIGURA 5. LOS CONTENEDORES EN LA CHAROLA QUE SE INTRODUJO AL HORNO DE MICROONDAS.	39
FIGURA 6. HORNO DE MICROONDAS CON LOS CONTENEDORES.	39
FIGURA 7. DIAGRAMA DE FLUJO DESARROLLADO.	41
FIGURA 8. COMPONENTES INTERNOS DE UNA PILA ALCALINA.	45
FIGURA 9. ÁNODO Y CÁTODO DE UNA PILA ALCALINA.	45
FIGURA 10. POLVO DE ZINC CONTENIDO EN EL ÁNODO.	46
FIGURA 11. COMPORTAMIENTO DE LA REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN DE ZN Y MN CON H_2SO_4 MUESTRAS FILTRADAS POR GRAVEDAD.	48
FIGURA 12. EL INVERSO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CONTRA EL AVANCE DE LA REACCIÓN PARA EL LIXIVIADO CON H_2SO_4 , MUESTRAS FILTRADAS POR GRAVEDAD..	49
FIGURA 13. COMPORTAMIENTO DE LA REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN DE ZN Y MN CON H_2SO_4 DURANTE LOS PRIMEROS 20 MIN. MUESTRAS FILTRADAS AL VACÍO.	50
FIGURA 14. EL INVERSO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CONTRA EL AVANCE DE LA REACCIÓN PARA EL LIXIVIADO CON H_2SO_4 , MUESTRAS FILTRADAS AL VACÍO.	51
FIGURA 15. VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DURANTE LA REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN CON H_2SO_4	52
FIGURA 16. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO EN EL PESO TOTAL DISUELTO DEL POLVO PROVENIENTE DE PILAS.	53
FIGURA 17. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO EN EL PORCENTAJE DE MANGANESO EXTRAÍDO.	54
FIGURA 18. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO EN EL PORCENTAJE DE ZINC EXTRAÍDO.	54
FIGURA 19. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO EN EL PESO TOTAL DISUELTO DEL POLVO PROVENIENTE DE PILAS.	55
FIGURA 20. RECUPERACIÓN DE ZN POR PRECIPITACIÓN.	57
FIGURA 21. RECUPERACIÓN DE MN POR PRECIPITACIÓN.	57
FIGURA 22. CAMBIO DEL PH CON EL VOLUMEN DE KOH AGREGADO.	58

RESUMEN

Se llevó a cabo una investigación bibliográfica acerca de los daños provocados al medio ambiente y a la salud por la mala disposición de pilas. También se investigó acerca de las acciones llevadas a cabo actualmente en México para la recopilación y reciclaje de pilas, así como de las recomendaciones por parte de las asociaciones para poner en marcha un plan sustentable de recopilación y reciclaje.

En el laboratorio se desarrolló un ruta hidrometalúrgica para la recuperación del zinc y manganeso a partir de pilas alcalinas y de zinc-carbón, componentes principales de las mismas.

Con disoluciones diluidas de ácido nítrico y sulfúrico se obtuvieron porcentajes de recuperación mayores al 95 %, y los metales se recuperaron de la disolución utilizando el electrolito alcalino contenido en pilas de este tipo. Se hicieron estudios de la cinética de la reacción de lixiviación para seleccionar un tipo de reactor adecuado.

Se encontró al ácido nítrico como mejor reactivo de lixiviación, y también se encontró que el uso de peróxido de hidrógeno permite la extracción selectiva de los metales contenidos en mayor proporción en las pilas.

1. JUSTIFICACIÓN

La mala disposición de las pilas usadas tiene como consecuencia diversos efectos negativos sobre la salud y el medio ambiente. Los elementos tóxicos de las pilas como lo son el plomo, níquel, manganeso, litio y mercurio pueden provocar desde un ligero dolor de cabeza hasta la muerte. La introducción de estos elementos a diversos ecosistemas ha tenido consecuencias devastadoras, y si no se detiene su mala disposición tienen el potencial de arrasar con especies enteras. En los últimos cincuenta años, se han liberado al ambiente toneladas de estos componentes, y los estudios de consumo indican que esta situación empeorará con el tiempo debido al incremento en el uso de pilas portátiles. Los sistemas de confinamiento actuales son insuficientes y no permiten la reutilización de los materiales que constituyen a las pilas. Además, solamente se cuenta con un programa de recolección basado únicamente en la conciencia social de los consumidores, que también se sabe es poca en la actualidad.

Si bien es cierto que una nueva tecnología que se encuentra en desarrollo permitirá la existencia de pilas portátiles que sean más compatibles con el medio ambiente (llamadas pilas verdes o ecológicas), la realidad es que esta nueva tecnología tardará muchos años en reemplazar a las pilas actuales. Se debe de tomar en cuenta que estas nuevas pilas pueden tardar varios años en ser comercializables, sin tomar en cuenta el tiempo que les tomaría reemplazar a las actuales en el mercado, debido a que esto involucraría que los consumidores cambiaran a sus aparatos eléctricos actuales.

Después de llevar a cabo la investigación, se llegó a la conclusión de que la mala disposición resulta de la carencia de un método adecuado y funcional para reciclar pilas, así como de la falta de infraestructura para la recolección en México. De ese hecho nace la preocupación de identificar un procedimiento viable de reciclaje de pilas y sugerir acciones a tomar para establecer una red de recolección.

2. ANTECEDENTES

2.1 Descripción/definición de una pila

Las baterías y las pilas son dispositivos electroquímicos con capacidad para convertir la energía química en energía eléctrica. La batería o pila básica está formada por un ánodo (electrodo positivo), un cátodo (electrodo negativo) y un electrolito (disolución líquida a través de la cual puede viajar una corriente eléctrica). Los componentes potencialmente peligrosos de las baterías / pilas incluyen: mercurio, plomo, cadmio, manganeso, níquel, y litio. Estos elementos se utilizan para diversas funciones.

2.2 Diferentes tipos de pilas

En la tabla 1 se muestra un resumen de los diferentes tipos de pilas comercializadas.

Tabla 1. Definiciones y ejemplos de tipos de pilas, baterías y acumuladores.

Pilas	
Pila es una unidad electroquímica separada y contenida en una caja cuadrada o redonda con dos terminales que representan los polos positivo y negativo. Existen dos tipos principalmente:	
Secas	Húmedas
Se han registrado ventas anuales de 3 millones de pilas. Generalmente, las pilas de uso doméstico tienen electrolito seco que puede ser:	Un ejemplo son las baterías de plomo de uso automotriz que contienen ácido sulfúrico. Incluye también algunas baterías de níquel-cadmio para la industria, usadas como fuente emergente de energía eléctrica, por ejemplo, en el Metro.
Alcalino	Ácido
El electrolito consiste de una disolución acuosa concentrada de hidróxido de potasio (KOH). Éste electrolito seco o gelado se produce mediante la adición de un agente gelante. La disolución concentrada de hidróxido de potasio ofrece una alta movilidad de iones con un bajo punto de congelación.	El electrolito ácido puede estar contenido en un gel cubierto por un material permeable o de fibra de vidrio, como es el caso de las baterías de plomo usadas para respaldar la corriente en los equipos de cómputo o en luces de emergencia en edificios y casas.
	Además de los metales tóxicos que contienen, representan un riesgo adicional por el electrolito líquido ácido que puede derramarse.

Tabla 1 (continúa).

Por su duración y de acuerdo con el tipo de manejo requerido, las pilas pueden agruparse en:	
Primarias o desechables	Secundarias o recargables
<ul style="list-style-type: none"> • Sus componentes químicos, una vez que se convierten en energía eléctrica, ya no pueden recuperarse. • Son pilas comunes y corrientes, de bajo precio, del tipo carbón-zinc (C-Zn), o alcalinas, cuya duración es tres o más veces mayor que las anteriores. • Tienen poca duración. • Proceden en su gran mayoría del mercado asiático. 	<ul style="list-style-type: none"> • De uso doméstico, por ser recargables. • Se desechan proporcionalmente en menor volumen. • Una pila recargable puede sustituir hasta 300 desechables. • Contienen metales tóxicos como el plomo, cadmio y níquel.
Baterías	
La batería contiene más de una pila o celda conectadas entre sí mediante un dispositivo permanente, incluidas la caja y las terminales. Generalmente las baterías son pesadas y de mayor tamaño, aunque también las hay de tamaño similar a las pilas normales, como es el caso de las baterías de 9 voltios (forma rectangular) que son de menor tamaño que una pila tipo A usadas en linternas.	
Acumuladores	
Es cualquier elemento productor de energía eléctrica basado en una/s pila/s secundaria/s	

2.3 Componentes principales de las pilas

Las pilas desechables son las más consumidas en la actualidad. Sus componentes principales y reacciones completas de descarga se muestran resumidos en la tabla 2.

Tabla 2. Componentes principales de las pilas primarias (desechables) y sus reacciones de descarga.

Tipo de pila	Componentes y reacción de descarga	Usos	Toxicidad
Zinc-Carbón (Zn-C)	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc 17 % (ánodo) • Dióxido de Manganeso 29 % (cátodo) • Carbón: 7 % • Mercurio: 0.01 % (electrolito, cátodo y ánodo) • Cadmio: 0.08 % • Cloruro de amonio (electrolito) • Cloruro de Zinc (electrolito para las de alto rendimiento) • Plástico y lámina 26 % <p>Reacción: $Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$</p>	Linternas, radios, juguetes, toca cassetes Muchas de manufactura asiática	Muy baja
Alcalinas	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc 14 % (ánodo) • Dióxido de Manganeso 22 % (cátodo) • Carbón: 2 % • Mercurio: 0.5 a 1 % (ánodo) • Hidróxido de Potasio (electrolito) • Plástico y lámina 42 % <p>Reacción: $Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$</p>	Juguetes, tocacintas, cámaras fotográficas, grabadoras, teléfonos, controles remotos. Duran 3 veces más que las secas.	Tóxicas
Óxido de Mercurio (HgO) o botón	<ul style="list-style-type: none"> • Hg 33 % a 50 % (cátodo) • Zinc o Cadmio 11% (ánodo) • Hidróxido de potasio o de sodio (electrolito) • Plástico y lámina 29 % <p>Reacciones (dependen del ánodo utilizado, puede ser cadmio o zinc): $Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$ $Cd + HgO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Hg$</p>	Aparatos para sordera, calculadoras, relojes e instrumentos de precisión y audífonos.	Muy alta

Tabla 2 (continúa).

Tipo de pila	Componentes y reacción de descarga	Usos	Toxicidad
Zinc/Aire (Zn-Aire)	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc 30 % (ánodo) • Oxígeno (del aire, cátodo) • Mercurio 1 % • Plata 1 % • Plástico y lámina 67 % • Cloruro de Sodio o Hidróxido Sodio (electrolito) <p>Reacción: $2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$</p>	Aparatos para sordera, marcapasos y equipos fotográficos.	Bajo
Óxido de Plata (Ag ₂ O)	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc 10 % (ánodo) • Óxido de Plata 27 % (cátodo) • Mercurio 1 % • Cloruro de Sodio o Hidróxido Sodio (electrolito) • Plástico y lámina 29 % <p>Reacción: $Zn + Ag_2O \rightarrow ZnO + 2Ag$</p>	Aparatos para sordera, calculadoras y relojes.	Tóxicas
Litio (Li)	<ul style="list-style-type: none"> • Litio 10 al 30 % (ánodo) • Dióxido de Manganeso (cátodo) • Plástico y lámina 29 % <p>Reacción: $Li + 2MnO_2 \rightarrow LiO + Mn_2O_3$</p> <p>Nota: hay otros tipos de pilas de litio, que utilizan otros metales como cátodo.</p>	Equipos de comunicación, radios portátiles, transmisores, instrumentos médicos, computadoras, celulares, calculadoras, cámaras fotográficas, agendas electrónicas. Filmadoras (producen más energía que las pilas alcalinas).	Muy alta
Verdes	<p>Carecen de cadmio y mercurio, aunque se desconocen parte de sus componentes. Funcionan con metanol.</p> <p>Reacción: Desconocida</p>	En fase de investigación, usos desconocidos.	Desconocida

Citado por Castro y Díaz, 2004.

En la tabla 3 se muestra un resumen de los principales componentes de las pilas secundarias o recargables, junto con las reacciones completas de descarga.

Tabla 3. Componentes principales de las pilas secundarias (recargables) y sus reacciones completas de descarga.

Tipos de pila	Componentes principales y reacción de descarga	Usos	Toxicidad
Níquel-Cadmio (Ni-Cd)	<ul style="list-style-type: none"> • Cd 18 % (ánodo); • Ni 20 % (cátodo). Reacción: $\text{Cd} + \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	Juguetes, lámparas, artículos electrónicos, equipo electrónico portátil. Tienen cadmio que es también un metal peligroso, pueden recargarse hasta 1000 veces.	Tóxica
Níquel-Metal Hidruro (Ni-MH)	<ul style="list-style-type: none"> • Ni 25 % (ánodo); • Hidróxido de Potasio (cátodo). Reacción: $\text{NiOOH} + \text{MH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M}$	Productos electrónicos portátiles. El cadmio se reemplazó con una aleación metálica, va reemplazando a las de Ni/Cd	Tóxica
Ion-Litio (Ion-Li)	<ul style="list-style-type: none"> • Óxido de litio-cobalto (cátodo) • Carbón altamente cristalizado (ánodo) • Solvente orgánico (electrolito) Reacción: $\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6 \rightarrow \text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$	Telefonía celular, computadoras, cámaras fotográficas y de video	Tóxica
Plomo-Ácido	<ul style="list-style-type: none"> • Plomo (ánodo) • Óxido de plomo (cátodo) • Ácido sulfúrico (cátodo) Reacción: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Se utilizan en automóviles.	Tóxica
Alcalinas	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc (ánodo) • Manganeso (cátodo) Reacción: $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{MnOOH}$	Productos electrónicos portátiles.	No tóxica

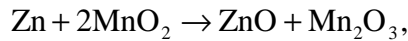
Adaptado de: Report EPS, 1991 citado por Castro y Díaz, 2004. Instituto Nacional de Ecología y Jacott, 2005.

2.4 La pila alcalina

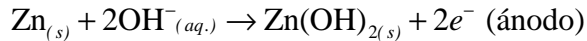
Una pila alcalina contiene 3 componentes activos:

- Ánodo: Polvo de zinc de alta pureza
- Cátodo: Dióxido de manganeso producido electrolíticamente
- Electrolito: Disolución concentrada de hidróxido de potasio

Durante la descarga de la celda, el dióxido de manganeso se reduce y el zinc se oxida, mientras los iones se transfieren a través del electrolito alcalino. La reacción simplificada de la celda es:



y las reacciones medias son:



y



El electrolito consiste de una disolución acuosa concentrada de hidróxido de potasio (KOH), al cual se le añade óxido de zinc para inhibir la corrosión del zinc en el ánodo. Esto hace que el periodo de caducidad de la pila se extienda. En algunos diseños, se produce un electrolito gelado mediante la adición de un agente gelante. La disolución concentrada de hidróxido de potasio ofrece una alta movilidad de iones con un bajo punto de congelación.

En la figura 1 se muestran las partes de una pila alcalina:

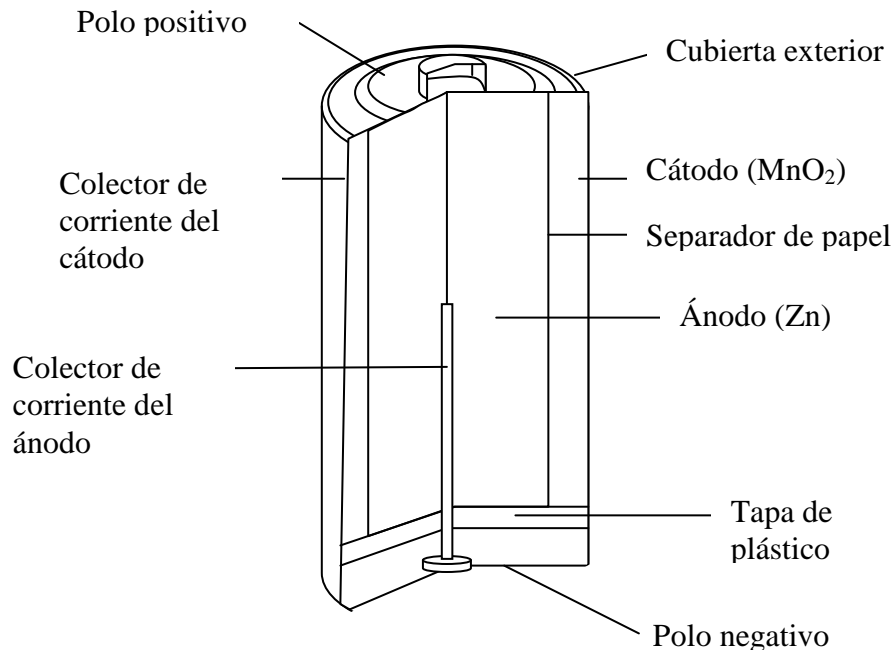
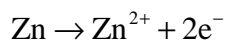


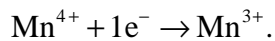
Figura 1. Una pila alcalina.

En este diseño, en el cual el cátodo está en contacto directo con la pared de la pila, el contenedor de acero funciona como el colector de corriente del cátodo y como el polo positivo a la vez. El colector de corriente del ánodo se extiende a través del centro del ánodo, manteniéndose en contacto directo con el polvo de zinc. El separador de papel es un elemento esencial que funciona como aislante en los electrodos. Es un material altamente absorbente, permeable a los iones y químicamente inerte que bloquea la migración de las partículas del ánodo y previene que se descargue la batería por sí sola cuando no se encuentra utilizada. La porosidad del ánodo, cátodo y separador permite que éstos se encuentren saturados con la solución electrolítica. La alta conductividad del electrolito permite que la celda funcione correctamente cuando se requiere una alta velocidad de descarga y un funcionamiento continuo. También provee una baja resistencia interna y un buen funcionamiento a bajas temperaturas. Una tapa de plástico se utiliza para sellar a la pila.

El funcionamiento ocurre de la siguiente manera. Los electrones donados por el ánodo durante la reacción



se juntan en el colector de corriente del ánodo y salen por el polo negativo. A través del circuito establecido, los electrones llegan al polo positivo, y viajan hacia el ánodo (los electrones se pueden mover libremente a través de ánodo y cátodo gracias a la presencia del electrolito en ambos). En el cátodo, la reacción que se lleva a cabo es



2.5 Daños a la salud y al medio ambiente provocados por la mala disposición de pilas

La mayor parte de los elementos que contienen las pilas son dañinos tanto para la salud humana como para el medio ambiente. A continuación se presenta un ejemplo de los daños que pueden provocar:

Mercurio

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. En caso de intoxicación producida por mercurio, los síntomas son: fatiga, anorexia o adelgazamiento, dolores gastrointestinales y, también, trastornos visuales y temblores. A la larga, el enfermo presenta trastornos psíquicos: estado de excitación, pérdida de memoria, insomnio persistente y depresión, e incluso, desórdenes mentales, coma y después la muerte (Jacott, 2005).

Se evapora a temperatura ambiente y sus átomos viajan lejos; al ser depositado en los cuerpos de agua se transforma en mercurio orgánico (metil-mercurio) por mecanismos aeróbicos o anaeróbicos, es así como se contaminan, entre otros, los pescados y mariscos. Otra forma de ingreso de mercurio es por inhalación de los vapores emitidos por el mercurio en su forma metálica en ambientes cerrados. El metil-mercurio puede atravesar la placenta, acumularse y provocar daño en el cerebro y en los tejidos de los neonatos, quienes son especialmente sensibles a esta sustancia. También puede existir exposición al mercurio a través de la leche materna; en este caso, los efectos pueden provocar problemas de desarrollo, retrasos en el andar, en el habla o mental, falta de coordinación, ceguera y convulsiones. En adultos, la exposición constante a través de la ingesta de alimentos contaminados, pescados por lo general, puede provocar cambios de personalidad, pérdida de visión, memoria o coordinación, sordera o problemas en los riñones y pulmones (Jacott, 2005).

Cadmio

Los efectos tóxicos de este metal a bajas concentraciones se comprobaron hace quince años. El organismo humano puede asimilar el 6 % de la dosis que absorbe, el resto puede acumularse en los riñones a lo largo de toda la vida, lo que puede producirles lesiones graves e irreversibles. También produce hipertensión arterial, con riesgo de infarto de miocardio y arteriosclerosis (Jacott, 2005).

Se calcula que en las últimas cuatro décadas y media en México se han liberado al ambiente 20,169 toneladas de este metal (tabla 4), las cuales es posible que se encuentren en tiraderos municipales o guardadas en el hogar. Por lo general, estas baterías cuentan con un recubrimiento fuerte de plástico que durante varios años puede impedir la

liberación de los metales tóxicos; sin embargo, los incendios en basureros o la quema de baterías es un riesgo importante para que el Cd y el Ni sean liberados al ambiente. Las baterías usadas en los teléfonos inalámbricos son una fuente importante de Cd debido a que tienen una envoltura relativamente frágil. Respirar cadmio en altas dosis produce graves lesiones en los pulmones, y cuando se ingiere generalmente se acumula en los riñones. Cuando se expone un individuo a altas dosis puede causar su muerte (Jacott, 2005).

Plomo

Las pilas contienen una pequeña proporción de plomo. La intoxicación recibida por el plomo se denomina saturnismo, que provoca: fatiga, dolores de cabeza, musculares y de estómago, anorexia, estreñimiento y, en su fase más crítica, 'cólico del plomo', es decir, calambres abdominales intensos, acompañados de náuseas, vómitos y presión arterial elevada (Jacott, 2005).

Níquel

Las aportaciones de níquel al ambiente en México corresponden al uso de baterías de nueva tecnología de NiCd y NiMH que aparecieron en el mercado a finales de la década de 1990; se calcula que hasta el año 2002 han sido liberadas alrededor de 22,063 toneladas de este metal. Se han reportado ataques de asma luego de periodos de exposición. La ingesta de agua con altos niveles de este elemento ocasiona dolores de estómago y efectos adversos en la sangre y los riñones. Se ha determinado que es razonable predecir que el níquel metálico es carcinogénico y que sus compuestos son sustancias reconocidas como carcinogénicas (Jacott, 2005).

Manganeso

El óxido de manganeso contenido en las pilas es el contaminante que en mayor volumen se ha liberado al medio ambiente en las últimas cuatro décadas, lo que representa aproximadamente 145,917 toneladas. Respecto de los efectos adversos ocasionados en la salud humana por esta sustancia, diversos estudios sugieren efectos neurológicos serios por exposición oral al manganeso, incluyendo el mal de Parkinson (Jacott, 2005).

Litio

Se calcula que en México, desde principios de la década de 1990 a la fecha, se han generado aproximadamente unas 77 toneladas de este elemento por el uso y desecho de baterías; considerando que la tecnología de baterías Ion-Li es la más eficiente disponible en el mercado, se espera un aumento relativamente alto en el ambiente de este elemento y sus compuestos (en caso de no iniciar programas de recolección y reciclado de este tipo de baterías) (Jacott, 2005).

Los síntomas por intoxicaciones agudas de litio son fallas respiratorias, depresión del miocardio, edema pulmonar y estupor profundo. Dado que el litio es usado también en

medicamentos, resulta ser de alta toxicidad cuando se ha administrado erróneamente; también se ha usado en casos de suicidio, lo que da como resultado efectos negativos serios al sistema nervioso, provocando anorexia, náusea, movimientos musculares involuntarios, apatía, confusión mental, visión borrosa, temblores, estado de coma e incluso la muerte (Jacott, 2005).

Un resumen acerca de los daños que estos elementos provocan a la salud y al medio ambiente se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Resumen de los elementos y cantidad que se liberaron al ambiente en México, y los daños que causan a la salud pública y al medio ambiente.

Sustancia	Liberación al ambiente de 1960 al 2006 o en los últimos 43 años	Fuentes de Exposición	Daños a la salud	Daños al ambiente
Mercurio	1,232 toneladas.	Al respirar aire contaminado, al ingerir agua y alimentos contaminados.	Posible cancerígeno. Una Alta exposición puede dañar el cerebro, los riñones y al feto, provocando retraso mental, en el andar o el habla, falta de coordinación, ceguera y convulsiones.	Puede contaminar el agua o a la tierra a causa de depósitos naturales de este metal o por el que se emite en los basureros. El metil-mercurio es bioacumulable, es decir se acumula en los tejidos de peces.
Cadmio	20,169 toneladas	Lugares donde se manufacturan productos de cadmio, al consumir alimentos o agua contaminados con cadmio.	Respirar altos niveles puede lesionar los pulmones e ingerirlo produce daños a los riñones. En dosis altas, puede producir la muerte. Ingerir alimentos o tomar agua con cadmio irrita el estómago e induce vómitos y diarrea. El cadmio y sus compuestos son carcinogénicos.	Entra al aire de fuentes como la minería, industria, y al quemar carbón y desechos domésticos. Las partículas pueden viajar largas distancias antes de depositarse en el suelo o en el agua. Se distribuye por vertederos y de derrames o escapes en sitios de desechos peligrosos.

Tabla 4 (continúa).

Sustancia	Liberación al ambiente de 1960 al 2006 o en los últimos 43 años	Fuentes de Exposición	Daños a la salud	Daños al ambiente
Níquel	22,063 toneladas	Ingerir alimentos contaminados con níquel es fuente de exposición. Reacción alérgica y contacto de la piel con suelo, agua o metales que Contienen níquel.	Efectos más comunes del níquel son efectos de la piel. Respirar altas cantidades produce bronquitis crónica y cáncer del pulmón y de los senos nasales.	Es liberado a la atmósfera por industrias que manufacturan o usan níquel, por plantas que queman petróleo o carbón y por incineradores de basura. En el aire, se adhiere a partículas de polvo que se depositan en el suelo. El níquel liberado en desagües industriales termina en el suelo.
Litio	77 toneladas	El hidróxido de litio tiene aplicación en la industria de cerámica y en la medicina como antidepresivo y en sistemas de aire acondicionado.	Neurotóxico y tóxico para el riñón. Intoxicación por litio produce fallas respiratorias, depresión del miocardio, edema pulmonar y estupor profundo. Daño al sistema nervioso, llegando a estado de coma e incluso la muerte.	Puede lixiviarse fácilmente a los mantos acuíferos, se ha encontrado en pequeñas cantidades en diferentes especies de peces. El litio no es volátil por lo que pueden regresar a la superficie a través de deposición húmeda o seca.

Tabla 4 (continúa).

Sustancia	Liberación al ambiente de 1960 al 2006 o en los últimos 43 años	Fuentes de Exposición	Daños a la salud	Daños al ambiente
Plomo	No reportado	Puede ocurrir al respirar aire o polvo, al comer o tomar agua contaminada y al ingerir trozos de pintura seca con plomo o jugar en tierra contaminada.	El plomo puede causar daño al sistema nervioso, los riñones y el sistema reproductivo.	No se degrada. Compuestos de plomo son transformados por la luz solar, el aire y el agua. Cuando se libera al aire puede ser transportado largas distancias antes de sedimentar. Se adhiere al suelo. Su paso a aguas subterráneas depende del tipo de compuesto y de las características del suelo.

Citado por Jacott, 2005 y Castro y Díaz, 2005.

2.6 Cantidad de agua contaminada por tipo de pila o batería

Las pilas al término de su vida útil generalmente son desechadas en basureros, donde por acción de la humedad se corroen y destruyen, liberando metales pesados y compuestos tóxicos que contaminan suelos y cuerpos de agua superficiales o subterráneos. Una pila alcalina puede llegar a contaminar 175,000 litros de agua, una pila de zinc-carbono 3,000 litros, una de zinc-aire 12,000 litros, una pila de óxido de plata 14,000 litros, 1 batería de reloj es capaz de contaminar medio millón de litros, y una micro-pila de botón de mercurio 600,000 litros de agua. Este último dato es el consumo promedio de toda la vida de treinta personas. Para dar una idea de lo que significan estos número, 11 pilas de botón de óxido de mercurio pueden contaminar 6.5 millones de litros de agua, que son los que tiene la alberca universitaria de la UNAM. Aun más, una pila común puede contaminar la cantidad de agua que necesita una familia durante toda su vida. El potencial de contaminación que tiene cada tipo se debe a los compuestos tóxicos que contienen, principalmente el mercurio, presente en casi todas ellas. (Castro y Díaz, 2005).

La tabla 5 muestra un resumen acerca de la cantidad de agua que puede contaminar una pila.

Tabla 5. Cantidad de agua contaminada por tipo de pila.

Pilas, micropilas y baterías	Agua contaminada/ unidad
Carbón-zinc	3, 000 litros
Zinc-aire	12,000 litros
Óxido de plata	14,000 litros
Alcalinas	167,000 litros a 175,000
Mercurio	600, 000 litros

Fuente: Odón de Buen, 2007.

2.7 Situación de consumo en México

Se estima que entre 1995 y 2003 se generaron 35,500 toneladas anuales de residuos de pilas y baterías. Más de 500 millones de baterías de importación legal se consumieron en 1997 y aproximadamente 300 millones de baterías de origen ilegal.

En los últimos 43 años, en el territorio nacional se han liberado al ambiente aproximadamente 635 mil toneladas de pilas, cuyos contenidos incluyen elementos inocuos al ambiente y a la salud (en cantidades proporcionalmente adecuadas), como carbón (C) o zinc (Zn), pero también elementos que pueden representar un riesgo debido a los grandes volúmenes emitidos, como es el caso de 145,918 toneladas de dióxido de manganeso (MnO₂) y otros elementos tóxicos como 1,232 toneladas de mercurio (Hg); 22,063 toneladas de níquel (Ni); 20,169 toneladas de cadmio (Cd) y 77 toneladas de compuestos de litio (Li). Dichas sustancias tóxicas representan casi el 30 % del volumen total de residuos antes mencionado, es decir, aproximadamente 189,382 toneladas de materiales tóxicos para el periodo comprendido entre 1960 y 2003 (Castro y Díaz 2004).

En 2004, se utilizaron cerca de mil toneladas de retardantes de fuego bromados en la fabricación de 674 millones de teléfonos celulares. Este químico se bioacumula, es neurotóxico y puede deteriorar las funciones de aprendizaje y memoria, interfiere con las hormonas tiroidea y estrógeno y la exposición en la gestación puede relacionarse con problemas de comportamiento (Jacott, 2005).

En México se estima un consumo anual de 450 millones de pilas, en los últimos 43 años, se han liberado al ambiente aproximadamente 635 mil toneladas de sus componentes, creando riesgos potenciales tanto para la salud humana como al ambiente. Es hasta el 2006 cuando se emite el proyecto de norma (PROY-NMX-AA-104-SCFI-2006), donde se reporta un total de 600 millones de pilas y baterías primas, lo que representa un consumo anual promedio de 6 pilas por habitante, sin considerar a las que vienen incluidas en los aparatos nuevos.

El consumo de baterías Ni-Cd para teléfonos celulares para los últimos ocho años se puede obtener a partir del número de personas que desde 1997 (año en que se empieza a generalizar el uso de telefonía celular) utilizan este servicio. De acuerdo con los datos de INEGI, en mayo de 2003 existían un total de 27,164,729 usuarios, que emplearon hasta 2001 principalmente modelos con baterías de Ni-Cd; para el 2002 dicha tecnología es sustituida por Ion-Li y Ni-MH. Cabe mencionar que la cifra en toneladas obtenida está ligeramente subestimada, ya que es probable que una minoría de usuarios ha cambiado ya una o más veces la pila a sus teléfonos; también hay que considerar que la gran mayoría de usuarios ha cambiado de aparato antes de que la pila se descarte.

Las baterías usadas en los teléfonos inalámbricos son una fuente importante de Cd debido a que tienen una envoltura relativamente frágil. Cada año se consumen 75 toneladas de baterías de telefonía inalámbrica; 18 por ciento de su contenido es cadmio (13.5 toneladas) y 20 por ciento níquel (15 toneladas) lo que nos da una cantidad aproximada de 28.5 toneladas anuales de residuos peligrosos sólo para telefonía inalámbrica.

El Instituto Nacional de Ecología (INE) basa un estimado de consumo de 10 pilas por habitante. En el país se consumen 600 millones de pilas al año, De éstas, 80 % no se degradan. En los últimos 7 años se han generado un promedio anual de 36 mil toneladas de pilas y baterías, aproximadamente, 0.12 por ciento del total de residuos municipales, lo cual equivale a 10 pilas/habitante/año o aproximadamente 400 g/habitante/año.

2.8 Acciones tomadas en México para disminuir la problemática

Desde que se propagó el uso de baterías en México, a partir de los inicios de la década de 1960, éstas se han desechado en forma inapropiada; en el mejor de los casos van a dar a tiraderos municipales que cumplen con las especificaciones técnicas y en el peor de los casos, se tiran cerca de ecosistemas frágiles, cuerpos de agua o se emiten al aire sus componentes tóxicos a través de la quema de basura.

México cuenta desde noviembre del 2005 con una planta que ofrece la tecnología de reciclaje equiparable a la exigida por la normatividad europea, la cual marca la pauta en este tipo de procesos a nivel mundial. La planta de Sistemas de Tratamiento Ambiental S.A. de C.V. (SITRASA) es la primera en Latinoamérica en dedicarse al tratamiento de baterías y/o pilas, y se encuentra registrada dentro de la Asociación Europea de Reciclaje de Pilas (EBRA), como se muestra en la página de Internet de la asociación (www.ebrarecycling.org). SITRASA cuenta con todos los permisos necesarios para manejar y tratar a estos residuos en México, sin embargo no cuenta con ningún otro tipo de apoyo de parte del gobierno mexicano. La recolección de las pilas usadas se lleva a cabo como empresa privada, y ellos mismos salen a buscarlas a los generadores de este tipo de residuos como lo son escuelas, empresas y oficinas de gobierno. Un ejemplo de estos procesos de recolección es la campaña que actualmente se lleva a cabo en la Facultad de Química de la UNAM, llamada ConCiencia Química. Este caso se estudia con mayor detalle en la sección 2.9. El método de reciclaje utilizado en la planta de SITRASA, situada en Irapuato, se basa en la pirometalurgia. Los costos de reciclaje por tonelada de pilas reciclada fueron protegidos por la empresa como confidenciales.

Las prácticas de reciclaje en México han estado ausentes debido a los altos costos económicos, y las prácticas con tecnologías no adecuadas han dado lugar a costos ambientales no estudiados. A pesar de lo anterior, muchos grupos de ciudadanos se han preocupado por organizar programas de recolección, lo cual ha llevado a la necesidad de pensar en alternativas para disposición segura y reciclado.

Sin embargo, la correcta disposición final, conforme los términos legales antes descritos, únicamente puede realizarla una empresa ubicada en el estado de Nuevo León; en cuanto al transporte y tratamiento, en la página de Semarnat existe una lista de empresas autorizadas para ofrecer tales servicios. Desafortunadamente, el marco legal en la década de 1990 ha sido rígido para fomentar un manejo adecuado de pilas y baterías y propiciar el éxito de algunos programas propuestos, lo que finalmente ocasiona que el ciudadano preocupado por el destino de estos residuos termine desechándolas en cualquier lugar o, en el mejor de los casos, en la basura al no existir otras opciones prácticas.

2.9 Proyectos de recopilación y confinamiento actuales

- Por parte del sector gubernamental, el Instituto Nacional de Ecología organizó en diciembre de 1998 en la Ciudad de México un taller sobre reciclado de baterías Ni-Cd, donde se hicieron propuestas de diferentes países miembros de la OCDE para apoyar a México en este asunto, pero a la fecha no hay avances.
- En la Delegación Tlahuac existe la única empresa de México que está intentando hacer algo con el reciclaje de pilas.
- La compañía Wymer lleva 15 meses tratando, en las formas más rudimentarias, de reciclar las pilas.
- En la escuela Nacional Preparatoria 1 Gabino Barrera, se realiza la campaña “Acopio de pilas”. Las pilas se canalizaron con Carlos Rangel, maestro de montañismo, en el costado sur de la Alberca de Ciudad Universitaria. Comentan que en México no es posible pensar hoy en el reciclaje de pilas a nivel general, pero queda la alternativa del almacenamiento en condiciones controladas (Gaceta, UNAM, 17 de Abril del 2006 No. 3,888 ISSN 0188-5138 “Acopian pilas para reciclarlas en prep. 1” Pía Herrera.
- La realización del proyecto temático nacional de la REMEXMAR fue encomendada a la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa quien funge a su vez como Centro Coordinador y Centro de Información del Núcleo Técnico Coordinador Iztapalapa. La Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, a su vez nombró como responsable de la realización del estudio por parte de ésta institución a la Dra. Beatriz Cárdenas González, Profesora Titular del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica y responsable del Centro Coordinador y Centro de Información del NTC Iztapalapa. Mediante un convenio de prestación de servicios firmado el 17 de julio y con vigencia de 4 meses entre la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa y la Agencia de Cooperación Alemana, se formalizó dicha encomienda.

- El único centro recolector de residuos peligrosos, RIMSA, está en Mina, Nuevo León, con una planta de confinamiento seguro. Transportar un contenedor de 250 kilogramos desde la Ciudad de México tiene un costo de 650 pesos.
- La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, la Confederación de Cámaras Industriales (CONCAMIN) y la Asociación Mexicana de Pilas (AMEXPILAS), firmaron un convenio de Concertación, con el propósito de desarrollar acciones conjuntas que promuevan un correcto manejo de las baterías de desecho.
- Se expedirá una norma que restrinja el ingreso de pilas al país.
- Greenpeace es una organización no gubernamental que cuenta con un programa de recepción de pilas, a fin de que tenga una mejor disposición y tratamiento.

Campaña de recolección de la Asociación de Montañismo, UNAM

Esta campaña de recolección de pilas se lanzó en el año 2005, y duró hasta el 2006. Fue lanzada por la Asociación de Montañismo de la UNAM, en colaboración con la Facultad de Ciencias.

Durante la campaña se recolectaban pilas tanto de los miembros de la asociación como de personas externas a la misma, y se colocaron en garrafones de plástico para agua. Estos garrafones se almacenaban en una bodega, y cada mes se llevaban a la Facultad de Ciencias, que a su vez los enviaba a una planta de reciclaje para pilas.

Finalmente, la recolección de pilas se convirtió en un grave problema para la asociación cuando la Facultad de Ciencias detuvo la recolección de pilas. La participación de la gente provocó que se siguiera llenando la bodega que se había destinado para el almacenamiento temporal de las pilas (figura 2). Estas pilas se encuentran en dicha bodega a la fecha.



Figura 2. Pilas almacenadas en la bodega de la Asociación de Montañismo de la UNAM.

Conciencia Química

Es una campaña que fue lanzada en marzo de 2007 por Gumaro Viacobo Flores, profesor de la Facultad de Química de la UNAM, en conjunto con sus alumnos. Esta campaña tiene por objetivo la recolección de pilas usadas de manera permanente, para así después ser trasladadas a la planta de reciclaje localizada en Irapuato, Guanajuato. La campaña es apoyada por Imagen Inmobiliaria Urbana, quien recoge las pilas de la Facultad de Química y posteriormente las entrega a SITRASA, empresa encargada del tratamiento de las pilas.

Cabe destacar que la campaña es promocionada solamente en la Facultad de Química, por falta de recursos para ser promocionada en toda la Universidad, pues son los alumnos de la materia Economía y Sociedad quienes se encargaron de hacerle publicidad mediante carteles en la misma Facultad. En un inicio, colocaron cajas de cartón para depositar las pilas, pero esto dificultó su transporte. Debido a esto se comenzaron a recolectar en garrafones de plástico para agua, con capacidad de 20L (figura 3). Las pilas deben de llevar cinta adhesiva en los extremos para evitar el choque entre polos opuestos, y con eso, la producción de chispas.



Figura 3. Campaña de recolección de pilas, “Conciencia Química”.

Programa de Manejo Responsable de Pilas en el D.F.

Este programa surgió el 27 de febrero del 2007 y es impulsado por la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal en conjunto con la compañía Imágenes y Muebles Urbanos (IMU), la Organización Educación Ambiental Roma – Condesa, y Residuos Industriales Multiquim (RIMSA). Este programa consiste en la adaptación gradual de 250 Columnas Informativas y Turísticas con un contenedor que permite almacenar temporalmente las pilas que la ciudadanía deposite en ellos. La empresa IMU recuperará estos materiales y los enviara a reciclaje o a disposición final controlada, evitando el envío al relleno sanitario de Bordo Poniente.

En las Columnas Informativas y Turísticas la ciudadanía puede depositar, sin costo alguno, los diferentes tipos de pilas tales como AA, AAA, D, C, CR, cuadradas, pilas de botón y pilas de celular (<http://www.sma.df.gob.mx>, 2007).

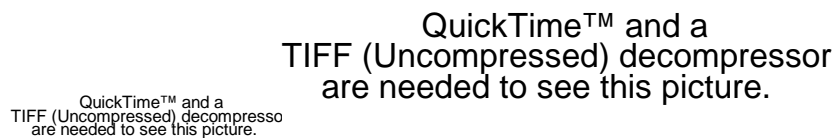


Figura 4. Columnas informativas para reciclaje de pilas en el Distrito Federal.

Fuente: <http://www.sma.df.gob.mx>

2.10 Futuros proyectos

- 1) La empresa denominada “Pilas al reciclaje” planea establecerse en el DF en la zona de Iztapalapa y se dedicará a la recolección, almacenamiento y exportación a plantas de reciclado de pilas y baterías descargadas en todas las composiciones químicas excepto pilas que contienen cromato de calcio. Brindará servicio a instituciones privadas como corporativos, universidades y escuelas. El procedimiento será que las personas aporten una cuota por los servicios de esta empresa y que ésta a su vez sea quien pague a las empresas en los Estados Unidos, que será el país a donde se trasladarán estos residuos. Esta empresa aún no ha comenzado sus operaciones pues está en espera de contar con los permisos correspondientes.
- 2) La empresa TRAIDEC, empresa francesa dedicada al tratamiento de baterías para la recuperación de metales manifestó en el año 2000, su interés de invertir en México instalando una planta a cambio de un contrato que le permitiría recuperar su inversión a través del cobro por el servicio de reciclar pilas y baterías usadas que entren en su sistema (DSE, 2000). El proceso de pirolisis que esta empresa utiliza (representada en México por Río Biotecnología), transforma residuos peligrosos en energía. El proceso es denominado DTV, el cuál es un método usado para tratar diferentes residuos industriales peligrosos e infecciosos.
- 3) En un reporte elaborado por una consultoría privada, se reporta también que una empresa denominada SOGEM manifestó su capacidad de exportar pilas Ni-Cd usadas a Corea (DSE, 2000).

2.11 Estado del arte a nivel internacional

Actualmente, se practican dos métodos principales para el reciclaje de pilas, los métodos hidrometalúrgicos y los métodos pirometalúrgicos.

Hidrometalurgia

El reciclaje mediante la hidrometalurgia consiste básicamente en el lixiviado ácido o básico del contenido de las pilas para contener a los metales en una disolución. Una vez en disolución, los metales se pueden recuperar mediante la precipitación, alterando el pH de la disolución, agregando reactivos o mediante la electrólisis. La disolución también se puede separar mediante la extracción de disolventes, utilizando un disolvente orgánico, el cual se une con los iones metálicos, separando así a los metales de la disolución. El metal se puede obtener después mediante electrólisis o precipitación (Bernardes, 2004).

Pirometalurgia

Este tipo de proceso consiste esencialmente en recuperar materiales utilizando altas temperaturas. La pirometalurgia puede eliminar al mercurio contenido en las pilas de Zn-

Mn. Después de la purificación de mercurio, el zinc se puede obtener mediante destilación (Bernardes, 2004).

Procesos en uso en el mundo actualmente

Hay en la actualidad varios procesos funcionales para el reciclaje de pilas. En algunos casos, estos procesos fueron diseñados para tratar un tipo específico de celda, en otros, las pilas se pueden reciclar junto con otros tipos de materiales. A continuación se da una breve descripción de estos procesos (Espinosa, 2004):

- *Sumitomo*: Proceso japonés basado totalmente en la pirometalurgia. Involucra costos muy altos y se usa para reciclar todo tipo de baterías y pilas portátiles. No permite el reciclaje de baterías del tipo NiCd.
- *Recytec*: Procedimiento suizo que combina tratamientos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y físicos. Se utiliza para reciclar todo tipo de pilas portátiles y también lámparas fluorescentes y tubos que contengan mercurio. El proceso no sirve para baterías de NiCd. La inversión para este proceso es menor que la requerida para el proceso Sumitomo, pero los costos de operación son mayores.
- *Atech*: Se basa en el tratamiento físico de baterías de desecho, por lo que involucra costos menores que los procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos. Se utiliza para reciclar todo tipo de pilas y baterías.
- *Snam-Savam*: Proceso francés para el tratamiento de baterías NiCd, basado totalmente en la pirometalurgia.
- *Sab Nife*: Proceso sueco para el tratamiento de baterías NiCd, basado totalmente en la pirometalurgia.
- *Inmetco*: Proceso pirometalúrgico norteamericano. También puede tratar otros tipos de desechos.
- *TNO*: Proceso hidrometalúrgico holandés. Este proceso desarrolló dos alternativas de reciclaje, una para pilas de Zn-Mn y otro para baterías de NiCd. Sólo se implementó comercialmente el tratamiento de baterías de NiCd.
- *Accurec*: Proceso alemán pirometalúrgico. Las baterías de NiCd se tratan por separado, debido a que el Cd inhibe a la recuperación de Hg y Zn mediante la destilación, ya que es un metal volátil.

Como se puede ver, los procesos hidrometalúrgicos no se han implementado comercialmente en el caso de las pilas de Zn-Mn, pero los estudios realizados para el proceso TNO probaron que es posible utilizarlos para ese tipo de celda. Por otra parte, los procesos pirometalúrgicos se han utilizado para reciclar a todo tipo de celdas.

2.12 Identificación de tecnologías desarrolladas en México

En México se han desarrollado varias investigaciones acerca del reciclaje de pilas. Sin embargo, ninguna de estas tecnologías es funcional a nivel comercial en la actualidad. La tabla 6 enumera a las investigaciones más relevantes.

Tabla 6. Identificación de tecnologías que se han desarrollado en México para la recuperación de componentes de las pilas.

Tecnología	Ventajas	Desventajas	Referencia
Recuperación electroquímica de níquel y cadmio.	Se propone que la tecnología se enfoque al manejo de pilas de teléfonos celulares.	Aplicación restringida. No se abordan aspectos económicos.	Jiménez, 2000
Disolución de pilas en un medio ácido.	La técnica se emplea para el tratamiento de pilas secas. Efectividad del 80 %.	La recuperación de los metales de la disolución es difícil, pues usa HNO ₃ concentrado.	Santiago, 2001
Polarografía de pulsos diferencial.	Se obtiene al mismo tiempo la determinación de Níquel y Cadmio.	No permite el reciclaje. Aplicación restringida a baterías de NiCd.	Mayén-Mondragón <i>et al</i> , 2002
Pirólisis o DTV.	Recuperación energética de los residuos.	Aplicación restringida, costos altos.	Traidec, 2000 www.traidec.com
Aplicación de agentes químicos de estabilización.	Se procesa y controla el plomo.	No permite reciclaje. Aplicación restringida.	Enertec de México, 2001 www.enertec.com
Reducción de los componentes de las pilas a pulpa.	Los residuos se trituran y mezclan con agua. Permite la separación magnética de trozos de metal.	No permite la extracción de metales pesados ni su reciclaje.	Enertec de México, 2001 www.enertec.com

2.13 Aspectos económicos

Costos de consumo

Las pilas de Zn-Mn no solo resultan costosas a la hora de reciclar, también antes de ser usadas. La tabla 7 muestra un resumen de los costos promedio de estas pilas, y una comparación con las pilas recargables.

Tabla 7. Costos de 2 baterías AA usadas 5 horas por semana durante un año.

Tipo de celda	Costo por batería	Tiempo de vida	Costo anual aproximado (considerando el uso de 2 pilas)	Celdas en la basura
Alcalina	\$10.00	14 horas	\$ 370.00	37
Uso pesado (carbón-zinc)	\$6.50	4.5 horas	\$750.00	116
Recargables	\$38.00	Más de 900 horas	\$22.00*	Menos de 1
*(Cargador)	(\$150.00)			

Fuente: Instituto Nacional de Ecología y Greenpeace

Además de los costos ambientales, los costos económicos que implica consumir baterías alcalinas y de uso pesado (heavy duty) son muy altos frente al gasto tan pequeño que llevan las recargables a lo largo de un año, o varios que son los que duran. Las pilas recargables pueden recargarse más de 200 veces y duran más de 900 horas de uso. Existen ya en el mercado cargadores solares para pilas recargables. Para fabricar una pila se consume 50 veces más energía de la que produce, y la corriente generada por cada pila es 450 veces más cara que la generada por la red eléctrica. Las baterías recargables tienen eficiencias de carga que van desde el 70 al 99.9 % según su tipo, lo que significa que la energía producida por estas es hasta 1.5 veces más cara que la de la red eléctrica (sin tomar en cuenta la inversión inicial que implican las celdas y el cargador).

Costos de reciclaje

Una de las principales ventajas del uso de un método hidrometalúrgico para el reciclaje de pilas, en lugar de un método pirometalúrgico, son los costos involucrados.

Las altas temperaturas necesarias en procesos pirometalúrgicos, como el proceso Recytec, involucran gastos altísimos, de hasta 4080 USD/ton de pilas. Es posible disminuir este costo a 1445 USD/ton si se ingresan al proceso materiales totalmente libres de mercurio, pero se sabe que es poco realista garantizar una separación tan efectiva de las pilas según su tipo después de ser recolectadas. Es probable que en el futuro las pilas en sus totalidad sean libres de mercurio, pero hoy en día las pilas fabricadas en el oriente todavía lo contienen, y se ha comprobado que se consumen en una cantidad considerable en México (Wiaux, 1995).

En una ruta hidrometalúrgica, como la que se propone, el acero, papel y plásticos se separarían por medios mecánicos, y el resto de los componentes (carbón, manganeso, zinc, y trazas de otros metales) se tratarían por medio de lixiviación. A diferencia de los procesos pirometalúrgicos, estos procesos implican la recuperación de zinc y manganeso en forma de compuestos químicos, y no como metales puros.

El zinc se recupera en forma de hidróxido de zinc, que es un sólido blanco y cristalino, y se utiliza principalmente como absorbente en vendajes, en la manufactura de hule, y también para sintetizar otros químicos. El manganeso se recupera como tetraóxido de manganeso, la misma forma química en la que lo contiene el mineral hausmannita, principal fuente de manganeso. A partir de esta forma se puede obtener cualquier otra forma de manganeso. Los costos de estos procesos se han estimado entre 300 y 500 USD/ton. (Wiaux, 1995).

Otros gastos importantes a considerar son los gastos de recolección. En Europa, los productores tienen la obligación de recolectar a las pilas usadas, pero en México este no es el caso. Una empresa dedicada al reciclaje de otros materiales en México aceptó que la recolección y separación del material reciclable no es un proceso fácil, o exitoso en la mayoría de los casos. La experiencia de esta empresa sería fácilmente aplicable al caso de la recolección de pilas. Esto implica un problema considerable, pues para que el reciclaje sea económicamente viable, las plantas deben operar al menos con una cantidad mínima de pilas. De lo contrario, los gastos de operación resultan mayores que lo que se puede recuperar con la venta de las materias primas obtenidas al final del proceso.

Hay procesos muy flexibles que permiten la alimentación de residuos similares, con lo cual este problema no determina si la planta de reciclaje es viable o no, ya que se puede mantener en funcionamiento se consigan las pilas necesarias o no. Además de la recolección, la mayoría de los métodos requieren que las pilas usadas se separen según el tipo de pila. Se han creado diferentes sistemas automatizados de separación de pilas, principalmente en los Países Bajos y Alemania, como son el TRI-MAG, BSA y SORBAREC. Los métodos se basan en la inducción de campos magnéticos, sensores de luz UV, fotoreconocimiento o imágenes de rayos X, y tienen velocidades de hasta 24 pilas por segundo y precisiones de hasta el 99 %, pero todo esto implica más gastos (Bernades, 2004).

2.14 Recomendaciones según EPBA

En Europa el reciclaje de pilas ya es una realidad. En diferentes países se aplican diferentes métodos de reciclaje, principalmente métodos pirometaúrgicos. Estos métodos implican un alto costo, debido a las altas temperaturas a las que se deben de llevar a cabo. Los métodos hidrometalúrgicos son prometedores pues implican costos menores, pero, como prueba este estudio, todavía se encuentran en desarrollo. En ambos casos, la recolección y separación de pilas son los puntos que involucran un mayor reto. La European Portable Battery Association, o Asociación Europea de Baterías Portables (EPBA), hace las siguientes recomendaciones para establecer un sistema de recolección y reciclaje de pilas que sea sustentable, y se pueden consultar en la página de Internet de la asociación: www.epbaeurope.net.

Fundamentos jurídicos

Un fundamento jurídico es esencial para que se establezca un sistema nacional de

recolección y reciclaje de baterías. Esto se debe a que los productores de baterías solamente se harán responsables del financiamiento del reciclaje si:

1. Hay una obligación legal sobre los productores que venden baterías,
2. El gobierno impone acciones sobre los que no cumplan sus obligaciones.

¿Quiénes son los productores?

La definición de un productor es importante para que la ley imponga la misma responsabilidad sobre todos los que vendan las pilas que se tendrán que recolectar al final de su vida útil en un país.

La EBPA define como productor a cualquiera que:

1. Fabrique o importe y venda pilas bajo su propia marca de fábrica.
2. Venda las baterías fabricadas por otros bajo su propia marca de fábrica.
3. Importe y venda baterías de las marcas de otros.
4. Venda aplicaciones eléctricas con baterías reemplazables.
5. Venda aplicaciones eléctricas con baterías que no se pueden sustituir por los usuarios.
6. Venda las baterías por larga distancia, por ejemplo, vía Internet.

Responsabilidad del productor

Los sistemas nacionales, con el objetivo de la recolección y el reciclaje de baterías gastadas, requieren la coordinación de una serie de operaciones separadas para poder funcionar eficientemente. Es, por lo tanto, necesario entender e identificar las operaciones implicadas.

El paso siguiente es definir responsabilidad de una manera tal que la cadena entera de operaciones se realice eficientemente, al costo más bajo y con cargas mínimas en el ambiente, que pueden ser significativas si no se controlan. Por estas razones, el EPBA recomienda fuertemente la división siguiente de responsabilidades:

Medida de la tarifa de recolección

EPBA sugiere que la tarifa de la colección se defina de una manera que sea medible con exactitud. Sobre los años un número de métodos se han adoptado para medir la tarifa de la colección incluyendo:

1. El porcentaje de ventas en el mismo año.
2. El porcentaje de ventas sobre un número de años.
3. El porcentaje de las baterías gastadas disponibles para la colección.
4. El peso recogido por habitante.

Sin embargo, ninguno de éstos métodos ha probado ser enteramente satisfactorio por varias razones. Los métodos 1 y 2 son inadecuados porque no hay relación entre las pilas vendidas y las pilas desechadas. El análisis de pilas desechadas realizado en los Países Bajos realizado por la EPBA ha demostrado que las baterías primarias pueden tomar hasta 15 años a partir de la fecha de la compra para aparecer en la corriente de pilas desechadas.

Además, el peso de baterías vendidas en cualquier país es muy difícil de determinar sin un registro nacional de productores. El método (c) es técnicamente correcto pero fue rechazado por el Consejo de los Estados Asociados en 2004 para las baterías de NiCd debido a los altos costos requeridos para obtener estadísticas confiables sobre la corriente de basura municipal entera en un país. El método (d) supera las dificultades relacionadas con la variabilidad de los datos que es inherente en los otros tres métodos, por lo que proporciona un valor útil y comparable al progreso de la medida. Sin embargo, debe ser relacionado con el consumo de baterías.

Objetivo de recolección

Cuando se ha decidido la tarifa de recolección, el siguiente paso es determinar una cantidad de pilas recolectadas como objetivo de recolección. Es importante considerar que el objetivo debe ser realizable dentro del tiempo especificado.

Los factores que deben considerarse antes de fijar un objetivo son:

- Si una infraestructura nacional para la recolección de pilas se ha instalado o requiere ser instalada.
- Número de años de la operación de la colección.
- Nivel de la conciencia pública.

Los objetivos que son indicativos y buscan una mejora continua en las cantidades de la colección son a menudo más eficaces y ofrecen un mayor incentivo a su logro que los objetivos obligatorios que son poco realistas.

Conciencia pública

Es lógico y natural que los resultados de la recolección dependen principalmente del comportamiento de los consumidores. Debido a que las baterías no ocupan mucho espacio en sus hogares, la gente tiende a mantener las pilas en varios lugares dentro de ellos. Estudios sobre el consumidor en Alemania, Países Bajos y Bélgica demuestran que la gran mayoría de la población sabe sobre los sistemas de recolección (80-90 %), pero solamente una parte pequeña de ellos (30-50 %) los utiliza regularmente.

Los esquemas más eficaces de recolección son los que están cerca del consumidor, es decir donde el consumidor no tiene que tomar medidas extraordinarias para entregar las baterías usadas al esquema de recolección.

Las entidades públicas deben promover un sistema eficaz de recolección para ayudar a cambiar actitudes del consumidor mediante la comunicación eficaz.

Registro de productores

La EPBA cree que los gobiernos deben establecer un registro nacional de productores para:

1. Reducir al mínimo la no participación.
2. Ayudarse a sí mismos a procesar a los que no participen.
3. Generar un banco de datos que se puede utilizar para supervisar tendencias en el mercado de las pilas y en la eficacia de la recolección y las operaciones del reciclaje.

Para poder cumplir los objetivos, los gobiernos deben de obligar a los productores a:

- Registrar su negocio anualmente; la venta de las baterías sin registro no se debe permitir.
- Divulgar anualmente la cantidad de pilas, según tipo químico, que han colocado en el mercado en los 12 meses que preceden.
- Divulgar cómo se proponen llevar a cabo su recolección y obligación del reciclaje, ya sea individualmente o en común con otros productores, o uniéndose a una organización dedicada a la recolección y reciclaje.
- Divulgar la cantidad de pilas recogidas y recicladas en los 12 meses que preceden.

Reciclaje de pilas

La EPBA recomienda que las pilas recogidas sean recicladas para recuperar los metales contenidos en ellas. Sin embargo, antes de reciclar a las pilas, es necesario clasificarlas según sus componentes químicos, para poderlas tratar en los procesos que pueden recuperar sus metales contenidos.

El clasificar se puede realizar manualmente, automáticamente o semiautomático en las siguientes clasificaciones químicas:

1. Pilas alcalinas o del tipo zinc-carbón
2. Pilas del tipo Níquel-Cadmio y pilas recargables de hidruro de níquel
3. Baterías recargables de ion litio
4. Baterías recargables ácidas de plomo
5. Pilas de botón

Una vez que estén clasificadas las pilas, se puedan reciclar por una de las 40 compañías dedicadas al reciclaje en Europa y en el exterior enumeradas en base de datos de EPBA.

En el caso de México, las opciones que se encontraron fueron el confinamiento, por parte de RIMSA, y el reciclaje, operado por SITRASA.

Financiamiento

EPBA cree que un sistema de la responsabilidad compartida es esencial para cualquier esquema de recolección y reciclaje de pilas que funcione eficientemente. Esto significa que:

- Los usuarios finales deben entregar las baterías usadas en los puntos de recolección.
- Las autoridades locales deben de generar instalaciones para la recolección.
- Los productores deben tomar las baterías recogidas y reciclarlas.
- No se debe de impedir a los productores el poder recuperar sus gastos mediante los usuarios definitivos, a lo largo de la cadena de distribución.
- Las autoridades del gobierno deben hacer cumplir la ley y procesar a los que no participen.
- Las empresas dedicadas al reciclaje de pilas deben funcionar en un mercado competitivo.

La experiencia demuestra que donde se siguen estos principios para la recolección y el reciclaje de pilas, el costo involucrado es el más bajo.

El EPBA discrepa con un sistema del depósito, porque dicho sistema no es económicamente factible y es impráctico. Hay muchas dificultades ligadas al control del sistema y agregan una carga enorme al comercio. Además, no actúa como incentivo para recoger las baterías debido a su curso de vida largo (3-15 años). Finalmente, el sistema es muy propicio al uso fraudulento.

Sistemas sustentables de recolección y reciclaje

Basándose en los muchos años de experiencia con la recolección inútil de pilas y las organizaciones del reciclaje en varios países europeos, la EPBA hace las siguientes recomendaciones para la creación de un sistema recolección nacional y de las organizaciones de reciclaje que sean rentables, eficientes y sustentables en el funcionamiento a largo plazo:

1. Cada país debe definir la infraestructura nacional más apropiada de la colección por estudios experimentales que realicen en 1 o 2 ciudades y que duren por lo menos 1 año.
2. Basándose en los resultados de los estudios experimentales, los programas de la colección se deben de instalar en las ciudades elegidas.
3. La red de recolección se debe ampliar gradualmente para cubrir el país entero sobre un número de años.
4. Donde sea posible el transporte de baterías recogidas, se debe compartir con otras basuras reciclables para reducir al mínimo las consecuencias para el medio ambiente del transporte y también optimizar costos.
5. Maximizar el uso de la infraestructura establecida para la recolección de desechos

- tal como municipios y minoristas para la colección de las pilas usadas de los consumidores.
6. Tomar en cuenta las oportunidades para recoger pilas en las escuelas, instituciones nacionales (tales como aplicación de ley, hospitales, autoridades del aeropuerto, etcétera.) así como negocios e industria.
 7. Donde sea posible, las baterías recogidas se deben clasificar según tipo químico y reciclar para recuperar los metales contenidos.
 8. Establecer un método justo y equitativo para financiar la colección y reciclar actividades.

3. OBJETIVO GENERAL

Identificar una metodología práctica y económica para recuperar los componentes químicos de las pilas en desuso que puedan ser reciclables y realizar pruebas para la recuperación de metales en laboratorio.

3.1 Objetivos particulares

1. Estudiar los diferentes procesos viables para el tratamiento y reciclaje de pilas usadas.
2. Valorar la eficiencia de tratamiento por medio de lixiviación ácida, separando los componentes de las pilas alcalinas y zinc-carbón.
3. Verificar las ventajas y desventajas de tratar una pila con ácido sulfúrico o con ácido nítrico.
4. Identificar y analizar las diferentes tecnologías para la recuperación de los componentes de las pilas que hayan sido desarrolladas en México.

4. HIPÓTESIS

El método hidrometalúrgico para el reciclaje de pilas alcalinas es funcional, además de más barato y más compatible con el medio ambiente que los actuales métodos pirometalúrgicos.

Contrario a lo que se sugiere en el proyecto de norma mexicana PROY-NMX-AA-104-SCFI-2006, no se necesita ácido nítrico concentrado para extraer a los metales contenidos en las pilas. Una concentración baja de ácido nítrico permitirá la extracción de estos.

Si se utiliza KOH como agente precipitante, los compuestos químicos obtenidos tendrán un uso en la industria química.

5. METODOLOGÍA

Con base en lo expuesto anteriormente, se decidió investigar acerca de los procedimientos viables para el tratamiento y reciclaje de las pilas usadas. Los métodos investigados se basaron totalmente en la hidrometalurgia.

Debido a las diferentes características de cada tipo de pila y las diferencias entre los procesos adecuados para tratar a cada uno, este trabajo se enfocará en las pilas alcalinas. Las pilas del tipo Zn-C son muy parecidas a las alcalinas en sus componentes y estructura, por lo que las conclusiones de este trabajo aplican al tratamiento de este tipo de celdas también.

5.1 Determinaciones generales

Se llevó a cabo una colecta de pilas usadas entre gente conocida para llevar a cabo los experimentos. Se realizó un inventario de las pilas recolectadas para tener una idea acerca de las marcas más populares.

Adicionalmente, se desmantelaron 3 pilas de las 2 marcas más populares de pilas alcalinas (Duracell y Energizer) y se determinó el peso de cada uno de sus componentes. Lo mismo se hizo con pilas de la marca Eveready, la marca más popular de pilas del tipo zinc-carbón. El propósito de éstas determinaciones fue analizar la viabilidad de reciclaje de los componentes principales diferentes a los metales pesados (plástico, chatarra férrea, papel, cartón).

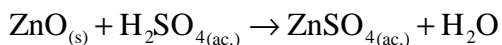
5.2 Lixiviación ácida

Los metales que se lixiviaron fueron el zinc y el manganeso, tanto por el alto contenido de los mismos en las pilas alcalinas y del tipo zinc-carbón como por su posible valor comercial. Los ácidos seleccionados para las pruebas fueron ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

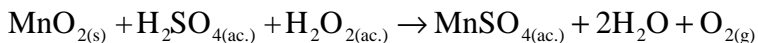
El contenido de las pilas se molió para obtener un polvo negro y homogéneo. El procedimiento consistió en dos lixiviaciones, una lixiviación neutra (con agua destilada) y una lixiviación ácida. El propósito de la lixiviación neutra fue disolver el hidróxido de potasio (KOH) presente en el interior de las pilas, que funciona como electrolito. La lixiviación ácida se llevó a cabo con un sólo ácido, y en algunos casos con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para determinar el efecto de éste sobre la solubilidad del manganeso y zinc.

Método utilizado en las lixiviaciones con ácido sulfúrico

Las siguientes reacciones químicas ocurren durante la lixiviación con H_2SO_4 :



El óxido de zinc es totalmente soluble en el ácido sulfúrico, pero el Mn_2O_3 solamente es parcialmente soluble debido a que el MnO_2 es insoluble. Es debido a esto que se agrega al H_2O_2 como agente reductor:



Esto hace que el MnO_2 se transforme en MnSO_4 , que es soluble (Freitas, 2007).

Debido a que se han publicado diversos artículos sobre la lixiviación del contenido de las pilas en H_2SO_4 , la concentración adecuada de ácido no se determinó experimentalmente, se utilizaron las concentraciones recomendadas por Veloso, *et al.*, 2005 ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3\%$ v/v, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\%$ v/v, 1/30 g/mL). En este caso lo que se determinó fue el comportamiento de la reacción conforme al tiempo.

La técnica utilizada con el ácido sulfúrico se describe a continuación:

1. Pesar 3 pilas tamaño AA.
2. Abrir las pilas con pinzas, separar contenido (papel, chatarra férrea, ánodo y cátodo).
3. Pesar los polvos y trozos provenientes del cátodo (carbón) y ánodo (zinc), descartar el resto.
4. Dejar secar dentro de un desecador 3-4 días.
5. Pesar de nuevo, determinar % de humedad.
6. Homogenizar al polvo seco con espas mecánicas.
7. Caracterización inicial:
 - a) Tomar una muestra de 0.3 g de polvo.
 - b) Llevar a cabo la preparación adecuada de la muestra por medio de digestión ácida en microondas.
 - c) Determinar el contenido de Zn y Mn mediante absorción atómica.
8. Lixiviación neutra:
 - a) Pesar 16 g de polvo seco.
 - b) Agregar 80 mL de agua destilada a un matraz Erlenmeyer de 200 mL y el polvo, dejar 5 minutos con agitación a temperatura ambiente.
 - c) Filtrar al vacío. Dejar secar al polvo 3-4 días.
9. Pesar al polvo seco resultante de la lixiviación neutra.
10. Lixiviación ácida:
 - a) Colocar un matraz de 2000 mL en un baño de temperatura constante a 40 °C.
 - b) Agregar 500 mL de disolución de ácido sulfúrico al 3 % con peróxido de hidrógeno al 1 % y esperar a que alcance la temperatura del baño.

- c) Agregar el agitador magnético.
 - d) Agregar el polvo seco proveniente de la lixiviación neutra.
 - e) Tomar muestras de 5 mL a los 1, 3, 5, 8, 12 y 18 minutos. Tomar también la temperatura en el matraz a estos tiempos para determinar si hay cambios en esta durante la reacción. Filtrar inmediatamente por gravedad a las muestras en filtro rápido (filtro usado: Whatman tamaño 4) y aforar con agua deionizada a 50 mL.
11. Determinar el contenido de zinc y manganeso a las disoluciones obtenidas mediante absorción atómica.

Método utilizado en las lixiviaciones con ácido nítrico

Debido a que no se encontró información acerca del uso de ácido nítrico para llevar a cabo las lixiviaciones, se llevaron a cabo experimentos con la finalidad de determinar la concentración adecuada de ácido para lograr un porcentaje de remoción adecuado de los metales. Primero, se llevaron a cabo experimentos preliminares de solubilidad con este ácido. Para esto, se utilizaron diferentes concentraciones de ácido nítrico en muestras de 1 g. de polvo. Todas las disoluciones de ácido contenían peróxido de hidrógeno al 1 %. En estas determinaciones no se cuantificó Zn o Mn, sólo se pesaron los polvos restantes del lixiviado. Con base en estos resultados se eligieron tres concentraciones de ácido para llevar a cabo las lixiviaciones de nuevo y determinar el contenido de metales pesados. La duración de cada prueba en esta etapa fue de 20 minutos, basándose en las recomendaciones encontradas para el H_2SO_4 (Veloso, 2005).

Habiendo escogido las tres concentraciones que se consideraron adecuadas, se repitieron los experimentos pero ahora determinando mediante absorción atómica las cantidades de Zn y Mn extraídas. Estos experimentos se repitieron luego sin H_2O_2 para determinar el efecto de éste último.

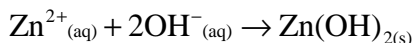
La técnica utilizada con el ácido nítrico se describe a continuación:

1. Pesar 3 pilas tamaño AA.
2. Abrir las pilas con pinzas, separar contenido (papel, chatarra férrea, ánodo y cátodo).
3. Pesar los polvos provenientes del cátodo (carbón) y ánodo (zinc), descartar el resto.
4. Colocar dentro de un desecador durante 3-4 días.
5. Pesar de nuevo, determinar % de humedad.
6. Homogenizar al polvo seco mediante el uso de aspas mecánicas.
7. Caracterización inicial:
 - a) Tomar una muestra de 0.3 g de polvo.
 - b) Llevar a cabo la preparación adecuada de la muestra por medio de digestión ácida en microondas
 - c) Determinar el contenido de Zn y Mn mediante absorción atómica.
8. Lixiviación neutra:

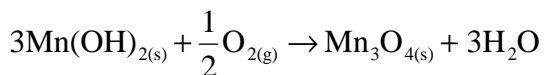
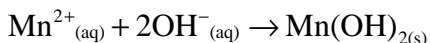
- a) Pesar 20 g de polvo seco.
 - b) Agregar 100 mL de agua destilada a un matraz Erlenmayer de 200 mL y el polvo, dejar 5 minutos con agitación a temperatura ambiente.
 - c) Filtrar al vacío. Dejar secar al polvo 3-4 días.
9. Pesar el polvo seco resultante de la lixiviación neutra.
10. Lixiviación ácida:
- a) Colocar al reactor en un baño de agua a temperatura ambiente.
 - b) Agregar el ácido correspondiente en la concentración y proporción sólido-líquido adecuada (ver diagrama de flujo). Si el experimento incluye H₂O₂, incorporarla a la disolución ácida.
 - c) Agregar el agitador magnético.
 - d) Agregar lentamente los 2 g de polvo y dejar 20 minutos.
 - e) Filtrar a la disolución obtenida.
11. Determinar el contenido de Zn y Mn a las disoluciones obtenidas.

5.3 Precipitación

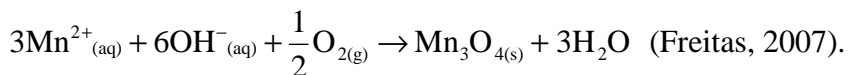
La precipitación selectiva de Zn y Mn involucra un control delicado del pH de la disolución. Para esto se sugiere agregar KOH gota a gota, de preferencia el obtenido del lixiviado neutro. Las reacciones de precipitación en el caso del zinc son:



Para el manganeso, las reacciones son:



La reacción total es:

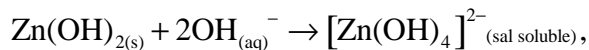


Para obtener el producto deseado es necesario tener oxígeno disuelto en la disolución, como indica la última ecuación. Es por eso que se sugiere agregar peróxido de hidrógeno a la disolución para favorecer a la reacción de precipitación.

El procedimiento de precipitación para recuperar los metales de la disolución se describe a continuación:

1. Llevar a cabo precipitación en un matraz Erlenmayer a temperatura ambiente con agitación.
2. Agregar la disolución de KOH o algún otro hidróxido con H₂O₂ a la disolución ácida hasta pH = 6. Después de pH = 6, agregar la disolución

básica gota a gota. Tomar muestras de la disolución cada unidad de pH, llevar hasta pH = 11. Se espera que el zinc deje de precipitar entre pH de 8 y 9, a los cuales el manganeso comienza a precipitar. A pH = 13, la siguiente reacción se lleva a cabo:



por lo que se recomienda trabajar hasta pH = 11.

5.4 Cuantificación de zinc y manganeso por absorción atómica

Se determinó la cantidad de zinc y manganeso a los sólidos y disoluciones obtenidos de los experimentos de lixiviación y precipitación.

Para poder analizar a los sólidos mediante espectrometría de absorción atómica, se llevaron a cabo las digestiones de los mismos utilizando presión controlada y calentamiento por microondas. El método utilizado fue el método “Coal Ash” según CEM, el fabricante del horno utilizado. El procedimiento se describe a continuación:

1. Se pesaron 0.3 gramos de muestra en cada contenedor. Se agregaron 3 mL de HNO₃, HCl y HF a cada contenedor.
2. Se sellaron los contenedores y se conectaron al sistema de control de presión del horno.
3. Se programo la primera y única etapa conforme a las variables descritas en la tabla 8:

Tabla 8. Variables de digestión a presión controlada.

Variable	Valor
% Potencia	75
PSI	120
Tiempo	25:00
Tap	15:00
Vel. ventilador	100

4. Se corrió el programa de calentamiento programado en 3 hasta que este se completó.
5. Se dejaron enfriar a las muestras por 5 minutos, y se despresurizó al sistema.
6. Se removieron los contenedores del horno.
7. Se ventilaron los contenedores en una campana y se filtraron las disoluciones obtenidas para separar el carbón restante.



Figura 5. Los contenedores en la charola que se introdujo al horno de microondas.



Figura 6. Horno de microondas con los contenedores.

A las disoluciones obtenidas de las digestiones y los experimentos se les determinó la cantidad de zinc y manganeso por medio absorción atómica. El equipo utilizado fue un

Varian SpectrAA 220, con sistema Autodilutor SIPS (Sample Introduction Pump System). Los parámetros instrumentales utilizados se muestran en las tablas 9 y 10:

Tabla 9. Parámetros instrumentales utilizados durante la determinación de manganeso.

Manganeso	
Longitud de onda (nm)	279.5 nm
Slit (ancho de ventana) (nm)	0.2 nm
Método	Curva de calibración
Método atomización	Flama aire/acetileno

Tabla 10. Parámetros instrumentales utilizados durante la determinación de zinc.

Zinc	
Longitud de onda (nm)	213.9 nm
Slit (ancho de ventana) (nm)	1.0 nm
Método	Curva de calibración
Método atomización	Flama aire/acetileno

El apéndice I contiene más información acerca de la espectrometría de absorción atómica.

5.5 Diagrama de flujo

En la figura 7 se muestra un diagrama de flujo que resume la metodología utilizada.

Separador de papel

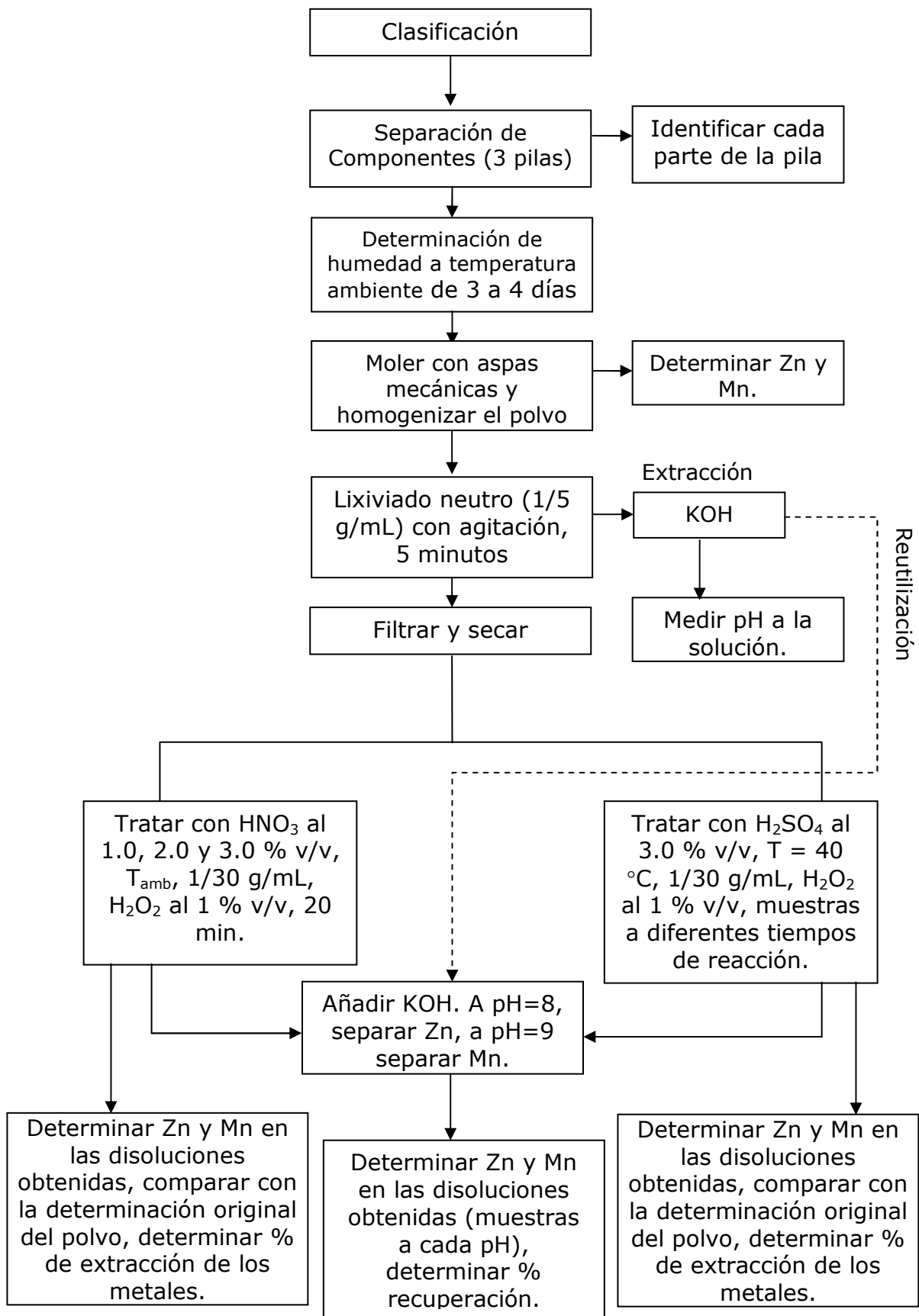


Figura 7. Diagrama de Flujo desarrollado.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Determinaciones generales

Los resultados del inventario de las pilas recolectadas de las marcas más populares se muestra en la tabla 11. A partir de estos valores, se pueden ver las ocurrencias de las distintas marcas. Con base en estudios similares a los que se presentan en la tabla 11 se puede establecer la tarifa de recolección por fabricante, según las recomendaciones de la European Portable Battery Association (EPBA).

Debido a que no hay una relación entre las pilas vendidas y las pilas desechadas de cada marca, (porque los consumidores las retienen en sus hogares durante diferentes periodos de tiempo), un estudio de mercado tradicional no puede ser una herramienta efectiva para asignar una tarifa de recolección a cada fabricante. Es necesario medir las ocurrencias de las marcas en pilas de desecho.

Las pilas que aparecieron con mayor frecuencia fueron las de la marca Duracell, por lo que sería el fabricante con la obligación de recolectar el mayor número de pilas usadas. En segundo lugar aparece Energizer. Se puede ver que marcas como Panasonic o Kodak aparecieron con menor frecuencia. Las marcas que tuvieron menos de 3 ocurrencias se contaron como “otras”.

Tabla 11. Muestreo de marcas de pilas usadas (tamaño AA).

Duracell	77
Energizer	44
Varta Alkaline Extra Long Life	30
Sony Super	23
Rocket	20
Eveready	17
Rayovac Maximum Plus	13
Panasonic Alkaline	11
Kirkland	8
RadioShack Enercell	8
Rayovac Heavy Duty	7
Everactive	7
Varta Alkaline	6
Sony Alkaline	5
Panasonic Super Ultra	5
Panasonic Ultra Hyper	5
Energizer e2Ti	4
Kodak Alkaline	3
Panasonic Digital	3
Otras	53

El peso de cada uno de los componentes externos de las pilas se muestran en las tablas 12, 13 y 14. Algunos pesos pueden variar debido a la humedad de las partes internas, causada por la presencia del electrolito. Las tablas 12, 13 y 14 muestran que las pilas contienen compuestos muy diversos. Debido a los bajos valores comerciales de los metales pesados y a los costos asociados a su extracción, se recomienda tomar en cuenta el valor de estas partes para enviar a reciclaje. La cubierta exterior de metal y los colectores de corriente de los ánodos de las pilas se han reciclado como chatarra férrea, y las partes de papel y cartón también se pueden separar y reciclar a parte.

Tabla 12. Pesos (g) de los componentes de las pilas alcalinas Duracell, tamaño AA.

Número	Peso Total	Cubierta de Plástico	Cubierta de Metal	Colector de corriente ánodo	Aro Cartón	Tapa inferior	Ánodo	Cátodo
1	23.8434	0.2640	4.1027	0.7314	0.0193	0.6669	3.0146	14.4205
2	23.6966	0.2654	4.0073	0.7816	0.0200	0.6581	3.6819	14.0510
3	23.6693	0.2571	4.0363	0.7289	0.0181	0.6729	3.0502	14.4323
Promedio	23.7364	0.2622	4.0488	0.7473	0.0191	0.6660	3.2489	14.3013

Tabla 13. Pesos (g) de los componentes de las pilas alcalinas Energizer, tamaño AA.

Número	Peso Total	Cubierta de Plástico	Cubierta de Metal	Colector de corriente del ánodo (con tapa inferior)	Ánodo	Cátodo
1	24.4545	0.2472	5.6854	1.5328	5.7986	10.7095
2	24.4490	0.2358	4.6640	1.5325	2.7282	14.3552
3	23.6693	0.2280	4.7638	1.5326	5.5609	11.0603
Promedio	24.1909	0.2370	5.0377	1.5326	4.6959	12.0417

Tabla 14. Pesos (g) de los componentes de las pilas zinc-carbón Eveready, tamaño AA.

Número	Peso Total	Cubierta de Metal Exterior	Plástico Azul	Barra Cilíndrica	Tapa Inferior
1	17.8402	3.3406	0.4040	1.0728	0.2203
2	17.8296	3.3406	0.4012	1.0264	0.2203
3	18.1524	3.3136	0.4032	1.0492	0.2192
Promedio	17.9407	3.3316	0.4028	1.0495	0.2199

Tabla 14 (continuación). Pesos (g) del resto de los componentes de las pilas zinc-carbón Eveready, tamaño AA.

Número	Tapa Superior	Papel	Carbón	Cubierta de Metal Interior	Anillo Negro	Anillo Blanco
1	0.3154	0.3812	8.4490	3.1700	0.0431	0.0351
2	0.3116	0.3782	8.4287	3.3736	0.0429	0.0349
3	0.3801	0.3609	9.2335	3.0354	0.0436	0.0345
Promedio	0.3357	0.3734	8.7037	3.1930	0.0432	0.0348

La figura 8 muestra los componentes internos de una pila alcalina. El ánodo y el cátodo se encuentran dentro del cuerpo principal (cilindro metálico), y se muestran en la figura 9. La parte negra corresponde al cátodo: carbón con dióxido de manganeso (MnO_2), y la parte gris corresponde al ánodo, que consiste en una cubierta de papel rellena de polvo de zinc de alta pureza (figura 10).



Figura 8. Componentes internos de una pila alcalina

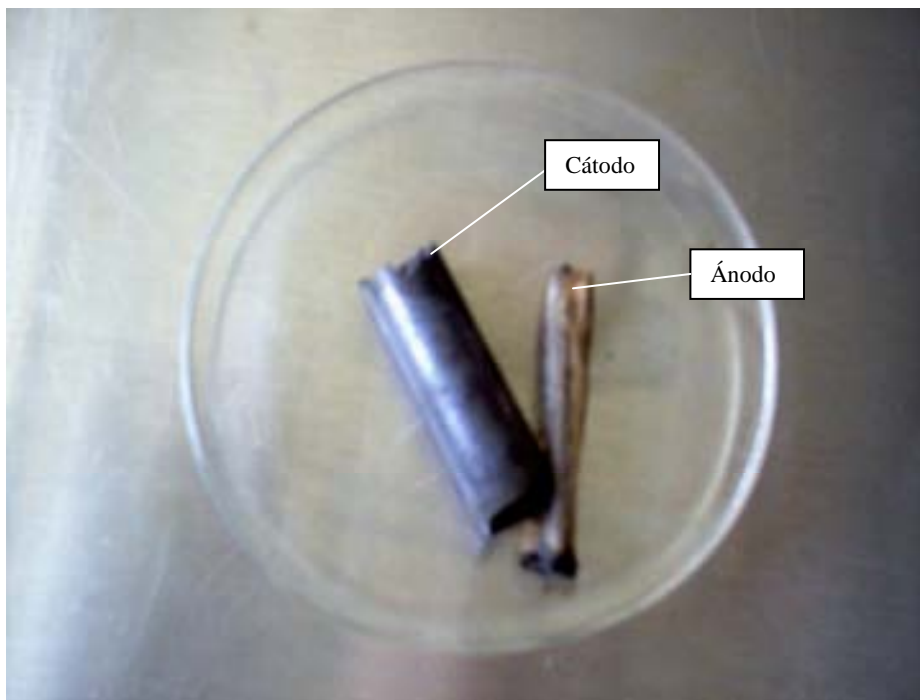


Figura 9. Ánodo y cátodo de una pila alcalina.

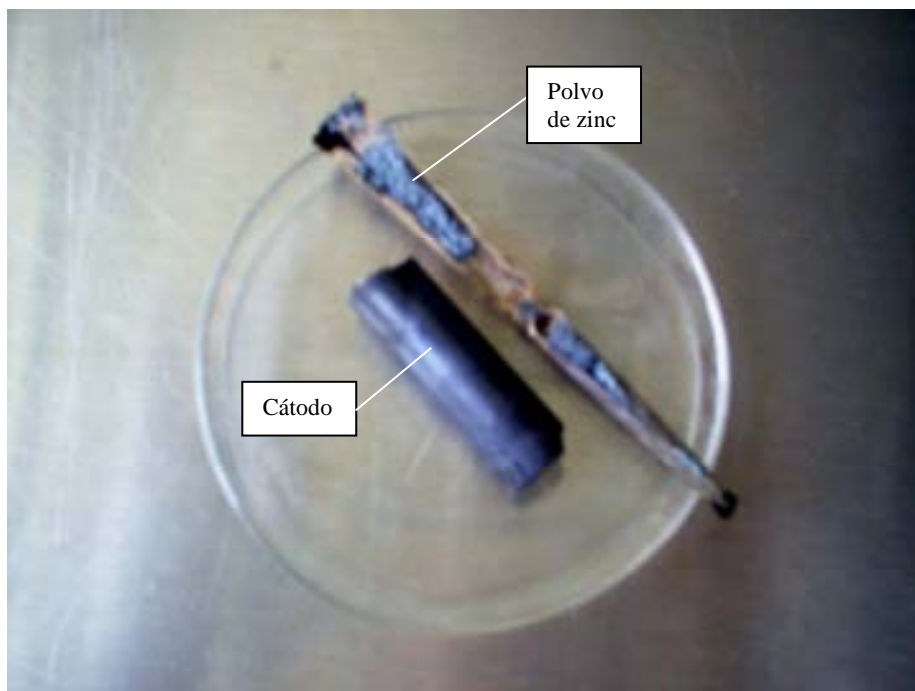


Figura 10. Polvo de zinc contenido en el ánodo.

6.1 Lixiviado con ácido sulfúrico

La tabla 15 muestra los resultados de la caracterización inicial del polvo. El tamaño de la muestra representa el peso del polvo disuelto durante la digestión en microondas. La concentración de cada metal en la solución obtenida también se muestra en la tabla. El volumen de esta solución fue 50 mL. Con esos parámetros se determinó la cantidad de zinc y manganeso en el polvo, y luego el % en peso.

Tabla 15. Caracterización inicial.

Parámetro	Mn	Zn
ppm en la disolución analizada	2077	1616
mg en 50 mL (vol. de aforo)	103.85	80.8
Tamaño de la muestra (mg)	307.9	307.9
% peso	33.72	26.24

La tabla 16 muestra los resultados del lixiviado con ácido sulfúrico. Se tomaron muestras a los tiempos indicados, y se determinó la concentración de éstas muestras. A partir de esta concentración se determinó la cantidad del metal en cuestión disuelto a ese tiempo, y con la caracterización inicial y la cantidad de polvo utilizado en el experimento se determinó la extracción.

Tabla 16. Concentración de los metales en las muestras tomadas a diferentes tiempos.

t (min)	Mn ppm	Zn ppm
0	0	0
1	511.8	457.4
3	595.8	515.5
5	556.7	489.4
8	528.1	468.4
12	527.4	469.0
18	534.2	470.0

La figura 11 muestra los resultados del lixiviado con ácido sulfúrico. En estos experimentos, las muestras tomadas a los diferentes tiempos se filtraron por gravedad. Se observó que los niveles de extracción fueron menores a los deseados. También se observó que el comportamiento de la reacción fue bastante irregular. A partir del minuto 3, el porcentaje de extracción comienza a disminuir, y se sabe que la reacción es irreversible (Bueno, 2001, Veloso, 2005).

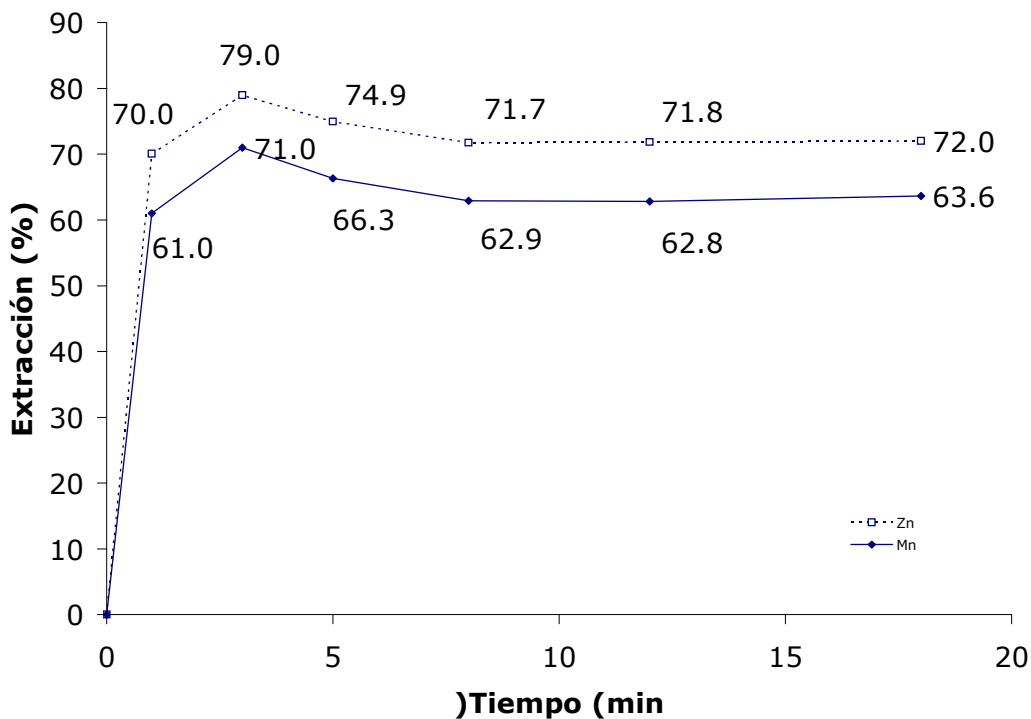


Figura 11. Comportamiento de la reacción de lixiviación de Zn y Mn con H_2SO_4 durante los primeros 20 min. Muestras filtradas por gravedad. ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2O_2] = 1\text{ \% v/v}$, sólido/líquido = 1/30)

La figura 12 representa al inverso de velocidad de reacción $\left(-\frac{1}{r_a}\right)$ contra el avance de la reacción, o conversión de óxido de zinc (fracción de moles de óxido de zinc que han reaccionado). La velocidad de reacción es el cambio de la concentración del reactivo en cuestión con el tiempo, y tiene unidades de $\frac{mol}{L \cdot min}$. En este caso, la velocidad de reacción se calculó con la sencilla fórmula $\frac{C_n - C_{n-1}}{t_n - t_{n-1}}$, donde C_n es la concentración de óxido de zinc al tiempo de muestreo, t_n , y C_{n-1} es la concentración en el tiempo del muestreo anterior, t_{n-1} . El óxido de zinc es el reactivo limitante en esta reacción, por lo que la figura 12 se refiere tanto a su velocidad de reacción como a su conversión. Se observa que la forma de esta curva no es la que se esperaría de una reacción irreversible, se espera una curva de forma exponencial, y con cambios de pendiente menos repentinos. El apéndice B muestra una discusión mas detallada de este tipo de curvas y su utilidad.

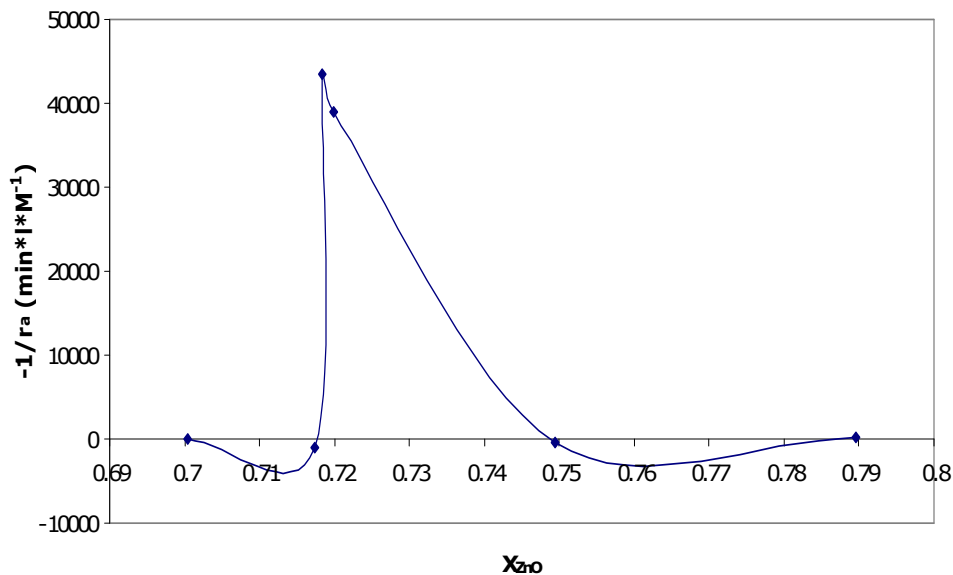


Figura 12. El inverso de la velocidad de reacción contra el avance de reacción para el lixiviado con H_2SO_4 , muestras filtradas por gravedad.

Estas incongruencias se asociaron al proceso de filtrado de cada muestra. Debido a que el filtrado por gravedad es lento, la reacción puede seguir sucediendo durante la filtración. Esto evita que se detenga la reacción en el momento deseado, pues los reactivos (sólidos y disolución ácida) no se están separando instantáneamente. Otra posible fuente de error es la cantidad de muestra que pudo haber quedado en el papel filtro, pues, a pesar de que se enjuagó 3 veces con agua deionizada, utilizando volúmenes totales de lavado de 9 mL en cada muestra, esto no garantizó la recuperación de toda la disolución.

Debido a lo anterior, se repitió el experimento, realizando los filtrados al vacío. Los resultados de la repetición se muestran en la figura 13, y presentan un comportamiento más cercano a lo esperado en los primeros 5 datos, hasta donde no se muestra reversibilidad. Los porcentajes de extracción mayores al 100 % se explican más adelante, después de haber presentado los fundamentos para dicha explicación (figura 14).

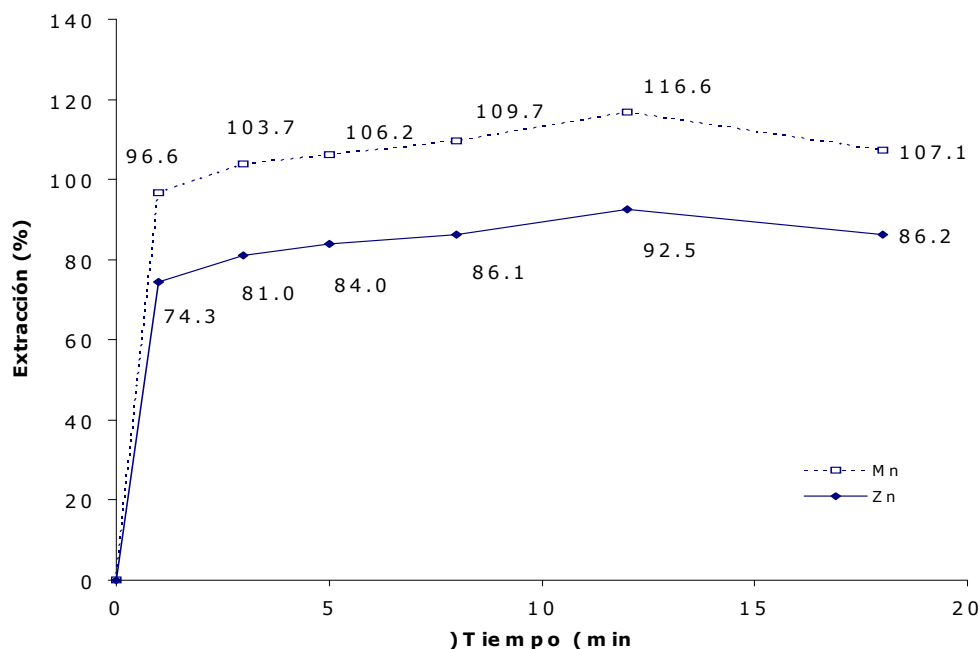


Figura 13. Comportamiento de la reacción de lixiviación de Zn y Mn con H_2SO_4 durante los primeros 20 min. Muestras filtradas al vacío. ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2O_2] = 1\text{ } \%$ v/v, sólido/líquido = 1/30)

La figura 13 se obtuvo de la misma manera que la figura 11. En este caso, la caracterización inicial del polvo dio como resultado 29.8 % en peso de manganeso y 26.4 % de zinc.

Para llevar a cabo la curva de inverso de velocidad de reacción contra avance de la reacción se descartaron los puntos 6 y 7 (12 y 18 minutos), porque en esos puntos se muestra reversibilidad. La curva obtenida se muestra en la figura 14. La forma de esta curva es la forma de una reacción irreversible, y permitiría la selección y dimensionamiento de un reactor, si se contara con la cantidad de pilas a tratar por día. Debido a que se observa en ambos experimentos un tiempo de residencia relativamente corto (20 ± 5 min.), se recomienda un proceso continuo. Se infiere de la curva de la figura 14 que el tipo de reactor adecuado es un reactor integral sin agitación, como lo es un reactor de flujo en pistón (PFR), pues es el que representaría un menor volumen, implicando un menor costo de construcción (ver apéndice B para una discusión detallada).

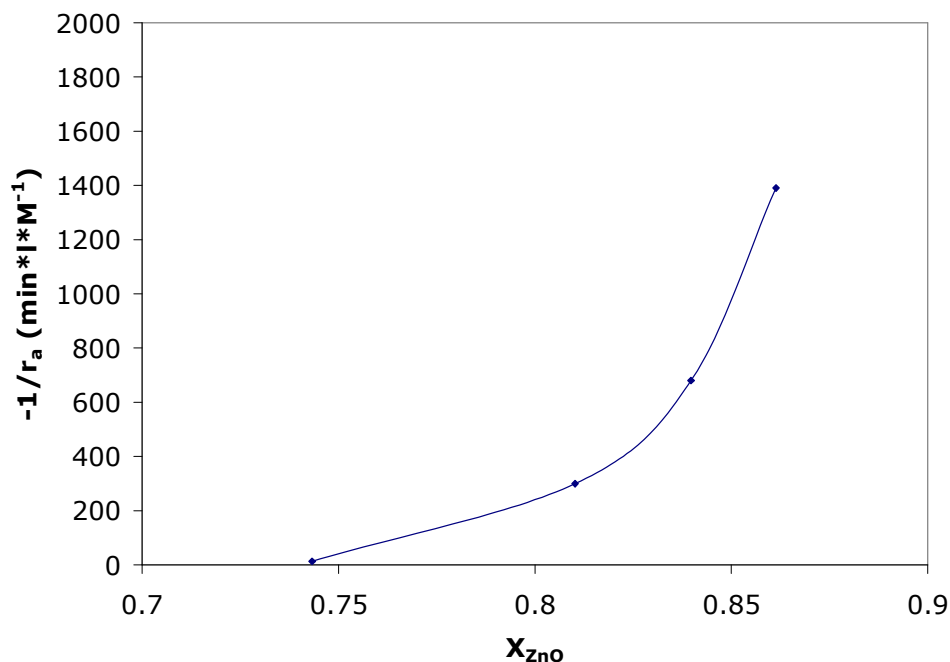


Figura 14. El inverso de la velocidad de reacción contra el avance de reacción para el lixiviado con H_2SO_4 , muestras filtradas al vacío.

Las extracciones mayores al 100 % en el manganeso en la figura 13 se atribuyen a un error en la caracterización inicial del polvo. Si la mezcla del polvo de zinc y manganeso proveniente de las pilas no es homogénea (debido a tamaños de partícula no homogéneos), la muestra tomada para la caracterización puede tener una composición diferente a la muestra tomada para los lixiviados, a pesar de provenir de las mismas pilas. Esta hipótesis es apoyada por tres observaciones. Primero, la figura 14 confirma que la relación entre punto y punto, tanto para el zinc como para el manganeso, es correcta, pues si no lo fuera, la curva no trazada en esta figura no tendría la forma exponencial esperada. Esto implica que las extracciones mayores al 100 % no son resultado de errores en los volúmenes de muestreo. La segunda observación es la comparación de las composiciones de los polvos utilizados en ambos experimentos, siendo en el primero 33.7 % de peso en el manganeso y sólo 29.8 % en el segundo, mientras que para el zinc los porcentajes son bastante similares entre sí (26.2 y 26.4 %). La diferencia tan grande en el % de manganeso determinado en ambos experimentos es indicativa de un error en la caracterización. La tercera observación es que las pilas contienen en el ánodo al zinc en forma de polvo fino, mientras que el cátodo, que contiene al manganeso, es un cilindro quebradizo del tamaño de la pila, que se muele para obtener el polvo (figura 10). Es por eso razonable asumir que en el caso del zinc este error no se presenta, y la curva de extracción del zinc lo confirma. Para evitar este error en futuras investigaciones, se recomienda homogenizar al polvo con un proceso que garantice un tamaño de partícula más homogéneo, como por ejemplo, con un molino de bolas, en lugar de utilizar mortero y espas mecánicas.

La temperatura del baño de agua se mantuvo constante a 40 °C, pero aún así hubo una variación de la temperatura en el matraz de hasta +6 °C. (Figura 15). Esto se atribuyó a la

energía que desprende la reacción (reacción exotérmica). Con base en lo observado en la figura 15, se recomienda hacer estudios acerca de las energías de reacción en los lixiviados con H_2SO_4 y H_2O_2 para que, en caso de que se considere necesario, se tomen en cuenta los servicios de enfriamiento que se necesitarán aportar a un reactor funcional.

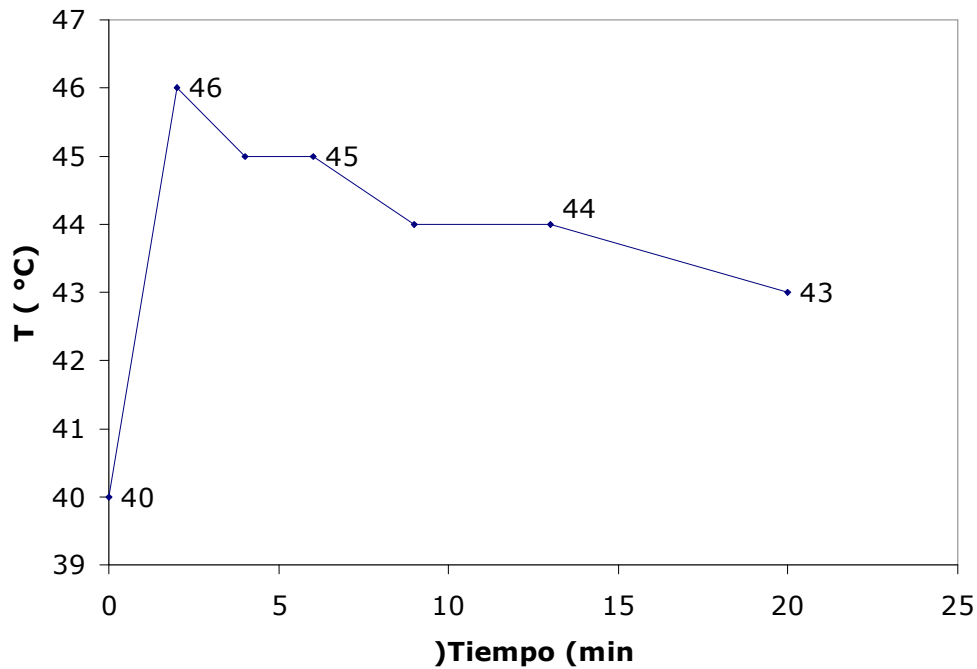


Figura 15. Variación de la temperatura durante la reacción de lixiviación con H_2SO_4 .

6.1 Experimentos preliminares de solubilidad en ácido nítrico

En la figura 16 se muestra la solubilidad total del polvo de pilas en HNO_3 . En estos experimentos no se determinó Zn ni Mn, sólo se pesó al polvo no disuelto durante las lixiviaciones y se determinó el % de polvo lixiviado. A partir de estos valores se eligieron las concentraciones de ácido nítrico que se utilizaron para las lixiviaciones en las que sí se determinó la extracción de Zn y Mn. Se eligieron los valores intermedios de la curva (1.0, 2.0 y 3.0 % v/v) para llevar a cabo las lixiviaciones posteriores. Se busca que la concentración de ácido sea lo suficientemente alta para lixiviar a los metales pero lo más baja posible para poder reutilizar al resto del polvo, que es principalmente carbón. También se tomó en cuenta que mientras más grande sea la concentración del ácido, más difícil sería la recuperación de los metales durante la precipitación.

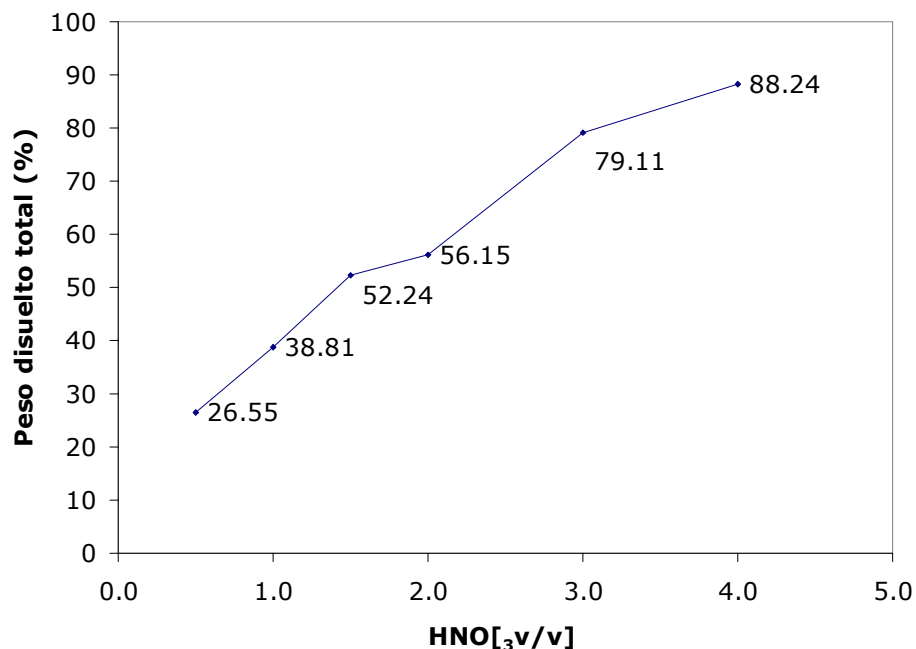


Figura 16. Influencia de la concentración de ácido en el peso total disuelto del polvo proveniente de pilas ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\%$, sólido/líquido = 1/30, tiempo = 20 min.).

6.1 Lixiviado con ácido nítrico

La caracterización inicial del polvo utilizado en estos experimentos dio como resultado un 33 % en peso de manganeso y 26 % de zinc, lo cual es congruente con otros estudios (Bueno, 2001 y Veloso, 2005) y con el resultado del primer experimento de lixiviación con ácido sulfúrico. Las figuras 17 y 18 muestran las extracciones de manganeso y de zinc logradas, respectivamente. Los porcentajes de extracción se obtuvieron de la misma manera que en los experimentos anteriores. En ambas figuras se puede observar el efecto de H_2O_2 en la disolución. Es claro que en el caso del manganeso, la extracción no es efectiva sin peróxido, pero en el caso del zinc, la extracción se puede lograr con el puro ácido. Esto resulta bastante útil y conveniente si se desea extraer selectivamente a los metales. Cualquiera que sea el caso, los mejores resultados se observaron utilizando una concentración de ácido de 3.0 % v/v.

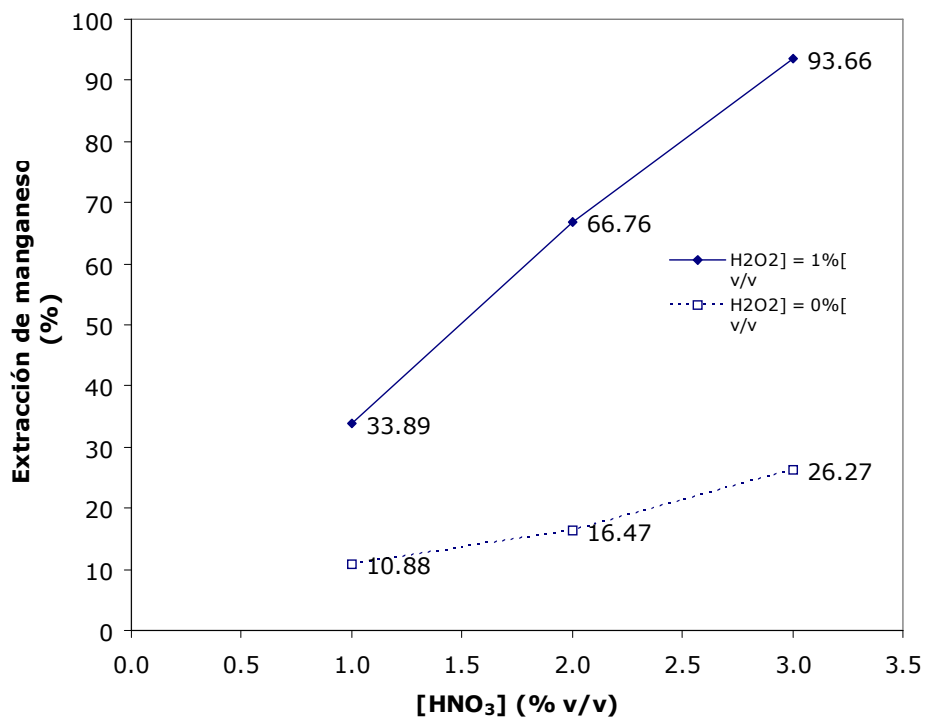


Figura 17. Influencia de la concentración de ácido en el porcentaje de manganeso extraído ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, proporción sólido/líquido = 1/30, tiempo = 20 min.).

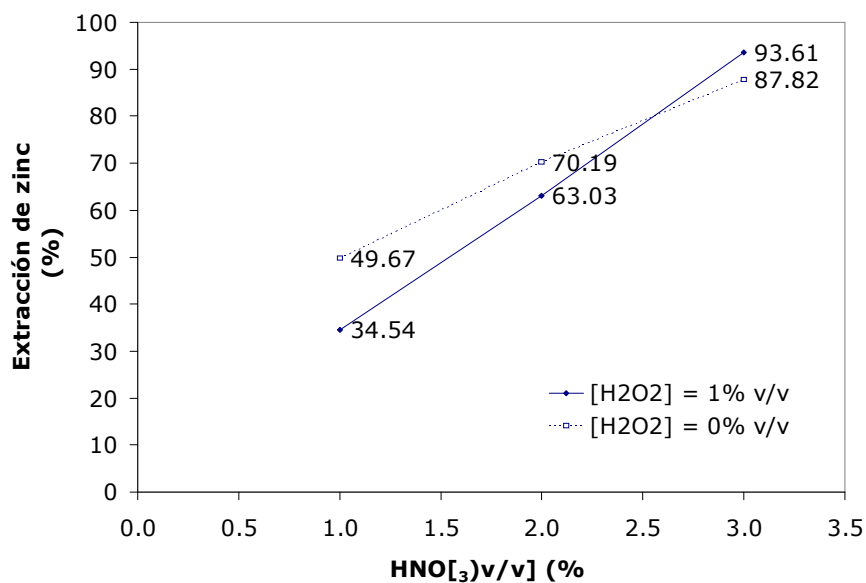


Figura 18. Influencia de la concentración de ácido en el porcentaje de zinc extraído ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, proporción sólido/líquido = 1/30, tiempo = 20 min.).

La figura 19 muestra el peso total disuelto con y sin H₂O₂. Si se desea recuperar el carbón del cátodo para darle otro uso, un remanente de 28 % del polvo representa un 70 % del carbón original, si se considera que 40 % del polvo original es carbón (Veloso, 2005) y

los metales se han extraído casi al 100 %. Una destrucción del 37.58 % para el lixiviado selectivo de Zn (sin H₂O₂) también deja a casi todo el carbón disponible para darle un uso posterior, y probablemente no sea necesario remover el manganeso que queda en el polvo (esto depende del uso que se le pretenda dar al carbón).

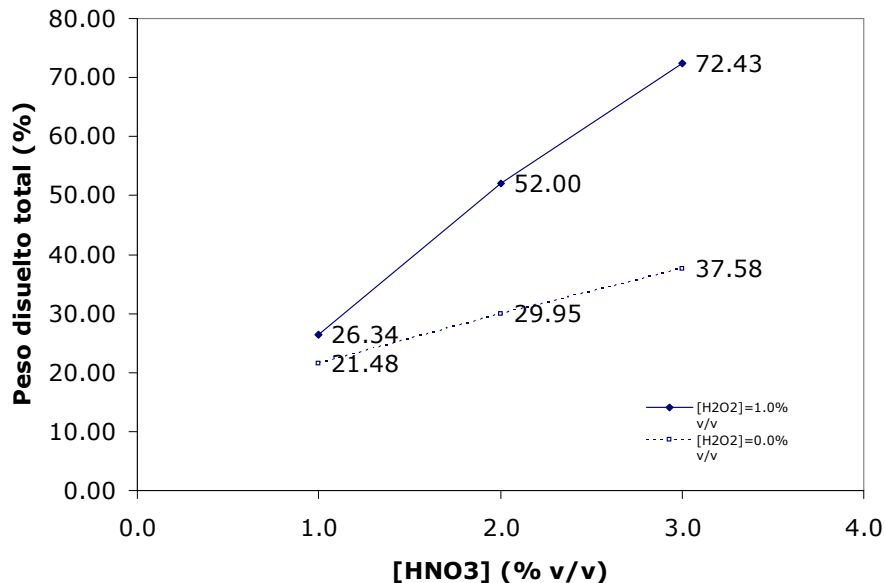


Figura 19. Influencia de la concentración de ácido en el peso total disuelto del polvo proveniente de pilas ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\%$, sólido/líquido = 1/30, tiempo = 20 min.).

6.1 Recuperación por precipitación

Las figuras 20 y 21 muestran los resultados de los experimentos para recuperación de zinc y manganeso a partir de las disoluciones ácidas de HNO₃ obtenidas en los experimentos anteriores. Los porcentajes de recuperación obtenidos son los deseados. Se puede observar que a partir de pH = 8, el porcentaje de recuperación no aumenta mucho, así que se recomienda este valor de pH final como el más adecuado para llevar a cabo la precipitación. A pH = 9, el porcentaje de recuperación de zinc aumenta, pero el de manganeso disminuye. Es hasta pH = 10 que ambos porcentajes tienen los valores máximos, pero el 1 % de precipitación que se consigue aumentar no justifica el volumen de disolución básica que se debe de agregar para llegar hasta ese punto (figura 22).

En los experimentos, el agente básico utilizado para la precipitación fue la disolución de KOH proveniente del lixiviado neutro, sin modificación alguna. Éste lixiviado se llevó a cabo con polvo que posteriormente se utilizó durante el lixiviado ácido con ácido nítrico. El pH de la solución era de 12.69. Para comparar, se midió el pH a la solución de KOH proveniente del polvo de pilas utilizado durante el lixiviado con ácido sulfúrico, que fue de 12.73. Se sabe que estas disoluciones no contienen zinc ni manganeso, pues éstos no son solubles en agua (reactivo utilizado durante el lixiviado neutro). Los resultados

muestran que es posible utilizar el electrolito alcalino contenido en las pilas para recuperar a los metales de las disoluciones ácidas.

Para los experimentos de precipitación se diluyó a la disolución ácida en un factor de 1:5. Para llevar a $\text{pH} = 8.13$ (el punto recomendado) a 50 mL de esta disolución ácida, se agregaron 30 mL de la disolución básica utilizada. Esto significa que por cada mL de disolución ácida sin diluir, se necesitan 3 mL de disolución de básica. Como muestra el diagrama de flujo de la figura 7, por cada gramo de polvo tratado se obtienen 30 mL de disolución ácida, mientras que sólo se obtienen 5 de disolución básica. Esto quiere decir que se tiene 1/6 de mL de disolución básica por cada mL de disolución ácida, pero se necesitan 3 mL de disolución básica por cada mL de disolución ácida. Con base en lo anterior, se concluye que la disolución de lixiviado neutro se puede utilizar para el precipitado, pero por sí misma no es suficiente para llevar a cabo la recuperación deseada. Se sugiere utilizar a esta disolución en conjunto con otra disolución de KOH para llegar al porcentaje de recuperación deseado, de esta manera, se evita el desperdicio del electrolito alcalino contenido en las pilas.

Las figuras 20 y 21 muestran que la precipitación de ambos metales ocurrieron al mismo tiempo ($7 < \text{pH} < 8$), por lo que si se desea una recuperación de los metales por separado, se recomienda llevar a cabo un lixiviado selectivo (sin peróxido de hidrógeno) o utilizar un control de pH muy delicado.

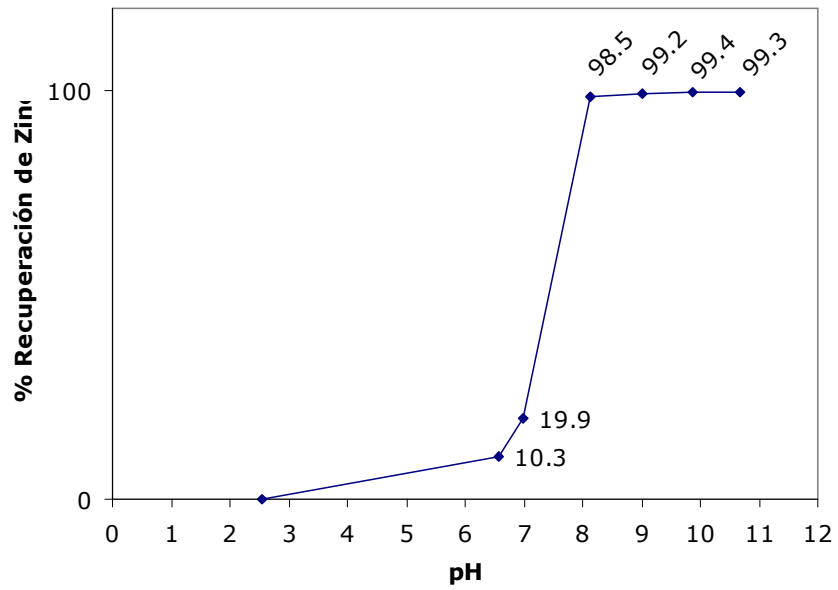


Figura 20. Precipitación de Zn con KOH.

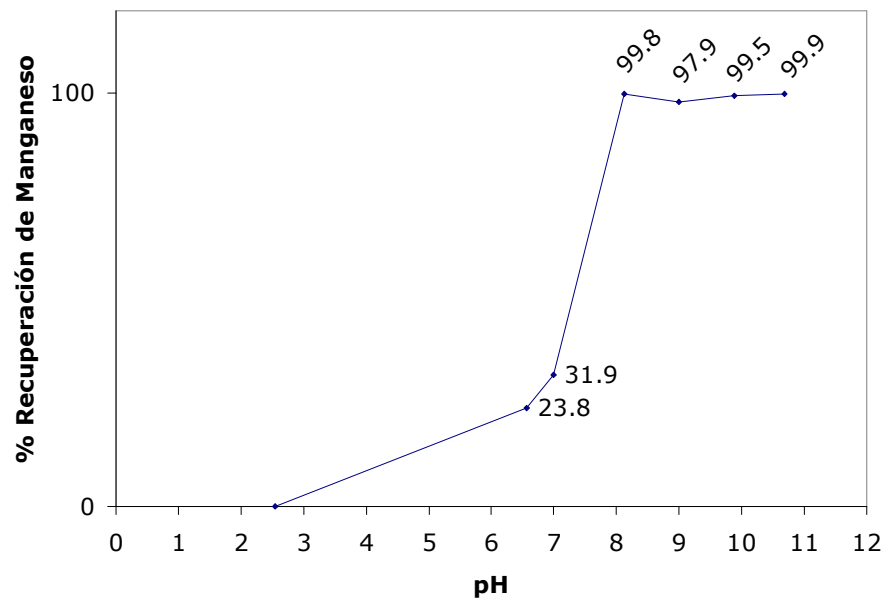


Figura 21. Recuperación de Mn con KOH.

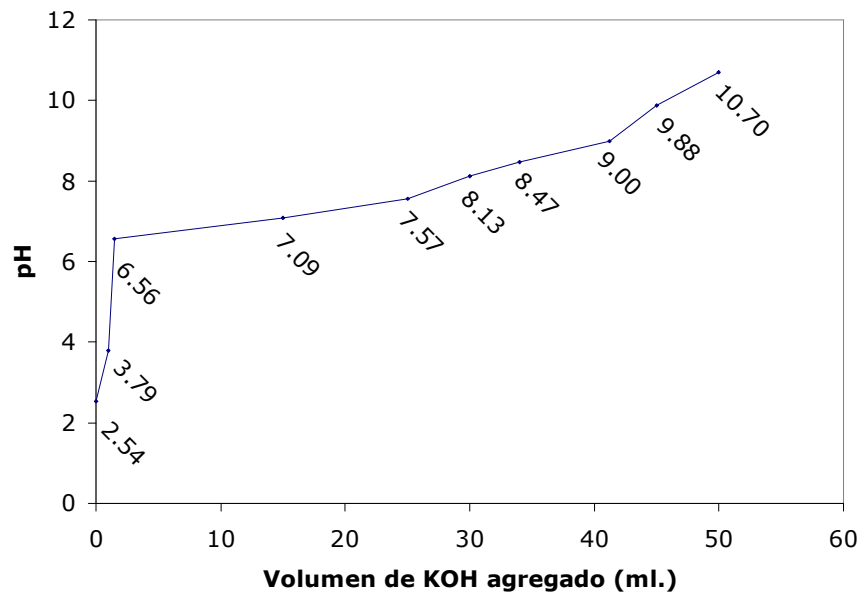


Figura 22. Cambio del pH con el volumen de KOH agregado.

6.1 Costos de la investigación

Los costos aproximados de esta investigación se discuten a continuación. El material usado en el laboratorio y su precio se muestran en la tabla 15.

Tabla 17. Costos del material de laboratorio utilizado (precios sin IVA).

Material, reactivo	Capacidad	Costo (\$, m.n.)
Ácido nítrico conc.	1 L	196.00
Ácido sulfúrico conc.	1 L	131.00
Peróxido de Hidrógeno 30 %, Sigma	500 mL	1045.40
Agua Deionizada	20 L	181.00
Matraz Kitasato	500 mL	222.30
Embudo Büchner	NA	1500.00
Vaso de precipitado	250 mL	182.50
Pipeta volumétrica	5 mL	277.80
Pipeta volumétrica	1 mL	165.90
Pipeta Volumétrica	3 mL	246.00
Piceta	250 mL	46.00
Papel filtro	Caja de 100	421.60
Propipeta de 3 vías	NA	77.00
Termómetro de -10 – 120°C	NA	57.00
Balanza analítica	NA	27830.00
Barra magnética	2"	35.00
Espátula	NA	62.00
Desecador	NA	880.00
Silica gel	500 g	1023.00
Parrilla de agitación y calentamiento	NA	4000.00
Extrán (jabón)	4 L	599.00
Guantes de nitrilo	Caja de 100 piezas	187.00
Matraz volumétrico	100 mL	207.00

Además del material de laboratorio, se utilizaron otro tipo de herramientas de ferretería (pinzas de diferentes tamaños, navajas, sujetador, multímetro digital) para poder llevar a cabo la disección de las pilas. El costo aproximado de estas herramientas fue de \$500. El costo de los análisis de las disoluciones con los metales fue de \$19, 200.

El costo total fue de \$65, 210, tomando en cuenta el IVA.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los procesos de lixiviación pueden dejar hasta un 70 % del carbón contenido en las pilas libre de metales y listo para darle otro uso, como por ejemplo, para filtrado de aguas residuales.

Una concentración de ácido nítrico del 3.0 % v/v permite la extracción de la mayor parte de los metales contenidos, pero se recomienda hacer estudios con concentraciones mas altas de ácido para determinar si se obtiene un 100% de extracción. Se recomienda también tomar en cuenta que se necesitará una cantidad mayor de KOH para llevar a cabo la precipitación cuando se utilizen concentraciones de ácido mayores al 3.0 %.

La reacción de lixiviación con H_2SO_4 es altamente exotérmica, y si se desea llevar a cabo en grandes escalas, un control de temperatura (enfriamiento) es absolutamente necesario.

Es posible llevar a cabo la recuperación de los metales en disolución ácida mediante precipitación, utilizando el electrolito contenido en las pilas con rendimientos de hasta el 99 %.

Si las pilas se desmantelan manualmente, la gran parte de sus componentes, si no todos, se pueden reciclar mediante métodos existentes y funcionales en la actualidad (reciclaje de chatarra, papel y plástico).

Para determinar la composición del polvo proveniente de cátodo y ánodo de las pilas, se recomienda homogenizarlo mediante un método que garantice un tamaño de partícula uniforme, para evitar errores.

El uso de peróxido de hidrógeno permite la extracción y recuperación selectiva de zinc y manganeso. Se recomienda utilizar este método (junto con una precipitación controlada, desde luego) para obtener a los metales por separado.

La disolución de KOH obtenida en el lixiviado neutro sirve para recuperar a los metales mediante precipitación, pero una pila solamente contiene 1/6 del KOH necesario para precipitar a los metales contenidos en la misma en una solución de ácido al 3.0 % v/v.

Los métodos hidrometalúrgicos representan una alternativa más barata que los actuales métodos de reciclaje, basados en la pirometalurgia.

El establecimiento de fundamentos jurídicos que obliguen a los fabricantes de pilas a recolectar las pilas de desecho es una parte esencial para establecer una red de recolección y reciclaje de pilas sustentable.

Si las pilas se desmantelan manualmente, la gran parte de sus componentes, si no todos, se pueden reciclar mediante métodos existentes y funcionales en la actualidad (reciclaje de chatarra, papel y plástico).

8. BIBLIOGRAFÍA

Bernardes A. M., Espinosa D. C. R., Tenorio J. A. S., (2004). Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, **130**, 291-298.

Bueno C.C., Correa D., Soares J.A., (2001). Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acidic leaching. *Journal of Power Sources*, **103**, 120-126.

Bueno C.C., Soares J.A., (2004). Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical procedures. *Journal of Power Sources*, **136**, 191-196.

Castro y Díaz. (2004). La Contaminación por pilas y baterías en México. *Gaceta Ecológica*, INE- SEMARNAT México. **72**, 1-29.

Espinosa, D. C. R., Bernadres, A. M., Tenório, J. A. S., (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, **135** 311-319.

Freitas M., Pietre M.K., (2004). Electrochemical recycling of zinc from spent Zn-MnO₂ primary batteries, *Journal of Power Sources*, **128**, 343-349.

Freitas M., Regorett V.C., Pietre M.K., (2007). Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries, *Journal of Power Sources*, **164**, 947-952.

Jacott, M (2005). Pilas y baterías: tóxicas en casa. www.greenpeace.org.mx.

Odón de Buen y Mata. (Revisado en el 2007). Alihuen, Energía, Tecnología y Educación S.C.

Pereira D., Dorella G., Alves R., and Borges M. (2006). Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, **159**, 1510-1517.

Proyecto de Norma Mexicana. PROY-NMX-AA-104-SCFI-2006. Que establece las especificaciones para la clasificación e identificación de pilas y baterías para el manejo ambientalmente adecuado de éstas, cuando sean desechadas.

Romano D., Moura A.y Soares J.A., (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries, *Journal of Power Sources*, **135**, 311-319.

Salgado A., Veloso A., Pereira D., Gontijo G., Salum A., and Mansur M. (2003). Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, **115**, 367-373.

Santiago Osorio E. (2001). Diseño de un reactor Batch y el proceso para tratar pilas y recuperar sus componentes. Tesis Lic. (Ing. Químico)-UNAM, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. 115 p.

Veloso L. R. S., Rodrigues L. E. O. C., Ferreira D. A., (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, **152**, 295-302.

Wiaux J-P., Waefler J-P., (1995). Recycling zinc batteries: An economical challenge in consumer waste management. *Journal of Power Sources*, **57**, 61-65.

European Portable Battery Association; www.epbaeurope.net

Secretaría del medio ambiente del gobierno del distrito federal;
<http://www.sma.df.gob.mx>

A. ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica que mide la concentración de los elementos. La absorción atómica es tan sensible que puede medir hasta partes por billón (ppb, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) en una muestra. La técnica utiliza las longitudes de onda de la luz que son absorbidas específicamente por un elemento. Estas corresponden a las energías necesarias para promover a los electrones de un nivel de energía a otro más alto. La absorción atómica se utiliza en muchas áreas diferentes de la química, incluyendo el análisis clínico, el análisis ambiental, en las industrias farmacéutica y de consumo, y en la minería.

Funcionamiento general

Los átomos de cada elemento absorben longitudes de onda de luz características. Analizar una muestra para ver si contiene un elemento en particular significa utilizar luz que corresponda a dicho elemento. Por ejemplo, para detectar plomo, una lámpara emite luz a partir de átomos de plomo excitados que produce la mezcla correcta de longitudes de onda para ser absorbidas por cualquier átomo de plomo contenido en la muestra. En la espectrometría de absorción atómica, la muestra se incorpora a una flama donde los iones metálicos se reducen y es atomizada (convertida a un estado en el cual los átomos se encuentran libres en un vapor) y un rayo de radiación electromagnética emitida por átomos excitados pasa a través de la muestra vaporizada. Parte de la radiación es absorbida por los átomos de plomo contenidos en la muestra. Mientras más átomos haya en el vapor, más radiación se absorbe. La cantidad de luz absorbida es proporcional al número de átomos de plomo y a la concentración de plomo en la disolución que lo contiene. Se construye una curva de calibración analizando a varias muestras de concentración de plomo conocida, y se compara la cantidad de radiación absorbida por las muestras de concentración desconocida con la cantidad de radiación absorbida por las muestras de concentración conocida. Consecuentemente, un espectrómetro de absorción atómica necesita tener los siguientes componentes: una fuente de luz, una celda de muestra que pueda producir átomos gaseosos, y la manera de medir la luz específica absorbida.

Fuentes de luz

La fuente de luz más común son las lámparas de cátodo hueco (figura 1). Éstas contienen un ánodo de tungsteno y un cátodo hueco hecho del elemento a determinar. Éstos se sellan en un tubo de vidrio lleno de un gas inerte (neón o argón, por ejemplo) a una presión entre 1 y 5 N/m². La ionización de algunos átomos del gas ocurre mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico de entre 300 y 400 V entre el ánodo y el cátodo. Estos iones gaseosos bombardean al cátodo y expulsan átomos de metal del cátodo. Algunos de éstos átomos se encuentran en estados excitados y emiten radiación característica del metal mientras regresan a su estado basal ($\text{Pb}^* \rightarrow \text{Pb} + h\nu$, figura 2). La forma del cátodo concentra la radiación en un rayo que pasa sobre una ventana de cuarzo,

y la forma de la lámpara es tal que la mayoría de los átomos bombardeados regresan al cátodo.



Figura 1. Lámpara de cátodo hueco.

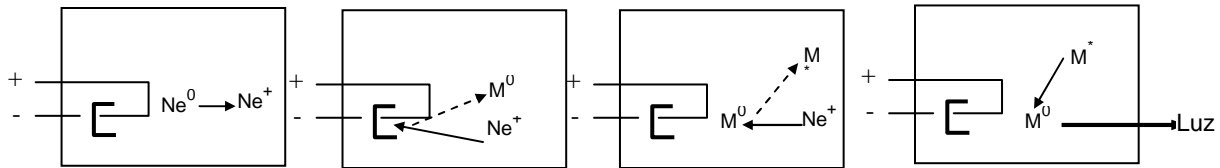


Figura 2. Generación del haz.

Un instrumento de absorción atómica tradicional contiene varias lámparas, una para cada elemento. Las lámparas se encuentran en una mesa rotatoria de manera que la lámpara requerida se pueda seleccionar rápidamente.

Sistema óptico y detector

Un monocromador se utiliza para seleccionar la longitud de onda específica que será absorbida por la muestra, y para excluir a otras longitudes de onda. La selección de la luz específica permite la determinación del elemento seleccionado en presencia de otros elementos. La luz seleccionada por el monocromador es dirigida a un detector, típicamente un tubo fotomultiplicador. Esto produce una señal eléctrica que es proporcional a la intensidad de la luz (figura 3).

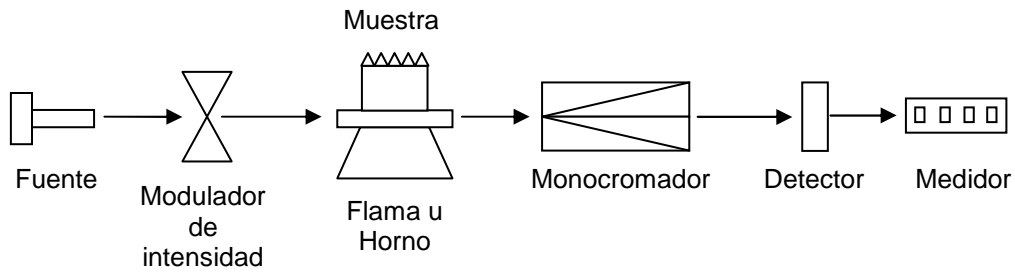


Figura 3. Instrumentación.

Espectrómetro de doble haz

Los espectrómetros modernos tienen incorporado un divisor de haz, de manera que una parte del haz pasa por la muestra y otra parte sea la referencia. La intensidad de la luz puede no ser constante durante el análisis. Si se utiliza un sólo haz que pase por la muestra, una lectura de blanco (que no contenga analito) se necesitaría tomar primero, para determinar a la absorbancia cero. Si la intensidad de la fuente cambia con durante el tiempo en el que la muestra se coloca, la medida sería imprecisa. En un instrumento de doble haz, se lleva a cabo un monitoreo constante de la fuente de luz. Para asegurarse de que el espectro no pierda sensibilidad, el divisor de haz se diseña de manera que la mayor parte del haz pase a través de la muestra.

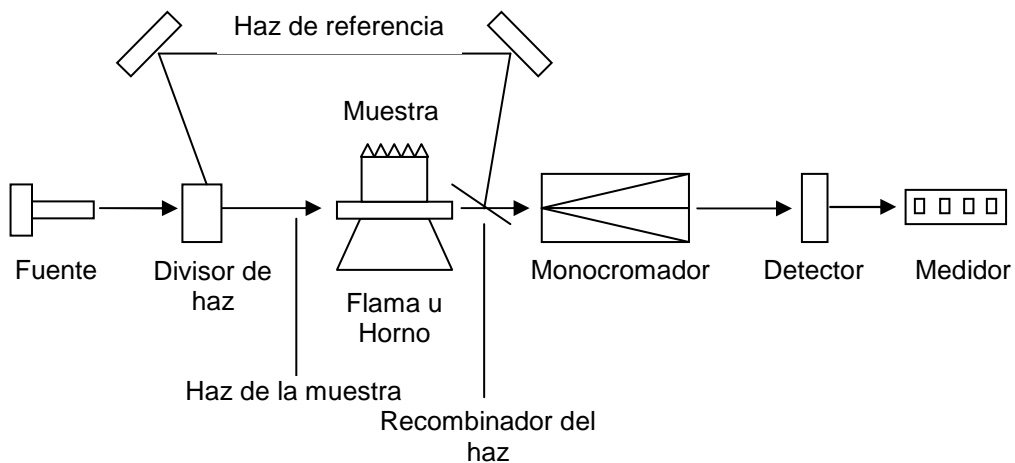


Figura 4. Instrumentación en un espectrómetro de doble haz.

Atomización de la muestra

Dos sistemas se utilizan comúnmente para producir átomos a partir de la muestra. La aspiración consiste en introducir a la muestra en una flama, y la atomización electrotérmica consiste en calentar una gota de la muestra eléctricamente dentro de un tubo de grafito. Algunos instrumentos contienen a los dos sistemas de atomización.

Durante la aspiración, frecuentemente se utilizan de etileno/aire (con temperaturas entre 2200 y 2400 °C) o de etileno/dióxido de nitrógeno (2600-2800 °C). Un tubo capilar flexible conecta a la disolución con el nebulizador. En la punta del capilar, la disolución se nebuliza, es decir, se separa en gotas muy pequeñas. Las gotas grandes caen y se drenan, mientras que las más pequeñas se vaporizan en la flama. Sólo el 1 % de la muestra se nebuliza.

La preparación de la muestra es a menudo simple, y la forma química del elemento rara vez tiene importancia. Esto es debido a que la atomización convierte a los átomos de la muestra en su forma elemental (los reduce) sin importar el estado inicial. La muestra se pesa y convierte en una disolución mediante los métodos necesarios.

Cuando se hacen disoluciones de referencia del elementos que se está analizando para la calibración, el ambiente químico de la disolución debe de ser igualado de la manera más parecida posible, es decir, el elemento debe de estar en el mismo compuesto y en el mismo disolvente. Los contenedores de teflón pueden ser utilizados cuando se analizan disoluciones muy diluidas, debido a que elementos como el plomo pueden filtrarse a través de los contenedores de vidrio y afectar a los resultados

Calibración

Una curva de calibración se utiliza para determinar la concentración desconocida de un elemento en una disolución. El instrumento se calibra utilizando varias disoluciones de concentraciones conocidas, llamadas disoluciones estándar. Se obtienen mejores resultados cuando las disoluciones estándar tienen la misma preparación que las disoluciones que se van a valorar. En el caso de este trabajo, las disoluciones estándar se prepararon con los mismos reactivos que las disoluciones problema. Una curva de calibración muestra la concentración contra la cantidad de radiación absorbida (figura 5). La disolución muestra se alimenta al instrumento y la concentración desconocida del elemento se busca en la curva de calibración a partir de la cantidad de radiación absorbida.

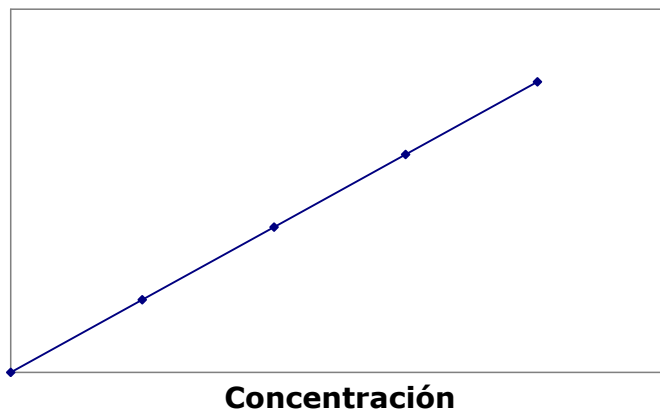


Figura 5. Curva de calibración.

Interferencias

Otros químicos presentes en la muestra pueden afectar el proceso de atomización. Por ejemplo, en la absorción atómica de flama, los iones fosfato pueden reaccionar con los iones de calcio para formar pirofosfatos de calcio. Esto no se disocia en la flama y por lo tanto resulta en una lectura baja de calcio. Este problema se evita agregando diferentes reactivos a la mezcla, los cuales reaccionan con el fosfato para dar un compuesto más volátil que puede ser fácilmente disociado.

B. SELECCIÓN DE UN REACTOR CONTINUO: REACTOR DIFERENCIAL VS. REACTOR INTEGRAL

La velocidad de reacción dentro de un reactor es función de diferentes variables:

$$-r_A = f[\text{concentración, temperatura, catalizador}] = -\frac{dN_A}{Vdt} \left[\frac{M}{L \cdot \text{min}} \right]$$

La ecuación anterior define a la velocidad de reacción del reactivo A como el cambio de moles del reactivo A a través del tiempo, en un volumen (V) constante.

Reactores Diferenciales

Para lograr que la concentración de A (o composición) sea constante en todo el volumen del reactor, se utiliza un tanque de mezclado continuo (CSTR), mostrado en la figura 1. Un reactor en el cual la composición no es función de la posición se conoce como reactor diferencial.

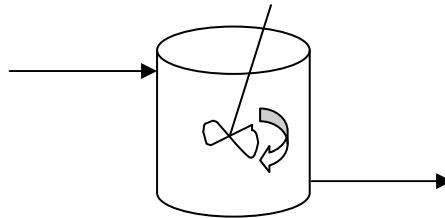


Figura 1. Un CSTR isotérmico, en el cual la composición es independiente de la posición.

En este tipo de reactor, el balance de materia es:

$$(\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Producción} - \text{Consumo}) = \text{Acumulación}$$

No hay acumulación ni producción del reactivo durante la reacción, así que esos términos son iguales a cero. La ecuación se simplifica:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Consumo}$$

Si definimos al flujo molar de A en la entrada como F_{A0} y al flujo molar de A en la salida como F_{AS} , tenemos que:

$$F_{AS} = F_{A0}(1 - x_{AS}),$$

donde x_{AS} es la conversión del reactivo A (fracción de moles de A que han reaccionado) a la salida del reactor. Estas definiciones se muestran en la figura 2.

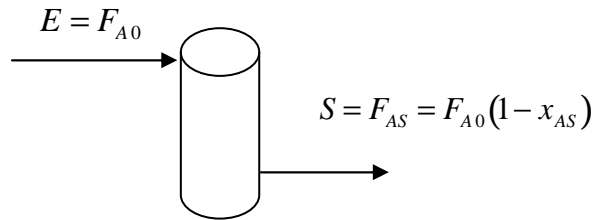


Figura 2. Entrada y salida de un reactor.

Tomando en cuenta las definiciones anteriores, el consumo queda definido como:

$$\text{Consumo} = (-r_A)V = \text{Entrada} - \text{Salida} = F_{A0} - F_{A0}(1 - x_{AS}) = F_{A0}x_{AS}$$

Por último, el volumen V en un reactor diferencial queda definido como:

$$V = \frac{x_{AS}F_{A0}}{(-r_A)_{\text{Reactor}}}$$

Reactores integrales

En un reactor continuo integral, no hay agitación. Por lo tanto, la composición no es independiente de la posición.

La figura 3 muestra la idea detrás del siguiente análisis. Un elemento diferencial del volumen (dV), infinitamente pequeño, es una parte del volumen total del reactor. A este elemento entra F_A , el cual cambia también en una manera infinitamente pequeña, dF_A . Por lo tanto, el flujo molar que sale de dV es $F_A + dF_A$.

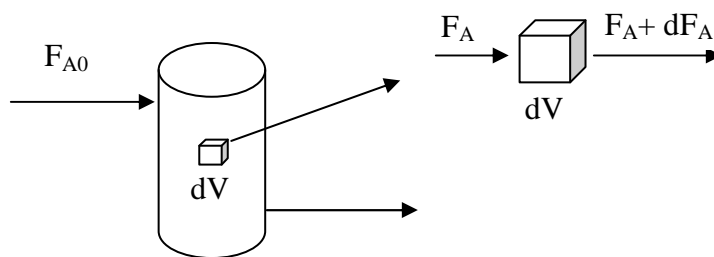


Figura 3. Un reactor integral.

Tomando en cuenta que la ecuación

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Consumo}$$

sigue siendo válida en este tipo de reactor, se tiene que:

$$F_A - (F_A + dF_A) = (-r_A)dV$$

$$dF_A = (-r_A)dV$$

La ecuación

$$F_A = F_{A0}(1 - x_A)$$

también sigue siendo válida, así que se tiene que:

$$dF_A = -F_{A0}(dx_A)$$

Juntando todo lo anterior, se llega a:

$$(-r_A)dV = F_{A0}dx_A$$

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{x_{As}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

Por último, el volumen en un reactor continuo integral se calcula como:

$$V = F_{A0} \int_0^{x_{As}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

Comparación entre un reactor diferencial y uno integral

La ecuación de volumen para un reactor integral implica que en una gráfica que muestre al inverso de la velocidad de reacción $\left(\frac{1}{-r_A}\right)$ en función de la conversión, el volumen

necesario del reactor será proporcional al área bajo la curva que describa la función, es

decir a la integral $\int_0^{x_{As}} \frac{dx_A}{-r_A}$.

En un reactor diferencial (CSTR), el volumen sencillamente será proporcional al

producto $x_{AS} \left(\frac{1}{-r_A}\right)$. La figura 4 ejemplifica lo anterior.

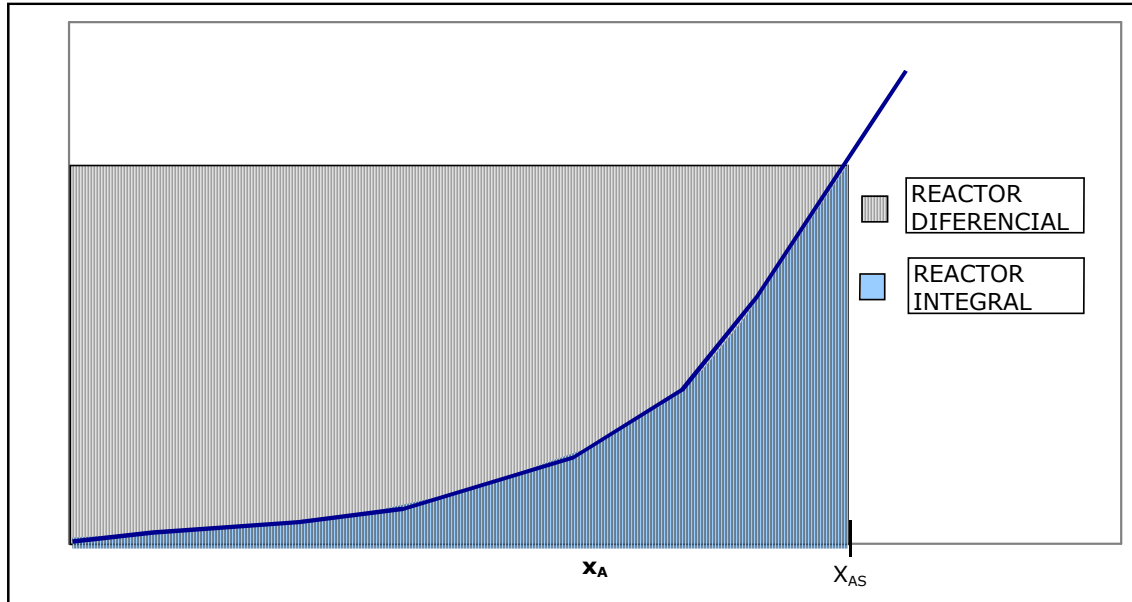


Figura 4. Comparación del volumen necesario para un reactor diferencial y un reactor integral.

En la figura 4 se observa claramente que, para una gráfica de $\frac{1}{-r_A} = f(x_A)$ con forma exponencial, un reactor integral representa un volumen menor. Un ejemplo de este tipo de reactores es el reactor de flujo en pistón (PFR), en el cual, la conversión cambia con la distancia.

C. ARTÍCULO ACEPTADO PARA SER PRESENTADO EN EL
XVI CONGRESO NACIONAL DE INGENIERÍA
SANITARIA Y CIENCIAS AMBIENTALES.

APLICACIÓN DE MÉTODOS BASADOS EN LA HIDROMETALURGÍA PARA EL TRATAMIENTO Y RECICLAJE DE PILAS ALCALINAS Y ZINC-CARBÓN

Cristián E. Ríos Martínez,

Ma. Nefalí Rojas-Valencia

Instituto de Ingeniería, UNAM, Coordinación de Ingeniería Ambiental. Edificio 5, 1er Nivel, Cubículo 214.
Circuito Escolar S/N. Ciudad Universitaria C. P. 04510 Delegación Coyoacán México D. F. México
Tel. (52) (55) 56-23-36-00 Ext. 8663, Fax. (52) (55) 56-16-21-64.
E-mail: nrov@pumas.iingen.unam.mx; cristian.rios@mail.com.

RESUMEN

Los elementos tóxicos de las pilas como lo son el plomo, níquel, manganeso, litio y mercurio pueden provocar desde un ligero dolor de cabeza hasta la muerte. En México el reciclaje de pilas es una práctica que no se ha establecido fuertemente, y la mala disposición de éstas después de su vida útil ocurre diariamente.

En la actualidad, las técnicas utilizadas para el reciclaje de pilas se basan en la pirometalurgia, haciendo muy costosos los procesos. Por lo que el objetivo de este trabajo fue probar métodos más prácticos y económicos, para lograrlo se llevaron a cabo experimentos en el laboratorio que permitieron recuperar el zinc y manganeso de las pilas usadas (elementos que constituyen la mayor parte de una pila alcalina) mediante una ruta hidrometalúrgica. Los ácidos seleccionados para las pruebas fueron ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para el lixiviado de zinc, el ácido nítrico resultó ser un mejor reactivo, en una disolución al 3.0 % v/v, extrajo el 94 %, mientras el ácido sulfúrico sólo extrajo al 86 %.

En esta investigación se demostró que es posible llevar a cabo la recuperación de los metales en disolución ácida mediante precipitación, utilizando el electrolito contenido en las pilas con rendimientos de hasta el 99 %. Un proceso de reciclaje que utilice esta ruta sería considerablemente más barato y permitiría la recuperación del 95 % de dichos metales.

1. INTRODUCCIÓN

La mala disposición de las pilas usadas tiene como consecuencia diversos efectos negativos sobre la salud y el medio ambiente. La introducción de estos elementos a diversos ecosistemas ha tenido consecuencias devastadoras, y si no se detiene su mala disposición tienen el potencial de arrasar con especies enteras. En los últimos cincuenta años se han liberado al ambiente toneladas de estos componentes, y los estudios de consumo indican que esta situación empeorará con el tiempo debido al incremento en el uso de pilas portátiles. Los sistemas de confinamiento actuales son insuficientes y no permiten la reutilización de los materiales que constituyen a las pilas. Además, solamente se cuenta con programas de recolección basados únicamente en la conciencia social de los consumidores, que también se sabe es poca en la actualidad (Castro y Díaz, 2004).

Desde que se propagó el uso de baterías en México, a partir de los inicios de la década de 1960, éstas se han desechado en forma inapropiada; en el mejor de los casos van a dar a tiraderos municipales que cumplen con las especificaciones técnicas y en el peor de los casos, se tiran cerca de ecosistemas frágiles, cuerpos de agua o se emiten al aire sus componentes tóxicos a través de la quema de basura.

Actualmente, la planta localizada en Irapuato, propiedad de Sistemas de Tratamiento Ambiental S.A. de C. V. (SITRASA), es la única en Latinoamérica en dedicarse al tratamiento de baterías y/o pilas. SITRASA cuenta con todos los permisos necesarios para manejar y tratar a estos residuos en México, sin embargo no cuenta con ningún otro tipo de apoyo de parte del gobierno mexicano. La recolección de las pilas usadas se lleva a cabo como empresa privada, y ellos mismos salen a buscarlas a los generadores de este tipo de residuos como lo son escuelas, empresas y oficinas de gobierno.

La correcta disposición final, conforme los términos legales necesarios, únicamente puede realizarla una empresa ubicada en el estado de Nuevo León; en cuanto al transporte y tratamiento, en la página de SEMARNAT existe una lista de empresas autorizadas para ofrecer tales servicios. Desafortunadamente, el marco legal en la década de 1990 ha sido rígido para fomentar un manejo adecuado de pilas y baterías y propiciar el éxito de algunos programas propuestos, lo que finalmente ocasiona que el ciudadano preocupado por el destino de estos residuos termine desechándolas en cualquier lugar o, en el mejor de los casos, en la basura al no existir otras opciones prácticas.

En el ámbito mundial actualmente, se practican dos métodos principales para el reciclaje de pilas: a) los métodos hidrometalúrgicos y b) los métodos pirometalúrgicos.

a) El reciclaje mediante la hidrometalurgia consiste básicamente en el lixiviado ácido o básico del contenido de las pilas para contener a los metales en una disolución. Este método se ha utilizado con éxito para reciclar baterías de otros tipos, pero en la actualidad no se utiliza para reciclar pilas alcalinas ni del tipo zinc-carbón (Bernardes, 2004).

b) Este tipo de proceso consiste esencialmente en recuperar materiales, utilizando altas temperaturas. La pirometalurgia puede eliminar al mercurio contenido en las pilas de Zn-Mn. Después de la purificación de mercurio, el zinc se puede obtener mediante destilación.

Las altas temperaturas necesarias en procesos pirometalúrgicos, como el proceso Recytec, involucran gastos altísimos, de hasta 4080 USD/ton de pilas. Es posible disminuir este costo a 1445 USD/ton si se ingresan al proceso materiales totalmente libres de mercurio, pero se sabe que es poco realista garantizar una separación tan efectiva de las pilas según su tipo después de ser recolectadas (Wiaux, 1995).

La mala disposición resulta de la carencia de un método adecuado y funcional para reciclar pilas, así como de la falta de infraestructura para la recolección en México. De ese hecho nace la preocupación de identificar un procedimiento viable de reciclaje de pilas alcalinas, por lo que el objetivo de este trabajo fue:

2. OBJETIVO GENERAL

Identificar una metodología práctica y económica para recuperar los componentes químicos de las pilas en desuso que puedan ser reciclables y realizar pruebas para la recuperación de metales en laboratorio.

3. METODOLOGÍA

3.1. Lixiviados y precipitación

Los metales que se lixiviaron fueron el zinc y el manganeso, tanto por el alto contenido de los mismos en las pilas alcalinas y del tipo zinc-carbón como por su posible valor comercial. Los ácidos seleccionados para las pruebas fueron ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El contenido de las pilas se separó manualmente en chatarra férrea, plástico y cartón. El resto se molió para obtener un polvo negro y homogéneo. El procedimiento consistió en dos lixiviaciones, una lixiviación neutra (con agua destilada) y una lixiviación ácida. El propósito de la lixiviación neutra fue disolver el hidróxido de potasio (KOH) presente en el interior de las pilas, que funciona como electrolito. La lixiviación ácida se llevó a cabo con un sólo ácido, y en algunos casos con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para determinar el efecto de éste sobre la solubilidad del manganeso y zinc.

El propósito de las lixiviaciones con H_2SO_4 fue determinar el tiempo de reacción necesario para obtener una extracción adecuada a las condiciones sugeridas por la literatura (Bueno, et al; 2001, Veloso, 2005). Estas condiciones se detallan en la figura 1.

Las reacciones llevadas a cabo con HNO_3 tuvieron como propósito determinar la concentración de ácido adecuada para obtener una extracción adecuada de los metales.

Después del lixiviado ácido se agregó el KOH proveniente del lixiviado neutro para llevar a cabo la precipitación de los metales.

Las concentraciones de zinc y manganeso en las soluciones se determinaron mediante absorción atómica.

La figura 1 es un diagrama de flujo que resume la metodología utilizada.

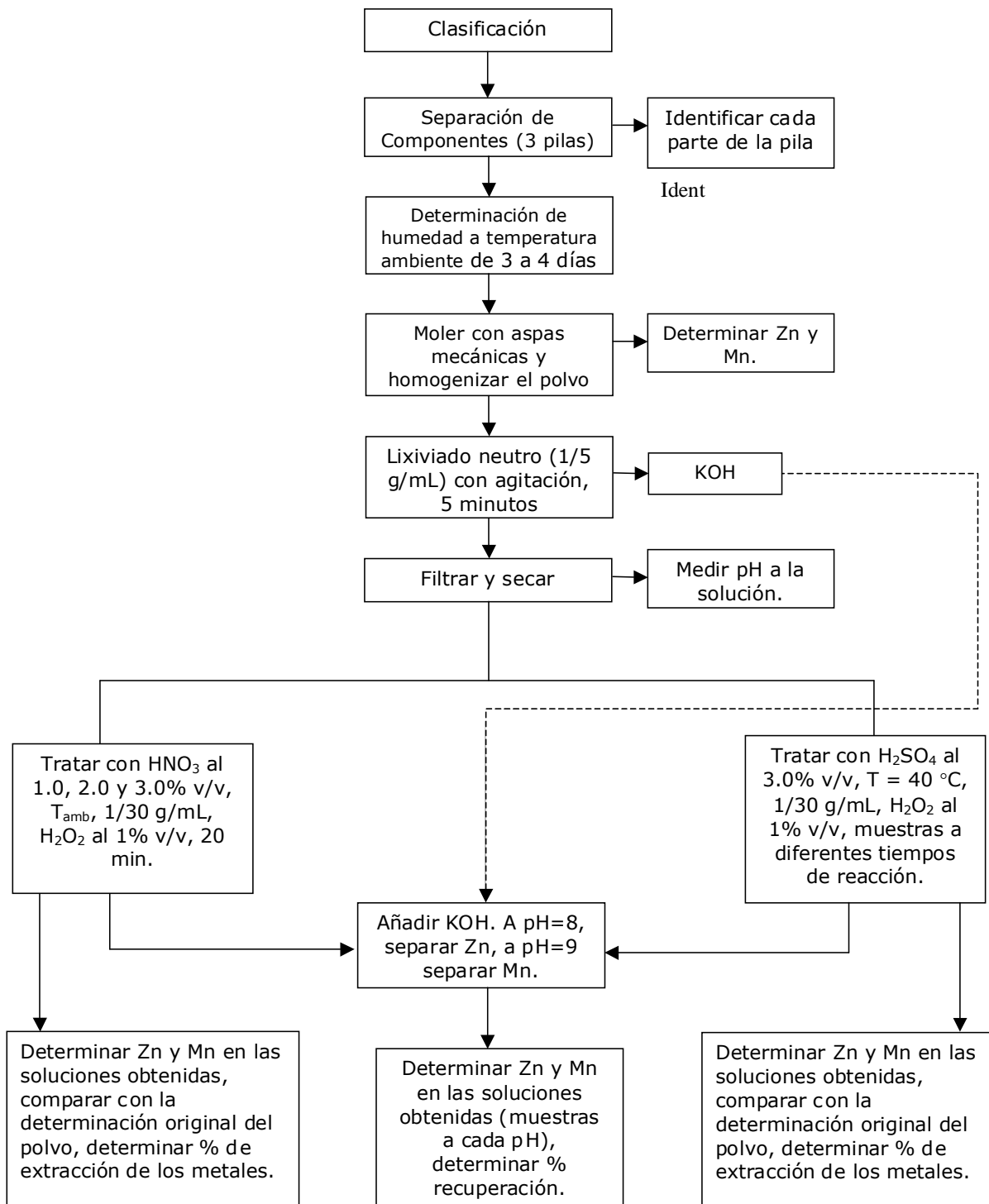


Figura 1. Diagrama de flujo desarrollado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra los resultados de la lixiviación con H_2SO_4 . Se puede observar que la mayor parte de la extracción se lleva a cabo en el primer minuto. Los datos mostrados en la figura 2 contienen la información necesaria para estudiar la cinética de las reacciones ocurridas, aspecto que permitiría el dimensionamiento de un reactor continuo.

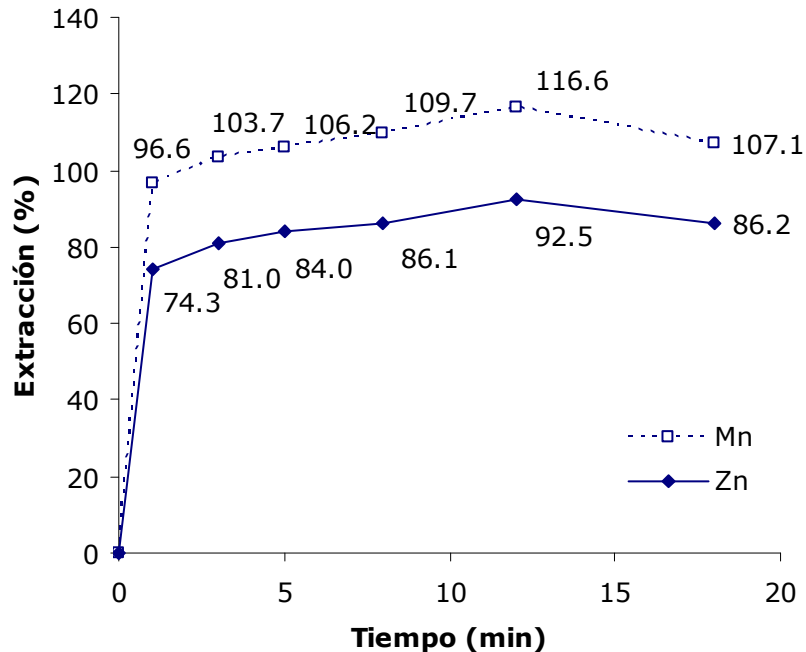


Figura 2. Comportamiento de la reacción de lixiviación de Zn y Mn con H_2SO_4 durante los primeros 20 min. Muestras filtradas al vacío.
($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[H_2O_2] = 1\text{ } \%$ v/v, sólido/líquido = 1/30)

Las figuras 3 y 4 muestran los resultados de las lixiviaciones con HNO_3 en diferentes concentraciones. Las reacciones se llevaron a cabo con y sin catalizador (H_2O_2). La figura 3 muestra que en el caso del manganeso, la reacción de lixiviación no se lleva a cabo satisfactoriamente sin la presencia de H_2O_2 . Esto permitiría lixiviar al zinc selectivamente si se lleva a cabo la lixiviación sin peróxido. Posteriormente, el manganeso se puede extraer en otra disolución que sí contenga al catalizador.

También se puede observar en las figuras 3 y 4 que la concentración adecuada de HNO_3 para llevar a cabo el lixiviado es 3.0 % v/v.

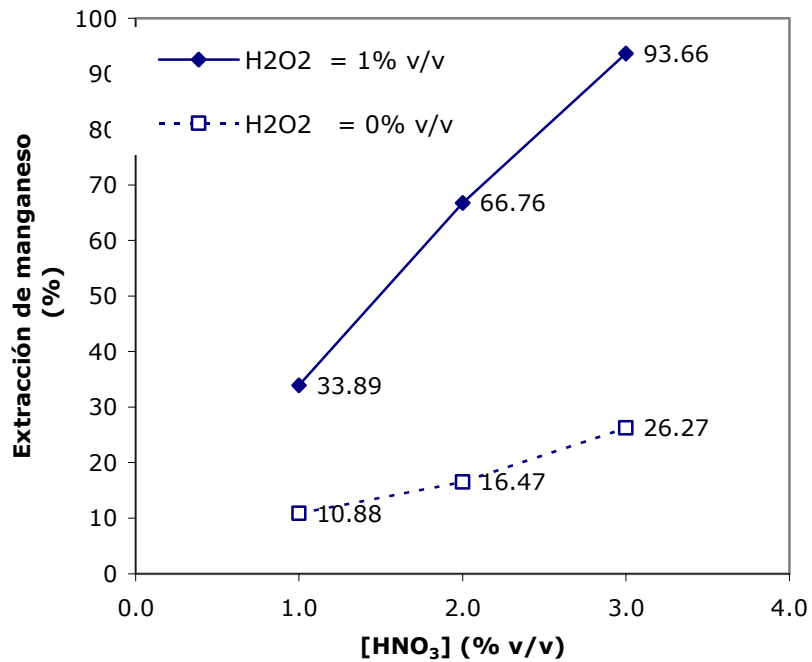


Figura 3. Influencia de la concentración de ácido en el porcentaje de manganeso extraído (T=20 °C, proporción sólido/líquido = 1/30, tiempo = 20 min.).

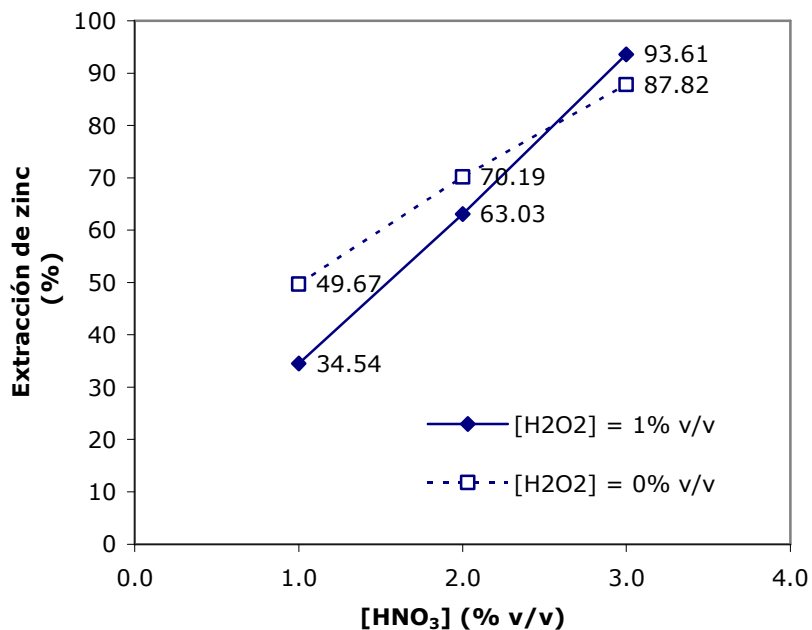


Figura 4. Influencia de la concentración de ácido en el porcentaje de zinc extraído (T=20 °C, proporción sólido/líquido = 1/30, tiempo = 20 min.).

Por último, las figuras 5 y 6 muestran los resultados de los experimentos de precipitación. Se utilizaron las soluciones de HNO₃. Los porcentajes altos de recuperación demuestran que el

KOH obtenido del lixiviado neutro sirve para llevar a cabo la precipitación. Sin embargo, la cantidad obtenida de esta disolución alcalina fue suficiente para llevar a cabo la precipitación de sólo una muestra de la disolución ácida. La cantidad de KOH obtenida por pila no es suficiente para llevar a cabo la precipitación de la disolución ácida obtenida a partir de una pila.

Las mismas figuras muestran que la precipitación de ambos metales ocurrieron al mismo tiempo ($7 < \text{pH} < 8$), por lo que si se desea una recuperación de los metales por separado, se recomienda llevar a cabo un lixiviado selectivo (sin peróxido de hidrógeno) o utilizar un control de pH muy delicado.

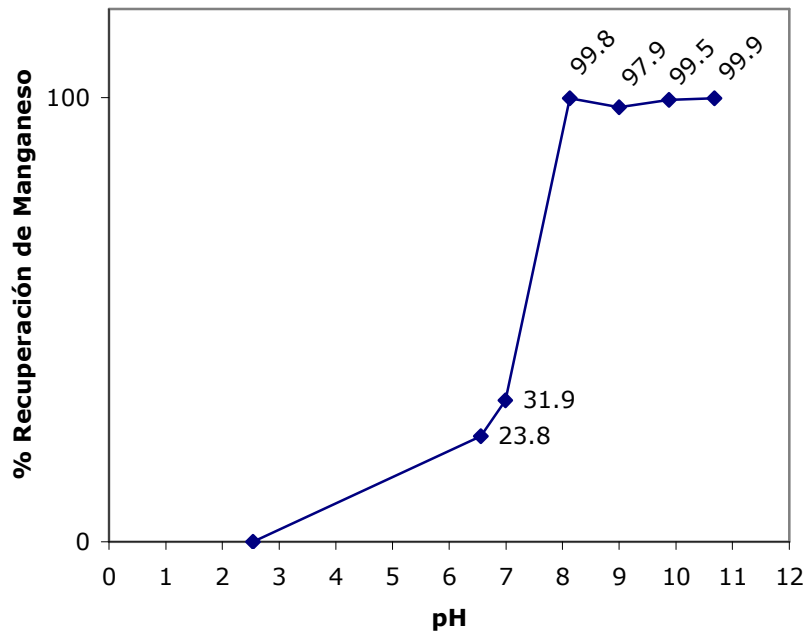


Figura 5. Recuperación de manganeso por precipitación.

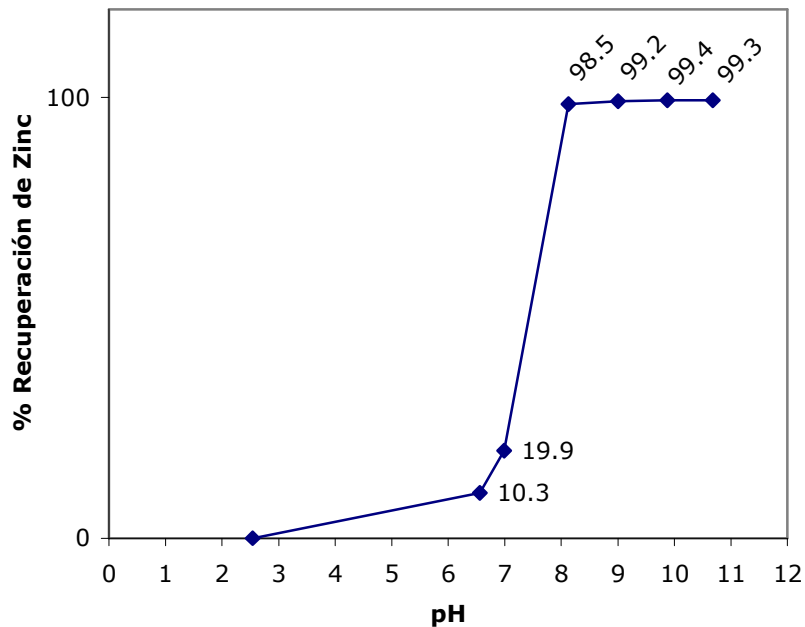


Figura 6. Recuperación de zinc por precipitación.

En una ruta hidrometalúrgica, como la que se propone, el acero, papel y plásticos se pueden separar por medios mecánicos, y el resto de los componentes (carbón, manganeso, zinc, y trazas de otros metales) se pueden tratar por medio de lixiviación.

El zinc se recupera en forma de hidróxido de zinc, que es un sólido blanco y cristalino, y se utiliza principalmente como absorbente en vendajes, en la manufactura de hule, y también para sintetizar otros químicos.

El manganeso se recupera como tetraóxido de manganeso, la misma forma química en la que lo contiene el mineral hausmannita, principal fuente de manganeso. A partir de esta forma se puede obtener cualquier otra forma de manganeso. Los costos de estos procesos se han estimado entre 300 y 500 USD/ton (Wiaux, 1995).

Conclusiones y Recomendaciones

A diferencia de los procesos pirometalúrgicos, estos procesos implican la recuperación de zinc y manganeso en forma de compuestos químicos, y no como metales puros.

Para el lixiviado de zinc, el ácido nítrico resultó ser un mejor reactivo, pues, en una disolución al 3.0 % v/v, extrajo el 94 %, mientras el ácido sulfúrico sólo extrajo al 86 %.

Es posible llevar a cabo la recuperación de los metales en disolución ácida mediante precipitación, utilizando el electrolito contenido en las pilas con rendimientos de hasta el 99 %.

Los métodos hidrometalúrgicos representan una alternativa más barata que los actuales métodos de reciclaje, basados en la pirometalurgia.

Si las pilas se desmantelan manualmente, la gran parte de sus componentes, si no todos, se pueden reciclar mediante métodos existentes y funcionales en la actualidad (reciclaje de chatarra, papel y plástico).

Para determinar la composición del polvo proveniente de cátodo y ánodo de las pilas, se recomienda homogenizarlo mediante un método que garantice un tamaño de partícula uniforme, para evitar errores.

El uso de peróxido de hidrógeno permite la extracción y recuperación selectiva de zinc y manganeso. Se recomienda utilizar este método para obtener a los metales por separado, pues separarlos durante la precipitación implica un control muy delicado de pH y es más complicado.

La disolución de KOH obtenida en el lixiviado neutro sirve para recuperar a los metales mediante precipitación, pero debido a la pequeña cantidad que se obtiene de disolución alcalina, se recomienda utilizarla en conjunto con reactivo adicional.

REFERENCIAS

Castro y Díaz. La Contaminación por pilas y baterías en México. Gaceta Ecológica, INE-SEMARNAT México. núm. 72. México 2004.

Bernardes A. M., Espinosa D. C. R., Tenorio J. A. S., (2004). Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130, 291-298.

Bueno C. C., Correa D., Soares J. A., (2001). Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acidic leaching. *Journal of Power Sources*, 103, 120-126.

Veloso L. R. S., Rodrigues L. E. O. C., Ferreira D. A., (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries.

Wiaux J-P., Waefler J-P., (1995). Recycling zinc batteries: An economical challenge in consumer waste management. *Journal of Power Sources*, 57, 61-65.

D. ARTÍCULO ACEPTADO PARA SER PRESENTADO EN
THE SECOND BALTIC SYMPOSIUM ON
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, KALMAR, SWEDEN.

APPLICATION OF A PRACTICAL METHOD FOR RETRIEVING THE CHEMICAL COMPONENTS OF SPENT BATTERIES

Ma. Nefalí Rojas-Valencia
Ma. Guadalupe Urquiza-Moreno
Cristian Ríos-Martínez

*Institute of Engineering, Coordination of Environmental Engineering,
National Autonomous University of Mexico, Post Box 70-472, Coyoacán
04510, Mexico, D.F. Mexico. *e-mail: nrov@iingen.unam.mx. Tel. (52) (55)
56233600*

ABSTRACT

In Mexico, an estimated 450 million batteries are used each year. In the last 43 years, approximately 635 thousand tons of batteries have been released into the environment. There are, to this date, no regulations for their proper management, creating potential risks for both human and environmental health. With the purpose of contributing to the alleviation of this problem, the objective of this work was to identify a practical method to recuperate the chemical components of discarded batteries and to conduct laboratory experiments for the recuperation of metals.

Six methods for the treatment of batteries were compared: 1) electrochemical recuperation of nickel and cadmium, 2) dissolution of batteries in an acidic solution (DBAS), 3) differential pulse polarography, 4) pirolisis, 5) application of chemical stabilization agents, and 6) reduction of battery components to pulp.

The method applied in this study, was the DBAS. The batteries were classified, cleaned, and weighed. Their outer cover was removed, the batteries were dissected to extract internal components, and the dissolution of the battery components was carried out in 30mL of concentrated nitric acid (HNO₃) for each cylindrical battery and for each five button batteries. The extraction with magnetic agitation was carried out over four hours under an exhaust hood, and the toxic gases that were released were bubbled through water. The resulting solution was measured for metals according to EPA method 6010B, using a Jarrell Duo Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometer.

The metals extracted using this technique were, from the button batteries, Cu, Fe, Pb, and Zn, from cylindrical Rocket batteries, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Ag and from Duracell batteries, Cu, Fe, Pb, and Zn. The concentrations and weights varied with the brand and type of batteries. It is recommended that studies be done regarding the purification of these metals with the purpose of commercialization.

KEYWORDS

Practical method; Chemical components, Used batteries.

1 INTRODUCTION

Batteries are electrochemical devices or portable generators with the capacity to convert chemical energy into electrical energy. A basic battery is formed by an anode (positive electrode), a cathode (negative electrode), and an electrolyte (liquid solution through which an electric current can travel). The potentially dangerous components of batteries include: mercury, lead, copper, zinc, cadmium, manganese, nickel, and lithium [1, 2].

The use of batteries is ubiquitous. In Mexico it is estimated that 450 million batteries are used annually. They are everywhere; their disappearance would have severe consequences, from someone not waking up because their alarm clock never rang to the death of someone who uses a pacemaker.

At the end of their lives, batteries are generally discarded in trashcans, where, due to humidity, they corrode, freeing heavy metals and toxic compounds that pollute soils and bodies of surface or ground water. One alkaline battery can contaminate 175,000 liters of water, a zinc-carbon battery 3,000 liters, a zinc-air 12,000 liters, a silver oxide 14,000 liters, and a single watch battery is capable of contaminating a half million liters, while a mercury button micro-battery can contaminate 6.5 million liters of water. Furthermore, a common battery can contaminate the amount of water one family needs throughout its entire life [3, 4, 5].

It is estimated that between 1995 and 2003 35,500 tons of battery wastes were generated annually. More than 500 million legally imported batteries are consumed annually, and approximately 300 million illegally-imported batteries are used. In the last 43 years, 635 thousand tons of batteries have been discarded. The contents of these include elements that have innocuous effects on health and the environment (in appropriate quantities), such as carbon (C) and zinc (Zn). Batteries also release elements that can represent risks due to the large volume of the compounds that is emitted, including the 145,918 tons of manganese dioxide (MnO₂) and other toxic elements such as 1,232 tons of mercury (Hg), 22,063 tons of nickel (Ni), 20,169 tons of cadmium (Cd), and 77 tons of lithium compounds [3, 5, 6].

Various attempts have been made to instate programs for the collection of used batteries in cities throughout Mexico. There have been school-based initiatives, as well as programs in shopping centers and through civil organizations. Certain academic sectors have attempted to develop technology for the safe disposal or recycle of batteries, but without apparent success. As such, the objective of this work was to identify a practical methodology to recuperate chemical components of used batteries, and to carry out tests for the recuperation of metals in the laboratory.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 First Phase.

The first phase was a study to identify and compare different treatment alternatives for batteries in Mexico. Various sources were consulted:

The database of the National Institute of Statistics, Geography, and Information, INEGI, XVI Industrial Census, in which sales represented 93 % of production [7].

The market study realized by the Federal Procurement for the Consumer, PROFECO [8].

The Regulations set by the General Law of Ecological Equilibrium and Environmental Protection from Dangerous Solid Wastes (D.O. 25-88) and the Regulation for the Terrestrial Transport of Materials and Dangerous Wastes (D.O. 7-IV-93) [9].

For the technical specifications, collection, storage, transport, reuse, recycling, treatment, and final disposal, The Official Mexican Norm NOM-052-ECOL-93 was consulted. This law established the characteristics of dangerous residues, predicting the criteria and classification lists, and the limits that are made on a dangerous waste due to its environmental toxicity [10].

- To ascertain the legally applicable framework for the procedure of collection and recycling of batteries, the General Law for Ecological Equilibrium and Environmental Protection (D.O. 28-I reformed D.O. 13-XII-96, Chapter VI), was used.
- This search included the database of CONACYT, including the Information System of Scientific Projects and Technologies in the Environmental Area (SICTA).

2.2 Second Phase

The second phase was carried out at the laboratory level. The steps followed were the following:

To avoid interference from metals, all of the glass material used was washed with a solution of phosphate-free Extran, after which the materials were submerged in a solution of 10 % HNO₃ for 12 hours, after which they were rinsed with distilled water and left to dry.

In the method selected, button and cylinder batteries were used. These were cleaned, classified according to brand and components, separated into each of their parts, and weighed with an Ohaus analytical scale.

The batteries were opened with electrician's pliers and miniature pliers (103 mm 41/16" Trufer brand) and were dissected with specialized aluminum and metal-cutting knife (Model Stanley, 10-099), as shown in Figure 1.

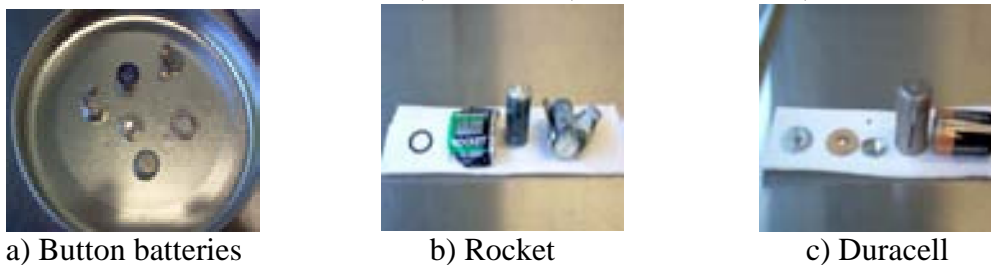


Figure 1. Dissection, and separation of button battery components.

After extracting the internal battery components, these were placed separately into an Erlenmeyer flask and 30 ml of concentrated nitric acid was added. The flasks were immediately capped due to the generation of toxic vapors, which were bubbled through water.

This reaction was maintained for 4 hours with magnetic agitation. The extraction was carried out using glass equipment, in a system such as that which is shown in Figure 2.

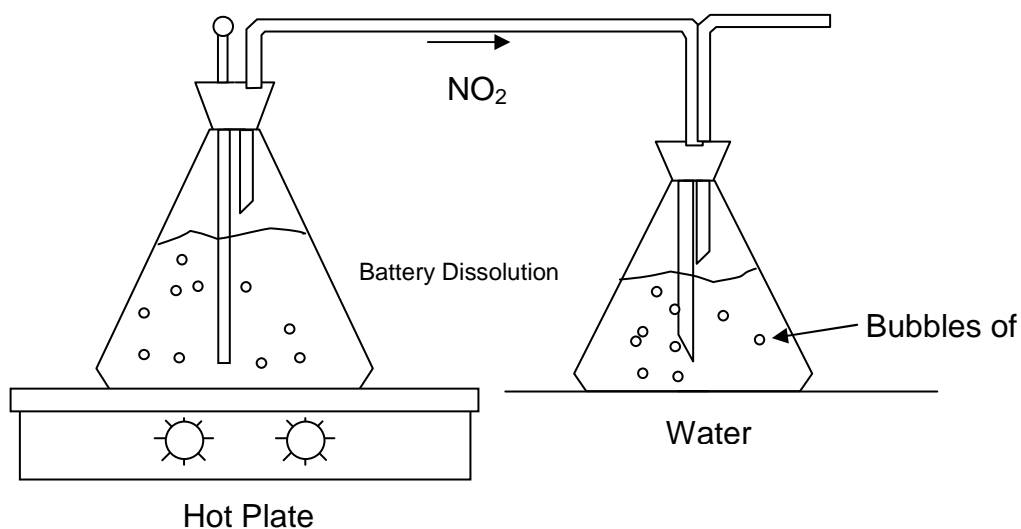


Figure 2. Dissolution of common, cylinder, and button batteries

In the three trials that were carried out, an isothermic reaction was registered with a release of toxic vapors (nitrous oxide), which was bubbled through water. Due to the nature of the reaction, the work was done under an extraction hood and with the necessary security measures.

The extraction trials were realized in the following manner:

1. Button batteries. The covers were removed from five batteries with electrician's pliers. The contents were placed into an Erlenmeyer flask and 30 ml of

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

concentrated nitric acid was added. The flask was immediately capped due to the generation of toxic vapors, which were bubbled through water. This reaction was maintained with magnetic agitation during 4 hours. After this time period, the solution was completely filtered using a Buchner funnel with Whatman no. 4 filter paper. Distilled water was added to the filtrate to reach a total volume of 100 ml, for further analysis of metals.

2. After a cleaning, weighing, and removing the cover from three Rocker brand batteries, they were placed in an Erlenmeyer flask, 90 ml of concentrated nitric acid was added, and the same procedure was followed as for the button batteries. The reaction was maintained for 4 hours with magnetic agitation. At the end, the solution, which was black due to the presence of carbon in the batteries, was filtered completely using Whatman no. 4 paper. Distilled water was added to the filtrate to reach a total volume of 200 ml, for further analysis of metals.
3. The last extraction was carried out using three Duracell brand batteries using the same treatment as used above. At the end of the extraction period, distilled water was added to a total volume of 200 ml for further analysis of metals.

The metals in the solutions obtained were quantified using an inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer (Jarrell Duo brand). For button batteries, lead, copper, iron, and zinc were quantified; for domestic cylinder, copper, iron, and zinc, and for Asian cylinder, chrome, copper, lead, nickel, mercury, and zinc.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 First Phase Results.

The results of the research done to identify the treatment alternatives for batteries in Mexico, with the aim of diminishing environmental problems, produced various sub themes: a) Actions taken in Mexico to diminish the problem, b) research, c) legal aspects, d) training aspects, and e) social aspects. Nevertheless, for the purposes of this work only the first two were taken into consideration.

Actions taken in Mexico by businesses to diminish the problem

Enertec Mexico is a business that has earned a "Clean Industry" certificate, which it was awarded on June 3, 2001. Enertec has 5 plants engaged in battery production, and one engaged in battery treatment:

- Torreon Plant, annual production capacity 5.5 million batteries.
- Celaya Plant, annual production capacity 3,780,000 batteries.
- Monterrey Plant, annual production capacity 43,800,000 batteries.
- Escobedo Plant, annual production capacity 936,000 batteries.
- Cienega Plant, annual production capacity 75,000 tons of lead and 85,000 tons of polypropylene.
- San Francisco Plant, annual production capacity 3.5 million batteries.

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

A company called "Batteries for Recycling" plans to establish itself in Mexico City, in the Iztapalapa zone [11]. It is dedicated to collecting, storing, and transporting batteries of all chemical compositions for the purpose of recycling --except those that contain calcium chromate. It would volunteer service to private institutions such as corporations, universities, and schools. Individuals would pay a fee for the company's services, and Batteries for Recycling would pay a North American company, which is where the battery wastes would be transported. This company still has not commenced operation, as it is still waiting for its necessary operating permits.

TRAIDEC, a French company dedicated to the treatment of batteries for the recuperation of metals, showed, in the year 2000, interest in investing in Mexico by installing a plant in exchange for a contract that would permit it to recuperate its investment through charging fees for the service of recycling batteries that enter its system. The process of pyrolysis used by this company (represented in Mexico by River Biotechnology), transforms dangerous waste into energy. This process, called DTV, which is a method used to treat different dangerous or infectious industrial wastes, consists in:

- Preparation of wastes.
- Thermal dissociation: thermolysis process produces gas and energy.
- Recuperation of materials.
- Combustion from thermolysis.
- Energetic recuperation of the wastes.

The company INMETCO (located in Elwood Pennsylvania) is another business that is interested in expanding its work in Mexico, which includes disposal of nickel and cadmium batteries. This company uses a process called High Temperature Metal Recovery (HTMR). Currently, the company recovers used nickel-cadmium batteries originating in Canada [11].

The company SOGEM has also shown its capacity for exporting used Ni-Cd batteries to Korea [11].

It is fitting to clarify here that Mexico, as a member of the OECD, can import and export dangerous waste to member countries for treatment or final disposal. No other Latin American country has this capability, as the others are not signors of the Basel Convention.

One company dedicated to the production of America brand batteries also has the technology to recycle them, and has been awarded a clean industry certification. It has plants in Coahuila, Guanajuato, New Leon, and Tlaxcala. The recycling plant is in Cienega de Flores, Nuevo Leon.

In 1999, Motorola of Mexico began a pilot program for collecting used cell phone batteries that contain nickel and cadmium. The batteries were collected through various cell phone retailers. The collected batteries were transported to the border by the Mexican company RIMSA, and sold for recycling to a company called INMETCO in Pennsylvania [12]. This program used the gift of an antenna to incentivize the public to

participate. However, the administrative work involved in exportation, as well as the costs of transport to the recycling plant, discouraged Motorola from continuing with the project.

The Tamaulipeca Network reports a pilot program in which Industrial Fostfato collects batteries. The collection is carried out inside of this company's buildings with the participation of the employees. The pilot program consists in the installation of containers in strategic points throughout the company and in shops around the company. In a period of 8 months, 44 kilos of batteries were collected. However, for this program, the disposal of the batteries was not considered, as the company did not know where to send them.

Businesses that are present in Mexico and have battery collection programs in other countries, such as Radio Shack and Home Mart, do not carry out these programs in Mexico.

The programs mentioned do not consider that, in the case that they would opt for a final disposal, municipalities do not have adequate infrastructure to receive the batteries. Furthermore, any collection program should contemplate a separation of different types of batteries, as each one requires different technology to be disposed of or recycled.

Research developed in Mexico.

At the research level, few reports were identified on processes related to recycling and reusing batteries. Following is a summary of information found regarding this topic.

1) A study entitled "Electrochemical recovery of cadmium from mixes of nickel and cadmium" is the Masters Thesis of Jimenez [13], assisted by Dr. Jorge Ibanez Cornejo of the Universidad Iberoamericana, Santa Fe Campus. The thesis refers to the development of a process based on electrochemical techniques for the recuperation of cadmium through a nickel-cadmium solution present in rechargeable batteries.

This process is proposed as a technology for the management of cell phone batteries. The costs are not determined.

2) Another report on the development of processes for the recovery of metals from used batteries refers to an undergraduate thesis in Chemical Engineering from the Faculty of Superior Studies Zaragoza, entitled "Design of a reactor batch for the treatment of waste batteries," which reports the development of a technique for the treatment of dry batteries through dissolution with nitric acid, with an 80 % success rate [14]. This study was directed by Dr. Eduardo Loyo Arnaud. The method is used principally by personnel and students of the Faculty of Superior Studies Zaragoza. Costs are not reported.

3) Differential pulse polarography. This is a new technique. An analysis of metallic traces is done. Specialized equipment is required as well as highly trained personnel [15].

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

4) Pyrolysis or DTV. The process of pyrolysis is a method used to treat different dangerous and infectious industrial wastes, and to recuperate energy from the wastes. Used by a private company that represents Traidec in Mexico, and noted in the report "Identification of alternatives for recycling batteries," Secretary of Environment, Natural Resources, and Fish/ National Institute of Ecology/ General Direction of Materials, Wastes, and Dangerous Activities [16].

5) Application of chemical stabilization agents. This method is recommended for anyone who uses batteries.

Three stabilizing chemical agents are added to batteries confined in sealed 100-micron plastic bags. These agents neutralize the dangerous components of the different types of batteries sold. Three stabilizing agents have been found to neutralize lead, mercury, sulfuric acid, and cadmium, the principal contaminants present in the batteries on the market.

- For lead, sodium sulfur (Na_2S) acts as a neutralizer.
- For sulfuric acid, the stabilizing agent is sodium hydroxide (NaOH).
- For cadmium, the stabilizing agent is sodium carbonate (Na_2CO_3).

Acting as neutralizers or stabilizers, sodium sulfur, sodium hydroxide, and sodium carbonate, in equal parts, have the capacity to inhibit contaminants of any type of battery, without previous classification [17].

6) Another method of battery recycling is to reduce batteries to a pulp. The residues are mixed with water and converted to a liquid paste after being passed through a filter. The pieces of metal and other solids are extracted with a magnetic device and the pulp is introduced into a centrifuge to separate the materials. In this phase the heaviest materials are separated, like pieces of glass, and they are sent to paper and fiber recycling plants, and the remaining residue, which is a small amount of the original weight, is discarded.

3.2 Results of the Second Phase (in laboratory)

In the batteries collected, 12 brands and 3 to 4 sizes were differentiated. Duracell brand batteries are only found on the market in alkaline form, while only zinc-carbon Rocket batteries are sold. Panasonic batteries come in both alkaline and zinc-carbon forms. With regard to size of alkaline batteries, AA, AAA, C, and D are sold, while zinc-carbon batteries are principally sold in AA, C, and D sizes.

Table 1 shows the average composition by part of three selected batteries, Duracell alkaline, Rocket zinc-carbon, and Bulton alkaline button battery.

Table 1. Average values of 3 types of batteries, weight, size, and volts.

No.	Cylinder Batteries	Weight of the Battery, grams	Size	Volts	Parts of the battery, weight in grams
1	Duracell. (Alkaline Battery)	137.5016	D	1.5	External plastic cover 0.0003 Cap (+) 1.0284 Cap (-) 0.3139 Cardboard (-) 0.0001

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

					Empty battery 133.34
2	Rocket Without mercury or cadmium	44.3000	C	1.5	External aluminum cover 6.8 Internal plastic cover 0.5040 Aluminum cap (+) 0.9044 Aluminum cap (-) 0.9872 Plastic caps 0.7969 Cardboard (-) 0.0001 Empty battery 34.30
No.	Button batteries	Weight of the battery, grams	Size	Volts	Battery parts weight in grams
1	BULTON-CELL (AG13)	1.88	----	---	Aluminum capsule 1.400 Copper capsule 1.4210 External cover 0.3713 Metallic cap 0.3275 Plastic ring 0.0605 Plastic cap 0.0605 Cover 0.1405 Empty capsule 0.4053

These batteries were dissected, separated, and weighed by part as explained in the Methodology section. Results show that, among their components, both batteries have isolators, packets, seals, and valves. The covers of the Duracell battery and of the button battery are stronger, as the cover is aluminum and the receptacle is steel, therefore these are more difficult to open. The Rocket battery, which is manufactured in Asia, has a very thin metal cover, it opens easily, and only one case contains the zinc-carbon components. Furthermore, the Rocket has a cardboard ring, while the Duracell and button batteries have metal rings.

The Bulton button battery, because of its size and circular shape, is more difficult to open and to separate into parts. However, once open, a zinc powder can be found under the anode plaque and below that an absorbent material that separates it from a carbon paste which is impregnated with manganese dioxide. All of this is within a small steel can.

Upon applying the dissolution technique to the batteries, using an acid solution to recuperate metals, the results were the following:

In the button battery the following parameters and concentrations were determined Cu 3,305 (mg/kg), Fe 23.42(mg/kg), Pb 34.52 (mg/kg) y Zn 7,883,655 (mg/kg), in the Rocket cylinder battery Cu 1,121 (mg/kg), Pb 21.22 (mg/kg), Zn 19,599.8 (mg/kg), Cr 0.0452 (mg/kg) y Ni 1,792 (mg/kg), and in the Duracell batteries Cu 1.021 (mg/kg), Fe 13.18 (mg/kg), Pb 9.108 (mg/kg) y Zn 24,322 (mg/kg). The concentrations and weights varied according to brand, size, and type of battery (see table 2). With respect to the Rocket battery, according to specifications on its label, it does not contain mercury. Results gave a concentration of Ag 0.0096 (mg/kg) and in the button batteries high concentrations of mercury were obtained, Table 1. In the literature it is reported that these contain 30 to 50 % mercury (3,5).

When the procedure was done on the Bulton-cell battery high concentrations of copper were observed, as the dissolution took on the color green.

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

Table 2. Result of the determination of metals in Cylinder and Button Batteries.

Parameter	Method	Result (mg/kg)
Button-bul-ton		
Pb	EPA 7420	34.52
Cu	EPA 7210	3305
Fe	EPA 7380	23.42
Zn	EPA 7950	7,883,655
Ag	EPA 7760	603,013.8
Cylinder Duracell "D" (National)		
Pb	EPA 7420	9.108
Cu	EPA 7210	1.021
Fe	EPA 7380	13.18
Zn	EPA 7950	24,322
Cylinder Rocket "C" (Asian)		
Cr	EPA 7190	0.0452
Cu	EPA 7210	1121
Pb	EPA 7420	21.22
Ni	EPA 7520	1,792
Ag	EPA 7760	0.0096
Zn	EPA 7950	19,599.8

Damage to health and to the environment has been reported for some of these metals. For example, lead in small portions causes fatigue, headaches, muscular and stomach pains, anorexia, constipation, and in its more critical phase, "lead colic," which produces intense abdominal cramping accompanied by nausea, vomiting, and elevated arterial pressure [3, 5].

Environmental nickel provokes asthma attacks after prolonged exposure. Ingesting water with high levels of nickel cause stomach pains and adversely affects the blood and kidneys. The Department of Health and Human Services (DHHS) has determined that it is reasonable to predict that metallic nickel is carcinogenic and that its compounds are known to be carcinogenic [3, 5].

Chrome can reportedly be carcinogenic or an irritant. Iron can cause gastroenteritis or inflammation in the mucous membranes, nausea, vomiting, and diarrhea. Copper is not reported to have ill effects on health. Zinc, in balanced quantities, forms part of our bodies (oligoelment), but in excess of required limits can cause problems.

With the results synthesized in table 2, there is no doubt that large volumes of contaminants are emitted through improper disposal of batteries, such as 145,918 tons of MnO₂, 1,232 tons of Hg, 22,063 tons of Ni, 20,169 tons of Cd, and 77 tons of Li [3, 5, 6].

4 CONCLUSIONS

1. There is a need for a specific norm for batteries, a general battery program that should include separation based on chemical characteristics.
2. Despite the publication of the LGEEPA in 1988, and of the Regulation of Dangerous Wastes that regulates the handling of batteries, no programs for battery collection and recycling have yet been put into place. As such, a new law should initiate plans for management, otherwise levels of contaminants such as

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

- manganese, lead, mercury, cadmium, nickel, and lithium may reach higher levels than ever before observed in air, water, and soil.
3. Few reports were identified at the level of investigation regarding development of processes related to recycle or reuse of batteries. The majority of the works refer to initiatives for the recuperation of the materials; few include adequate disposal.
 4. The majority of the investigative reports only have a range of restricted application and economic questions are not approached. It is not considered that some batteries are not economically viable options for recycling, because the energy utilized in the process is not recuperated by the materials gained.
 5. However, if the environmental costs of properly disposing of and/or recycling batteries are considered, economic costs become unimportant.
 6. The effectiveness of recovering metals with the acid dissolution technique was confirmed. It is recommended that studies be done to purify these metals with the aim of commercialization.

REFERENCES

- [1] PROFECO (1998). “Conozca cuál pila comprar” Revista del Consumidor, No. 262. (In Spanish).
- [2] EPA (2005). Environmental Protection Agency. Municipal Solid Waste.
- [3] Jacott, M (2005) “Pilas y baterías: tóxicas en casa” www.greenpeace.org.mx. (In Spanish).
- [4] Urquiza-Moreno y Ma. Neftalí Rojas-Valencia “Riesgos potenciales tanto a la salud como al ambiente por desechos de pilas eléctricas”. Memorias en CD del 2do. Congreso Internacional Ambiental del Caribe. Mayo, 19, 20 y 21 de 2004:1-8. Centro de Convenciones. Cartagena de Indias- Colombia. (In Spanish).
- [5] Castro y Díaz. La Contaminación por pilas y baterías en México. Gaceta Ecológica, INE- SEMARNAT México. núm. 72. México 2004. (In Spanish).
- [6] Mac Kay, Nancy (2000). “Estrategias Ambientales: Las decisiones ambientales y los protagonistas” 2º Parte: Derecho a la información ambiental - Capítulo 5: Crónicas de nuevos caminos. nancymac@arnet.com.ar (In Spanish).
- [7] INEGI, XIV Censo Industrial. Industrias Manufactureras. Productos y Materias primas, Censos Económicos, 1995.
- [8] PROFECO (1995) “Conozca quién es quién en pilas eléctricas” Revista del Consumidor. Reporte especial No. 226, diciembre. (In Spanish).
- [9] Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente 1988. Diario Oficial de la Federación, 28 de enero. (In Spanish).
- [10] Norma Oficial Mexicana, NOM-052-ECOL-1993, Que establece las Características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993. (In Spanish).
- [11] Red Mexicana de Manejo Ambiental de Residuos (REMEXMAR), “Revisión y análisis de las experiencias nacionales respecto de los cinco elementos claves para el manejo ambiental de pilas, baterías, lubricantes y envases de plaguicidas”. <http://www.remexmar.org.mx>. (In Spanish).

Kalmar ECO-TECH '07 and
The Second Baltic Symposium on Environmental Chemistry
KALMAR, SWEDEN, November 26-28, 2007

- [12] OECD Steering Group ON nickel/Cadmium Batteries, "Draft Guidance Document for Developing Successful Systems for the Collection and Recycling of Nickel/Cadmium Batteries", 1998. México.
 - [13] Jiménez, J. S. (2000) "Recuperación electroquímica de cadmio de mezclas de níquel y cadmio" fue la tesis de maestría de Tesis para obtener el grado de Maestro. Universidad Iberoamericana, Campus Santa Fe. (In Spanish).
 - [14] Santiago Osorio, Edgar. 2001. "Diseño de un reactor Batch y el proceso para tratar pilas y recuperar sus componentes". Tesis Lic. (Ing. Químico)-UNAM, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza. 115 p. (In Spanish).
 - [15] Mayén-Mondragón, R.; Baeza, A.; Ibanez, J. G. (2002) "Simultaneous Determination of Nickel and Cadmium by Differential Pulse Polarography" Analytical Sciences February (Japan) Vol. 18:191-193
 - [16] SEMARNAT, INE, Dirección General de Regulación Ambiental, Dirección de Economía Ambiental. Propuesta de sistema de depósito, Reembolso para la Gestión Ambiental de Pilas Eléctricas de Consumo familiar, 1997. (In Spanish).
- Marrello, P. M. (1998)"Agentes químicos estabilizadores" 2 páginas <http://www.lions.org.br/circle/articulos/pilapilas.htm> (In Spanish).