



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

INVESTIGACIÓN DE PROCESOS DE  
RECICLADO PARA LA RECUPERACIÓN DE  
METALES CONTENIDOS EN PILAS  
RECARGABLES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QÚIMICA

P R E S E N T A :

MERCEDES GABRIELA TOVAR RIVERA



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## Jurado Asignado

Presidente	Q. Josefina Elizalde Torres
Vocal	Q. Ana Isabel Carranco Perez
Secretario	IQ. Rodolfo Torres Barrera
1 <sup>er</sup> Suplente	Dra. Aurora Ramos Mejía
2 <sup>nd</sup> Suplente	Dr. Víctor Luna Pabello

### Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)

Asesor	Q. Josefina Elizalde Torres	_____
Supervisor Técnico	Dr. Gabriel Ascanio Gasca	_____
Sustentante	Mercedes Gabriela Tovar Rivera	_____

*Somos lo que hacemos día a día.  
De modo que la excelencia no es un acto, sino un hábito.*

## **ARISTÓTELES**

A mis padres por su  
apoyo y cariño incondicional.

A mis hermanos,  
Vero y Emi, por todos los  
momentos que juntos pasamos.

A mi familia porque  
con su apoyo me ayudaron  
a crecer como persona.

A Franco, porque con su llegada a nuestra  
familia abrió nuevas esperanzas en todos y  
nos unió mas. Y espero que dentro de  
algunos años esto también sea una  
inspiración para él.

A mis abuelos, aunque ya no  
estén aquí, dejaron dos  
personas maravillosas que me  
cuidan, y son mis padres.

# Agradecimientos

A mis papás les doy las gracias por haberme dado lo que a ellos les hizo falta de pequeños. Por enseñarme a levantarme a pesar de las caídas, a luchar por lo que deseo, y que los límites me los pongo yo misma. Pero sobre todo por que con su amor, su apoyo, y las lecciones aprendidas de ellos, me he convertido, en una mujer orgullosa de sus raíces.

A mis hermanos Emi y Vero por ser para mi una de las razones de mi vida y también uno de los principales motores en mi vida, los quiero mucho.

A la Profa. Josefina Elizalde Torres por su apoyo no solamente a lo largo de este proyecto, sino también durante todo el tiempo que estuve bajo su tutela.

Al Dr. Gabriel Ascanio Gasca por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto, así como el apoyo brindado durante el transcurso del mismo.

A la Dra. América Vazquez Olmos y la Dra. Roció Redón, por haberme apoyado en el transcurso de la tesis.

A mis amigos en especial a Javs, Anita y Gaby, por todos los momentos que pasamos juntos, porque para mi ustedes son como mis hermanos, sin su apoyo, consejos, y ese humor, no podría haberlo logrado. Además les agradezco haberme dado los mejores momentos en la carrera y por soportarme durante el transcurso de la misma, muchas gracias.

A mi mejor amigo Arturo por estar a lado mío en cada paso, cuidándome, aconsejándome y por compartir tantos momentos conmigo, tanto los buenos como los malos, por todo muchas gracias.

A mis compañeros de laboratorio, David, Rubén, Arturo, Miguel Angel, Toño, Rodolfo, Javier e Igmar, por hacer el laboratorio ameno, y el trabajo menos pesado.

A Eli, Dulce y Brenda a pesar de que la vida nos ha llevado por diferentes caminos, su apoyo nunca me ha faltado, así como tampoco su amistad.

A todos mis amigos, los cuales son una pieza en el rompecabezas de mi vida, a las personas que he conocido en el trayecto de mi vida y han dejado su huella en mi.

Al CCADET por todos los recursos para llevar a cabó mi tesis y a todo el personal que labora en el por la ayuda brindada.

Al Laboratorio de Estado Sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM por los difractogramas de Rayos X.

# ÍNDICE

---

	<i>Página</i>
I. Antecedentes	8
II. Objetivo	13
1. Capítulo I: Marco Teórico	14
1.1 ¿Qué es una pila?	14
1.2 ¿Cuál es la diferencia entre pila y batería?	14
1.3 Un poco de Historia sobre las pilas	15
1.4 Línea del Tiempo de las pilas	17
1.5 Componentes de las pilas	17
1.6 Clasificación de las pilas	18
1.6.1 Pilas Primarias o Desechables	18
1.6.2 Pilas Secundarias o Recargables	23
1.7 ¿Por qué reciclarlas?	38
2. Capítulo II: Procesos de Reciclaje	42
2.1 ¿Qué es el reciclaje?	42
2.2. Resumen de los procesos de Reciclaje existentes para las diferentes baterías	43
2.3 Procesos de Reciclaje para pilas primarias	44
2.3.1 Proceso No.1	44
2.3.2 Proceso No.2	45
2.3.3 Proceso No.3	48
2.4 Procesos de Reciclaje para pilas secundarias	50
2.4.1 Procesos de Reciclaje para baterías Li-Ion	52
2.4.1.1 Proceso No.1	52
2.4.1.2 Proceso No.2	53
2.4.2 Procesos de Reciclaje para baterías NiMH	54
2.4.2.1 Proceso No.1	54
2.4.2.2 Proceso No.2	56
2.4.2.3 Proceso No.3	57
2.4.2.4 Proceso No.4	59
2.4.3 Proceso de Reciclaje para baterías NiCd	62
2.4.3.1 Proceso No.1	62
2.4.3.2 Proceso No.2	63
2.5 Encapsulamiento como alternativa de manejo	65
3. Capítulo III: Metodología Experimental	68
3.1 Metodología Experimental Propuesta	68
3.1.1 Mezcla de Pilas Alcalinas y Pilas Carbono/Zinc	68
3.1.2 Baterías de Níquel/Cadmio	70
3.1.3 Mezcla de Baterías Li/Ion y NiMH	72
3.2 Metodología Experimental Definitiva	77
3.2.1 Pilas Alcalinas y Pilas Carbono/Zinc	78
3.2.2 Baterías de Níquel/Cadmio	81
3.2.3 Mezcla de batería Li/Ion y NiMH	84
3.2.3.1 Baterías Li/Ion	84

---

3.2.3.2 Baterías NiMH	89
4. Capítulo IV: Resultados y Conclusiones	91
4.1. Resultados y Análisis de Resultados	91
4.1.1 Mezcla de Pilas Alcalinas y Pilas Secas (Carbono/Zinc)	92
4.1.2 Baterías de Níquel/Cadmio	95
4.1.3 Baterías de Li/Ion	98
4.1.4 Baterías de NiMH	102
4.2 Conclusiones	106
5. Referencias	108
6. Apéndice	
A. Hojas de Seguridad de los Reactivos utilizados	113
B. Costos de los Reactivos Usados	128
7. Anexo	
A. pH - Potencial de Hidrógeno	129
B. Extracción Líquido - Líquido o Extracción con disolventes	131
C. Difracción de Rayos X	133

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1. Consumo de los diferentes tipos de pilas en México	8
1.2. Flujo de Electrones dentro de una pila	14
1.3. Línea del tiempo de las pilas	16
1.4. Partes principales de una Pila	18
1.5. Ejemplos de Pilas Primarias	19
1.6. Esquema de una pila Leclanché	20
1.7. Esquema de una pila Alcalina	21
1.8. Ejemplos de Pilas Secundarias	23
1.9. Aparatos que funcionan con pilas recargables	23
1.10. Construcción de una batería de NiCd: a) Cilíndrica; b) 9V	27
1.11. Constitución de una batería Litio-Ion	30
1.12. Flujo de iones Litio dentro de una batería en los procesos de carga y descarga de la misma	31
1.13. Caída de Tensión	33
1.14. Baterías de NiMH	35
1.15. Construcción de una batería NiMH: a) Cilíndrica; b) Rectangular	37
2.16. Diagrama de flujo del Proceso No.1 para pilas alcalinas	45
2.17. Montaje Experimental	46
2.18. Diagrama de Flujo del Proceso No.2	48
2.19. Diagrama de Flujo del Proceso No.3	50
2.20. Ciclo de vida de un teléfono celular	51
2.21. Diagrama de flujo del PROCESO No.1 para baterías Li-Ion	53
2.22. Diagrama de flujo del PROCESO No.2 para baterías Li-Ion	54

2.23. Diagrama de flujo del PROCESO No.1 para baterías NiMH	55
2.24. Diagrama de flujo del PROCESO No.2 para baterías NiMH	57
2.25. Diagrama de flujo del PROCESO No.3 para baterías NiMH	59
2.26. Diagrama de flujo del PROCESO No.4 para baterías NiMH y Li-Ion	61
2.27. Diagrama de flujo del PROCESO No.1 para baterías NiCd	63
2.28. Diagrama de flujo del PROCESO No.2 para baterías NiCd	64
2.29. Dimensiones de la bolsa de plástico	67
3.30. Diagrama de Proceso para el reciclado de pilas alcalinas y Carbono/Zinc	70
3.31. Diagrama de Proceso para el reciclado de Baterías de NiCd	71
3.32. Diagrama de Proceso para el reciclado de Baterías de Li-Ion y NiMH	73
3.33. Mufla Barnstead Thermolyne 1300 del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM.	78
3.34. Corte longitudinal a lo largo de: a) Pila Seca; b)Pila Alcalina	79
3.35. Corte sobre polo: a) Positivo Pila Alcalina; b)Negativo Pila Seca	80
3.36. Batería Li/Ion empleada en una computadora portátil	85
3.37. Cortes sobre Batería Li/Ion	86
3.38. Material activo dentro de un batería Li/Ion	87
4.39. Difractómetro Simens D5000	92
4.40. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $Zn(OH)_2$	93
4.41. Patrón de DRX en polvo de la muestra de MnS	94
4.42. Patrón de DRX en polvo de la muestra de KCl	95
4.43. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $(NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	96
4.44. Patrón de DRX en polvo de la muestra de CdS	97
4.45. Patrón de DRX en polvo de la muestra de KCl	98
4.46. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $CoSO_4$	99
4.47. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $Cu(OH)_2$	100
4.48. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $Li_2SO_4$	101
4.49. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $Li_2CO_3$	102
4.50. Patrón de DRX en polvo de la muestra de $NiSO_4$	103
4.51. Patrón de DRX en polvo de la muestra de Tierras Raras	104
4.52. Patrón de DRX en polvo de la muestra de KOH	105
A53 Escala de pH	130
B54 Proceso de extracción	132
C55 Dispersión de rayos X	133
C56 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X	134

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Costos por confinamiento de pilas primarias	10
2. Costos por reciclado de baterías recargables en EUA	11
3. Comparación de costos entre una pila desechable y una recargable	19
4. Ventajas y Desventajas de las baterías Níquel/Cadmio	25

---

5. Perdida permanente de la capacidad contra condiciones de almacenamiento	35
6. Composición química en diferentes baterías NiMH	36
7. Fuentes de Exposición y Daños provocados a la salud y medio ambiente por los componentes tóxicos de las pilas	39
8. Cantidad de agua contaminada por tipo de pila o batería	40
9. Resumen de procesos para el reciclado de baterías en la actualidad	43
10. Distribución de las pilas recolectadas	74
11. Desglose de la distribución de las pilas recolectadas	74

---

# ANTECEDENTES

---

En las últimas décadas se han visto grandes avances en la tecnología, siendo uno de estos el perfeccionamiento de dispositivos capaces de transformar la energía química en energía eléctrica. Dichos dispositivos son las *pilas* que, poco a poco, se han ido perfeccionando y desarrollando hasta conseguir pilas de alta potencia y máxima duración, capaces de proporcionar energía portátil en cualquier situación y lugar. Es por ello que las pilas actualmente tienen una muy difundida utilización, pues su gran ventaja es la total autonomía energética que es capaz de proporcionar, desde linternas o radios hasta marcapasos para corazones enfermos.

Desde su invención en 1800 por Alessandro Volta hasta nuestros días el mercado de las pilas ha crecido exponencialmente, tanto que simplemente en México cada hogar tiene entre seis y nueve aparatos que funcionan con pilas, lo cual resulta en un consumo de entre 600 y 900 millones de pilas al año en el país. Dicho consumo se reparte entre los diferentes tipos de pilas como se muestra en la figura 1.1.<sup>1</sup>



*Fig. 1.1. Distribución de Consumo de los diferentes tipos de pilas en México*

<sup>1</sup>García Myriam "Pilas: Reciclar o no, el Dilema". Suplemento especial de *Negocios REFORMA*, Noviembre 2006.

Debido a su consumo excesivo las pilas representan uno de los mayores problemas en los residuos sólidos peligrosos domésticos, ya que la pila es un elemento que contiene diferentes metales en su composición como Mercurio (la mayoría de las pilas botón, pilas alcalinas y de Óxido de Plata) o Cadmio (pilas recargables), que son metales que dañan al medio ambiente, aunque no todas las pilas son iguales ni tienen la misma peligrosidad, toda pila que tiene alta concentración de metales tiene que ser considerada como elemento de cuidado. [1]

Y una vez agotadas, normalmente, se descartan con el resto de los residuos, por lo que terminan en basureros o rellenos sanitarios, pudiendo quedar expuestas a incendios y a reacciones químicas incontroladas que afectan el agua, el suelo y el aire. Si se acumulan en los vertederos, con el paso del tiempo, las pilas pierden la carcasa y su contenido se vierte, el cual se encuentra compuesto principalmente por metales pesados como el Mercurio, Cadmio, y Zinc. Estos metales, si se llegan a infiltrar desde el vertedero, acabarán contaminando las aguas subterráneas y el suelo y con ello se introducirán en las cadenas alimenticias naturales, de las cuales se nutre el ser humano, representando así no solamente un peligro para la naturaleza, si no a largo plazo también el ser humano, si por otro lado las pilas se incineran, las emanaciones resultantes darían lugar a elementos tóxicos volátiles.

Es por ello que es importante que la población tome conciencia sobre el riesgo que implica el desecho inadecuado de las pilas, así como implementar programas que ayuden a la recolección adecuada. Cabe mencionar que cualquier programa de recolección de pilas debe contemplar la separación adecuada de los diferentes tipos de baterías, ya que cada uno requiere de una tecnología diferente para su disposición o reciclaje. Otra opción es el reciclaje de las pilas, la encapsulación de pilas y a mediano plazo reducir los volúmenes de consumo de pilas y baterías, especialmente de las pilas primarias y sustituir estas pilas por las pilas recargables que en un principio pueden ser más caras pero tienen una vida más larga.

A pesar de la importancia del desecho adecuado de las pilas desde que su uso se propagó en nuestro país desde los inicios de la década de 1960 y de que la NOM-052-SEMARNAT-2005 ha estado vigente durante los últimos años, y en ella se establecen las

características, identificación, clasificación y listado de residuos peligrosos que incluye, entre otros, los siguientes residuos:

- . *Lodos del tratamiento de aguas residuales en la producción de baterías de NiCd*
- . *Celdas de desecho en la producción de baterías de NiCd*
- . *Pilas o baterías Zinc-Oxido de Plata usadas o desechadas*
- . *Pasta de desecho en la producción de pilas secas (celdas primarias alcalinas y ácidas)*
- . Residuos de los hornos de la producción de baterías de Mercurio
- . Lodos del tratamiento de agua residuales en la producción de *baterías Plomo-Ácido*

Las pilas han sido desechadas de 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 o se emiten al aire sus componentes tóxicos a través de la quema de basura, lo cual deja claro que en México las prácticas de reciclado han estado ausentes debido a los altos costos económicos. Desde el punto de vista económico, los residuos se pueden clasificar en las siguientes dos categorías:

- a) Los que su reciclado es costeable (residuos rentables como el Aluminio, cartón, etc.).
- b) Los que hay que pagar para que sean dispuestos o reciclados de manera segura, como en el caso de las pilas.

Para tener una idea clara las tablas 1 y 2 presentan los costos por confinamiento de pilas primarias y de reciclado de baterías recargables, respectivamente.

**Tabla 1. COSTO POR CONFINAMIENTO DE PILAS PRIMARIAS**

Tipo de pilas	Costo por confinamiento de pilas (tambor de 250 kg)	Peso en kg	Costo unitario por disposición (\$M.N.)
AA	\$600.00	0.025	0.06

AAA	\$600.00	0.01	0.02
C (medianas)	\$600.00	0.065	0.16
D (grande)	\$600.00	0.095	0.23
9V	\$600.00	0.04	0.1

\*Fuente: Instituto Nacional de Ecología 2003

**Tabla 2. COSTOS POR RECICLADO DE BATERÍAS RECARGABLES EN EUA**

Tipo de batería	Costo de reciclado (dólares/kg)*
Níquel-Cadmio (seca) (Reciclada en EUA-INMETCO(Internacional Metals Reclamation Company))	1.2
Litio-Ion (si contiene cobalto) (Reciclada en EUA-INMETCO)	1
Litio-Ion (si no contiene cobalto) ** (Reciclada en EUA-INMETCO)	8.7
Plomo húmeda y seca (Reciclada en EUA-INMETCO)	1.52
Baterías que pueden tener un valor como residuo	Precio en el mercado dólares/kg
Níquel Hidruro de Metal (a partir de 1 tonelada)	0.05
*Incluye 15% por gastos de transporte sin considerar utilidades del prestador del servicio nacional	
** Tiene cierto valor siempre que se maneje en grandes volúmenes	

Fuente: Instituto Nacional de Ecología 2003

Lamentablemente en México no existen empresas recicladoras para pilas desechables (Carbono-Zinc, alcalinas), dado que el costo económico y ambiental de la energía invertida en el proceso no compensaría el valor los materiales recuperados, por otro lado en cuanto al reciclado de pilas recargables de NiCd, NiMH o Li-Ion tampoco existen empresas con la capacidad de hacerlo, debido a que se requiere de una tecnología limpia y de alto costo.

Por lo cual es importante tomar ciertas acciones para disminuir el consumo de baterías como son:

- Comunicarle a la sociedad los niveles de riesgo para cada tipo de pilas y baterías, diseñando carteles, folletos, páginas *web*, que también indiquen las mejores opciones técnicas y de durabilidad.
- Recomendar no consumir baterías alcalinas o Carbono-Zinc con poca durabilidad, ya que son las que mayor volumen de residuos generan.

- A pesar de saber que los componentes de las pilas recargables son más tóxicos que los de las pilas desechables, si se manejan en un futuro programas para la sustitución de pilas recargables por desechables (en los casos en que la tecnología lo permita), una recolección y reciclado eficientes pueden reducir parcialmente el volumen generado por las pilas desechables.
- Llevar a la práctica un programa prioritario de recolección y reciclado para las baterías que contienen NiCd usadas en respaldo de energía para computadora, cámaras de video, herramientas y otros enseres domésticos portátiles.
- Analizar sistemáticamente los contenidos de Mercurio en las diferentes marcas de baterías alcalinas y Carbono-Zinc que se importen o fabriquen en México, a través del establecimiento de una entidad encargada especialmente para tal efecto.
- Establecer mecanismos aduanales de control que impidan el ingreso de baterías de mala calidad y niveles no aceptables de Mercurio. De ser posible vigilar e impedir el ingreso de baterías de Óxido de Mercurio que aún se venden en el mercado asiático.

Sin embargo, cabe mencionar que el gobierno del Distrito Federal puso en marcha el Programa de Manejo Responsable de Pilas Usadas con el fin de evitar más contaminación al medio ambiente, así como daños a la salud a causa de 51 millones de estos productos que son desechados cada año.

Para tal efecto, una empresa instalará 280 contenedores -denominados Columnas Informativas y Turísticas- en las 16 delegaciones políticas para que el público deposite ahí sus baterías de desecho. En una primera etapa, estas baterías serán enviadas para su confinamiento final a Nuevo León.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> *Tire sus pilas y no contamine, El Universal, Febrero 2007.*

# OBJETIVO

---

Considerando que en México las prácticas de reciclado han estado ausentes debido al alto costo económico, y debido al interés por preservar el medio ambiente y la conservación de la salud del público, este trabajo busca desarrollar un proceso de reciclado en el cual se puedan recuperar los metales contenidos dentro de los diferentes tipos de batería, con un alto grado de pureza a un bajo costo tanto económico como ambiental.

Aunque la tesis se enfoca a la recuperación de metales que componen a las pilas recargables también se abordan los procesos para la recuperación de metales que se encuentran en las pilas primarias.

Este trabajo busca además fomentar la conciencia sobre el reciclaje de baterías y su tratamiento en la ciudadanía

# CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

## ¿Qué es una pila?

Para una mejor comprensión de lo que es una pila comenzaremos por su definición. Se denomina pila a aquel sistema que transforma la energía producida en una reacción química en energía eléctrica. Este cambio se da ya que la reacción química permite generar electrones, los cuales fluyen desde un polo (cátodo) en oxidación que los libera, hasta otro inmerso en un compuesto (ánodo) que los captura. [3](Fig.1.2)

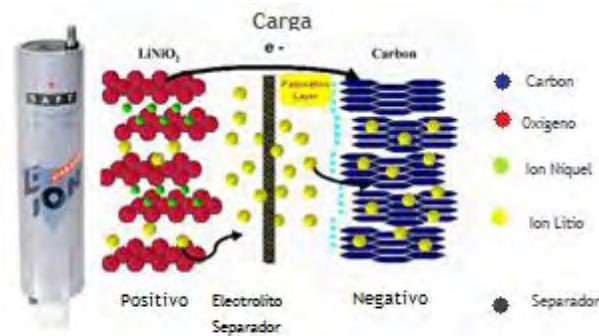


Foto cortesía de SAFT América

*Fig. 1.2. Flujo de electrones dentro de una pila*

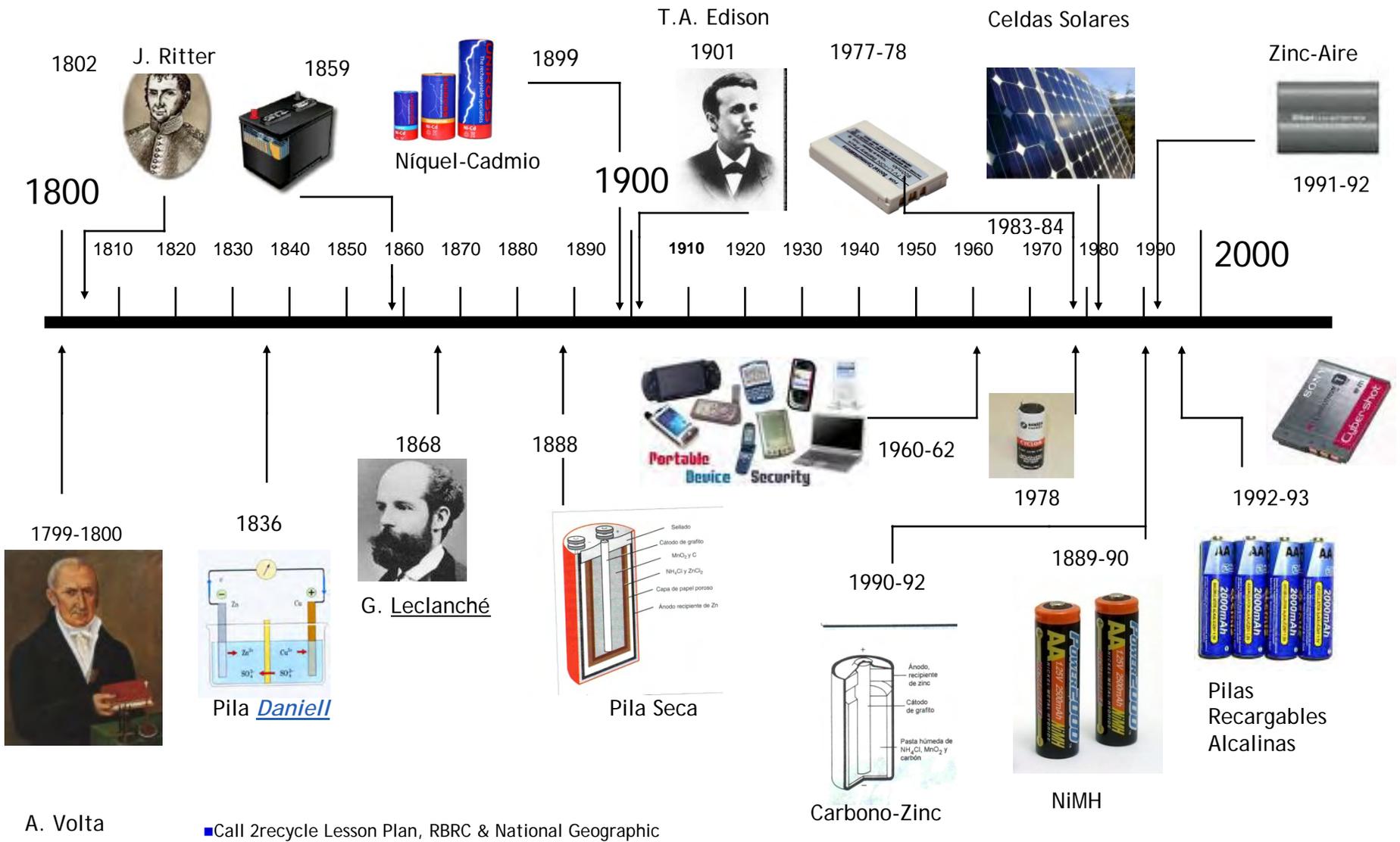
## ¿Cuál es la diferencia entre Pila y Batería?

A lo largo de este trabajo se usarán los términos pilas y baterías, por lo que es necesario establecer la diferencia entre unas y otras. Pila es una unidad electroquímica separada y contenida en una caja cuadrada o redonda con dos terminales que representan los polos positivo y negativo. La batería contiene más de una pila o celda conectadas entre sí mediante un dispositivo permanente, incluidas la caja y las terminales. [4]

## Un Poco de Historia sobre las Pilas

La primera pila eléctrica fue dada a conocer al mundo por Volta en 1800. Se trataba de una serie de pares de discos (*apilados*) de zinc y de cobre (o también de plata), separados unos de otros por trozos de cartón o de fieltro impregnados de agua o de salmuera, que medían unos 3 cm de diámetro. Cuando se fijó una unidad de medida para la diferencia de potencial, el voltio (precisamente en honor de Volta) se pudo saber que cada uno de estos elementos suministra una tensión de 0,75 V aproximadamente, pero ninguno de estos conceptos estaba disponible entonces. Su apilamiento conectados en serie permitía aumentar la tensión a voluntad. El invento inició la era eléctrica en que actualmente vivimos, al permitir el estudio experimental preciso de la electricidad, superando las enormes limitaciones que presentaban para ello los generadores electrostáticos. En la figura 1.3 se muestra una línea del tiempo que resume la historia de las pilas y baterías.

# Fig. 1.3. Línea del Tiempo de las Pilas



A. Volta ■ Call 2recycle Lesson Plan, RBRC & National Geographic

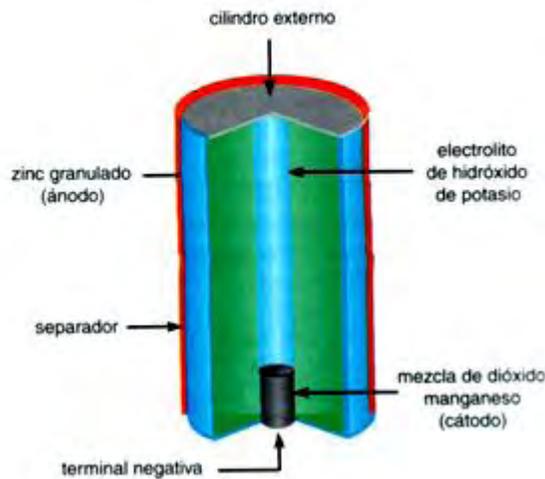
## Línea del Tiempo de las Pilas.

- 1799 - 1800 Alessandro Volta inventa La primera pila voltaica.
- 1802 Johann Ritter descubre la posibilidad de una batería recargable.
- 1836 John Frederic Daniell, inventa la Pila Daniell
- 1859 Raymond Gaston Planté inventa la pila de Plomo-Ácido, la primera batería secundaria.
- 1868 Georges Leclanché desarrolla la pila Leclanché.
- 1888 Gassner mejora la Pila Seca (Pila de Leclanché).
- 1899 Waldmar Jungner inventa la batería de Níquel-Cadmio.
- 1901 Thomas Edison inventa la batería de Níquel-Alcalina
- 1960-62 El uso comercial de las baterías de Níquel-Cadmio en aparatos portátiles tiene comienzo.
- 1977-78 Las pilas primarias de Litio comienzan a ser comercializadas.
- 1978 Las baterías de Plomo-Ácido comienzan a ser comercialmente disponibles.
- 1983-84 Las celdas solares son introducidas comercialmente.
- 1989-90 Las baterías de Níquel Hidruro de Metal son introducidas como sustitutas de las baterías de Níquel-Cadmio.
- 1991-92 Las baterías de Zinc-Aire son introducidas para las computadoras.
- 1992-93 Las baterías recargables alcalinas están disponibles al consumidor. Las baterías recargables de Litio se vuelven comercialmente disponibles.

## Componentes de las Pilas

Después de esta pequeña reseña histórica sobre las pilas y baterías retomamos el tema de las pilas es importante mencionar que cada pila consta de cuatro partes principales (Fig. 1.4):

1. **Electrodo Positivo:** material activo que permite que se genere corriente eléctrica.
2. **Electrodo Negativo:** material activo que permite que se genere corriente eléctrica.
3. **Electrolito:** pasta o solución que contiene partículas cargadas que pueden moverse o conducir corriente eléctrica.
4. **Separador:** material que da una separación u aislamiento



*Fig. 1.4. Partes Principales de una Pila*

La electricidad que se crea en una pila consiste en un río de pequeñas partículas llamadas electrones que fluyen de una terminal metálica a otra terminal metálica. El camino que siguen estos electrones se llama circuito, cuando la electricidad fluye por este circuito se llama corriente eléctrica. La electricidad solamente fluye cuando puede ir de una terminal a otra, los electrodos positivos y negativos deben de tener un circuito a seguir, cuando este circuito esta completo la electricidad fluye de un área con mayor potencial eléctrico a una de menor potencial eléctrico, esta diferencia de potenciales hace que la electricidad se mueva.[4]

## Clasificación de las Pilas

Las pilas se pueden clasificar por su duración y de acuerdo con el tipo de manejo requerido, las pilas pueden agruparse en: primarias o desechables y secundarias o recargables. [5]

### *a) Pilas Primarias o Desechables*

La reacción química que se genera en ellas es una reacción química irreversible, una vez agotados los elementos activos no puede ser recargada solo tienen un ciclo de vida, es decir, que son pilas de "usar y tirar" (Fig. 1.5). Dentro de ellas encontramos:

1. Pila de Leclanché o Pila Seca o Pila Zinc-Carbono
2. Pila Alcalina o Pila de Zinc-Dióxido de Manganeso
3. Pila de Zn/MnO<sub>2</sub> ZnCl<sub>2</sub>
4. Pila de Óxido de Plata
5. Pilas de Litio
6. Pilas de Óxido Mercúrico
7. Pilas de Zinc-Aire



Fig. 1.5. Ejemplos de Pilas Primarias

Este tipo de pilas están en todas partes, en los juguetes de los niños, en el baño, en la sala, nos las llevamos a la calle, están en la oficina, y si bien las pilas representan un gran avance tecnológico, éste se ha desvirtuado para potenciar su uso irracional en la vida cotidiana inundada de productos que necesitan de este tipo de fuente de energía. Y son estas las que representan un mayor riesgo, ya que el crecimiento de la industria eléctrica y electrónica y la fabricación de aparatos portátiles dispararon la producción y el consumo de pilas.

Además de los costos ambientales, son muy altos los costos económicos que conlleva consumir baterías alcalinas y de uso pesado (heavy duty) frente al gasto tan pequeño que llevan las recargables a lo largo de un año, o varios que son los que duran, ya que las pilas recargables pueden recargarse más de 200 veces y duran más de 900 horas de uso. La tabla 3 nos da una idea de estos costos.

**Tabla 3. COMPARACIÓN DE COSTOS ENTRE UNA PILA DESECHABLE Y UNA RECARGABLE.**

Costo de 2 baterías AA usadas 5 horas por semana durante un año.				
	Costo baterías (Pesos)	Tiempo de Vida	Costo Anual	Baterías en la basura
Alcalina	\$10.00	14 hrs.	\$380.00	38
Uso Pesado(Carbono-Zinc)	\$6.50	4.5 grs.	\$754.00	116
Recargables (Cargador)	\$38.00 \$150.00	Más de 900 hrs.	\$68.00	Menos de 1

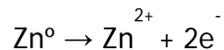
Fuente: Marisa Jacott "Pilas y baterías: tóxicos en casa" Greenpeace [www.greenpeace.org.mx](http://www.greenpeace.org.mx)

A continuación se hace una descripción de las pilas que se encuentran dentro de esto grupo y que fueron anteriormente enlistadas.

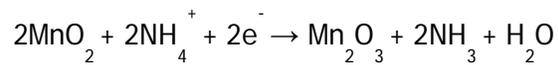
## 1. Pilas tipo Leclanché, o de Zinc/Carbono (Zn/C) o Pilas Secas

La pila Leclanché (1868) consta de un electrólito que es una pasta consistente en una mezcla de Cloruro de Amonio y Cloruro de Zinc. El electrodo negativo es de Zinc, igual que el recipiente de la pila, y el electrodo positivo es una varilla de Carbono rodeada por una mezcla de Carbono y Dióxido de Manganeso. La fuerza electromotriz de esta pila es de 1,5 voltios.

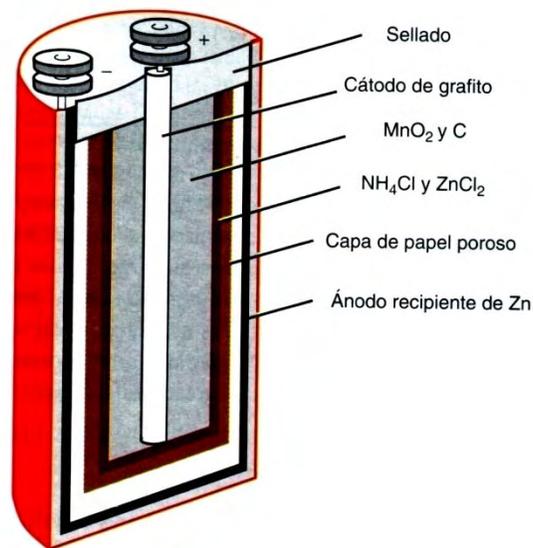
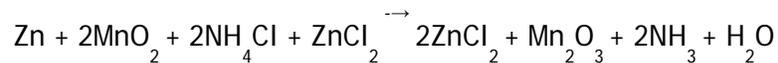
En el ánodo ocurre la oxidación del Zn según la reacción:



En el cátodo ocurre la reducción del Óxido de Manganeso:



De tal forma que la reacción completa de la pila es:



*Fig. 1.6. Esquema de una pila Leclanché*

Este tipo de pila sirvió de base para el importante avance que constituyó la pila denominada seca, al que pertenecen prácticamente todas las utilizadas hoy. Los tipos hasta ahora descritos eran denominados húmedos, pues contenían líquidos, que no sólo hacían inconveniente su transporte, sino que solían emitir gases peligrosos y olores

desagradables. La sequedad es relativa, en primer lugar porque un elemento rigurosamente seco no suministraría electricidad alguna, de modo que lo que se encuentra en el interior de las pilas es una pasta o gel, cuya humedad se procura por todos los medios conservar, pero además porque el uso y el paso del tiempo tienden a corroer el contenedor, de modo que la pila puede verter parte de su electrolito al exterior, donde puede atacar a otros metales.

## 2. Pilas Alcalinas o de Zinc/Dióxido de Manganeso (Zn/MnO<sub>2</sub>)

La diferencia con la pila seca es el electrolito utilizado, en este caso, Hidróxido de Potasio, en vez de Cloruro de Amonio, y el Zinc está en polvo. Son las de larga duración. Casi todas vienen blindadas, lo que dificulta el derramamiento de los constituyentes. Sin embargo, este blindaje no tiene duración ilimitada. En la figura 1.7 se muestra un esquema de una pila alcalina y sus principales componentes.

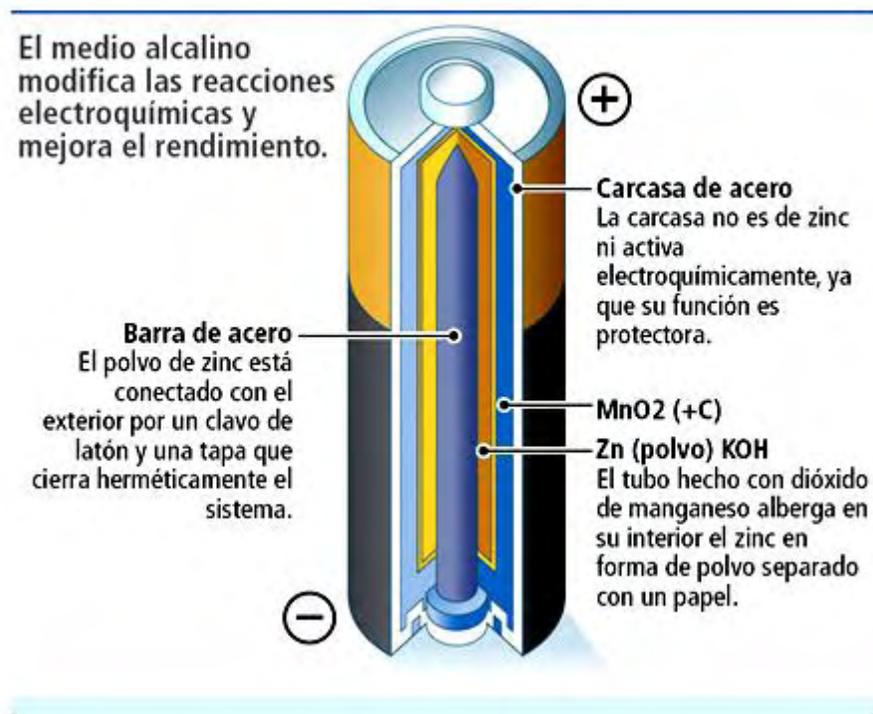


Fig. 1.7. Esquema de una pila Alcalina

### 3. Pilas de Óxido de Plata

Son de tamaño pequeño, usualmente de tipo botón. Contienen 1 % de Mercurio aproximadamente por lo que tienen efectos tóxicos sobre el ambiente. Esta pila exhibe un cátodo de Óxido de Plata y un ánodo de polvo de Zinc. Debido a que puede soportar cargas relativamente altas y produce de manera prácticamente constante 1.5 V, este tipo de pila también es usada frecuentemente en relojes y otros artículos. También podemos encontrarla en algunos torpedos de uso militar, debido a su gran fiabilidad y capacidad.

### 4. Pilas de Litio

El área de investigación de las pilas que ha atraído más la investigación en los últimos años ha sido el área de las pilas con un ánodo de Litio. Debido a su alta actividad química se deben usar electrolitos no acuosos como por ejemplo sales cristalinas. Se han hecho pilas que no tienen separación alguna entre el ánodo y el cátodo líquido, algo imposible con pilas de sistema acuoso. Una capa protectora se forma automáticamente en el Litio, pero esta se rompe en la descarga permitiendo voltajes cercanos a los 3.6 volts. Esto permite una gran densidad energética. Sus usos varían desde la aeronáutica, marcapasos a cámaras automáticas.

### 5. Pilas de Óxido Mercúrico

Ha sido largamente usada para el uso en pilas botón o las comúnmente usadas para relojes etc. Es muy confiable y da casi siempre 1.35 volts, y gracias a esto se usa como una pila de referencia.

Las pilas de Óxido de Mercurio son las más tóxicas, contienen un 30 % aprox. de Mercurio. Deben manipularse con precaución en los hogares, dado que su ingestión accidental, lo que es factible por su forma y tamaño, puede resultar letal.

### 6. Pilas de Zinc-Aire

Se las distingue por tener gran cantidad de agujeros diminutos en su superficie. Tienen mucha capacidad y una vez en funcionamiento su producción de electricidad es continua. Contienen más del 1 % de Mercurio, por lo que presentan graves problemas residuales.

## **b) Pilas Secundarias o Recargables**

Es una pila basada en una reacción química reversible, por tanto es recargable, ya que regenera sus reactivos al invertir la corriente, por lo tanto su vida puede contemplar varios ciclos de descarga y carga. A estas pilas se les llama también batería o acumulador (Fig. 1.8). Dentro de estas pilas encontramos:

1. Batería de Plomo-Ácido
2. Pilas de Litio-Ion
3. Pilas de Litio-Ion polímero
4. Pilas de Sodio-Azufre NaS
5. Pilas de Níquel-Hierro Ni-Fe
6. Pilas de Níquel Hidruro de Metal NiMH
7. Pilas de Níquel/Cadmio NiCd
8. Pilas de Níquel/Zinc Ni-Zn



*Fig. 1.8. Ejemplos de Pilas Secundarias*

Este tipo de baterías se encuentran frecuentemente en un mayor número de aparatos eléctricos y electrónicos como son:

- Relojes
- Laptops
- Cámaras Digitales
- Video Cámaras
- Reproductores Portátiles de CD
- Linternas
- Reproductores de MP3
- Juguetes a control remoto
- Consolas de juegos portátiles
- Teléfonos Celulares
- Reproductores Portátiles de DVD, etc.



*Fig. 1.9. Aparatos que funcionan con pilas recargables.*

Y como son las pilas recargables las que en un futuro desplacen poco a poco a las pilas primarias es importante hablar de ellas. No solo tienen un tiempo de vida más largo que las comunes, sino que además poseen procesos de reciclaje con una muy buena obtención de los metales de las que están conformadas y además con una pureza alta, a continuación se realizará una breve descripción de las tres más importantes en cuanto a consumo y uso, que son: las baterías de Níquel-Cadmio, Níquel Hidruro de Metal y Litio-Ion.

## ✓ Baterías de Níquel-Cadmio (NiCd)

En 1899, Waldmar Junger creó la primera batería de Níquel/Cadmio. Más tarde en 1910 se creó una compañía en Suecia para producir industrialmente las baterías de Níquel/Cadmio. La primera producción en los Estados Unidos comenzó en 1946. Hasta ese momento las pilas eran de tipo bolsillo, construidas con placas de Níquel-Acero, siendo los metales Níquel y Cadmio como los productos químicos reactivos. Alrededor de la mitad de Siglo XX las baterías sintetizadas de Níquel/Cadmio se volvieron muy populares. Las placas sintéticas son creadas fundiendo el polvo de Níquel a temperaturas menores del punto de fusión usando altas presiones. Las placas que se producen son muy porosas, con cerca del 80% de volumen de poro. Las placas positivas y negativas son producidas impregnando a las placas de Níquel en los productos químicos activos de Níquel y Cadmio respectivamente. Las placas sintéticas son usualmente mucho más delgadas que las pilas tipo bolsillo, alternadamente permitiendo corrientes más altas para las baterías del mismo tamaño. En general, entre más área superficial de materiales activos exista menor es la resistencia interna. En las décadas pasadas, este factor ha permitido tener baterías de Níquel/Cadmio con una resistencia interna tan baja como las de las pilas alcalinas. Hoy en día todos los consumidores de baterías de Níquel/Cadmio usan el diseño de "jelly-roll". Este diseño incorpora varias capas de ánodos y cátodos enrollados en una forma cilíndrica.

Algunos avances tanto en las baterías como en las tecnologías de manufactura a lo largo de la segunda mitad del siglo XX han hecho que las baterías sean más baratas de producir. Las baterías de Níquel/Cadmio tienen un dominio en el mercado de las pilas recargables en el consumo de aparatos electrónicos. Sin embargo, las pilas de Níquel

Hidruro de Metal (NiMH) y las baterías de Litio/Ión han llegado a ser más accesibles y baratas, sin embargo, siguen siendo más caras que las baterías de Níquel/Cadmio.

### Ventajas y desventajas:

En la tabla 4 se muestran las ventajas y desventajas de este tipo de pilas.

**Tabla 4. VENTAJAS Y DESVANTJAS DE LAS BATERÍAS NÍQUEL/CADMIO**

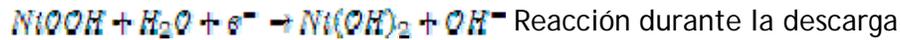
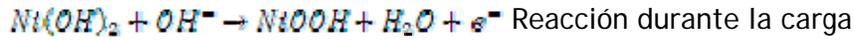
Ventajas	Desventajas
Requieren menos cuidado y son más difíciles de dañar.	Las baterías de Níquel/Cadmio son relativamente costosas.
Usualmente duran más (tiene más ciclos)	Requiere de mayor trabajo de manufactura, de ahí su costo extra.
No son dañadas si se dejan en una descarga completa o sin recargar por un largo periodo de tiempo (de hecho el descargado es la correcta forma de almacenar baterías que no se usan).	Pueden desarrollar un efecto del doble fondo, en donde no aceptarán una completa descarga si se descargan rutinariamente al mismo nivel después de cargadas.
No incurrir virtualmente en alguna pérdida de capacidad cuando se someten a la descarga de altas corrientes.	

### Cuidado y Mantenimiento

La autodescarga de las baterías de Níquel/Cadmio es de 10% por mes a 20° C, así que una recarga periódica es necesaria. De preferencia las baterías de Níquel/Cadmio deberían de ser almacenadas descargadas. No deben de ser sobrecargadas, ya que un calentamiento excesivo puede dañar la batería. Deben de ser almacenadas en un lugar seco, limpio y frío. Si la batería no va a ser usada por un mes o más hay que recargarla después del periodo de almacenamiento.

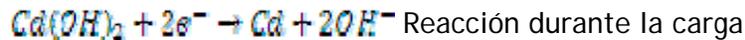
### Química

Las baterías comunes de NiCd contienen un electrodo positivo que es el Hidróxido de Níquel, un electrodo negativo que es el Hidróxido de Cadmio, un separador y un electrolito alcalino. El electrodo positivo y el negativo se encuentran aislados uno del otro por un separador enrollado en forma de espiral dentro del empaque. Las reacciones químicas que ocurren en el electrodo positivo de una batería NiCd es la siguiente:



Ni(OH)<sub>2</sub> y NiOOH son vistas como una pareja reversible capaces de transformarse de una o otra dependiendo del efecto de carga o descarga. Durante la operación de carga la energía eléctrica dada por una fuente externa de poder es guardada como energía química dentro de la celda, cuando la energía baja Ni(OH)<sub>2</sub> es convertida en NiOOH. Durante la reacción de descarga NiOOH es convertida nuevamente en Ni(OH)<sub>2</sub> liberando la energía química almacenada como energía eléctrica.

Las reacciones químicas que ocurren en el electrodo negativo durante las operaciones de carga y descarga son las siguientes:

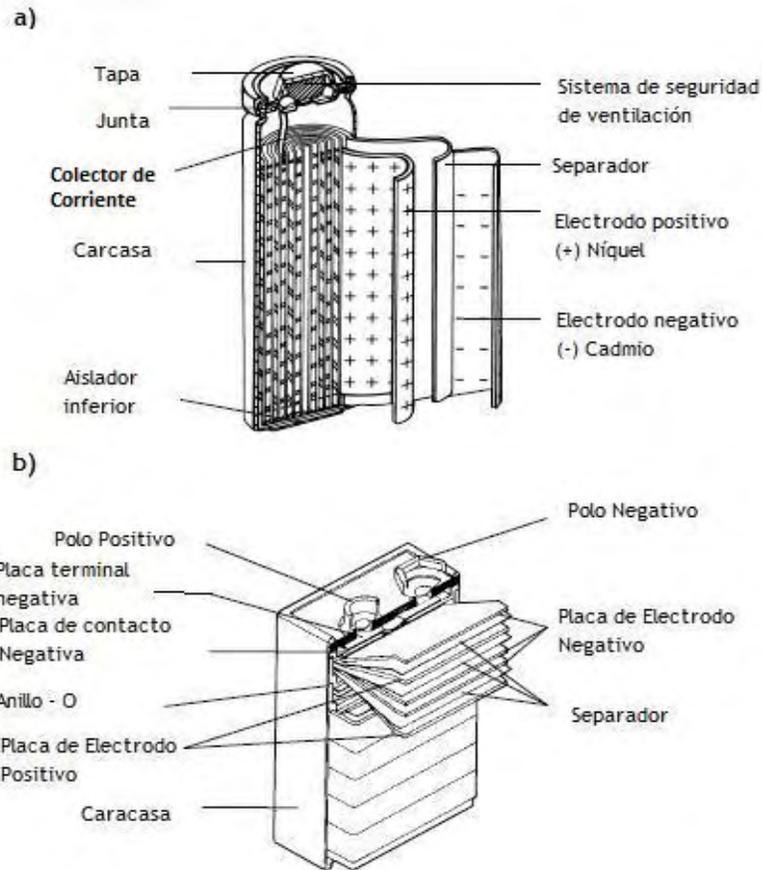


Combinando las ecuaciones anteriores tenemos la reacción global:



Esta reacción va de izquierda a derecha cuando la batería está siendo descargada, y de derecha a izquierda cuando está siendo recargada [6]. El electrolito alcalino, comúnmente el Hidróxido de Potasio (KOH), no se consume en la reacción.

Cuando Junger construyó la primera batería Níquel/Cadmio utilizó como materiales en el cátodo al Óxido de Níquel, y en ánodo al Hierro y Cadmio. Fue hasta más tarde que se utilizó el Hidróxido de Níquel y el Cadmio en su forma de metal puro. Hasta alrededor de 1960 la reacción dentro de las baterías de Níquel/Cadmio no había sido totalmente entendida, existían muchas especulaciones en cuanto a los productos de la reacción lo cual creó un debate. La espectrometría finalmente reveló la existencia de Hidróxido de Níquel e Hidróxido de Cadmio.



*Fig. 1.10. Construcción de una batería de NiCd: a) Cilíndrica; b) 9V*

La sobrecarga debe ser considerada desde el diseño de las pilas recargables. En el caso de las baterías de NiCd existen dos posibles resultados de una sobrecarga, uno es que si el ánodo es sobre cargado produce Hidrógeno ( $H_2$ ), si por otro lado el cátodo es el que se sobre carga se produce Oxígeno ( $O_2$ ). Es por esta razón que el ánodo siempre se diseña para una mayor capacidad que el cátodo, para de esta forma evitar que se libere Hidrógeno, ya que como sabemos el  $H_2$  es muy explosivo. Pero aún existe el problema de la eliminación del Oxígeno para evitar la ruptura de empaque de la celda. Las celdas de NiCd se desahogan cuando los sellos fallan debido a las altas presiones internas. El mecanismo de sellado debe permitir al gas que se encuentra dentro de la celda escapar y volverse a sellar de manera adecuada una vez que el gas haya sido liberado. Este complejo mecanismo, innecesario para las baterías alcalinas, es uno de los factores que contribuye al alto costo de estas baterías.

Otro problema potencial es la carga reversa, esta puede ocurrir debido a un error del usuario, o cuando varias de las celdas de la baterías están totalmente descargadas. Debido a esta pequeña variación en la capacidad de las celdas de la batería, una de las celdas generalmente siempre se encontrara totalmente descargada antes que las otras, siendo en este punto que la carga reversa se convierte en un problema grave dañando a las otras celdas reduciendo así la vida de la batería. Un subproducto de la carga reversa es el Hidrógeno que bajo ciertas circunstancias puede ser peligroso. Algunos advierten que nunca se deben descargar las baterías NiCd de multi-celdas a un voltaje de cero.

Las celdas individuales pueden ser totalmente descargadas a cero volts; algunos fabricantes recomiendan esto si las baterías van a ser almacenadas por un periodo largo de tiempo, sin embargo, es normalmente recomendado que las baterías de Níquel/Cadmio sean cargadas alrededor del 40% de su capacidad para un periodo más largo de tiempo.

### **Problemas con las Baterías de Níquel/Cadmio**

#### ✓ Efecto Memoria

Se dice que algunas veces las baterías de Níquel/Cadmio sufren de un efecto llamado "Efecto Memoria" si son recargadas antes de haber sido totalmente descargadas. El síntoma de este efecto es que aparentemente la batería "recuerda" el punto en su ciclo de carga donde la recarga comenzó y durante el uso subsecuente sufren una baja inesperada de voltaje en ese preciso punto que "recuerda", como si la batería hubiera sido descargada, sin embargo, la capacidad de la batería no se ve reducida substancialmente. No obstante, algunos aparatos electrónicos están diseñados para ser encendidos por baterías NiCd y son capaces de soportar esta reducción de voltaje lo suficiente como para que el voltaje regrese a la normalidad, sin embargo, algunos aparatos son incapaces de operar durante este período donde el voltaje desciende, por lo cual dichos aparatos serán incapaces de obtener la energía suficiente o necesaria de la batería, y para fines prácticos, la batería tiene una capacidad reducida.

Un efecto con síntomas parecido a los del "Efecto Memoria" es el "Efecto Flojo o Perezoso de la batería" (algunas personas usan este término como sinónimo del "efecto memoria"). Este efecto es resultado de la repetición de la sobrecarga, el síntoma es que la batería parece estar totalmente cargada pero se descarga fácilmente después de un corto periodo de operación. Algunas veces la pérdida de la capacidad puede ser recuperada con ciclos de descarga profundos, una función por lo regular que tienen los cargadores automáticos de las baterías de Níquel/Cadmio. Sin embargo, este proceso puede reducir el tiempo de servicio de la batería. Si se trata bien, una batería de Níquel/Cadmio puede durar hasta 1000 ciclos o más antes de que su capacidad disminuya por debajo de la mitad de su capacidad original.

#### ✓ Cortocircuito dendrítico

Las baterías de NiCd, cuando no son utilizadas regularmente, tienden a desarrollar dendritas (cristales finos y conductores), causando cortocircuitos internos y una falla prematura de la batería. A veces, estas dendritas pueden ser eliminadas aplicando una carga de gran intensidad a las celdas individuales, sin embargo una vez que las dendritas hayan comenzado a formarse, volverán a formarse después de este proceso.

### Seguridad

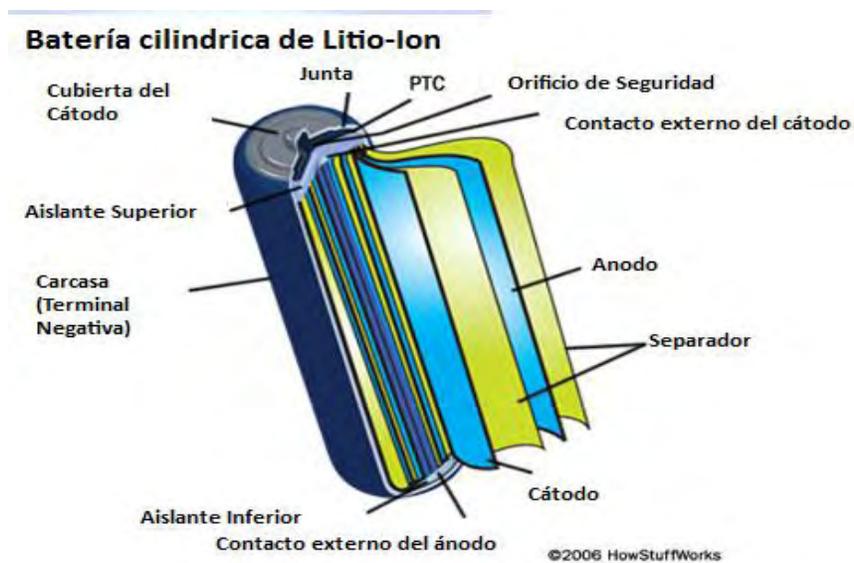
- Nunca se debe provocar un corto circuito en la batería por que puede estallar (un corto circuito se da cuando existe una conexión directa a la terminal positiva + y la terminal negativa - de la batería, por ejemplo con un alambre. No se deben provocar cortos circuitos en ningún tipo de batería.
- Nunca incinerar las baterías de NiCd, además de la posibilidad de explosión, esto liberara al Cadmio tóxico en el ambiente.
- Evitar dejar caer, golpear o abollar la batería ya que esto puede causar daño interno a la batería.
- Evitar la sobrecarga rápida de la batería esto puede provocar la salida del electrolito, del gas o posiblemente una explosión.

## ✓ Baterías de Litio-Ion (Li/Ion)

Propuestas en la década de los 60, las primeras celdas de Litio funcionales fueron creadas a principio de 1970, cuando Whittingham y colaboradores en el Centro de Investigaciones y Desarrollo Exxon optimizaron la batería recargable de Li /  $TiS_2$ . Después de que los Laboratorios Bell reportaron un ánodo de grafito funcional las baterías de Litio-Ion se convirtieron en realidad. Después de una investigación innovadora sobre el cátodo realizada por un equipo dirigido por John B. Goodenough en la Universidad de Oxford, la primera versión comercial fue creada por Sony en 1991.

### Constitución:

Veamos el interior de una batería de Li-Ion (Fig. 1.11):



*Fig. 1.11. Constitución de una batería de Litio/Ion*

La batería incluye dos elementos de seguridad: una PTC (resistencia que se incrementa en función de la temperatura) y un orificio o válvula por si se producen gases. El ánodo puede ser de dos compuestos: ánodo de grafito o ánodo de carbono. (Este detalle será importante cuando veamos los métodos de carga.)[7]

El principio de funcionamiento es bastante sencillo, conforme la batería se carga o descarga, los iones de litio se mueven de un lugar a otro (Fig. 1.12). La reacción típica que se lleva a cabo dentro de la batería es la siguiente:

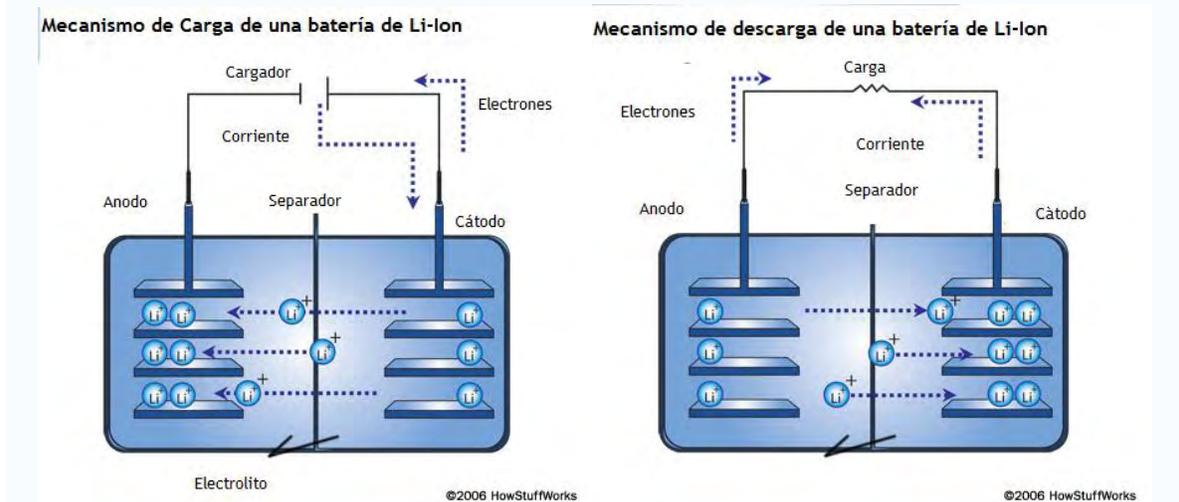
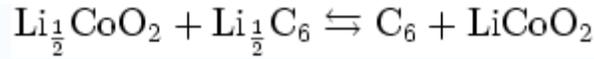


Fig. 1.12. Flujo de iones Litio dentro de una batería en los procesos de carga y descarga de la misma.

El ánodo de una celda convencional de Li-Ion está hecho de Carbono, el cátodo es un óxido de metal, y el electrolito es una sal de Litio en un solvente orgánico. Es importante notar que los iones de Litio no están siendo oxidados por sí solos, más bien en una batería de Li-ion los iones de Litio son transportados hacia y desde el cátodo o ánodo, con el metal de transición, Cobalto de manera de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  siendo oxidado de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{4+}$  durante la carga, y reducido de  $\text{Co}^{4+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  durante la descarga.

### Interface Sólido-Electrolito.

Un elemento particularmente importante para la activación de las baterías Li-Ion es la Interfase Sólido-Electrolito (SEI siglas en inglés). Los electrolitos líquidos en las baterías de Li-Ion consisten de sales sólidas de Litio, como  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  o  $\text{LiClO}_4$  y solventes orgánicos como el Éter. Un electrolito líquido conduce los iones de Litio, de tal forma que actúa como acarreador entre el cátodo y el ánodo cuando la batería pasa una corriente eléctrica a través de un circuito externo. Sin embargo, los electrolitos sólidos

y los solventes orgánicos se descomponen fácilmente en los ánodos durante la carga, previniendo la activación de la batería. A pesar de ello cuando los solventes orgánicos apropiados son usados para los electrolitos, los electrolitos se descomponen y forman una interfase sólido electrolito que previene la descomposición del electrolito después de la segunda carga.

## *Ventajas y Desventajas de las Baterías de Litio-Ion*

### *Ventajas*

Esta tecnología se ha situado como la más común en usos móviles y electrónicos. Los teléfonos móviles, las agendas electrónicas, e incluso los nuevos reproductores MP3 vienen con baterías basadas en esta tecnología, gracias a sus varias ventajas:

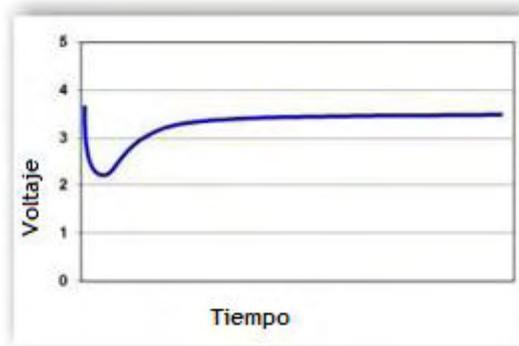
- Una elevada densidad de energía. Acumulan mucha mayor carga por unidad de volumen.
- Poco peso. A igualdad de volumen son menos pesadas que las de tipo NiMH o NiCd.
- Poco espesor. Se presentan en placas rectangulares, con menos de 5 mm de espesor. Esto las hace especialmente interesantes para integrarlas en dispositivos portátiles que deben tener poco espesor.
- Alto voltaje por celda. Cada batería proporciona 3.7 voltios, lo mismo que tres baterías de NiCd (1.2 V cada una).
- Carecen de efecto memoria.
- Descarga lineal. Durante toda la descarga, el voltaje de la batería apenas varía, lo que evita la necesidad de ineficaces circuitos reguladores. Esto puede ser una desventaja, ya que hace difícil averiguar el estado de carga de la batería.
- Baja tasa de autodescarga. Cuando guardamos una batería, esta se descarga progresivamente aunque no la usemos. En el caso de las baterías de NiMH, esta "autodescarga" puede suponer un 20% mensual. En el caso de Li-Ion es de solo un 6% ( $\pm 0.2\%$  diario).

## Desventajas

A pesar de todas sus ventajas, esta tecnología no es el sistema perfecto para almacenaje de energía, pues tiene varios defectos:

- Son caras. Actualmente, el precio se aproxima rápidamente al de las otras tecnologías.
- Están fabricadas con materiales inflamables que las hace propensas a explosiones o incendios, por lo que es necesario dotarlas de circuitos electrónicos que controlen en todo momento la batería.
- Ofrecen un rendimiento muy inferior a las baterías de NiCd o NiMH en bajas temperaturas, reduciendo su duración hasta a un 25%.

Además de las desventajas mencionadas anteriormente las pilas tienen un problema que ha sido poco documentado, dicho problema es: la *pasivación*, que no hay que confundir con el "efecto memoria". La pasivación consiste en la formación de una película de Cloruro de Litio (LiCl) en la superficie del ánodo. De algún modo sirve para evitar la autodescarga, cuando la batería no está siendo usada. Esta delgada película es, funcionalmente, una resistencia. Pero está claro que puede producir una caída de tensión o "retraso" en la entrega de energía tal como se muestra en la figura 1.13.



*Fíg. 1.13. Caída de Tensión de una batería Litio-Ion*

Conforme la batería va siendo usada, esta fina película va desapareciendo. El problema está en que la caída de tensión puede ser lo suficientemente abrupta como para que una cámara de video se apague. Cuanto mayor sea la energía requerida al

principio, más acusado puede ser el problema. Cuando dejamos de usar la batería, la película vuelve a formarse de nuevo.

Este fenómeno depende de:

- ✓ El diseño y constitución de la batería
- ✓ Tiempo sin usar: cuanto mayor sea este tiempo, más gruesa será la capa de LiCl.
- ✓ Ciclo: ciclos repetidos de pequeñas descargas separadas por el tiempo, acentúan el problema.

La solución para eliminar una pasivación "grave" radica en someter a la batería a varios ciclos de carga y descarga. La descarga debe ser con corriente relativamente alta (descarga rápida).

### Método de carga

El método de carga es relativamente sencillo, pero debe ser **muy preciso**. La tensión de carga es la siguiente:

- ✓ **Baterías con ánodo de grafito:** tensión de final de carga de 4.1V ( 8.2V para dos elementos)
- ✓ **Baterías con ánodo de carbono (coke):** tensión de final de carga de 4.2V ( 8.4V para dos elementos)

Por tanto, al llegar a esa tensión la carga debe pararse inmediatamente. La precisión exigida es del 1%. Si la sobrepasamos podemos acortar el ciclo de vida de la batería (si se sobrepasa se daña la batería). Y si no se llega a esa tensión la carga no será completa.

El método de carga más usado es el conocido como "corriente constante - tensión constante". Consiste en empezar la carga con una corriente constante. Cuando se aproxima al final, el último empujoncito se le da con una tensión constante. Estas baterías tienen un rendimiento energético muy bueno durante la carga: casi toda la energía que reciben se usa para cargar la batería, con muy poco o nulo calentamiento.

## Cuidado de la batería

Estas baterías no tienen efecto memoria, y por ello no hace falta descargarlas por completo. De hecho no es bueno, dado que puede acortar mucho su vida útil. Sin embargo, y a pesar de no requerir de un mantenimiento especial, al igual que las otras baterías, necesitan ciertos cuidados:

- Es recomendable que esté en un sitio fresco (15 °C), y evitar el calor (Tabla 5).
- Cuando se vayan a almacenar mucho tiempo, se recomienda dejarlas con carga intermedia (Tabla 5).
- La primera carga es decisiva en cuanto a su duración. En ésta, debe cargarse hasta el máximo (el cargador nos indicará cuando haya finalizado).
- Es preciso cargarlas con un cargador específico para esta tecnología. Usar un cargador inadecuado dañará la batería y puede hacer que se incendie.

Tabla 5. PERDIDA PERMANENTE DE LA CAPACIDAD CONTRA CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

Temperatura de Almacenamiento.	Cargadas al 40%	Cargadas al 100%
0 °C	2 % de pérdida después de 1 año	6 % de pérdida después de 1 año
25 °C	4 % de pérdida después de 1 año	20 % de pérdida después de 1 año
40 °C	15 % de pérdida después de 1 año	35 % de pérdida después de 1 año
60 °C	25 % de pérdida después de 1 año	40 % de pérdida después de 3 meses

Fuente: Battery University.com

### ✓ Baterías de Níquel Hidruro Metálico



Fig. 1.14 Baterías de NiMH

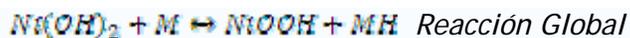
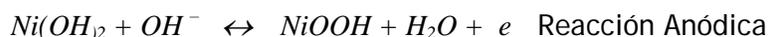
La tecnología de la batería de NiMH fue desarrollada en el final de los años 80 y comercializada primero por la Compañía Matsushita.

Y desde hace algunos años las clásicas baterías de Níquel/Cadmio estas siendo sustituidas por estas baterías de Hidruro Metálico por tener un mejor comportamiento,

durabilidad y también porque al carecer de Cadmio estas baterías no contaminan tanto el medio ambiente.

## Química

La reacción química de los dos electrodos puede ser expresada por las siguientes reacciones [8]:



Cuando la batería se carga la reacción ocurre en la dirección derecha de esta ecuación y cuando se descarga en la dirección izquierda. El Hidróxido de Níquel (II) forma el cátodo y como electrolito se emplea una disolución de Hidróxido Potásico. Usualmente se utiliza Poliamida o Polipropileno como separadores entre los electrodos. Una composición típica de una batería de NiMH se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 6. COMPOSICIÓN QUÍMICA EN DIFERENTES BATERÍAS NiMH

Elemento	Porcentaje en Masa	
	Rectangular	Cilíndrica
Níquel	36 - 42	38 - 40
Hierro	22 - 25	6 - 9
Cobalto	3 - 4	2 - 3
La, Ce, Nd, Pr	8 -10	7 - 8
Grafito	<1	<1
Plásticos	3 - 4	16 - 19
Potasio	1 - 2	3 - 4
Hidrógeno, Oxígeno	15 - 17	16 - 18
Otros	2 - 3	3 - 4

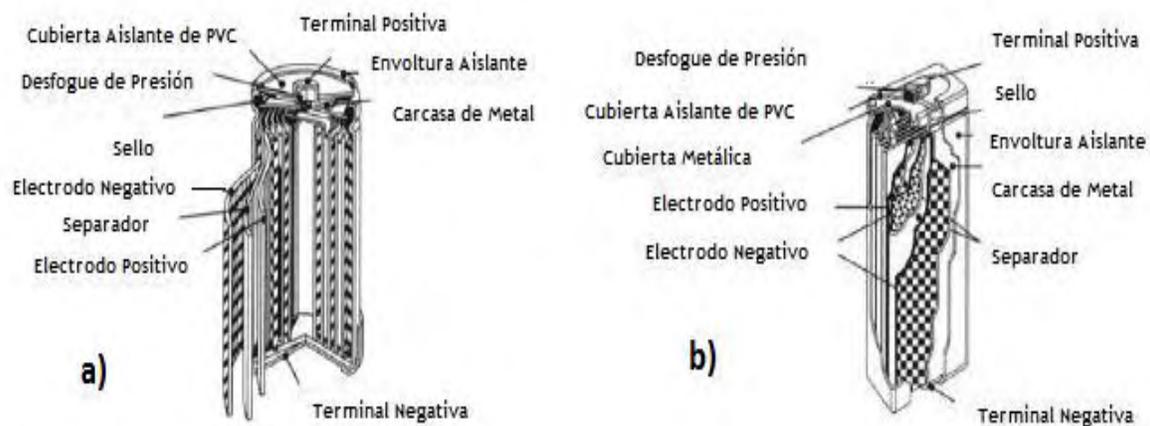
Fuente: T. Muller & B. Friedrich, *Development of a recycling process for nickel-metal hybride batteries*, Journal of Power Sources 158 (2006) p.p. 1499

La M representa una aleación de elementos pertenecientes a las tierras raras, cuya composición típica que incluye aproximadamente 50% de Cerio y 45% de Lantano, con pequeñas cantidades de Neodimio y Praseodimio. Es importante mencionar que el Hidrógeno involucrado durante la carga se almacena como Mm-Hx y no como un gas, ya

que al cargar estas baterías se realiza electrólisis de agua que da como resultado Hidrógeno y Oxígeno. El Hidrógeno se almacena en forma de un Hidruro Metálico, mientras que el Oxígeno se combina con Hidróxidos de Níquel. En el proceso de descarga los hidruros metálicos devuelven el Hidrógeno almacenado que se combina con parte del Oxígeno del hidróxido para de nuevo formar agua. El material en que se almacena el Hidrógeno es un compuesto intermetálico de fórmula aproximada  $\text{LaNi}_5$ , este compuesto intermetálico tiene la particularidad de absorber Hidrógeno cuando aumenta su presión y de devolverlo cuando esta baja. El Hidróxido de Níquel (II) forma el cátodo.

El "metal" en una batería de NiMH es realmente un compuesto intermetálico. Diversos compuestos se han desarrollado para este uso, pero éstos se clasifican en dos clases. El más común es  $\text{AB}_5$ , donde A es una mezcla de tierras raras de Lantano, Cerio, Neodimio y Praseodimio y B es Níquel, Cobalto, Manganeso, y/o Aluminio. Muy pocas baterías usan electrodos de materiales negativos de alta capacidad basados en compuestos  $\text{AB}_2$ , donde A es Titanio o Vanadio y B es Zirconio o Níquel, modificado con Cromo, Cobalto, Hierro y/o Manganeso, debido reducida a la vida activa.

Cualquiera de estos compuestos sirven para el mismo papel, formando una mezcla reversible de los compuestos del hidruro del metal. Cuando los iones de Hidrógeno son forzados fuera de la solución del electrólito del Hidróxido de Potasio por el voltaje aplicado durante la carga, este proceso evita la formación de un gas, permitiendo que una presión baja y un volumen sean mantenidos. Mientras que se descarga la batería, estos mismos iones se lanzan para participar en la reacción inversa.



*Fig. 1.15. Construcción de una batería de NiMH: a) Cilíndrica; b) Rectangular*

Ahora que ya hemos descrito a fondo tanto las pilas primarias como las recargables nos encontramos ante una pregunta muy importante y la piedra angular de este trabajo:

## ¿POR QUÉ RECICLARLAS?

La producción diaria de basura diaria en la Ciudad de México es de 17 mil toneladas, cantidad con la que se pueden llenar tres estadios como el Azteca, esto quiere decir que al año serían 6, 205, 000 millones de toneladas, de los cuales entre 2 y 3 millones son residuos peligrosos<sup>1</sup>, dentro de los cuales entran las pilas.

Dentro de estos residuos peligrosos y de acuerdo con la estimación de generación de tóxicos por pilas y baterías, de 1960 al 2003 tenemos un **Total nacional de 189,382** toneladas de tóxicos distribuidos de la siguiente manera:

*145,918 toneladas de Dióxido de Manganeso (MnO<sub>2</sub>) 77.05%*

*1,232 toneladas de Mercurio (Hg) 0.65%*

*22,063 toneladas de Níquel (Ni) 11.65%*

*77 toneladas de Litio (Li) 0.04%*

*20,169 toneladas de Cadmio (Cd) 10.65%*

Como se mostró con anterioridad las pilas contienen sustancias como Mercurio, Cadmio, Litio, Plomo, que son sumamente tóxicas para la salud y el ambiente. En nuestro país, cuando ya no sirven, las pilas y baterías generalmente son tiradas en la basura doméstica o a cielo abierto. Esto significa que pronto pararán en un basurero, en el campo o lo que es peor, serán incineradas. Así, las pilas y baterías se convertirán en un residuo tóxico y sus componentes químicos-tóxicos se modificarán en el ambiente, volviéndose en algunos casos incluso más tóxicos. Por ejemplo, el Mercurio y el Cadmio, y otros metales, no se destruyen con la incineración, son emitidos a la atmósfera, mientras otros metales se pueden vaporizar.

<sup>1</sup> Ilich Valdéz "La Ciudad de México en ... Cifras". *El Universal En Línea*, Agosto 2004

A continuación se presenta en la tabla 7 los componentes peligrosos de las pilas, así como el daño que ocasionan tanto a la salud como al medio ambiente.

**Tabla 7. FUENTES DE EXPOSICIÓN Y DAÑOS PROVOCADOS A LA SALUD Y MEDIO AMBIENTE POR LOS COMPONENTES TÓXICOS DE LAS PILAS**

Sustancia	Fuentes de Exposición	Daños a la Salud	Daños al Ambiente
Mercurio	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.	El Mercurio 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 Metilmercurio es bioacumulable, es decir se acumula en los tejidos de los peces.
Cadmio	Lugares donde se manufacturan productos de Cadmio, al consumir alimentos o agua contaminados con Cadmio.	Respirar altos niveles de Cadmio produce lesiones en 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.	El Cadmio 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. El Cadmio entra al agua y al suelo de vertederos y de derrames o escapes en sitios de desechos peligrosos.
Níquel	Ingerir alimentos contaminados con Níquel. Reacción alérgica y contacto de la piel con suelo, agua o metales que contienen Níquel.	Los 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. Cáncer de los pulmones y de los senos nasales	El Níquel 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 o en el sedimento.
Litio	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,	El Litio puede lixivarse 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

		llegando a estado de coma e incluso la muerte.	superficie a través de deposición húmeda o seca.
Plomo	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.	El Plomo 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.
Fuente: - Agency for Toxic Substances and Disease Registry			

A todos estos contaminantes tendríamos que mencionar que existen otros como los retardantes de fuego bromados que se encuentran en las pilas y baterías de celulares, computadoras y otros aparatos eléctricos y electrónicos. Por ejemplo, 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. Es importante mencionar también que las pilas son una importante fuente de contaminación para el agua tal como se muestra en la tabla 8. [39]

**Tabla 8. CANTIDAD DE AGUA CONTAMINADA POR TIPO DE PILA O BATERÍA.**

Pilas, micropilas y baterías	Agua contaminada/ Unidad
Carbono-Zinc	3 mil litros
Zinc-Aire	12 mil litros
Óxido de Plata	14 mil litros
Alcalinas	167 mil litros
Mercurio	600 mil litros
Fuente: Alihuen, Energía, Tecnología y Educación S.C.	

Es debido a todos estos datos donde radica la importancia de intentar contrarrestar los posibles impactos, a través de su adecuada disposición o reciclaje; así como a mediano reducir los volúmenes de consumo de pilas, todo ello solo será posible a través de una percepción social de la problemática, así como el apoyo de las instancias gubernamentales como la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

(SEMARNAT), la Confederación de Cámaras Industriales (CONCAMIN) y la Asociación Mexicana de Pilas (AMEXPILAS).

# CAPÍTULO II: PROCESOS DE RECICLAJE.

---

## ¿Qué es el reciclaje?

Reciclar es aprovechar los materiales u objetos que fueron desechados, por ser considerados inútiles o que ya llegaron al final de su vida útil. Y sin embargo, aún sirven para elaborar otros productos o refabricar los mismos.

Reciclar es por tanto la acción de volver a introducir en el ciclo de producción y consumo productos materiales obtenidos de residuos. Por ejemplo, reciclar un ordenador significa que, o bien sus partes o las materias primas que forman sus componentes vuelven a emplearse en la industria de fabricación o montaje.

También se refiere al conjunto de actividades que pretenden reutilizar partes de artículos que en su conjunto han llegado al término de su vida útil, pero que admiten un uso adicional para alguno de sus componentes o elementos. Al proceso (simple o complejo, dependiendo del material) necesario para disponer de estas partes o elementos, y prepararlos para su nueva utilización, se le conoce como reciclado.

### Al reciclar:

- Se ahorra energía, agua y combustibles utilizados en los procesos de producción de materias primas originales, es decir, se ahorran recursos naturales.
- Se disminuye la contaminación del medio ambiente, así como los problemas provocados por los problemas de fabricación a partir de recursos naturales.
- Se prolonga la vida útil de los rellenos sanitarios.

Siguiendo la definición de reciclaje se buscó dentro de la literatura procesos que permitieran recuperar los materiales activos de las pilas, dichos materiales activos son el electrolito y principalmente los metales que conforman las pilas, como son el: Níquel, Cadmio, Zinc, Carbono, Litio, etc.

## 2.2. RESUMEN DE LOS PROCESOS DE RECICLAJE EXISTENTES PARA LAS DIFERENTES BATERÍAS

Existen diferentes de procesos para el reciclado de pilas, algunas veces estos procesos están designados para tipos específicos de baterías, y otras pueden ser recicladas junto con otro tipo de materiales. Estos procesos obtienen los metales contenidos dentro de las baterías, dichos procesos se que se dividen principalmente en tres, que son:

1. Pirometalúrgicos, los cuales usan elevadas temperaturas para la recuperación de los metales.
2. Hidrometalúrgicos, que usan agentes extractores y usualmente se realizan a temperatura y presión ambiental.
3. Electrometalúrgicos, los cuales usan electricidad para la recuperación de los metales.

A continuación se muestra una tabla donde se resumen los procesos que existen en la actualidad para el reciclaje de las baterías, así como el país donde se desarrollaron, el tipo de baterías que tratan y en que tipo de proceso utilizan para la recuperación de los metales.

**Tabla No.9 RESUMEN DE PROCESOS PARA EL RECILADO DE BATERÍAS EN LA ACTUALIDAD**

Proceso	País de Origen	Tipo de baterías a tratar	Tipo de Proceso
Sumitomo	Japón	Todo tipo de baterías portátiles pero no baterías NiCd	Pirometalúrgico
Recytec	Suiza	Para todo tipo de baterías portátiles, pero no recicla baterías NiCd	Combinación de Pirometalúrgico con Hidrometalúrgico
Atech	-	Para todo tipo de baterías portátiles	Tratamiento físico de los fragmentos de las baterías
Snam - Savam	Francia	NiCd	Basado totalmente en pirometalurgia
Sab Nife	Suecia	NiCd	Basado enteramente en pirometalurgia
Inmetco	Norte América (EEUU)	Baterías NiCd, NiFe, NiMH, Li-Ion y Zn -	Pirometalúrgico

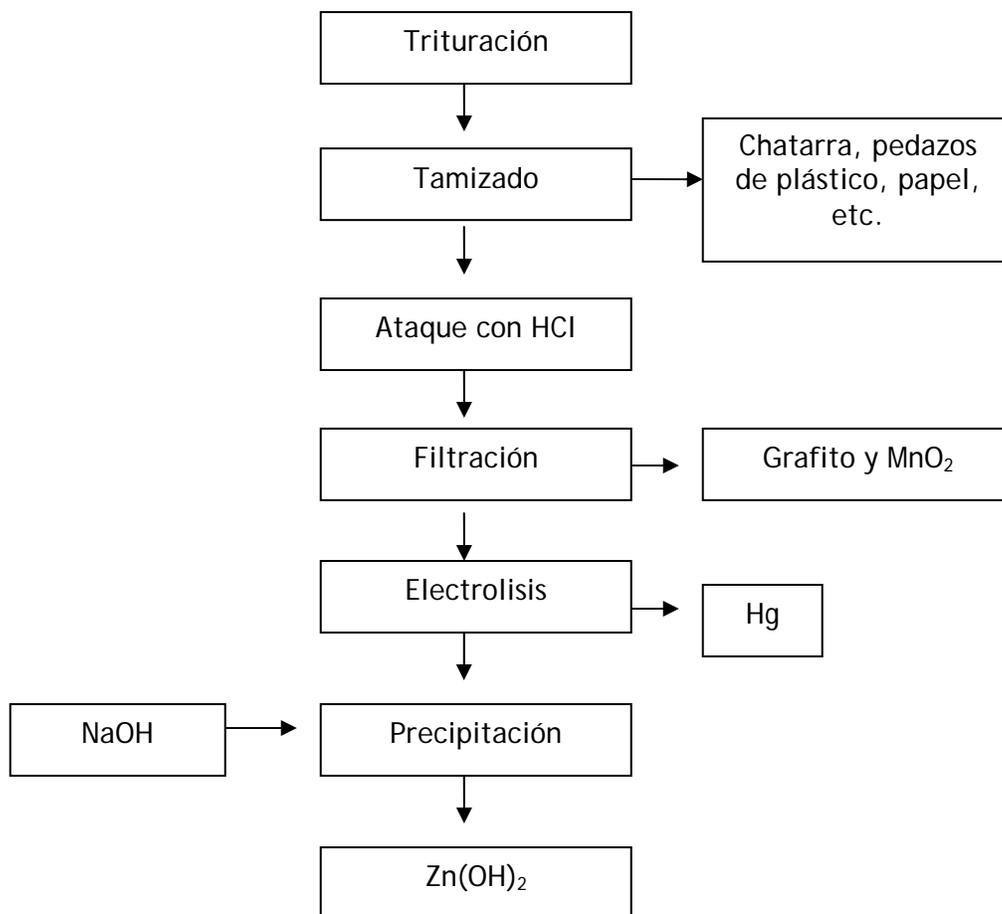
		Mn libres de Hg	
TNO	Holanda	Para pilas alcalinas y de Zn - C, y NiCd	Hidrometalúrgico
Acurrec	Alemania	Para todo tipo de pilas y las de NiCd aparte	Pirometalúrgico
Waelz	Alemania	Pilas alcalinas libres de Hg	Pirometalúrgico
TERA	Alemania	Pilas de óxido de mercurio de tipo botón y para pilas alcalinas y secas	Pirometalúrgico
Batenus*	-	Cualquier tipo de batería, excepto pilas botón que contengan altos niveles de Hg	Hidrometalúrgico y Electrometalúrgico
Zincex*	-	Pilas alcalinas	Hidrometalúrgico
Fuente: *Danuza Pereira Matuano, Germano Dorella, Renata Cristian Alves Elias, Marcelo Borges Mansur, <i>Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent recargable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272</i> , Journal of Power Sources 159 (2006) p.p. 1510-1518			
Denise Croce Romano Espinosa, Andréa Moura Bernardes, Jorge Alberto Soares Tenório, <i>An overview on the current process for recycling of batteries</i> , Journal of Power Sources 135 (2004) p.p. 311-319			

## 2.3 PROCESOS DE RECICLAJE PARA PILAS PRIMARIAS

### 2.3.1 PROCESO No. 1

1. Las pilas son trituradas por un molino de martillo, después de esto es posible separar el contenido de la pila. El Carbono, Zinc, Mercurio, Manganeseo todo esto es considerado la fracción fina, mientras que la fase gruesa es retinada en una malla de 2.5mm, esta fracción consiste en acero, cobre, papel y plástico.
2. Los metales de la fracción fina pueden ser removidos mediante un tratamiento con Ácido Clorhídrico (HCl) e Hipoclorito de Sodio (NaClO) llevando la solución a un valor de pH = 3 y después de una filtración se recupera principalmente Carbono y Dióxido de Manganeseo.
3. El Mercurio residual que se tienen en la solución después de ser filtrada no excede las 50 ppm, este Mercurio se recupera por medio de una reducción electrolítica.
4. Para poder obtener el Zinc la solución se lleva a un pH = 10 con una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) y se da una precipitación de Zinc en forma de Hidróxido de Zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>) [9].

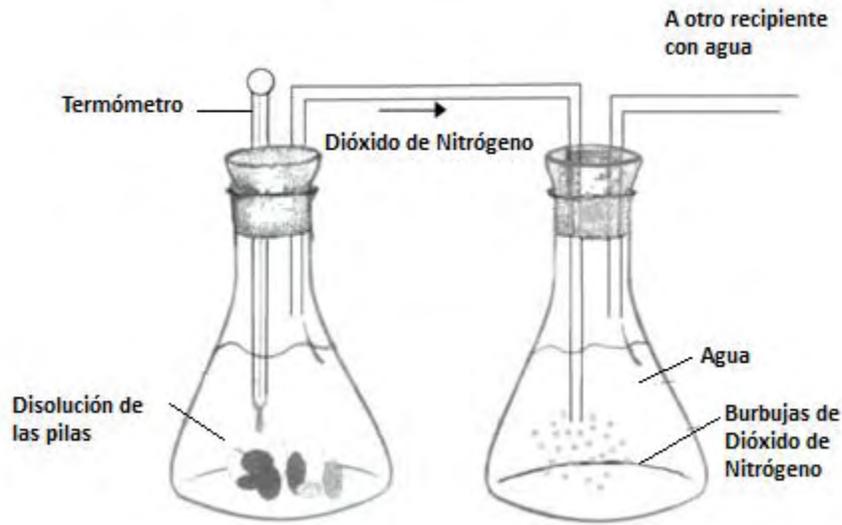
La figura 2.16 muestra el diagrama de flujo del proceso.



*Fig. 2.16. Diagrama de flujo del Proceso No. 1 para pilas alcalinas*

### 2.3.2 PROCESO No. 2

1. Las pilas se disuelven en 30 mL (1 pila AA o 5 pilas botón) de Ácido Nítrico concentrado en un matraz de 100 mL, el equipo para llevar a cabo esta reacción se tiene que montar como se muestra en la figura 2.17:



*Fig. 2.17 Montaje Experimental para el Proceso No.2*

2. Después de que el sistema deje de desprender burbujas, se observara una disolución negra sin presencia de sólidos metálicos, esto es indicio de que la reacción ha concluido.
3. Se desmantela el equipo y se filtra la disolución, donde se dejan secar los sólidos que se encuentran en el papel filtro y la disolución filtrada se guarda en un frasco etiquetado para su uso posterior.

#### Proceso de Evaporación.

4. Se llevan a cabo los pasos 1 y 2 descritos anteriormente.
5. Después se desmantela el equipo y se filtra la disolución, después se mide cual fue el volumen obtenido de disolución y se vierte en un vaso de precipitados previamente pesado y etiquetado.
6. El vaso con la disolución se coloca en un parrilla eléctrica a 80° C para llevar a cabo la concentración y secado total.

#### Proceso de Cristalización.

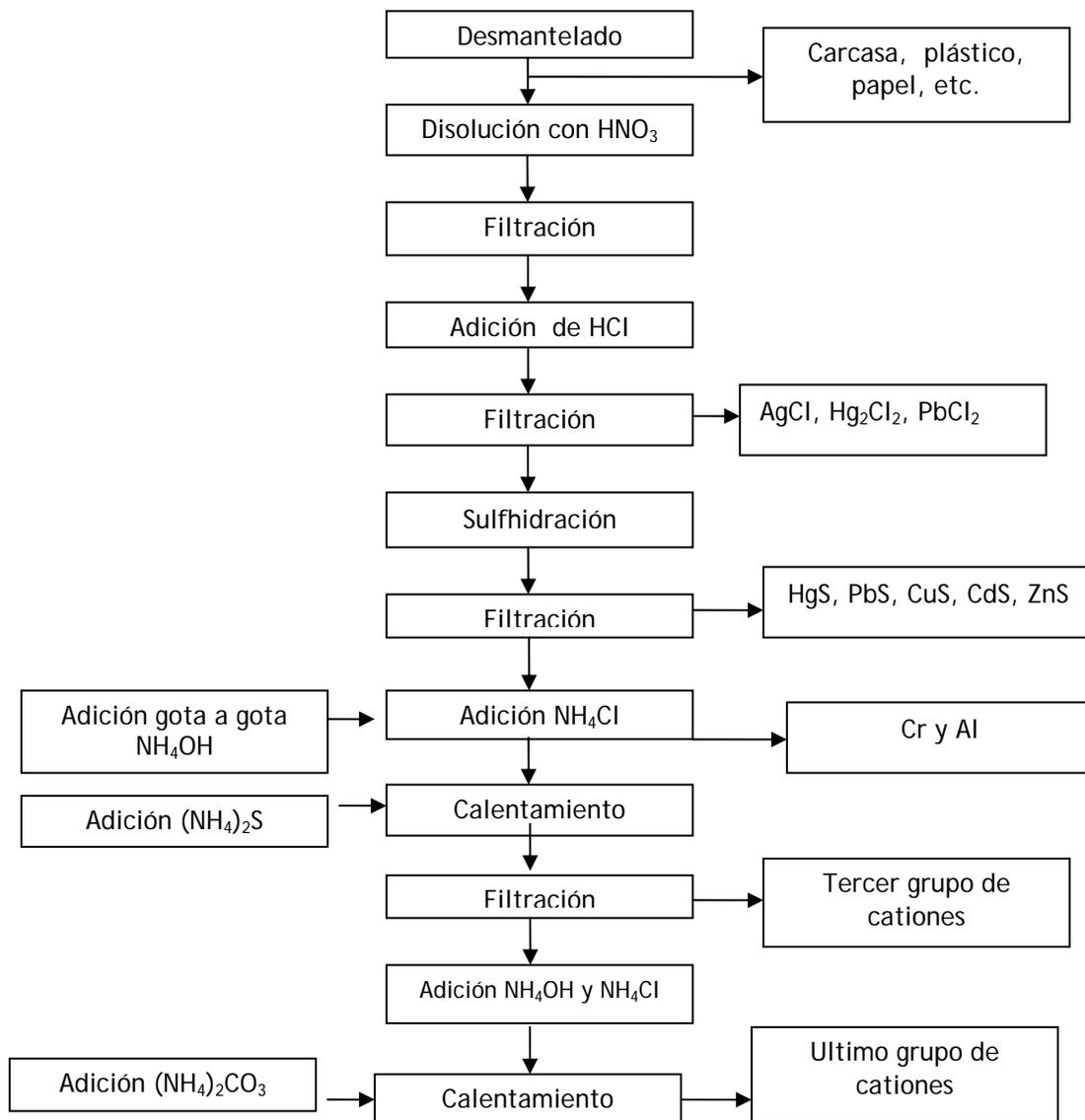
7. Se llevan a cabo los pasos 1 y 2 descritos anteriormente.
8. Después se desmantela el equipo y se filtra la disolución.

9. Se toma la disolución (30 mL) se vierte en un frasco etiquetado y se procede a evaporar, para ello se coloca este frasco en una parrilla eléctrica a 80° C para que se realice la concentración.
10. Después de evaporar el 10% de Agua (10 mL) se deja enfriar para que cristalice. En seguida se filtran con papel Whatman 44 se dejan secar los cristales y se pesan.

### **Marcha de Cationes para separar los componentes de la pila**

11. De la disolución filtrada del paso 3 anteriormente descrito, se le adiciona gota a gota Ácido Clorhídrico para precipitar al primer grupo de iones; estos se filtran se secan y se pesan.
12. A la solución filtrada restante se le hace precipitar los sulfuros por sulfhidración, hasta obtener un precipitado blanco, estos sólidos se separan por filtración y se dejan secar.
13. La solución que queda del proceso anterior se le agrega 10 mL de una solución de Cloruro de Amonio saturada y gota a gota se le agrega Hidróxido de Amonio para precipitar Cr y Al. Después se calienta hasta el punto de ebullición y se agrega Sulfuro de Amonio para precipitar a los iones del grupo III, estos se separan por filtración y se dejan secar.
14. A la última parte de la solución se le agrega 2 o 3 mL de Hidróxido de Amonio concentrado y la misma cantidad de Cloruro de Amonio. Se calienta hasta la ebullición y se precipita con Carbonato de Amonio el último grupo de cationes.[10]

La figura 2.18 muestra el diagrama de flujo del proceso.



*Fig. 2.18 Diagrama de Flujo del Proceso No.2 para pilas alcalinas*

### 2.3.3 PROCESO No.3

1. A las pilas se les hace un corte transversal de las tapas de las pilas, una vez hechos estos cortes se aplica presión en uno de los lados y por el otro se obtiene el contenido de la pila.

2. El contenido de las pilas se somete a un lavado con agua destilada con el fin de separar al electrolito del resto de los componentes. Una vez lavado el contenido de las pilas este se filtra.
3. La solución que se obtiene del filtrado pasa por un proceso de evaporación para poder obtener los cristales de Potasio de los electrolitos (KOH y KCl), esta evaporación se lleva a cabo a 110° C. Los cristales que se obtienen de este proceso se disuelven en agua, se mide el pH y se lleva a la neutralización con HCl concentrado. Esta solución se vuelve a introducir a la estufa a 110° C y se obtienen cristales de KCl.
4. La parte sólida del filtrado se lleva a un proceso de secado en una estufa a 100° C. El material obtenido se desmorona y se pasa por un proceso de cribado del cual se separa el material de interés (mezcla polarizante) y de las impurezas (papel, plástico, etc.). Las impurezas se someten a un horno a 300° C con la finalidad de eliminar el plástico y cualquier compuesto orgánico y obtener grafito.
5. El material de interés se disuelve en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20° C para precipitar el manganeso, después de precipitar el manganeso la solución se filtra, esta solución se pasa por un proceso de electrolisis para obtener el Zinc electrolítico.
6. El residuo sólido obtenido a partir de la precipitación del paso anterior ese somete a un calentamiento a 920° C y se obtiene un material conocido como Hetaerolita ZnO Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [11]

La figura 2.19 muestra el diagrama de flujo del proceso.

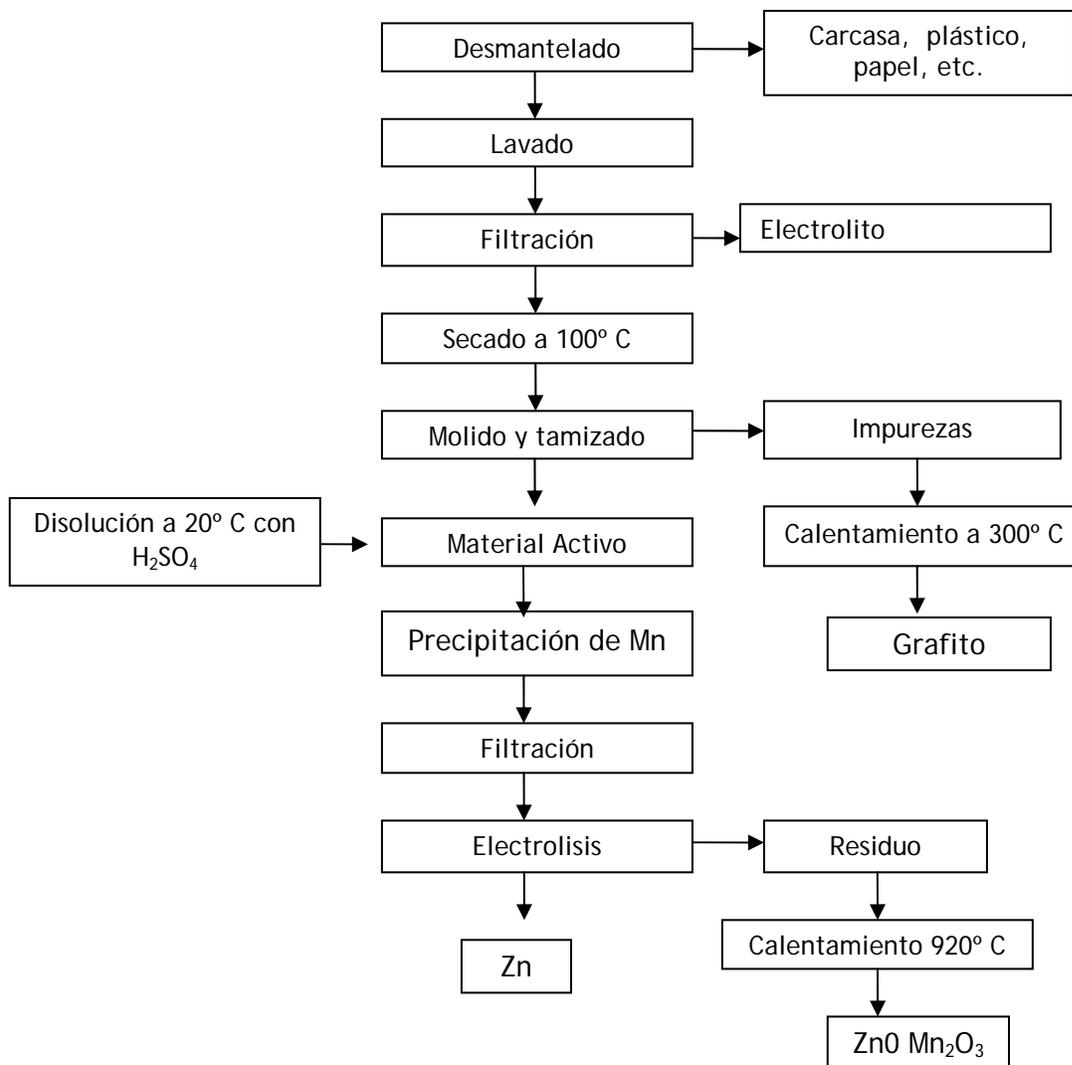


Fig. 2.19 Diagrama de Flujo del Proceso No.3

## 2.4 PROCESOS DE RECICLAJE PARA PILAS SECUNDARIAS

Ahora que ya hemos hablado de los procesos de reciclado para las pilas primarias, es turno de las pilas recargables, el proceso de reciclaje de estas baterías es importante ya que con los avances tecnológicos existen diversos aparatos que funcionan con ellas, y quizá uno de ellos y probablemente el más utilizado es el teléfono celular.

Ya que en la actualidad casi todos tenemos un celular, tu mamá, tu papá, tus hermanos, tus amigos tienen uno y de acuerdo a los datos proporcionados por la PROFEPA hasta la fecha del 13 de Octubre del 2006 existen 60 millones de celulares

circulando en México, lo cual hace de estos aparatos algo cotidiano que nos ayuda a comunicarnos con las personas cuando vamos retrasados a una cita, para hacer planes con nuestros amigos, e incluso actualmente para la transferencia de datos, para tomar fotos y video, para llevar nuestra música con nosotros, etc. De los mismo datos de la PROFEPA se sabe que 4 de cada 10 habitantes ya usan celular<sup>1</sup>, los cuales tienen normalmente un tiempo de vida útil de 1 año 3 meses en promedio por lo que se cambian constantemente. En la figura 2.20 se muestra el ciclo de vida de un teléfono celular.



*Fig.2.20 Ciclo de vida de un teléfono celular.*

Sin embargo que pasa con estos teléfonos celulares una vez que ya no son ocupados de acuerdo a la PROFEPA el 50% de ellos se va a la basura sin ningún tratamiento adecuado y solo el 2% de los mismos es reciclado. ¿Por qué es importante reciclarlos? Debido a que un teléfono móvil o celular está construido por: 20% de metal, 40% de plástico y 20% de cerámica, como vemos estos materiales no son considerados como residuos “especiales o peligrosos”, sin embargo, las baterías con las que estos funcionan si lo son; teniendo así que el 96% de los componentes de los celulares son reciclados y el resto es desecho que debe ser procesado.

<sup>1</sup> Gascón, Verónica “Dan a celulares segunda vida”. Suplemento especial de Negocios REFORMA, Noviembre 2006

Como se dijo anteriormente las baterías con las que funcionan los celulares son residuos peligrosos, por ello estas deben ser la prioridad al reciclar un celular. Estas baterías con las que funcionan los celulares son **baterías recargables, que pueden ser de varios tipos de baterías es así que tenemos baterías de:** Níquel Hidruro de Metal (NiMH), Litio-Ion (Li/Ion), Níquel-Cadmio (NiCd).

Es por ello que esta tesis se enfoca en estas baterías recargables, y por ello a continuación se presentan los procesos de reciclaje para estas baterías que se encontraron dentro de la literatura.

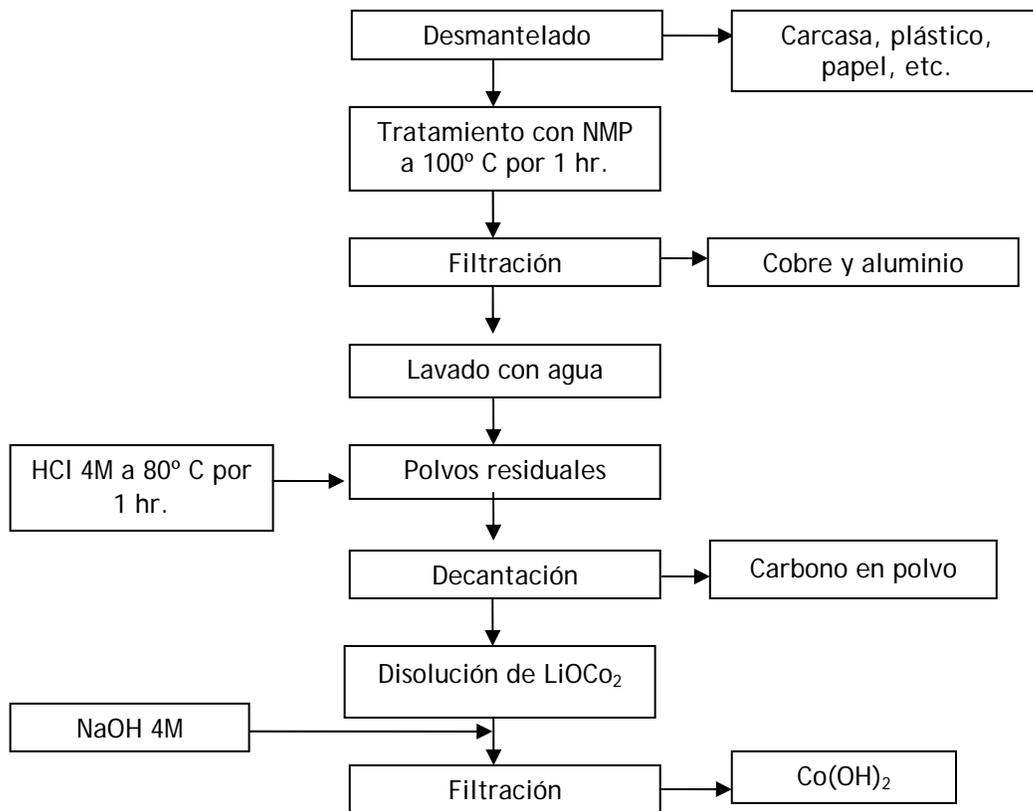
## 2.4.1 PROCESOS DE RECICLAJE PARA BATERÍAS RECARGABLES DE LITIO-ION

### 2.4.1.1 PROCESO No.1

1. Las baterías se abren cortando su coraza, esto se puede hacer con un cúter, durante el proceso de cortado se da un calentamiento causado por un corto circuito interno de la celda. A nivel industrial se recomienda el uso de refrigeración durante este proceso.
2. Después de que se le haya removido la coraza de las baterías se recuperan los materiales activos de la batería mediante un tratamiento con N-Metilpirolidina (N-methylpyrrolidone) (NMP) con un calentamiento a 100 °C por una hora.
3. Con filtración se recupera Cobre y Aluminio es su forma metálica, sin embargo, la separación de los otros componentes del electrodo por filtración es más difícil debido al pequeño tamaño de sus partículas (del orden de 1  $\mu\text{m}$ ); para poder llevar a cabo esta separación se decanta la solución y se lava repetidamente con agua el polvo que se separó.
4. La disolución del Óxido de Cobalto-Litio se logró tratando los polvos residuales de los que se habla en el inciso anterior con un pequeño volumen de Ácido Clorhídrico HCl 4M por una hora a 80° C. El subproducto que es Carbono en polvo que se acumula en el fondo se separa y recupera por la decantación de la solución.

5. El Cobalto disuelto en la solución Hidroclorhídrica se recupera como Hidróxido de Cobalto  $\text{Co}(\text{OH})_2$  por la adición de un equivalente en volumen de una solución de Hidróxido de Potasio  $\text{KOH}$  4M. La solubilidad del Hidróxido de Cobalto es cerca de  $10^{-16}$ , por lo tanto su precipitación comienza en un pH de 6 y puede considerarse terminada a un pH de 8. Finalmente esta solución se filtra para obtener el Hidróxido de Cobalto.
6. El Hidróxido de Cobalto que se recupera se usa para sintetizar el Óxido de Cobalto-Litio que se usa como cátodo en una batería común de Litio-Ion.[12]

La figura 2.21 muestra el diagrama de flujo del proceso No. 1.



*Fig. 2.21 Diagrama de flujo del PROCESO No. 1 para baterías Li-Ion*

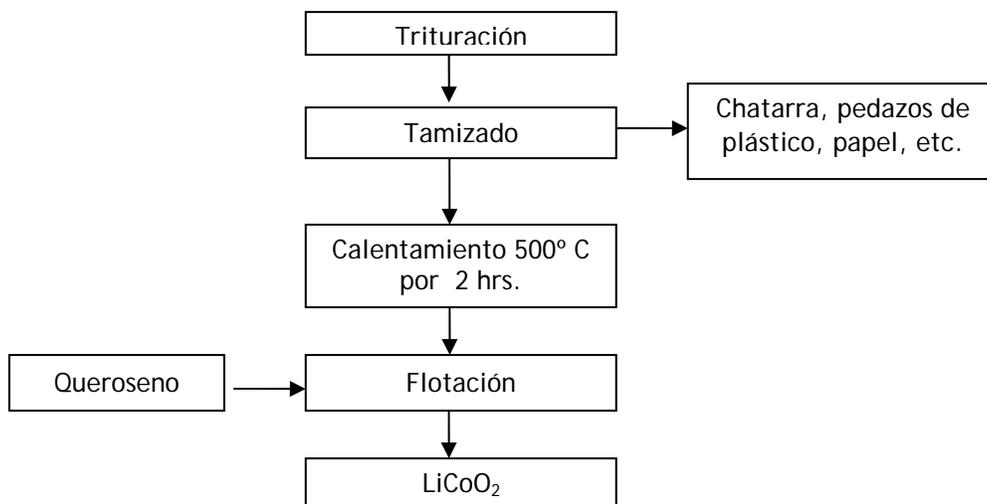
#### 2.4.1.2 PROCESO No.2

1. Las baterías primero pasan por un proceso donde son desmanteladas. En este proceso las baterías se muelen y se pasan por diferentes mallas de tal manera que

el separador orgánico, el Aluminio y el Cobre se encuentran desde la malla 10 a la 60, a partir de la 65 hacia abajo se obtiene una mezcla de polvos de color negro, este polvo contiene  $\text{LiCoO}_2$  que es el material activo del cátodo y polvo de grafito como material del ánodo.

2. El  $\text{LiCoO}_2$  y el polvo de grafito se separan mediante un proceso de flotación, para ello el polvo negro que se obtuvo en el paso anterior pasa por un proceso de calentamiento en donde se calienta a  $500^\circ\text{C}$  por dos horas.
3. A continuación para la recuperación de  $\text{LiCoO}_2$  se lleva a cabo la flotación usando Queroseno ( $0.2\text{ Kg/ton}$ ) como colector, MIBC (Metil Isobutil Carbinol) ( $0.14\text{ Kg/t}$ ) como espumante, manteniendo una densidad de pulpa del 10% y un tiempo de flotación de 10 minutos. [13]

La figura 2.22 muestra el diagrama de flujo del proceso.



*Fig. 2.22 Diagrama de flujo del PROCESO No.2 para baterías Li-Ion*

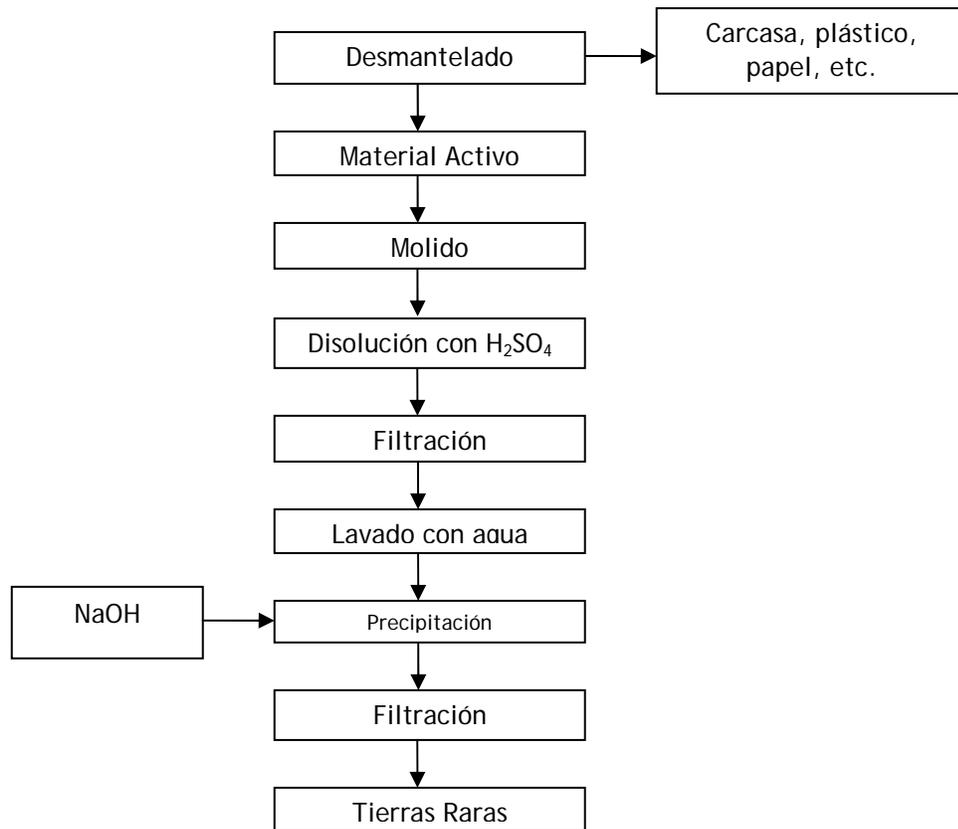
## 2.4.2 PROCESOS DE RECICLAJE PARA BATERÍAS DE NÍQUEL HIDRURO METÁLICO

### 2.4.2.1 PROCESO No.1

1. Las baterías se cortan a la mitad longitudinalmente para extraer los materiales internos (electrodos y separador de nylon) de las carcasas de acero.

2. Tanto el electrodo positivo como el negativo son mecánicamente molidos y después son lavados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M bajo agitación continua por 2 horas a una temperatura de  $20^\circ$  , para realizar la disolución se tiene una relación 1:10 Sólido: Líquido. Después de este lavado los residuos son filtrados a bajas presiones y lavados con agua.
3. La solución resultante del paso anterior tiene un color verde-café. Para obtener las Tierras Raras de esta solución se hace una precipitación de las Tierras Raras con un ajuste de pH, realizado por la adición de NaOH hasta un pH menor a 1.5 para evitar la precipitación del Hidróxido de Hierro. Las tierras raras se precipitan en forma insoluble de sales dobles de sulfato  $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . [14]

La figura 2.23 muestra el diagrama de flujo del proceso.



*Fig. 2.23 Diagrama de flujo del PROCESO No.1 para baterías NiMH*

#### 2.4.2.2 PROCESO No. 2

1. Antes de desmantelar las baterías estas necesitan de un tratamiento para descargarlas completamente, para ello las baterías se colocan en un contenedor de acero inoxidable, el cual contiene agua y polvo de Hierro (eléctrico), con la ayuda de un agitador mecánico en el contenedor las baterías son descargadas completamente en un tiempo de 30 minutos.
2. Pasado el tiempo las baterías se sacan del contenedor y se desmantelan, para ello las pilas se cortan longitudinalmente con un cúter, para remover la carcasa de la batería y recuperar los materiales activos de la misma.
3. Después del proceso de desmantelado las sustancias desmanteladas se vacían a un contenedor de acero inoxidable que contiene agua para evitar la autoignición del material negativo y para separar el electrolito alcalino corrosivo que contiene KOH, NaOH y LiOH, mismos que son recuperados después de un tratamiento de lavado, filtrado y concentrado.
4. Después de que es removido el electrolito los residuos son calentados en un horno a 600 °C durante 5 horas para poder separar el sustrato metálico y las carcasas de las baterías.
5. El polvo residual que quedó del tratamiento anterior se disuelve en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración 3M, el tratamiento debe de llevarse a cabo con agitación continua a una temperatura de 70 °C durante 5 horas.
6. Para la recuperación de las Tierras Raras (La, Ce, Pr, Nd) se hace un ajuste de pH. Antes del ajuste de pH se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Una mezcla de las soluciones de NaOH 6.5% y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3.5% se usa para ajustar el pH, donde la separación de las Tierras Raras se da en un pH de 1.5-1.7 por precipitación química.
7. Cuando el valor de pH es mayor a 3.5 la depositación de otros elementos se incrementa, particularmente las impurezas de Cobre y Hierro. El pH recomendado para depositar estas impurezas es de 5.4-5.7.
8. La solución restante se usa como precursor para la sintetizar el electrodo esférico de Ni(OH)<sub>2</sub> que se usa en las baterías de NiMH. Sin embargo, esta solución no puede ser directamente usada como precursora para sintetizar Ni(OH)<sub>2</sub>. A la solución se le añade NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(AR) y ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(AR), así como una solución que contenga 2M de Ni<sup>2+</sup>, 0.1M de Co<sup>2+</sup> y 0.03M de Zn<sup>2+</sup>, y la adición de NaOH 28% y

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  22.25%. Los materiales activos obtenidos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se dopan con Co 5% + Zn 1.5%. La síntesis se lleva a cabo a 50 °C y con un pH de 10.7-11. [15]

La figura 2.24 muestra el diagrama de flujo del proceso.

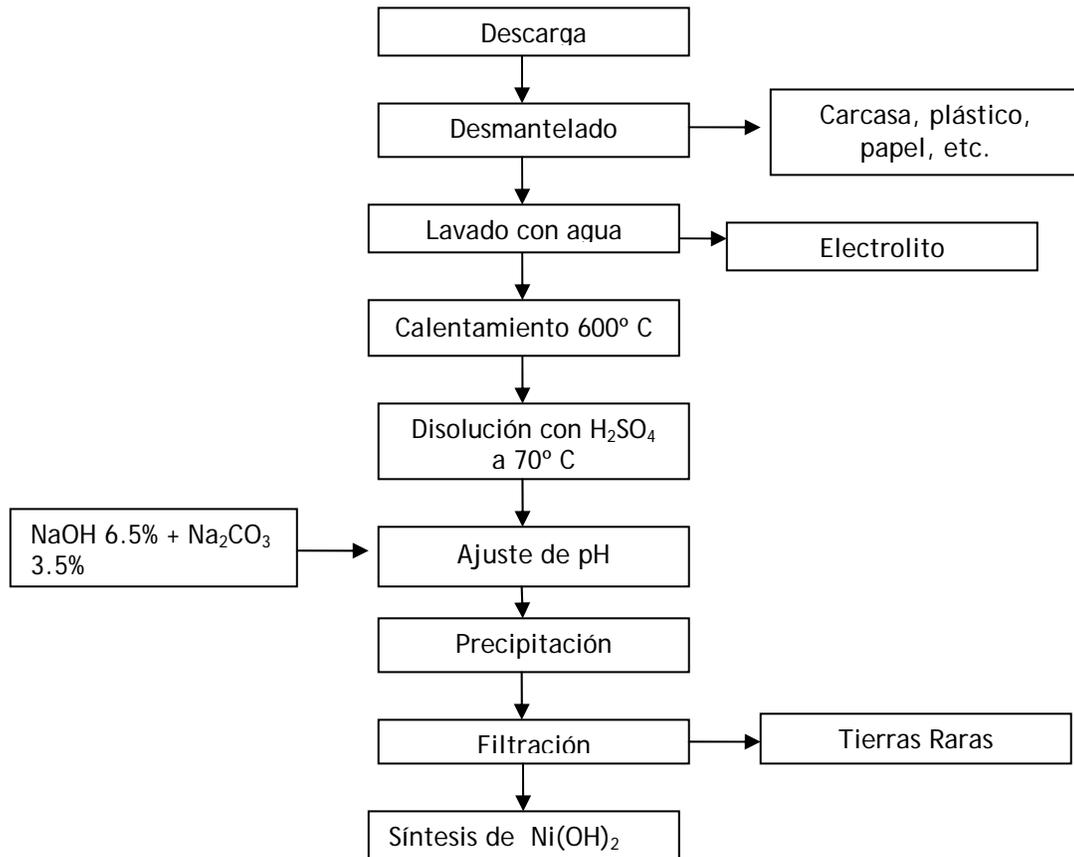


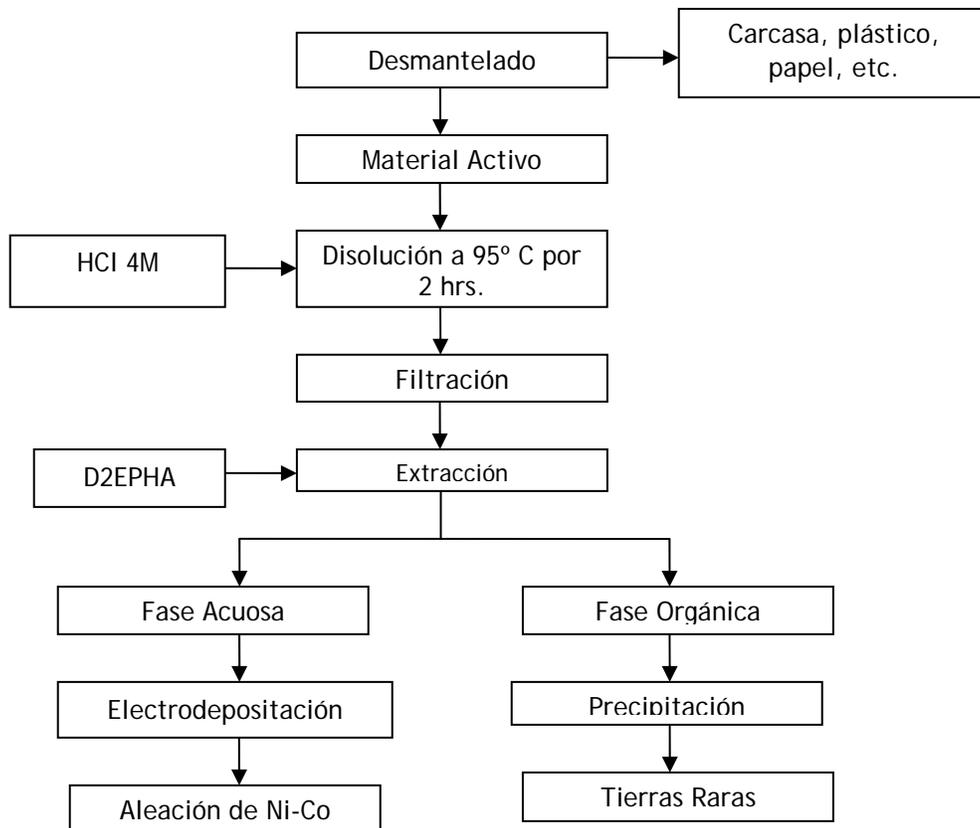
Fig. 2.24 Diagrama de flujo del PROCESO No.2 para baterías NiMH

### 2.4.2.3 PROCESO No.3

1. Las baterías se desmantelan y se separan los componentes activos de la carcasa externa.
2. Los componentes activos se lavan en una solución 4M de HCl, la cual evita que el Hierro entre al proceso de reciclaje; la disolución se lleva a cabo con una agitación continua y a una temperatura de 95° C durante 3 horas.
3. Después del lavado con la solución de HCl la solución que se obtiene se filtra para remover el material insoluble.

4. De la solución filtrada del paso anterior se van a separar las Tierras Raras del Ni y Co. Para este proceso se utiliza D2EPHA (Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid)(Ácido Fosfórico Bi-2-Etilhexil) como agente extractor, el D2EPHA se utiliza en solución al 25% con Queroseno como solvente. La extracción se realiza con agitación mecánica de un embudo de separación de 500 cm<sup>3</sup> que contiene 100 cm<sup>3</sup> de solución (fase acuosa y fase orgánica), el pH se ajusta a un valor óptimo de 2.5 con el goteo lento de una solución concentrada de NaOH. Después de la agitación y un reposo las dos fases se disgregan completamente en una fase orgánica y una fase acuosa.
5. En la fase orgánica que se obtiene en el paso anterior se encuentran las Tierras Raras que se precipitan
6. En la fase restante se tiene Ni, Co y Mn, esta fase pasa a un proceso de electrodeposición, que se realiza en una celda acrílica con electrodos removibles, un ánodo de Oxido de Platino con Titanio y un cátodo de acero inoxidable cada uno de 35 cm<sup>2</sup> de área, con un electrodo de calomel como referencia, la celda se encuentra dividida por una membrana Nafion 117. El material que se obtiene es una aleación de Ni-Co por electrodeposición a bajas densidades de corriente, cuyo valor sería de 10Am<sup>-2</sup>. [16]

La figura 2.25 muestra el diagrama de flujo del proceso.



*Fig. 2.25 Diagrama de flujo del PROCESO No.3 para baterías NiMH*

#### 2.4.2.4 PROCESO No.4

Este último proceso aplica tanto para las baterías de Li-Ion como para las baterías NiMH

1. Las baterías son desmanteladas para poder separar los componentes activos de la carcasa y el sustrato metálico. Es importante tener cuidado en este procedimiento, ya que la autoignición de las sustancias desmanteladas ocurre fácilmente, además de que el solvente orgánico que se usa como electrolito en las baterías de Litio-Ion puede reaccionar con agua y producir gases peligrosos, por lo cual inmediatamente de ser desmanteladas son colocadas en contenedor de plástico con una solución alcalina. El electrolito de las baterías de NiMH es una solución alcalina corrosiva, mientras que el electrolito de las baterías Li-Ion produce una solución ácida. Como la solución alcalina se encuentra en mayor

concentración parte de esta solución quedará después de la neutralización y algunos de los sustratos de Al se pueden disolver (lo cual es una gran ventaja, ya que el Al es una impureza en el resto del proceso) por ello se le añade una solución 10% v/v de NaOH para disolverlo por completo la relación entre sólido líquido para disolver al Aluminio es de 1:10 S/L esta disolución estará completa en 5 horas.

2. Después de que se ha removido el electrolito y el sustrato de Aluminio, los residuos se calientan en un horno a una temperatura de 580° a 630° C durante 5 horas.
3. Los polvos residuales obtenidos del paso anterior se disuelven usando una solución 3M de  $H_2SO_4$  + 3% de  $H_2O_2$ , con una relación entre sólido líquido de 1:15 S/L, a una temperatura de 70° C durante 5 horas. Al final la solución es filtrada para retirar el material insoluble.
4. La recuperación de las Tierras Raras se lleva a cabo ajustando el pH de la disolución, de esta manera las Tierras Raras se precipitan en forma de sales dobles de sulfato. Para ajustar el pH se utiliza una solución de 6.5% NaOH + 3.5%  $Na_2CO_3$ , el pH se lleva a un valor de 1.6 y después se filtra para recuperar las Tierras Raras.
5. Después de la separación de las Tierras Raras de la solución los metales de valor que quedan son el  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Así que para recuperar al  $Cu^{2+}$  se usa Acorga M5640, en una solución 10% de Acorga M5640, en una relación sólido líquido de 1:1 S/L a temperatura ambiente, con un tiempo de contacto de 10 minutos y a un pH de 1.5-1.7, para ajustarlo se usa una solución 6.5% NaOH + 3.5%  $Na_2CO_3$ .
6. Después de la separación de  $Cu^{2+}$ , el pH de la solución se ajusta a un valor de 5.1-5.6, de esta forma el  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y Tierras Raras que quedaron se precipitan dejando así una solución que contiene en su mayoría  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Entonces se usa una solución 1M de Cyanex 272 a temperatura ambiente, con un tiempo de contacto de 1 minuto y a un pH de 5.1-5.3 para recuperar  $Co^{2+}$  ya un pH de 6.3-6.5 para recuperar  $Ni^{2+}$ . [17]

La figura 2.26 muestra el diagrama de flujo del proceso.

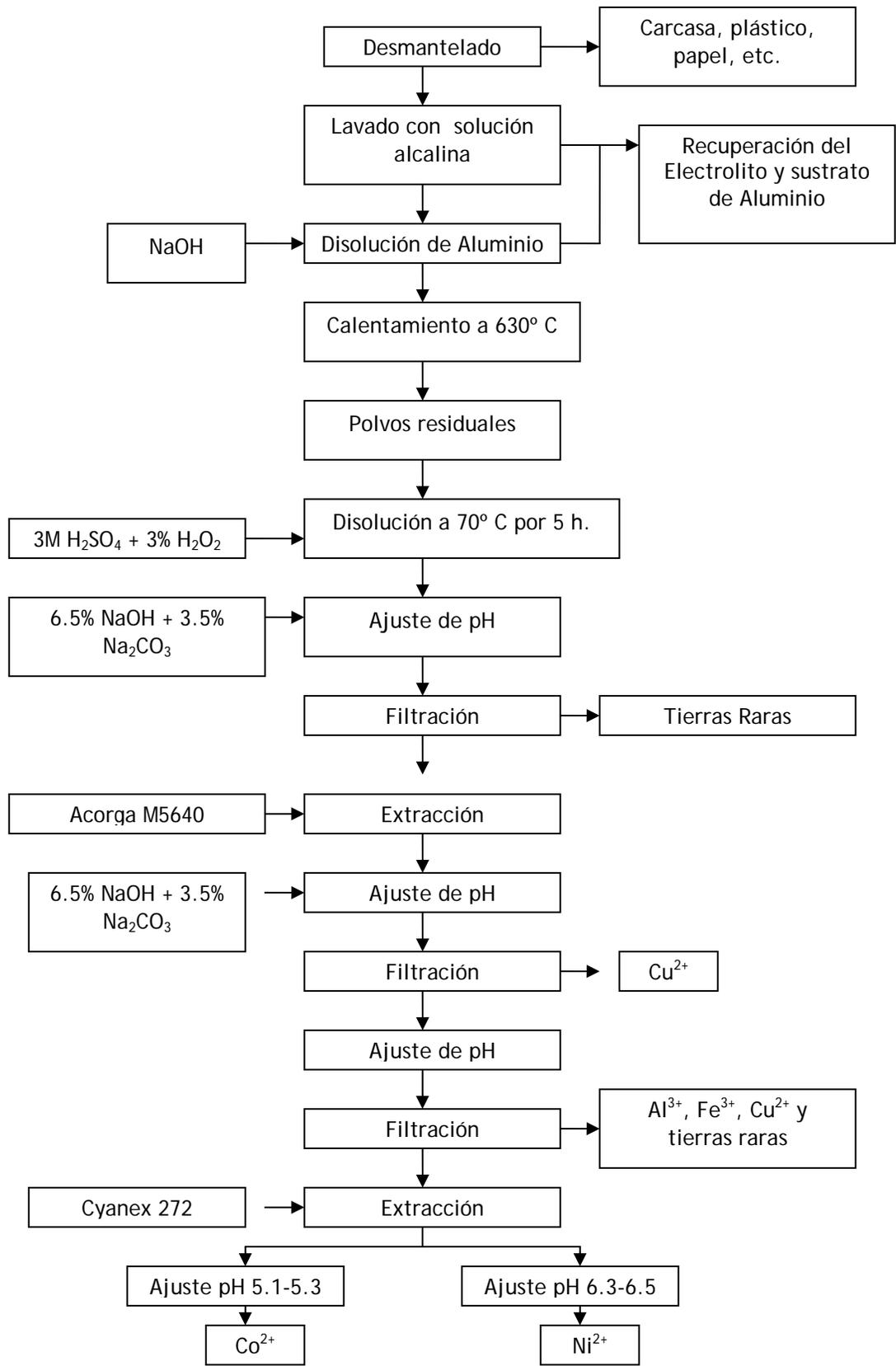


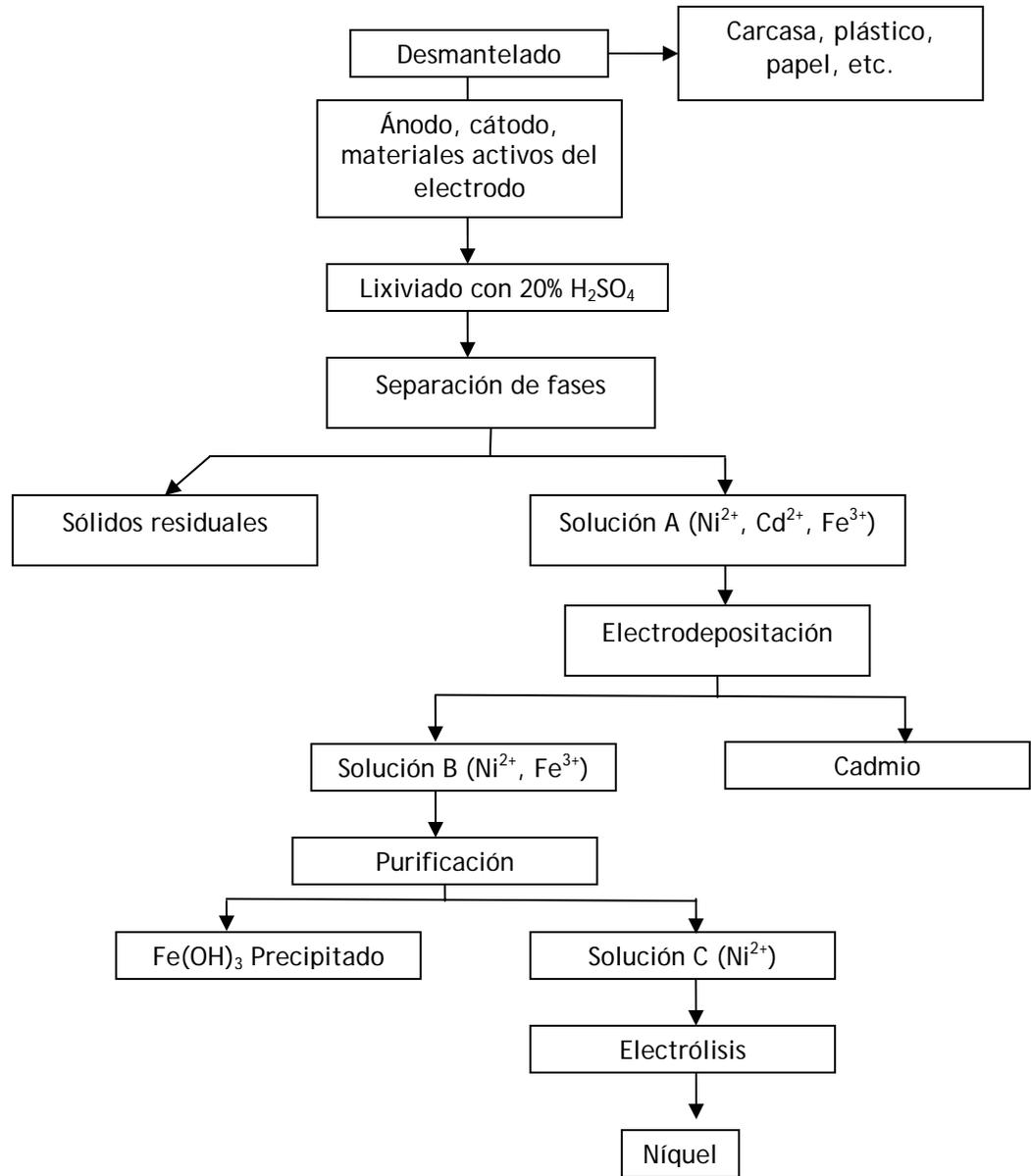
Fig. 2.26 Diagrama de flujo del PROCESO No.4 para baterías NiMH y Li-Ion

## 2.4.3 PROCESOS DE RECICLAJE PARA BATERÍAS DE NÍQUEL/CADMIO

### 2.4.3.1. PROCESO No.1

1. Las baterías se desmantelan en sus diferentes componentes. La carcasa de acero se abre manualmente, los electrodos y el separador polimérico que se encuentran enrollados y el material activo se extraen con cuidado. Los electrodos tanto el cátodo como el ánodo son placas de acero perforadas cubiertas con el material activo adecuado, de esta forma el cátodo esta cubierto por Hidróxido de Níquel, y el ánodo esta cubierto por Hidróxido de Cadmio. Los separadores se encuentran impregnados con Hidróxido de Potasio que funciona como el electrolito.
2. Los materiales activos se lixivian con 500 cm<sup>3</sup> de una solución 20% v/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una temperatura de 80° durante cinco horas, con agitación periódica.
3. La solución resultante del paso anterior se filtra. Los residuos sólidos se separan manualmente en dos fracciones para separar los desechos, de las placas de acero perforadas, estas placas después se lavan con agua destilada y después disueltas en HNO<sub>3</sub> caliente en una relación sólido/líquido 1:1. La solución obtenida del lavado se añade a la solución filtrada, después el volumen de esta solución es reducido a 500 cm<sup>3</sup> por evaporación, esta será la solución A.
4. Después se lleva a cabo la electrolisis en 200 cm<sup>3</sup> de la solución A con la electrodeposición del Cadmio realizada, a ese pH o a un pH de 1.
5. Después de la recuperación del Cadmio la solución restante, que es la solución B, se lleva a un pH de 3 con una solución de Hidróxido de Potasio donde el Fe<sup>3+</sup> precipita, después el pH se incrementa a 9 con una solución 25% v/v de NH<sub>3</sub>.
6. Después de filtrar el Hierro de la solución anterior nos quedamos con la solución C, la cual pasa a un proceso de electrolisis para obtener el Níquel metálico, esta recuperación se obtiene en un tiempo de 5 horas con una corriente de 400 A/m<sup>2</sup> y en 8 horas con una corriente de 100 A/m<sup>2</sup>. El tiempo total de la electrolisis depende también de la concentración inicial de iones Ni<sup>2+</sup> en la solución. [18]

La figura 2.27 muestra el diagrama de flujo del proceso.



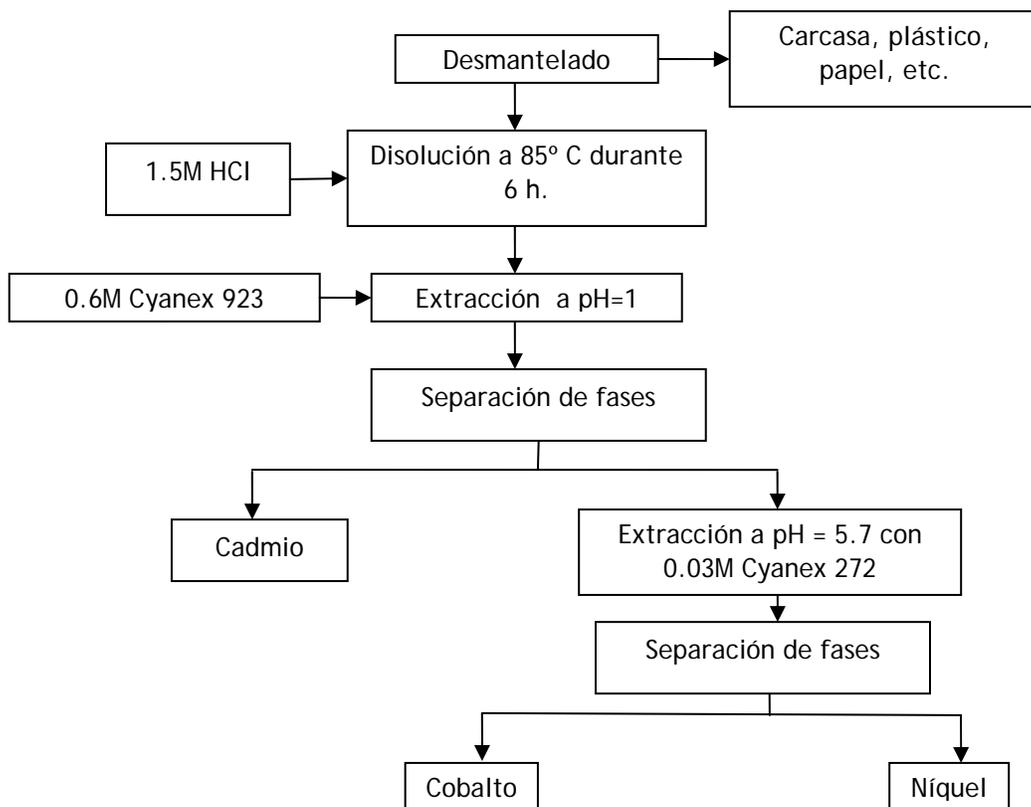
*Fig. 2.27 Diagrama de flujo del PROCESO No. 1 para baterías NiCd*

#### 2.4.3.2 PROCESO No.2

1. Las baterías se desmantelan para obtener los materiales activos.
2. Los materiales activos se disuelven en una solución de HCl 1.5 M a una temperatura de 85° C durante seis horas, con una proporción sólido/líquido de 1:4.

3. La solución que se obtiene del paso anterior se pone en contacto con una solución orgánica 0.6M de Cyanex 923 con Queroseno como diluyente, el tiempo de contacto es de 5 minutos, con una relación entre la fase acuosa y orgánica de 1:1 y con un pH de 1. Transcurrido el tiempo las fases se separan y se recupera el Cadmio.
4. Después de separar el Cadmio la solución restante se pone en contacto con una solución orgánica 0.03M de Cyanex 272 con Queroseno como diluyente, el tiempo de contacto es de 5 minutos, con una relación entre la fase acuosa y orgánica de 1.5:1 y con un pH de 5.7. Transcurrido el tiempo las fases se separan y se recupera el cobalto. [19]

La figura 2.28 muestra el diagrama de flujo del proceso.



*Fig. 2.28 Diagrama de flujo del PROCESO No.2 para baterías NiCd*

Como ya se mencionó anteriormente nuestro país no cuenta aún con la tecnología para realizar el reciclaje de las pilas, sin embargo, existen otras posibilidades para

prevenir que las pilas acaben en la basura y de esta manera sus componentes tóxicos lleguen al medio ambiente existen técnicas para la inmovilización de estas baterías convirtiéndolas en un contaminante pasivo. A continuación se presenta una de estas técnicas.

## 2.5 Encapsulamiento como alternativa de manejo

Para llevar a cabo esta propuesta de manera adecuada, las pilas se deben encapsular con un material que neutralice, secuestre e inhiba, mediante reacciones químicas, y retenga posteriormente por solidificación, a los productos metálicos originados y transportados por el lixiviado.

Además de los requisitos anteriores será necesario recubrir a las pilas con un material de secuestro, dicho material puede ser un polímero que sea resistente, y que además impida el paso de los gases (Amoníaco). Para una mayor seguridad, previo al cierre de la bolsa plástica se practicará un vacío parcial. Esto evitará sorpresas posibles como en el caso del encapsulamiento sin elementos que proporcionen seguridad y control.

Estos dos pasos se harán cada uno por duplicado, es decir, las pilas con el neutralizante serán colocadas en el material plástico, que junto con otras bolsas, se le agregará exteriormente. El referido material y todo en conjunto se introducirá una última bolsa. De ese modo existen cuatro barreras de seguridad: dos químicamente activas y dos físicamente pasivas.

Al llegar a esta instancia del tratamiento es posible colocar al conjunto previamente mencionado en pequeños bloques, de aproximadamente del tamaño de seis ladrillos cada uno, armados con cemento, granza y arena (hormigón), lo que constituye una última barrera de seguridad, en este caso, de tipo mecánico.

Como barrera química se sugiere el uso de las siguientes sustancias:

- COMPLEJANTE CEBIO.

Esta es una sustancia que presenta las siguientes características:

- ❖ **Alto poder de solidificación:** retiene físicamente las fugas del electrolito, transformándolo en sólido. De esta forma no puede difundir y queda secuestrado en el lugar.
- ❖ **Neutraliza:** normaliza el pH de las posibles fugas, tanto en pilas ácidas como en alcalinas.
- ❖ **Inhibe:** detiene los procesos de dispersión de los contaminantes (formación de gases, corrosión del claustro, etc.).

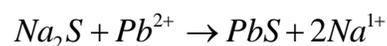
Con el uso del COMPLEJANTE CEBIO, se evita la formación del lixiviado de las pilas, ya que forma una sustancia sólida. Es importante mencionar que el complejante no es tóxico.

#### ☑ AGENTES QUÍMICOS DE ESTABILIZACIÓN.

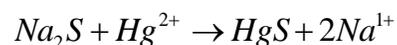
De acuerdo a estudios realizados por el Centro de Investigación de Ingeniería Ambiental de Argentina, se encontraron tres agentes estabilizantes para neutralizar el Plomo, Mercurio, Ácido Sulfúrico y el Cadmio, los cuales son:

- ❖ **Sulfuro de sodio (NaS)** que actúa como neutralizador para los elementos plomo y mercurio. La manera en que se produce la neutralización de estos compuestos esta dada por las siguientes ecuaciones:

Para el Plomo:

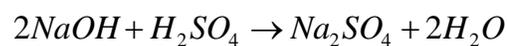


Para el elemento Mercurio



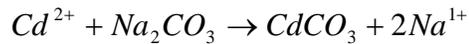
- ❖ **Hidróxido de sodio**, se emplea como neutralizador del Ácido Sulfúrico.

La ecuación estequiométrica que gobierna al sistema está dada por:



- ❖ **Carbonato de sodio** que se utiliza como agente estabilizador para el Cadmio.

La ecuación correspondiente será



### Procedimiento para el encapsulamiento.

Como se observa, para el encapsulamiento se considera prudente el uso de los tres agentes químicos estabilizantes (cuya función es neutralizar los compuestos peligrosos que se formen) en partes iguales cada componente. La bolsa plástica a utilizar debe tener un espesor de 100 micrones, con unas dimensiones máximas de 5 x 5 x 20 cm, tal como se muestra en la figura 2.29.



*Fig. 2.29 Dimensiones de la bolsa plástica*

Una vez colocado el estabilizador y las pilas, las bolsas son termoselladas en ausencia de aire. Se arman pequeños bloques del tamaño de seis ladrillos cada uno, se les coloca cemento, estos bloques se pueden aprovechar para un camino en un parque. De esta manera se evita la posible filtración y contaminación del medio ambiente, además se prestaría al mismo tiempo un servicio a la sociedad. [20]

# CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

---

A partir de la investigación realizada en el capítulo anterior sobre los procesos existentes en la actualidad para recuperar los metales contenidos en pilas recargables, se ha definido que la ruta para la recuperación de estos metales requiere de los siguientes pasos:

- Clasificación de las baterías de acuerdo a su tipo
- Desmantelado de pila, para separar el material activo, papel, carcasa y plástico
- Lixiviación del contenido con ácido
- Separación de metales por precipitación y extracción líquido-solvente

## 1.1. Metodología Experimental Propuesta

Tomando en cuenta esta ruta, y que las pilas alcalinas y de Carbono-Zinc, presentan una composición similar, se diseñó una propuesta para la extracción de metales contenidos dentro de estas pilas. De tal manera que el proceso quedo de la siguiente manera:

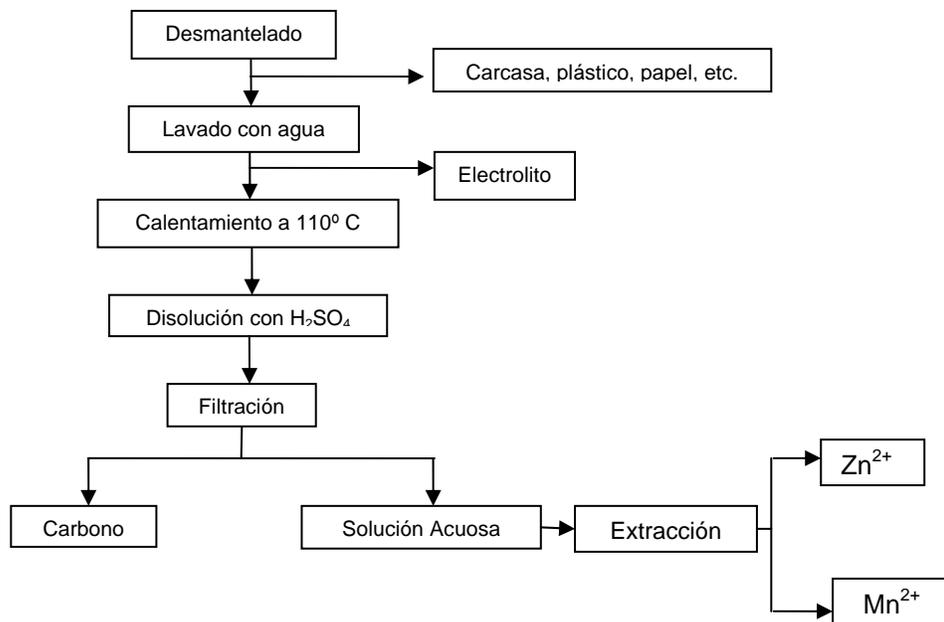
### 1.1.1. Mezcla de Pilas Alcalinas y Pilas Carbono-Zinc

1. A las pilas se les realiza un corte longitudinal a lo largo de la pila, y otro corte longitudinal en el polo positivo. Una vez hechos estos cortes la pila se abre a la mitad y se obtiene el contenido de la pila.
2. El contenido de las pilas se somete a un lavado con agua destilada con el fin de separar al electrolito del resto de los componentes. Una vez lavado el contenido de las pilas este se filtra.
3. La solución que se obtiene del filtrado pasa por un proceso de evaporación para poder obtener los cristales de Potasio del electrolito (KOH), esta evaporación se lleva a cabo a 110° C. Los cristales que se obtengan de este proceso se disuelven en agua, se mide el pH y se lleva a la

neutralización con HCl 4M. Esta solución se vuelve a introducir a la estufa a 110° C y se obtienen cristales de KCl.

4. La parte sólida del filtrado se lleva a un proceso de secado en una estufa a 100° C. El material obtenido se desmorona y se pasa por un proceso de cribado del cual se separa el material de interés (mezcla polarizante) y de las impurezas (papel, plástico, etc.). Las impurezas se someten a un horno a 300° C con la finalidad de eliminar el plástico y cualquier compuesto orgánico y obtener grafito.
5. El material de interés se disuelve en una solución 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20° C, durante 2 horas. Después de la disolución se pasa por un proceso de filtrado, donde se separa la fase acuosa del carbono.
6. La parte acuosa pasa entonces a un proceso de extracción con disolventes, utilizando como agente extractor al D2EHPA 10% v/v, al TPB (Tri-butyl Phosphate) (Fosfato Tri-butil) 5% v/v como inhibidor y al Queroseno 85% v/v como diluyente. [21]
7. Para llevar a cabo el proceso de extracción la solución se ajusta a un rango de pH de 2.0 - 2.5 para la extracción del Zinc y a un pH de 3 para la extracción de Manganeso, la mezcla de la fase acuosa con la orgánica se mantiene durante 10 minutos y se deja reposar otros 5 minutos.

La figura 3.30 muestra el diagrama de flujo para el proceso de reciclado propuesto para las pilas alcalinas y pilas de Carbono-Zinc.



*Fig. 3.30. Diagrama de Proceso para el reciclado de pilas alcalinas y Carbono- Zinc*

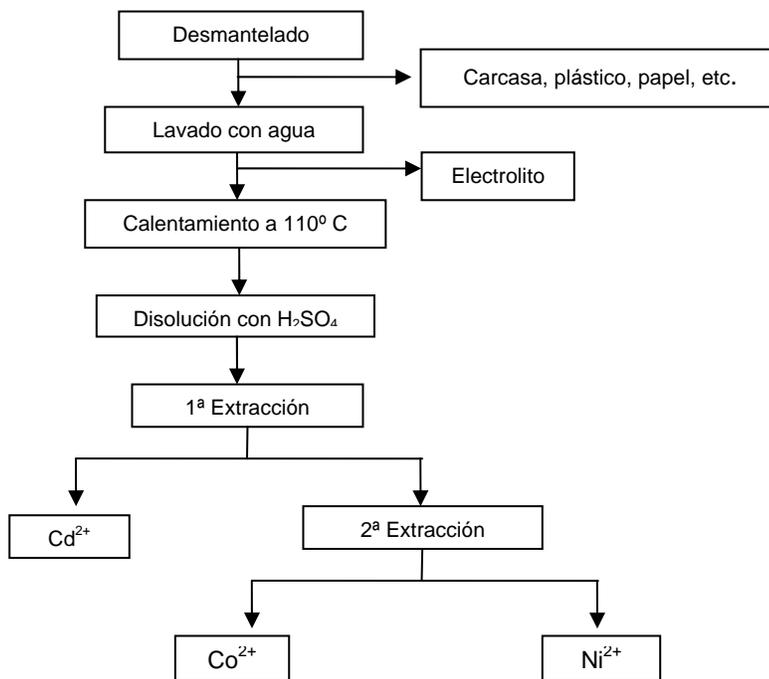
### 1.1.2. Baterías de Níquel-Cadmio

En cuanto a las pilas de NiCd, también se diseñó un proceso para el reciclado de este tipo de pilas, de tal manera que el proceso queda de la siguiente manera:

1. A las pilas se les realiza un corte longitudinal a lo largo de la batería, y otro corte longitudinal en el polo positivo. Una vez hechos estos cortes la pila se abre a la mitad y se obtiene el contenido de la batería.
2. El contenido de las pilas se somete a un lavado con agua destilada con el fin de separar al electrolito del resto de los componentes. Una vez lavado el contenido de las pilas este se filtra.
3. La solución que se obtiene del filtrado pasa por un proceso de evaporación para poder obtener los cristales de Potasio del electrolito (KOH); esta evaporación se lleva a cabo a 110° C. Los cristales que se obtengan de este proceso se disuelven en agua, se mide el pH y se lleva a la neutralización con HCl 4M. Esta solución se vuelve a introducir a la estufa a 110° C y se obtienen cristales de KCl.
4. La parte sólida del filtrado se seca en una estufa a 110° C.

5. El material de interés se disuelve en una solución 2.5M de  $H_2SO_4$  a  $95^\circ C$  durante 5 horas. La solución se deja enfriar y pasa por un proceso de filtrado, donde se separa la fase acuosa del material insoluble.
6. La parte acuosa pasa entonces a un proceso de extracción con disolventes, basado en dos circuitos. El primer circuito utiliza como agente extractor al D2EHPA 1M a un pH de 3.7 para la extracción de  $Cd^{2+}$ . El segundo circuito usa como agente extractor al Cyanex 272 0.5M para la extracción de  $Co^{2+}$ , quedando de esta manera en la solución acuosa principalmente  $Ni^{2+}$ . El tiempo de contacto es 5 minutos a temperatura ambiente, con una relación entre la fase orgánica y la fase acuosa de 1:1. [22]

La figura 3.31 muestra el diagrama de flujo para el proceso propuesto para el reciclado de las baterías de Níquel/Cadmio.



*Fig. 3.31. Diagrama de Proceso para el reciclado de Baterías de Ni-Cd*

### 1.1.3. Mezcla de baterías Li-Ion y NiMH

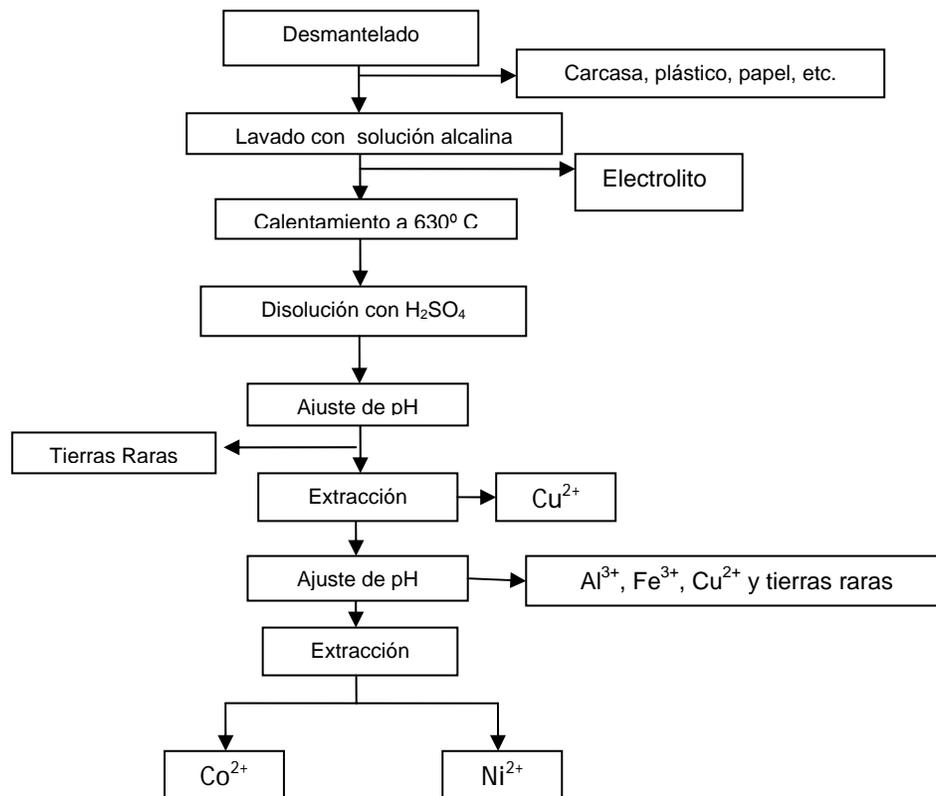
Para el caso de las baterías de Li/Ion y NiMH se tomó el proceso reportado en la literatura, el cual se muestra nuevamente a continuación:

1. Las baterías son desmanteladas para poder separar los componentes activos de la carcasa y el sustrato metálico. Es importante tener cuidado en este procedimiento, ya que la auto ignición de las sustancias desmanteladas ocurre fácilmente. Además de que el solvente orgánico que se usa como electrolito en las baterías de Litio-Ion puede reaccionar con agua y producir gases peligrosos, por lo cual inmediatamente después de ser desmanteladas son colocadas en un contenedor de plástico con una solución alcalina. El electrolito de las baterías de NiMH es una solución alcalina corrosiva, mientras que el electrolito de las baterías Li-Ion produce una solución ácida. Como la solución alcalina se encuentra en mayor concentración parte de esta solución quedará después de la neutralización y algunos de los sustratos de Aluminio se pueden disolver, lo cual es una gran ventaja, ya que el Aluminio es una impureza en el resto del proceso, por ello se le añade una solución 10% p/p de NaOH para disolverlo por completo. La relación entre sólido líquido para disolver al aluminio es de 1:10 S/L esta disolución estará completa en 5 horas.
2. Después de que se ha removido el electrolito y el sustrato de Aluminio, los residuos se calientan en un horno a una temperatura de 580° a 630° C durante 5 horas.
3. Los polvos residuales obtenidos del paso anterior se disuelven usando una solución 3M de  $H_2SO_4$  + 3% de  $H_2O_2$ , con una relación entre sólido líquido de 1:15 S/L, a una temperatura de 70° C durante 5 horas. Al termino la disolución es filtrada para retirar el material insoluble.
4. La recuperación de las Tierras Raras se da con un ajuste de pH de la disolución. De esta manera las Tierras Raras se precipitan en forma de sales dobles de sulfato. Para ajustar el pH se utiliza una solución de 6.5% v/v NaOH + 3.5% v/v  $Na_2CO_3$ , con lo cual el pH se lleva a un valor de 1.6 y después se filtra para recuperar las Tierras Raras.
5. Después de la separación de las Tierras Raras de la solución los metales de valor que quedan son el  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Así que para recuperar al  $Cu^{2+}$  se usa una solución 10% v/v de Acorga M5640, en una relación sólido líquido de 1:1 S/L a

temperatura ambiente, con un tiempo de contacto de 10 minutos, a un pH de 1.5-1.7, para lo cual se usa una solución 6.5% v/v NaOH + 3.5% v/v Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

6. Después de la separación de Cu<sup>2+</sup>, el pH de la solución se ajusta a un valor de 5.1-5.6, de esta forma el Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Tierras Raras que quedaron se precipitan dejando así una solución que contiene en su mayoría Co<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. Entonces se usa una solución 1M de Cyanex 272 a temperatura ambiente, con un tiempo de contacto de 1 minuto, a un pH de 5.1-5.3 para recuperar Co<sup>2+</sup> y a un pH de 6.3-6.5 para recuperar Ni<sup>2+</sup>.

La figura 3.32 muestra el diagrama de flujo de proceso de reciclado propuesto para una mezcla de baterías NiMH y Li/Ion.



*Fíg. 3.32. Diagrama de Proceso para el reciclado de Baterías de Li-Ion y NiMH*

Para dar inicio a la parte experimental correspondiente a este capítulo se realizó una campaña de recolección de pilas y baterías dentro del CCADET (Centro de Ciencias

Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) durante una semana como resultado de dicha campaña se obtuvo un número total de 656 entre pilas y baterías distribuidas de la siguiente manera:

**Tabla No.10 DISTRIBUCIÓN DE LAS PILAS RECOLECTADAS**

Tipo de Pila o Bateria	Número de Pilas y/o Baterías
Alcalinas	316
Heavy Duty	56
Pila Seca	48
Super Heavy Duty	33
Óxido de Plata	17
Extra Heavy Duty	6
Ultra Green	21
Súper Alcalina	6
Ultra Hyper	7
Níquel/Cadmio	29
Litio	5
Ultra Alcalina	2
Níquel Hidruro de Metal	2
Plomo/Ácido	4
Litio/Ion	4
Desconocidas*	100
<b>Total de pilas y baterías</b>	<b>656</b>
*No se pudieron clasificar dentro de las opciones anteriores	

La distribución que se presentó anteriormente se trata de una clasificación general, ya que además de esta clasificación las pilas y baterías también se clasificaron de acuerdo a su marca, tamaño de la pila, es decir, si son AA, AAA, C, D, E o botón, etc. Las pilas y baterías también fueron pesadas.

A continuación se desglosa la clasificación de los grupos que se dio anteriormente donde podemos observar cuantas pilas y/o baterías forman cada grupo, así como la marca a la cual pertenecen y el tamaño de las mismas.

**Tabla No.11 DESGLOSE DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS PILAS RECOLECTADAS**

Alcalinas							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Duracell	67	15	3	9	13	-	107
Energizer	29	19	-	4	4	-	56
Rayovac	45	3	-	2	-	-	50
Duracell Ultra	14	6	-	2	2	-	24
Eveready	3	10	-	-	-	-	13
Sony	6	7	-	-	-	-	13
Ever Active	2	8	-	-	-	-	10

Panasonic	6	3	-	-	-	-	9
Sony Walkman	5	-	-	-	-	-	5
Fujitsu	2	3	-	-	-	-	5
Energcell	2	2	-	-	-	-	4
Truper	3	-	-	-	-	-	3
Maxell	3	-	-	-	-	-	3
Samsung	1	2	-	-	-	-	3
Perfo	-	2	-	-	-	-	2
Mirage	2	-	-	-	-	-	2
Desconocida	-	-	-	-	-	2	2
Sony Platimum	1	-	-	-	-	-	1
Varta	1	-	-	-	-	-	1
Daewoo	-	1	-	-	-	-	1
							<b>316</b>
<b>Heavy Duty</b>							
<b>Marca</b>	<b>AA</b>	<b>AAA</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>Botón</b>	<b>Total</b>
Tectron	17	15	-	-	-	-	32
Rocket	4	-	-	-	-	-	4
Fantasy	3	1	-	-	-	-	4
Rayovac	3	-	-	-	-	-	3
Kin Power	-	2	-	-	-	-	2
Korando	-	2	-	-	-	-	2
HW	-	2	-	-	-	-	2
PowerMax	-	2	-	-	-	-	2
Gettup	-	-	-	-	1	-	1
Fujika	1	-	-	-	-	-	1
Panasonic	1	-	-	-	-	-	1
GP	-	-	-	-	1	-	1
Golden Power	-	-	-	-	1	-	1
							<b>56</b>
<b>Pila Seca</b>							
<b>Marca</b>	<b>AA</b>	<b>AAA</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>Botón</b>	<b>Total</b>
Sony Super	43	-	-	-	-	-	43
Sony Ultra	-	5	-	-	-	-	5
							<b>48</b>
<b>Súper Heavy Duty</b>							
<b>Marca</b>	<b>AA</b>	<b>AAA</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>Botón</b>	<b>Total</b>
Samsung	14	6	-	-	-	-	20
Panasonic	7	-	-	-	-	-	7
Juzhao	-	2	-	-	-	-	2
Daewoo	-	2	-	-	-	-	2
Vinnic	1	-	-	-	-	-	1
Wise	-	-	-	-	1	-	1
							<b>33</b>
<b>Óxido de Plata</b>							
<b>Marca</b>	<b>AA</b>	<b>AAA</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>Botón</b>	<b>Total</b>
Desconocida	-	-	-	-	-	14	14
Radio Shack	-	-	-	-	-	3	3
							<b>17</b>
<b>Extra Heavy Duty</b>							
<b>Marca</b>	<b>AA</b>	<b>AAA</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>Botón</b>	<b>Total</b>
Shisu	-	2	-	-	-	-	2
Huaya	2	-	-	-	-	-	2

GP	1	-	-	-	-	-	1
Sears	1	-	-	-	-	-	1
							6
<b>Ultra Green</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Rocket	5	5	3	5	3	-	21
<b>Súper Alcalina</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Bexel	-	3	-	-	-	-	3
GP	-	2	-	-	1	-	3
							6
<b>Ultra Hyper</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Panasonic	7	-	-	-	-	-	7
<b>Níquel/Cadmio</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Hitachi	1	-	-	15	-	-	16
General Electric	-	-	-	4	-	-	4
Saft	-	-	-	2	-	-	2
Nafu	-	2	-	-	-	-	2
Energcell	1	-	-	-	-	-	1
Panasonic	Batería de 3.6V x 300 mAh						2
GP	Batería de 3.6V x 600 mAh						1
Fluye	Batería de 7.2V x 1700 mAh						1
							29
<b>Litio</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Panasonic	CR23V						2
Desconocida	-	-	-	-	-	3	3
							5
<b>Ultra Alcalina</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Sunturn	-	2	-	-	-	-	2
<b>Níquel Hidruro de Metal</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Energizer	-	1	-	-	-	-	1
PaNa	1	-	-	-	-	-	1
							2
<b>Plomo/Ácido</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Desconocida	Batería de 12V x 6Ah						4
<b>Litio/Ion</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
	Batería de 11.1V x 14Ah						2
	Batería de 10.8V x 4400 mAh						2
							4
<b>Desconocidas</b>							
Marca	AA	AAA	C	D	E	Botón	Total
Eveready	4	13	2	2	-	-	21
Desconocida	-	-	-	-	-	20	20
Golden Power	-	3	-	-	-	4	7
Fidak	6	-	-	-	-	-	6
Ambs	6	-	-	-	-	-	6

SQMY	3	2	-	-	-	-	5
SunCom	-	-	-	-	-	4	4
Panasonic	2	-	-	-	1	1	4
PowerCell	2	2	-	-	-	-	4
Tecnocel	-	3	-	-	-	-	3
Toshiba	1	2	-	-	-	-	3
Sanli	2	-	-	-	-	-	2
Jinri	2	-	-	-	-	-	2
Sunrise	2	-	-	-	-	-	2
Maxell	2	-	-	-	-	-	2
ATC	2	-	-	-	-	-	2
HiWatt	-	2	-	-	-	-	2
Phillips	1	-	-	-	-*	-	1
Varta	-	-	-	-	1	-	1
Energizer	-	-	-	-	-	1	1
Super Long Life	1	-	-	-	-	-	1
Long Life	1	-	-	-	-	-	1
							<b>100</b>

La clasificación que se hizo es importante, puesto que para la recuperación efectiva de los metales contenidos en las pilas y baterías estas necesitan ser separadas para obtener el tratamiento adecuado.

## 1.2. Metodología Experimental Definitiva

En esta parte se da una descripción detallada de cómo se llevaron a cabo los procesos de reciclado. Antes de pasar a esta descripción se enlistan a continuación los materiales y el equipo utilizado en la realización de esta tesis.

### Materiales

- Ácido Sulfúrico,  $H_2SO_4$  (98% Fermont),
- Cloruro de Amonio,  $NH_4Cl$  (99.9% Fermont),
- Sulfuro de Amonio 20%,  $(NH_4)_2S$  (Fermont),
- Hidróxido de Amonio,  $NH_4OH$  (Fermont),
- Hidróxido de Sodio,  $NaOH$  (97.3% Fermont),
- Agua Destilada,
- Peróxido de Hidrógeno 30%,  $H_2O_2$ (Baker),
- Amoníaco 25%,  $NH_3$  (Merck),
- Carbonato de Sodio,  $Na_2CO_3$ , (99.5% Sigma-Aldrich),

- Queroseno (Aldrich, Grado Reactivo),
- Alcohol Etilico, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 96° G.L. (Dalux),
- Cyanex 272, C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>P (90% Fluka)

Estos reactivos fueron empleados con la pureza que se recibieron.

## **Equipo**

El material activo de algunas baterías requiere un calentamiento a 600° C, para remover compuestos orgánicos, para este calentamiento se empleó una mufla Barnstead Thermolyne 1300 del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM.



*Fig. 3.33. Mufla Barnstead Thermolyne 1300 del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET-UNAM.*

### **1.2.1. Pilas Alcalinas y Pilas Carbono/Zinc**

#### **Desmantelamiento**

Antes de abrir las pilas alcalinas y de Carbono-Zinc se les retira la envoltura de plástico que las protege. En el caso de las pilas alcalinas, una vez retirada la envoltura se colocan de forma horizontal dentro de un soporte en el cual se aprisiona la pila y con una segueta se realiza un corte longitudinal a lo largo de la pila (Fig. 3.34). Una vez hecho este corte, la pila se coloca ahora de manera vertical y se realiza otro corte longitudinal sobre el polo positivo (Fig. 3.35). Una vez hechos ambos cortes y con ayuda

de unas pinzas la carcasa se abre y se obtiene el contenido. El polo negativo de la pila está formado por una placa de plástico y una barra de acero alrededor de la cual encontramos Zinc en polvo junto con el electrolito, ambos se encuentran envueltos dentro de un papel y separados del resto de los componentes.



*Fig. 3.34. Corte longitudinal a lo largo de: a)Pila Seca; b)Pila Alcalina*

Para el caso de las pilas de Carbono/Zinc también se realiza un corte longitudinal a lo largo de pila, sin embargo, el último corte se realiza sobre el polo negativo (Fig. 3.34 y 3.35). Una vez hechos ambos cortes con ayuda de unas pinzas la carcasa se abre y se obtiene el contenido. Una vez abierta la pila podemos ver las partes que la conforman, encontrando de esta manera el cátodo de grafito, el cual se encuentra rodeado por una mezcla de Carbono-Zinc.



*Fig. 3. 35. Corte sobre el polo: a) Positivo Pila Alcalina; b) Negativo Pila Seca*

### Recuperación del Electrolito

Para la recuperación del electrolito en las pilas alcalinas se separa el papel de la barra de acero; al papel se le hace un corte con una navaja a lo largo de mismo y se extrae el Zinc en polvo que presenta un color azul grisáceo. El papel se enjuaga para remover el Zinc que haya quedado pegado al mismo, el cual, junto con el resto del contenido de la pila alcalina más el contenido de la pila de Carbono/Zinc se pesan. Una vez pesado, el material activo se somete a un lavado con agua destilada en una proporción 1:5 S/L, es decir, que por cada gramo de contenido se añaden 5 mL de agua destilada [23]. El enjuague se lleva a cabo durante 2 horas con agitación continua. Una vez que pasaron las 2 horas, la solución obtenida se filtra, el material sólido recuperado de la filtración se somete a un proceso de secado en una estufa a 100°C durante 2 horas. La solución obtenida de la filtración se deja evaporar en la parrilla a 90° C para poder obtener los cristales del electrolito.

Después de la evaporación los sólidos obtenidos se disuelven en 5 mL de agua destilada y se neutralizan con HCl 4M. Una vez neutralizado se lleva de nuevo al proceso de evaporación obteniendo como resultado cristales de KCl.

### Lixiviación del contenido con ácido

Los sólidos sometidos a secado se remueven de la estufa, y son molidos con el fin de que quede un polvo fino, para después pesarlos. Una vez pesados se colocan en un vaso de precipitados y se disuelven con una solución 2M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con una relación 1:15

Sólido/Líquido, es decir que por cada gramo de material que se tiene se añaden 15 mL de la solución 2M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , esta disolución se lleva a cabo a temperatura ambiente con agitación magnética continua durante 2 horas.

### Obtención de $\text{Zn}^{2+}$ y $\text{Mn}^{2+}$

La solución que se obtiene después del proceso lixiviación se filtra, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron. Dentro de la fase acuosa se encuentra la presencia de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , y dentro de los sólidos no disueltos el Carbono.

El  $\text{Fe}^{3+}$  representa una impureza dentro del proceso que es necesario remover sin que ello implique la remoción de alguno de los otros dos metales. Por lo tanto, de la solución obtenida a cada 2 mL de solución se le añade 0.2 g. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , y la solución se calienta, después se añade gota a gota una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  10% v/v hasta la formación de un precipitado color pardo, este precipitado es el de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [24]. Debido a que, en presencia de una sal de amonio, el producto de solubilidad no se alcanza esto impide que tanto el Hidróxido de Mn como el de Zn precipiten. Esta solución se filtra. [25]

Después de filtrar la solución y de esta forma retirar el  $\text{Fe}^{3+}$ , el Zinc se precipita como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , añadiendo una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M, hasta llegar a un intervalo de pH 7.08 -7.58 [26], con lo cual se forma un precipitado blanco, el cual se separa por filtración del resto de la solución. A la solución filtrada se le añade gota a gota una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  5.75% v/v, hasta formar un precipitado de color rosa pastel, de esta forma se obtiene el Mn precipitado en forma de Sulfuro de Manganeso ( $\text{MnS}$ ).

## 1.2.2. Baterías de Níquel/Cadmio

### Desmantelamiento

Antes de abrir la pila se le retira la envoltura de plástico que la protege. Después de retirar la envoltura, la batería se coloca de forma horizontal dentro de un soporte en el cual se aprisiona la batería y con una segueta se realiza un corte longitudinal. Una vez hecho este corte, la batería se coloca de nuevo de manera horizontal y opuesta a donde

se realizó el corte anterior, de tal forma que la batería tiene dos cortes a los lados. Después de realizar este otro corte, la batería se coloca ahora de manera vertical y se realiza otro corte longitudinal sobre el polo positivo, y otro sobre el polo negativo. Una vez hechos estos cortes y con ayuda de unas pinzas la carcasa se abre y se obtiene el contenido. Al abrir la batería podemos observar que el material activo se encuentra enrollado, el material enrollado, son placas de acero con orificios, sobre las cuales se encuentra una película de Hidróxido de Níquel, dentro del material enrollado se tiene además, el electrolito impregnado en el separador de papel.

### **Recuperación del Electrolito**

Para la recuperación del electrolito, el contenido de la pila se pesa. Una vez pesado, el material activo se somete a un lavado con agua destilada en una proporción 1:5 S/L, es decir, que por cada gramo de contenido se añaden 5 mL de agua destilada. El enjuague se lleva a cabo durante 5 horas sin agitación continua. Una vez pasadas las 5 horas, la solución obtenida se filtra, el material sólido recuperado de la filtración se somete a un proceso de secado en una estufa a 100°C durante 2 horas. La solución obtenida de la filtración se deja evaporar en la parrilla a 90° C para poder obtener los cristales del electrolito.

Después de la evaporación los sólidos obtenidos se disuelven en 5 mL de agua destilada y se neutralizan con HCl 4M. Una vez neutralizado se lleva de nuevo al proceso de evaporación obteniendo como resultado cristales de KCl.

### **Lixiviación del contenido con ácido**

Los sólidos sometidos a secado se remueven de la estufa y se pesan. Una vez pesados se colocan en un vaso de precipitados y se disuelven con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5M, con una relación 1:20 Sólido/Líquido, es decir que por cada gramo de material que se tiene se añaden 20 mL de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La disolución con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se lleva a cabo a 95° C, durante 5 h [27], es importante mantener la cantidad de ácido durante el proceso de disolución, ya que a la temperatura a la cual se trabaja se evapora la solución. Todo el proceso se lleva a cabo dentro de una campana, con el extractor encendido.

## Obtención de $\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Ni}^{2+}$

La solución que se obtiene después del proceso de lixiviación, se filtra, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron, dentro de la fase acuosa encontramos la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

El  $\text{Fe}^{3+}$  representa una impureza dentro del proceso que es necesario remover sin que ello implique la remoción de alguno de los otros metales. Por lo tanto, a la solución obtenida por cada mL de solución se le añade 1 mL de  $\text{NH}_3$  15M y 0.2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v, la solución se calienta a ebullición. Con este proceso se busca oxidar el  $\text{Fe}^{3+}$  y precipitarlo como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , aunque en este proceso también se oxida la mayor parte del Cobalto presente [25]. Sin embargo, al llevar a cabo este proceso, no se obtuvieron los resultados obtenidos, pero se precipita el  $\text{Ni}^{2+}$ . Este proceso de precipitación se puede acelerar induciendo la cristalización por medio de un baño de hielo y friccionando una varilla de vidrio contra las paredes del vaso de precipitados.

Después de la precipitación del Níquel la solución se filtra, obteniendo de esta manera una solución de color amarillo. A la solución filtrada se le añade gota a gota una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  5.75% v/v, al principio se puede observar la formación de un precipitado negro que con el tiempo (aproximadamente 30 minutos) cambia de color hasta llegar a un color amarillo, de esta forma se obtiene el Cd precipitado en forma de Sulfuro de Cadmio ( $\text{CdS}$ ).

En algunas ocasiones pasa demasiado tiempo y no aparece el precipitado amarillo, por lo tanto es importante tomar una alícuota y probar si precipita el Sulfuro de Cadmio o no. En caso que la prueba no precipite  $\text{CdS}$ , entonces se pueden realizar dos procesos para lograr su precipitación.

1. La solución se concentra calentando a punto de ebullición durante 3 horas, (o hasta que el 50% de la solución se haya evaporado) y después se deja reposar 72 hrs para que se formen los cristales de Ni que quedaron en la solución. Se filtra la solución y se precipita el Cd con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  5.75% v/v.
2. La solución se calienta a punto de ebullición y en caliente se precipita el Cd con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  5.75% v/v, y se filtra también en caliente.

## 2.4.2 Mezcla de baterías Li/Ion y NiMH

Aunque en un principio se había propuesto una mezcla que involucrara a estas baterías se decidió separar el proceso, puesto que el proceso de esta mezcla no contemplaba la recuperación de Litio de las baterías de Litio/Ion. Por lo tanto a continuación se describen los procesos diseñados para la extracción de metales en este tipo de baterías.

### 3.2.3.1. Baterías Li/Ion

#### Desmantelamiento

Las baterías de Litio con las que se trabajo provienen de computadoras portátiles, por lo cual primero se abre el empaque de plástico que las protege, de esta manera al abrir el empaque de plástico se observa, que la batería esta conformada por tres pilas de Li/ion unidas en serie y conectadas a componentes eléctricos. (Fig.3.36)



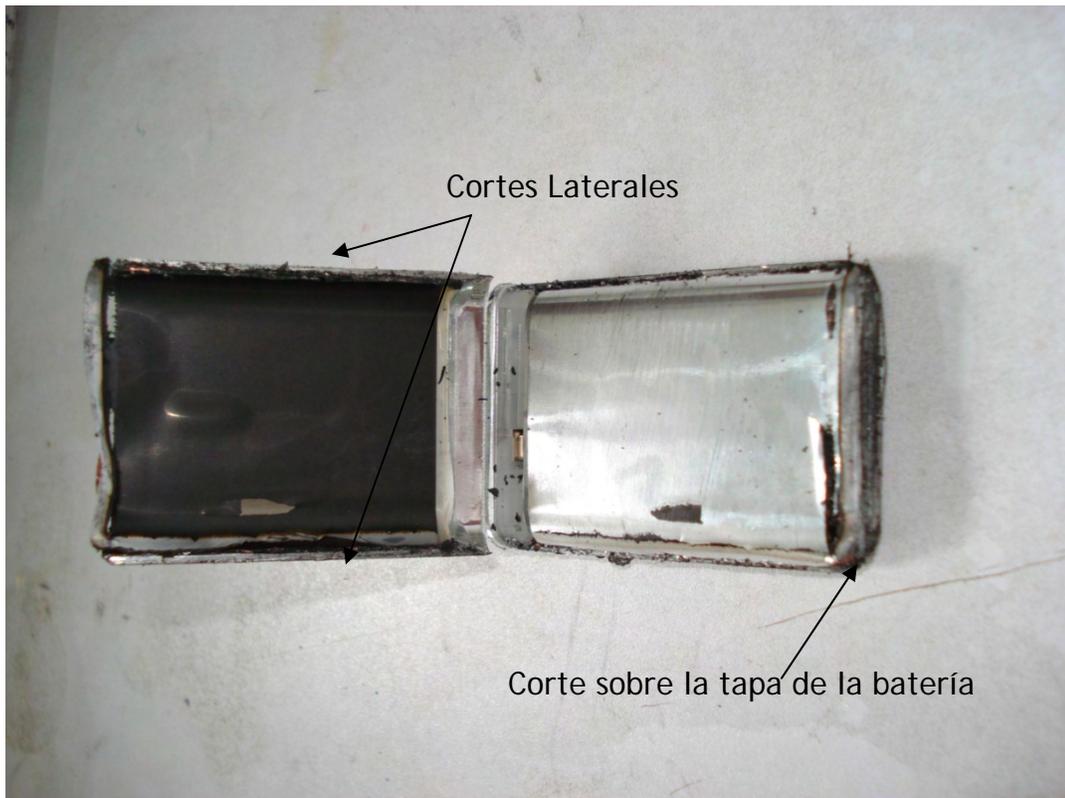
*Fig. 3.36. Batería Li/Ion empleadas en una computadora portátil*

Estos componentes eléctricos comprenden:

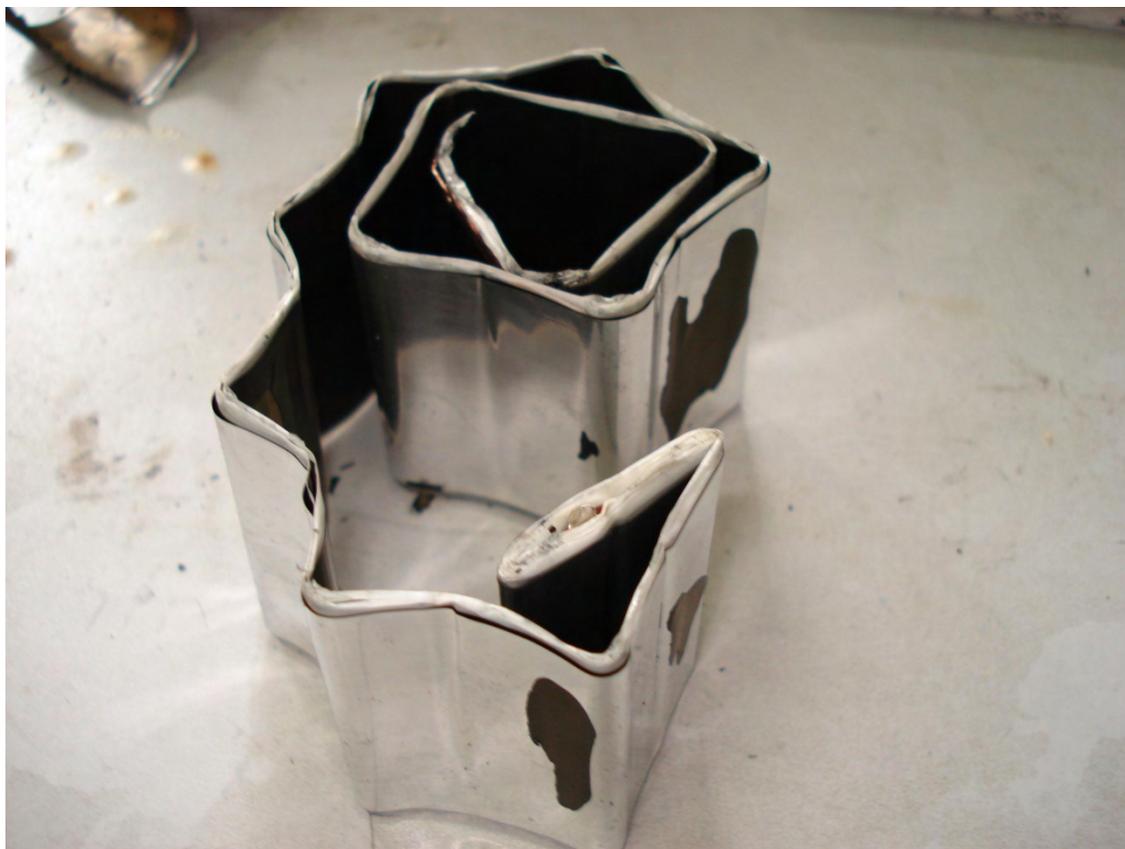
- I. Uno o más sensores de temperatura para monitorear la temperatura de la batería.
- II. Un convertidor de voltaje y un circuito regulador para mantener los niveles adecuados de voltaje y corriente.
- III. Un conector acorado que permite que la energía y la información fluyan dentro o fuera del paquete de baterías.
- IV. Un monitor de estado de carga de batería, que es una pequeña computadora que de encarga de todo el proceso de carga para asegurarse que las baterías se carguen lo más rápido y completamente posible.[28]

Después de retirar el empaque de plástico que protege a la batería se retira una de las tres celdas que componen a la batería.

Antes de abrir la pila se le retira la envoltura de plástico que la protege; después de ello, la batería se coloca de forma lateral dentro de un soporte en el cual se aprisiona la batería y con una segueta se realiza un corte longitudinal sobre su costado. Una vez hecho este corte, la batería se coloca sobre el costado opuesto a donde se realizó el corte anterior, de tal forma que la batería tiene dos cortes a los costados. Una vez hecho este corte se hace otro a lo largo de la tapa de la batería. Una vez realizados dichos cortes (Fig.3.38.) la carcasa se abre con la ayuda de unas pinzas y se obtiene el contenido.(Fig. 3.39.)



*Fig. 3.38. Cortes sobre batería Li/Ion*



*Fig. 3. 39. Material activo dentro de una batería Li/Ion*

### Recuperación del Electrolito

Debido a que el electrolito de estas baterías puede llegar a generar gases tóxicos el contenido activo de la batería es rápidamente depositado en un contenedor de plástico que contiene una solución alcalina de NaOH 10% p/p, en una relación 1:10 S/L, es decir, que por cada gramo de material activo se añaden 10 mL de la solución de NaOH y se deja reposar durante 5 horas. Como resultado de esta operación la mayoría del sustrato de Aluminio se disuelve, evitando de esta manera que el  $Al^{3+}$  entre el proceso de separación. Este Aluminio puede ser recuperado como  $Al(OH)_3$ , modificando el pH de la solución dentro de un rango de 4.8 - 5.2. [29]

Al terminar las 5 horas la solución se filtra, el material sólido recuperado de la filtración se somete a un calentamiento en una mufla a  $600^{\circ}C$  durante 5 horas.

### Lixiviación del contenido con ácido

Los sólidos que se introdujeron en la mufla, se remueven de la misma y se pesan. Una vez pesados se colocan en un vaso de precipitados, y se disuelven con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M +  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% p/v, con una relación 1:15 Sólido/Líquido, es decir que por cada gramo de material que se tiene se añaden 15 mL de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  esta disolución se lleva a cabo a 70° C, durante 5 h.

### Obtención de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$

La solución que se obtiene después del proceso de lixiviación, se filtra, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron.

En la fase acuosa es donde comienza el proceso de obtención de los diferentes metales, la primera parte consiste en ajustar el pH de la solución en un intervalo de 5.18 - 5.76 [26], con una solución de NaOH 10% p/p, con el fin de precipitar al Cobre el cual se recupera por filtración. A la solución obtenida después de la filtración se le añade Alcohol sin desnaturalizar 96° G.L., en una proporción 3:1, es decir que por cada mL de solución se añaden 3 mL de alcohol. Después de añadir el alcohol se somete la solución a un baño de hielo para acelerar el proceso de precipitación. El alcohol remueve los ligandos del catión  $\text{Co}^{2+}$  con el agua, provocando de esta manera la precipitación de  $\text{CoSO}_4$  monohidratado.[30]

Después de la precipitación la solución se filtra, ya que no todo el Cobalto se precipita de esta forma, la solución se lleva a un proceso de destilación en el cual se recupera la mayor parte del alcohol utilizado y la solución concentrada con el resto del Cobalto y Litio.

Esta solución concentrada se lleva a un pH de 10 con una solución de NaOH 10% p/p para precipitar el cobalto restante como  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , mismo que se recupera por filtración.

Ahora en la solución queda Litio, cuya recuperación se puede llevar a cabo de dos formas:

1. El Litio se recupera añadiendo alcohol en una proporción 3:1, es decir, que por cada mL de solución se añaden 3 mL de alcohol. Después de añadir el alcohol se somete la solución a un baño de hielo para acelerar el proceso de precipitación.

2. El Litio se recupera calentando la solución a 96°C y añadiendo poco a poco una solución 2M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para precipitar el Litio como Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la precipitación se hace en caliente y se enjuga con agua caliente. [31]

### 3.2.3.2. Baterías NiMH

#### Desmantelamiento

Antes de abrir la batería se le retira la envoltura de plástico que la protege. Después de retirar la envoltura la batería se coloca de forma horizontal dentro de un soporte en el cual se aprisiona la pila y con una segueta se realiza un corte longitudinal. Una vez hecho este corte, la pila se coloca ahora de manera vertical y se realiza otro corte longitudinal sobre el polo positivo. Una vez hechos ambos cortes y con ayuda de unas pinzas la carcasa se abre y se obtiene el contenido.

#### Recuperación del Electrolito

Para la recuperación del electrolito el material activo de la batería se pesa. Una vez pesado, el material activo se somete a un lavado con agua destilada en una proporción 1:5 S/L, es decir, que por cada gramo de contenido se añaden 5 mL de agua destilada. El enjuage se lleva a cabo durante 5 horas. Una vez que pasaron las 5 horas, la solución obtenida se filtra, el material sólido recuperado de la filtración se somete a un calentamiento en una mufla a 600°C durante 5 horas. La solución obtenida de la filtración se deja evaporar en la parrilla a 90° C para poder obtener los cristales del electrolito.

Después de la evaporación los sólidos obtenidos se disuelven en 5 mL de agua destilada y se neutralizan con HCl 4M. Una vez neutralizado se lleva de nuevo al proceso de evaporación obteniendo como resultado cristales de KCl.

#### Lixiviación del contenido con ácido

Los sólidos que se sometieron al calentamiento en la mufla, se remueven de la misma, las placas con orificios se separan del resto del material, quedando de esta manera polvo, este polvo se pesa. Una vez pesado se coloca en un vaso de precipitados,

y se disuelven con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M +  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% p/v, con una relación 1:15 Sólido/Líquido, es decir, que por cada gramo de material que se tiene se añaden 15 mL de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  esta disolución se lleva a cabo a  $70^\circ\text{C}$ , durante 5 hrs.

#### Obtención de Tierras Raras (La, Ce, Nd, Pr), $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$

La solución que se obtiene después del proceso lixiviación, se filtra, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron.

En la fase acuosa es donde comienza el proceso de obtención de los diferentes metales. La primera parte consiste ajustar el pH de la solución, con NaOH 10% p/p, hasta llegar a un pH menor de 1.5, para de esta manera evitar la precipitación de hidróxido férrico. Las tierras raras se precipitan de forma de sales dobles de sulfato insolubles ( $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2$ ; TR: Tierras Raras). [14]

Después de retirar a las tierras raras por filtración, a la solución acuosa restante se le lleva ahora a un intervalo de pH de 5.4 -5.7 con una solución 6.5% v/v NaOH + 3.5% v/v  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para de esta manera precipitar y poder retirar las impurezas de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  que puedan existir. [15]

La solución remante del filtrado anterior se ajusta de nuevo a un rango de pH 5.1 - 5.3, después se mide el volumen de esta solución y se le agrega un volumen igual de la solución de Cyanex 272 1M, se le da un tiempo de contacto de 5 min., pasado dicho tiempo se retira la fase acuosa(2), y la fase orgánica se enjuaga con una solución 2M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para recuperar el extractor (fase orgánica) y poder volverlo a utilizar y recuperar al Co como una sal  $\text{CoSO}_4$ (fase acuosa). La fase acuosa (2) contiene en su mayoría el Ni, así que esta solución se le añade alcohol en una proporción 3:1, es decir que por cada mL de solución se añaden 3 mL de alcohol. Después de añadir el alcohol se somete la solución a un baño de hielo para acelerar el proceso de precipitación.

# CAPÍTULO IV : RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

---

## 1.1. Resultados y Análisis de Resultados

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en los diferentes procesos de reciclado, así como la caracterización de los compuestos obtenidos dentro de dichos procesos.

Con el fin de verificar los metales presentes en las disoluciones con  $H_2SO_4$ , para los diferentes tipos de pilas, se realizó un estudio de Espectroscopia de Absorción Atómica en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), de la Facultad de Química, UNAM. De este estudio se obtuvo la siguiente información:

Tipo de Pila/ Metal	Pila Alcalina	Pila Seca	Batería NiCd	Batería Li-Ion
Cu	–	–	–	13467.82 ppm
Ni	–	–	14710.2833 ppm	62.72 ppm
Zn	65406.25 ppm	58870.8333 ppm	–	–
Co	–	-	15.80 ppm	26472.35 ppm
Cd	–	–	15424.20 ppm	0.98 ppm
Fe	0.9020 ppm	20.0133 ppm	12.4949 ppm	0.3693 ppm
Mn	35251.0667 ppm	35325.8667 ppm	–	–
Li	–	–	–	3295.00 ppm
Al	–	–	–	160.00 ppm

Para la disolución de las baterías de NiMH, no se realizó este estudio, puesto que el Laboratorio de Absorción Atómica, no cuenta con lámparas para detección de Tierras Raras.

Para la caracterización de los compuesto obtenidos se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X de todas las muestras, se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 a temperatura ambiente con una radiación  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), la intensidad de

la difracción fue medida entre  $2.5^\circ$  y  $70^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  de  $2\theta$  y 0.8 s por punto, del laboratorio de estado sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM.



*Fig. 4. 39. Difractómetro Siemens D5000*

#### 1.1.1. Mezcla de Pilas Alcalinas y Pilas Secas (Carbono/Zinc)

Después de realizar el proceso de reciclaje propuesto para esta mezcla de pilas se obtuvieron los siguientes resultados:

Elemento	Compuesto Obtenido	Cantidad
$Zn^{2+}$	$Zn(OH)_2$	3.755 gr.
$Mn^{2+}$	MnS	2.557 gr.
$K^+$ (Electrolito)	KCl	0.499 gr.

Donde la cantidad del compuesto que se presenta en la tabla se obtiene pesando el material recuperado.

#### Caracterización

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.40) se ajustan al JCPDS Número 74-2215, mientras que otros picos de difracción se ajusta a JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Número 12-0749, de esta manera tenemos una combinación de

Zn(OH)<sub>2</sub> que cristaliza de forma ortorrómbica (JCPDS 74-2215), y Zn(OH)<sub>2</sub> como mineral en forma de Wuelfingite (JCPDS 12-0749).

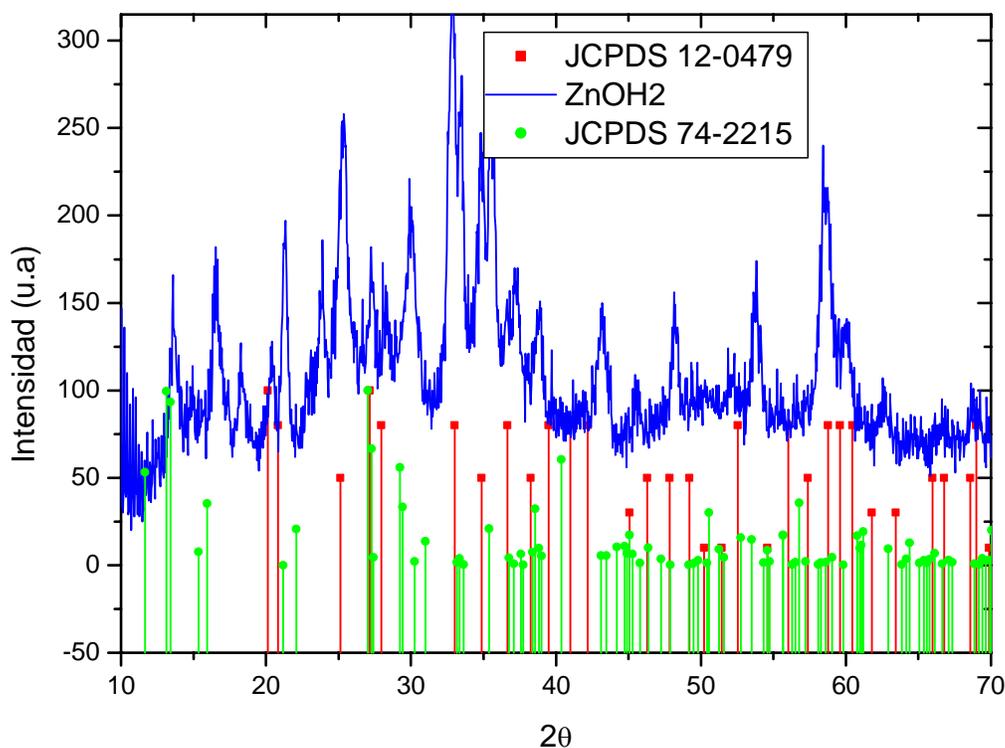
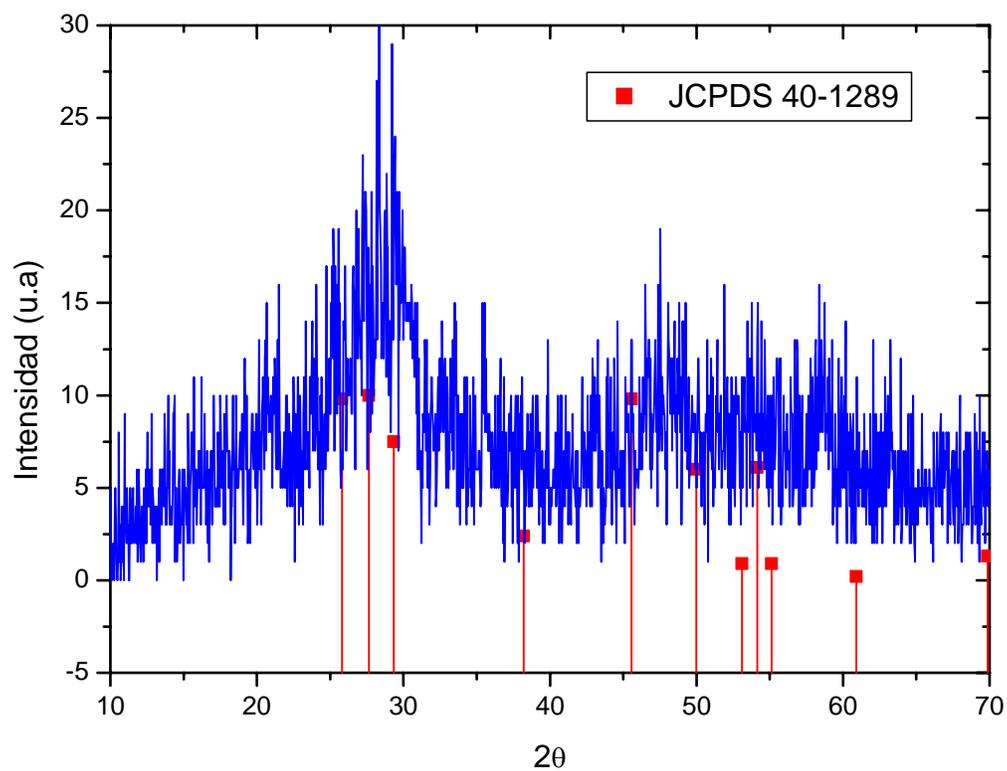


Fig. 4.40. Patrón de DRX en polvo de la muestra de Zn(OH)<sub>2</sub>

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.41) se ajustan al JCPDS Número 40-1289, de tal forma que indica la presencia de MnS, existen algunos picos de difracción que no se ajustan a este JCPDS, lo cual pudiera indicar la presencia de impurezas.



*Fig. 4.41. Patrón de DRX en polvo de la muestra de MnS*

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido en la recuperación de electrolito muestran claramente la existencia de Cloruro de Potasio (Fig. 4.42.), ya que todos los picos de difracción se ajustan perfectamente a este JCPDS Número 41-1476.

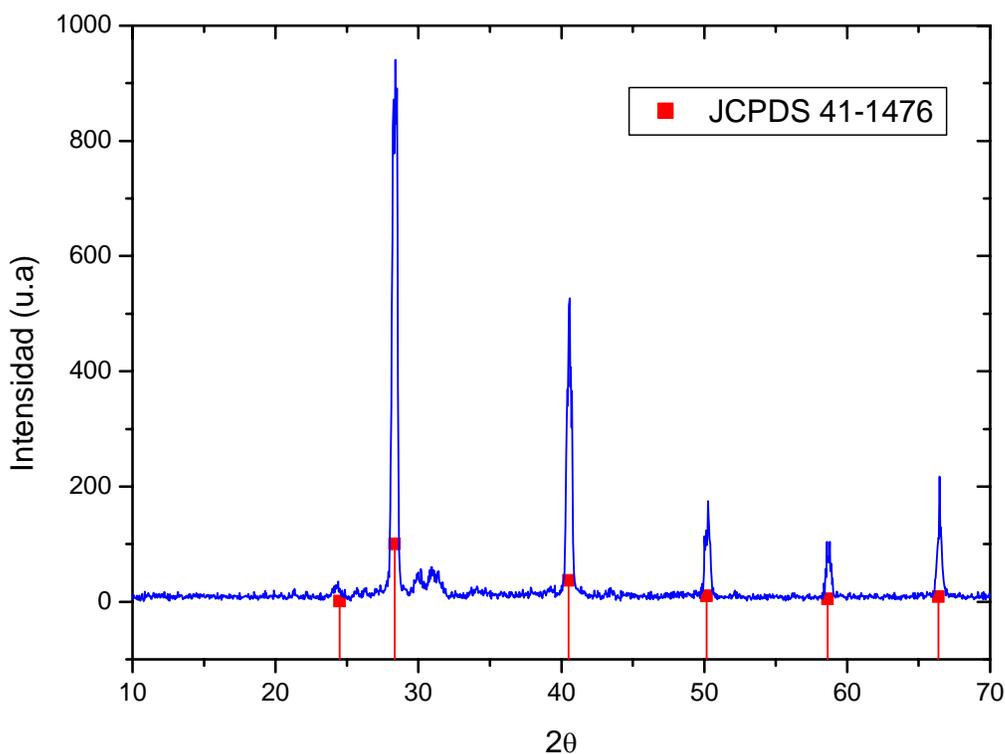


Fig. 4.42. Patrón de DRX en polvo de la muestra de KCl

Observaciones:

La presencia de  $Fe^{3+}$ , en la disolución se debe principalmente a que durante el proceso de corte con la segueta, debido a la fricción durante el corte las limaduras de  $Fe^{3+}$  entran junto con el material activo al proceso de disolución. Para evitar que el  $Fe^{3+}$  entre en el proceso, sería necesario realizar un corte mucho mas limpio con otro tipo de herramienta.

### 1.1.2. Baterías de Níquel/Cadmio

Después de realizar el proceso de reciclaje propuesto para esta mezcla de pilas se obtuvieron los siguientes resultados:

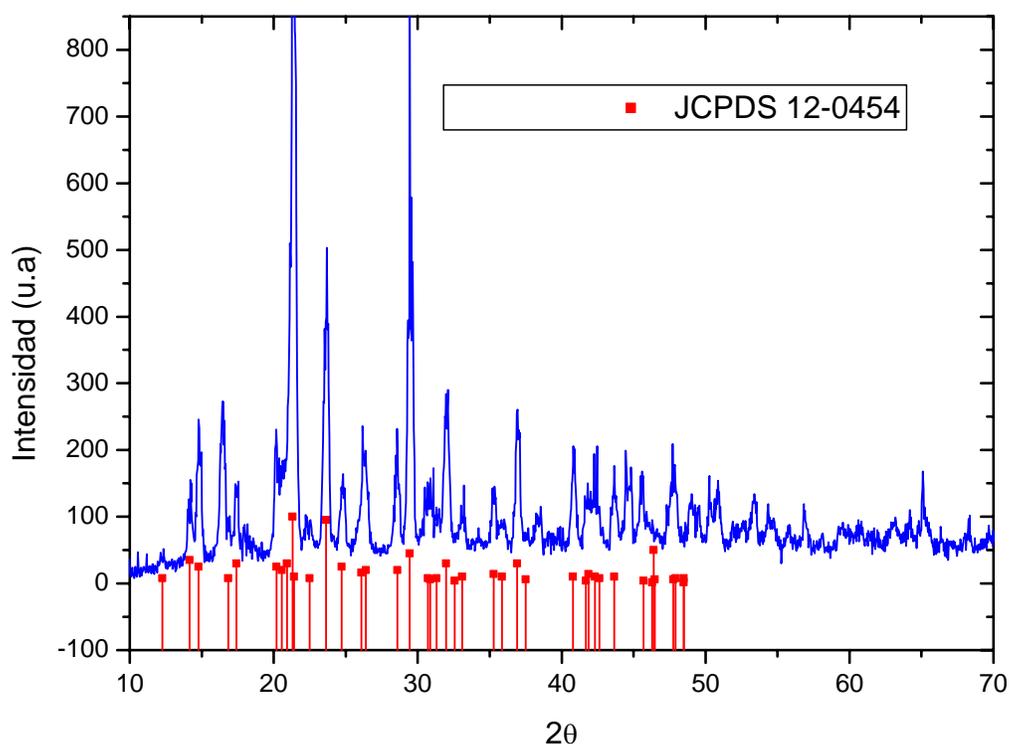
Elemento	Compuesto Obtenido	Cantidad
$Ni^{2+}$	$NH_4 NiSO_4 H_2O$	35.277 gr.

Cd <sup>2+</sup>	CdS	2.363 gr.
K <sup>+</sup> (Electrolito)	KCl	1.379 gr.

Donde la cantidad del compuesto que se presenta en la tabla se obtiene pesando el material recuperado.

Caracterización:

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran la existencia de Sulfato de Amonio y Níquel Hexahidratado (Fig. 4.43.), ya que los picos de difracción de mayor intensidad se ajustan a este JCPDS Número 12-0454.



Fig

. 4.43. Patrón de DRX en polvo de la muestra de  $(NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.44) se ajustan al JCPDS Número 02-0554, mientras que otros picos de difracción se ajusta a JCPDS Número 47-1179, de esta

manera tenemos una combinación de CdS que cristaliza de forma ortorrómbica (JCPDS 47-1179), y CdS que cristaliza de forma cúbica (JCPDS 02-0454).

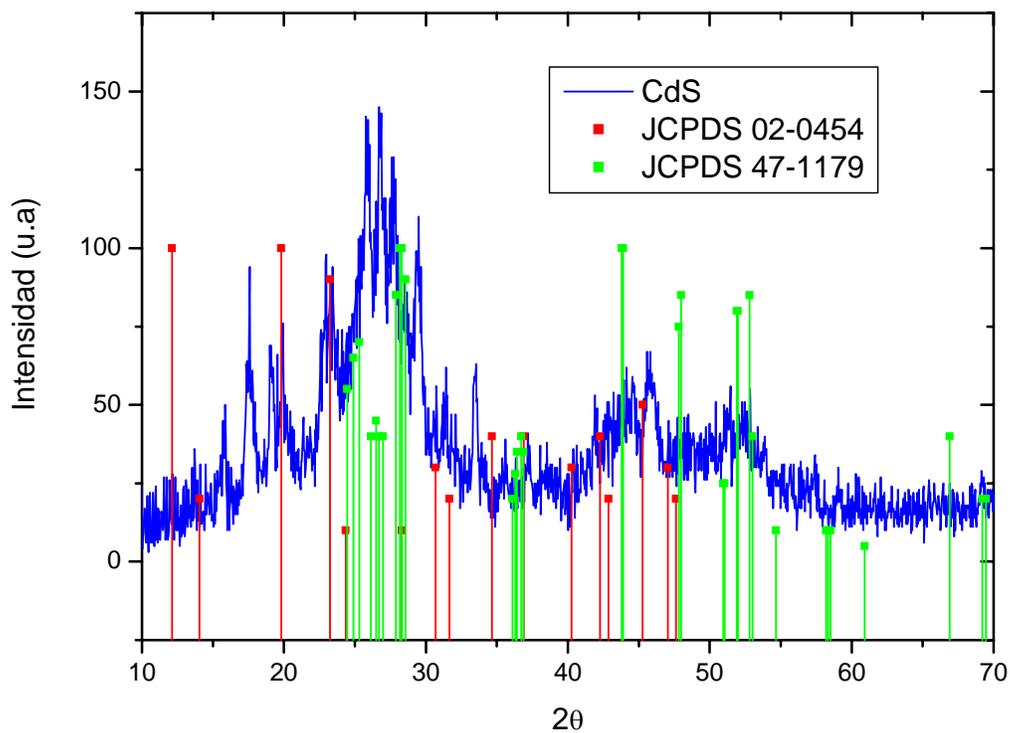


Fig. 4.44. Patrón de DRX en polvo de la muestra de CdS

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido en la recuperación de electrolito muestran claramente la existencia de Cloruro de Potasio (Fig. 4.45.), ya que todos los picos de difracción se ajustan perfectamente a éste JCPDS Número 41-1476.

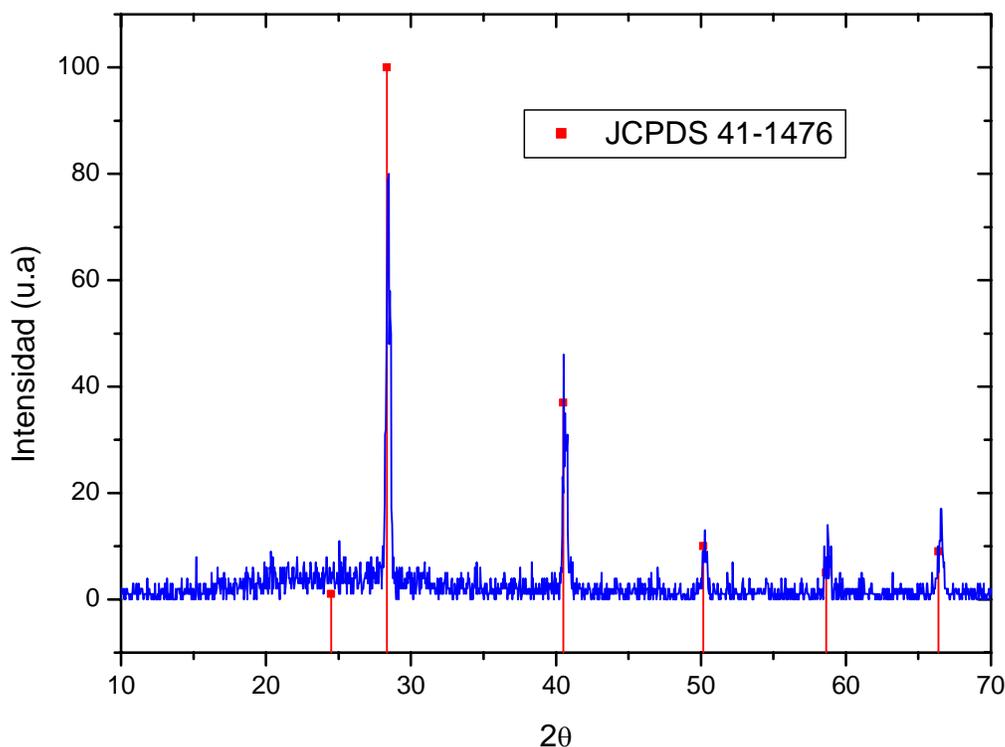


Fig. 4.45. Patrón de DRX en polvo de la muestra de KCl

Observaciones:

La presencia de  $Fe^{3+}$ , en la disolución se debe a que el soporte en el cual se encuentra el  $Ni(OH)_2$ , son placas de acero con orificios, que si no se retiran a tiempo se disuelven en el ácido, aunque esta disolución no es completa. Para evitar que el  $Fe^{3+}$  entre en el proceso a estas placas se les remueve el material activo.

**1.1.3. Baterías de Li/Ion**

Después de realizar el proceso de reciclaje propuesto para esta mezcla de pilas se obtuvieron los siguientes resultados:

Elemento	Compuesto Obtenido	Cantidad
$Co^{2+}$	$CoSO_4 \cdot H_2O$	38.857 gr.
$Co^{2+}$	$Co(OH)_3$	0.271 gr.
$Cu^{2+}$	$Cu(OH)_2$	1.623 gr.

Li+	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.887 gr.
Li+	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.975 gr.

Donde la cantidad del compuesto que se presenta en la tabla se obtiene pesando el material recuperado.

Caracterización:

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.46) se ajustan al JCPDS Número 76-0219, indicando de esta manera la existencia de CoSO<sub>4</sub>, mientras que otros picos de difracción se ajusta a JCPDS Número 86-0803, indicando además del Sulfato de Cobalto la presencia de Sulfato de Sodio.

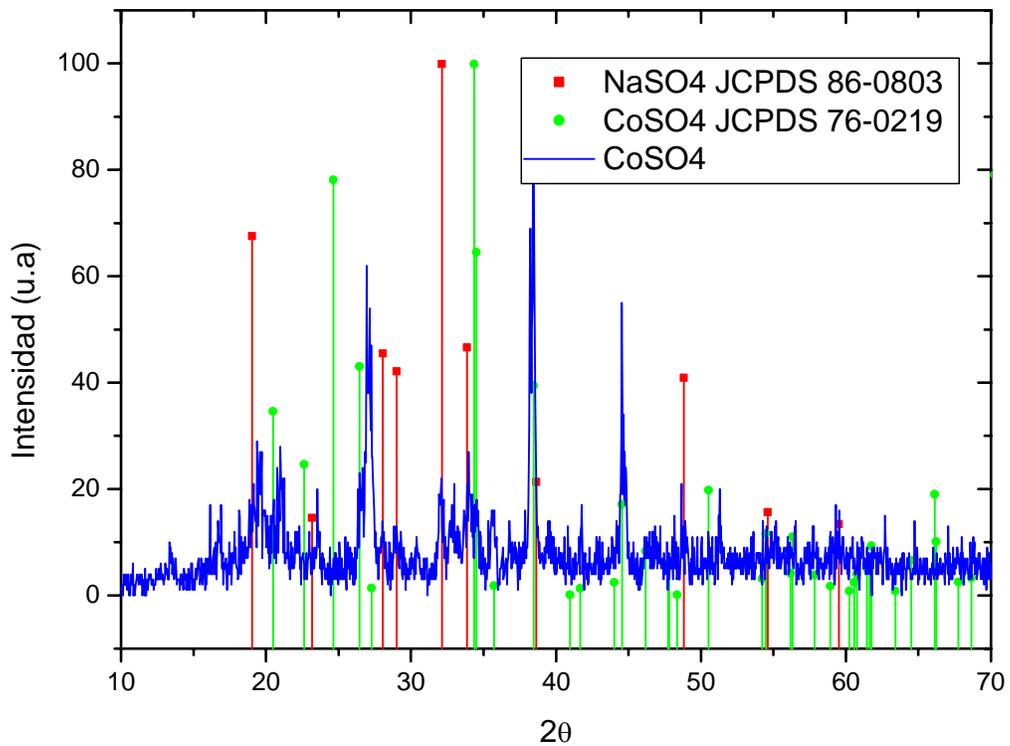


Fig. 4.46. Patrón de DRX en polvo de la muestra de CoSO<sub>4</sub>

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.47) se ajustan al JCPDS Número 72-0140,

mientras que otros picos de difracción se ajustan al JCPDS Número 42-0638, indicando de esta manera que además de la presencia de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , se tiene además  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  monohidratado.

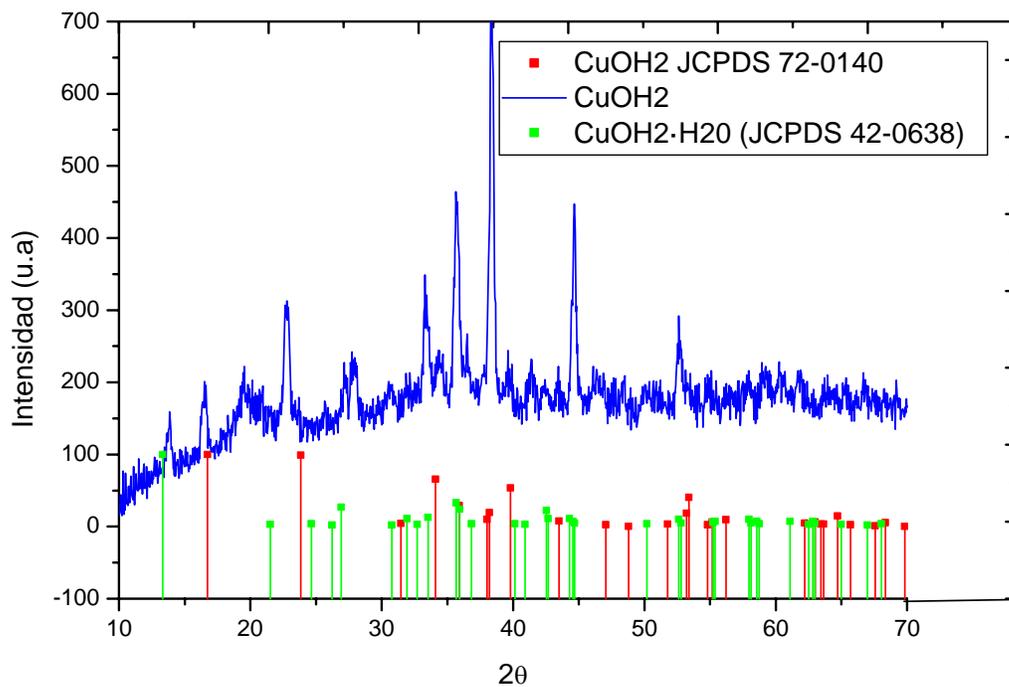


Fig. 4.47. Patrón de DRX en polvo de la muestra de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran la existencia de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Fig. 4.48.), ya que la mayoría de los picos de difracción se ajustan a este JCPDS Número 20-0640, aunque hay algunos picos que no se ajustan y pueden indicar la presencia de impurezas.

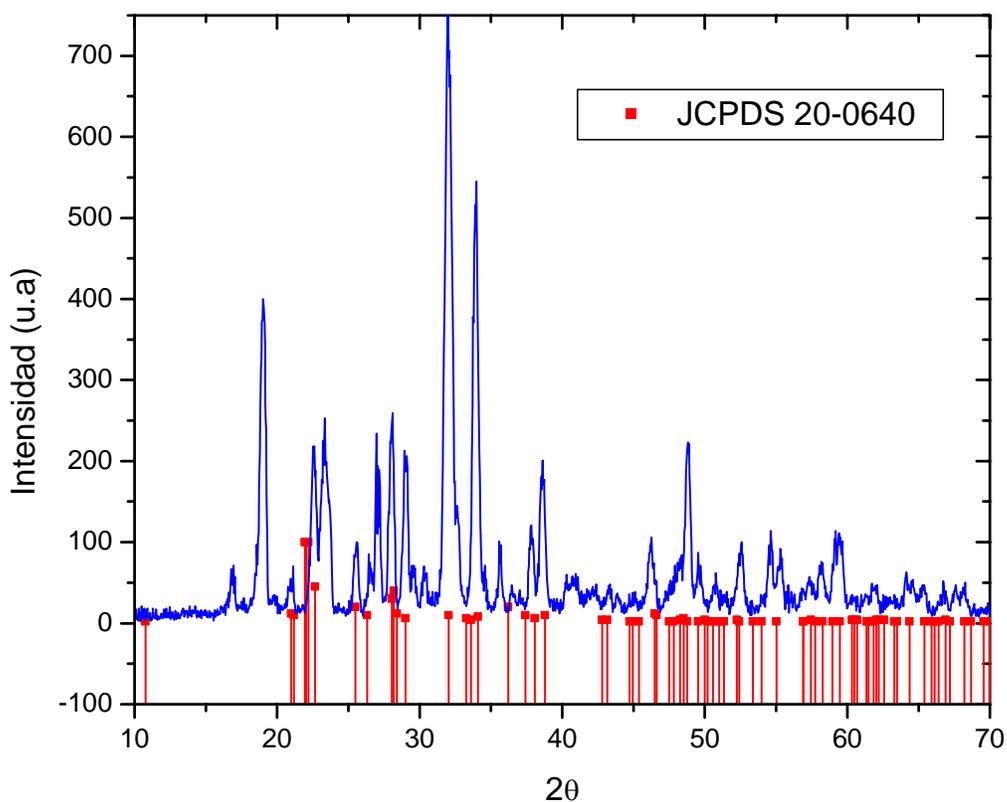


Fig. 4.48. Patrón de DRX en polvo de la muestra de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.49) se ajustan al JCPDS Número 87-0728, mientras que otros picos de difracción se ajustan al JCPDS Número 82-0545, indicando de esta manera que además de la presencia de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , se tiene además  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo hay picos de difracción que no se ajustan a ninguno de los dos componentes, por lo cual esos picos pueden representar impurezas.

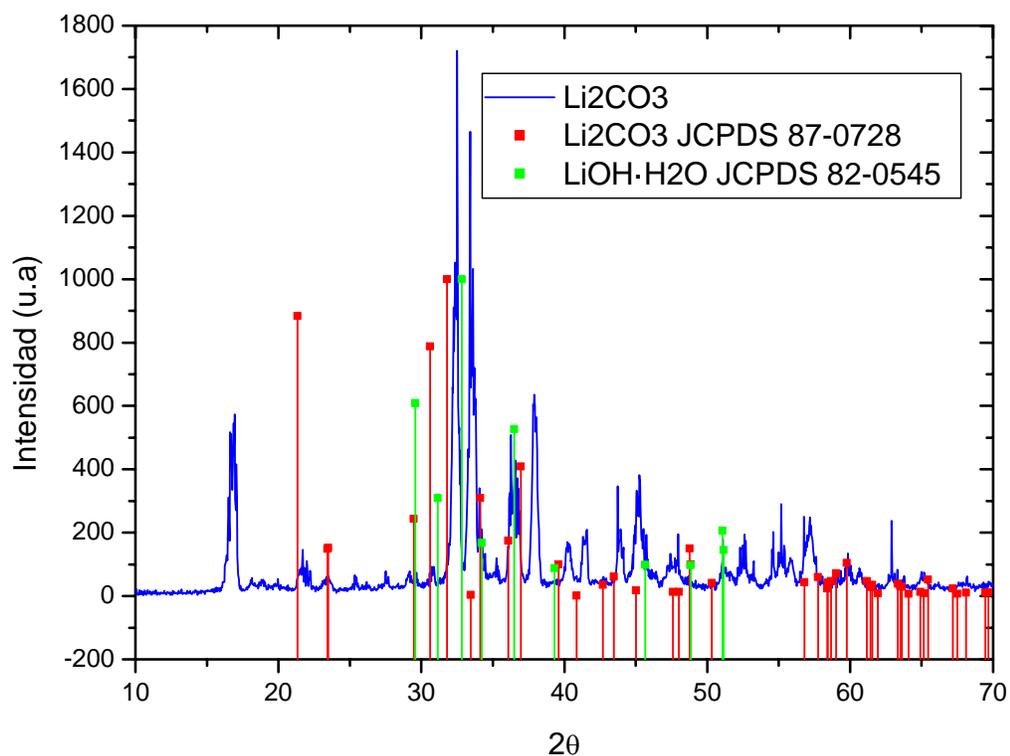


Fig. 4.49. Patrón de DRX en polvo de la muestra de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

#### 1.1.4. Baterías de NiMH

Después de realizar el proceso de reciclaje propuesto para esta mezcla de pilas se obtuvieron los siguientes resultados:

Elemento	Compuesto Obtenido	Cantidad
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiSO}_4$	11.375 gr.
Tierras Raras (La, Ce, Nd, Pm)	$\text{Ce}_2\text{SO}_4$	1.216 gr.
$\text{K}^+$ (Electrolito)	KCl	0.267 gr.

Donde la cantidad del compuesto que se presenta en la tabla se obtiene pesando el material recuperado.

### Caracterización:

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que los picos de difracción (Fig. 4.50) se ajustan al JCPDS Número 77-0682, indicando de esta manera la existencia de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

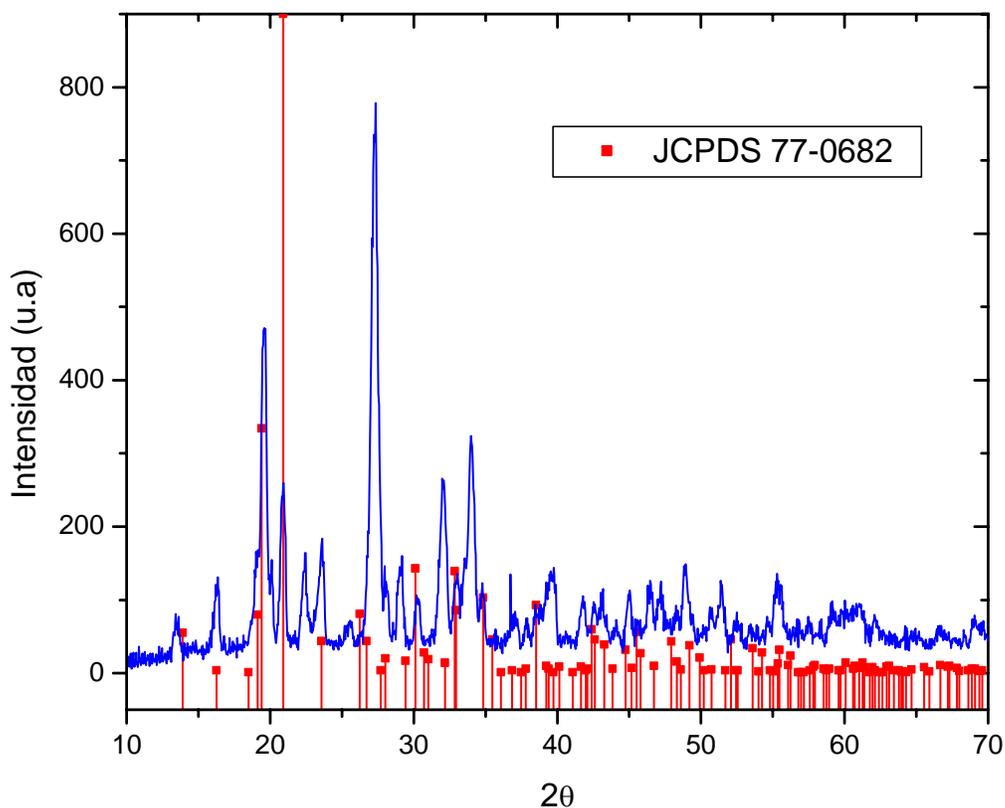


Fig. 4.50. Patrón de DRX en polvo de la muestra de  $\text{NiSO}_4$

En esta muestra, los componentes mayoritarios son el Cerio y Lantano, sin embargo los patrones de difracción de rayos-X en polvo de la muestra del compuesto obtenido muestran la existencia de Sulfato de Cerio (Fig. 4.51.), ya que los picos se ajustan al JCPDS Número 1-0208.

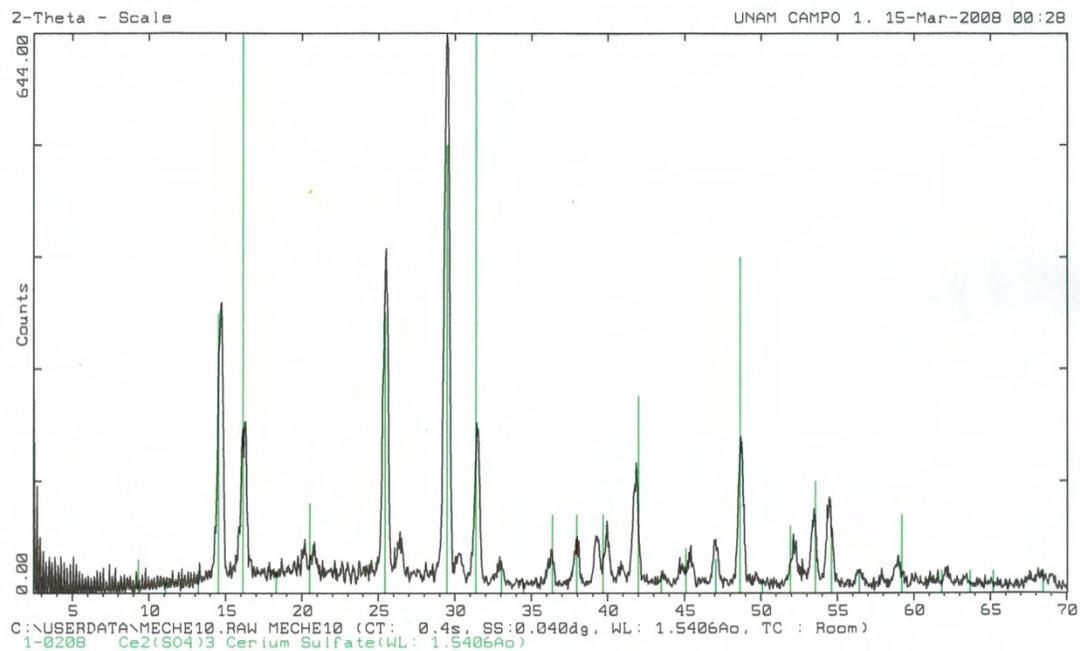


Fig. 4.51. Patrón de DRX en polvo de la muestra de Tierras Raras

Los patrones de difracción de rayos-X en polvo del compuesto obtenido muestran que algunos picos de difracción (Fig. 4.52) se ajustan al JCPDS Número 78-0190, indicando la existencia de KOH.

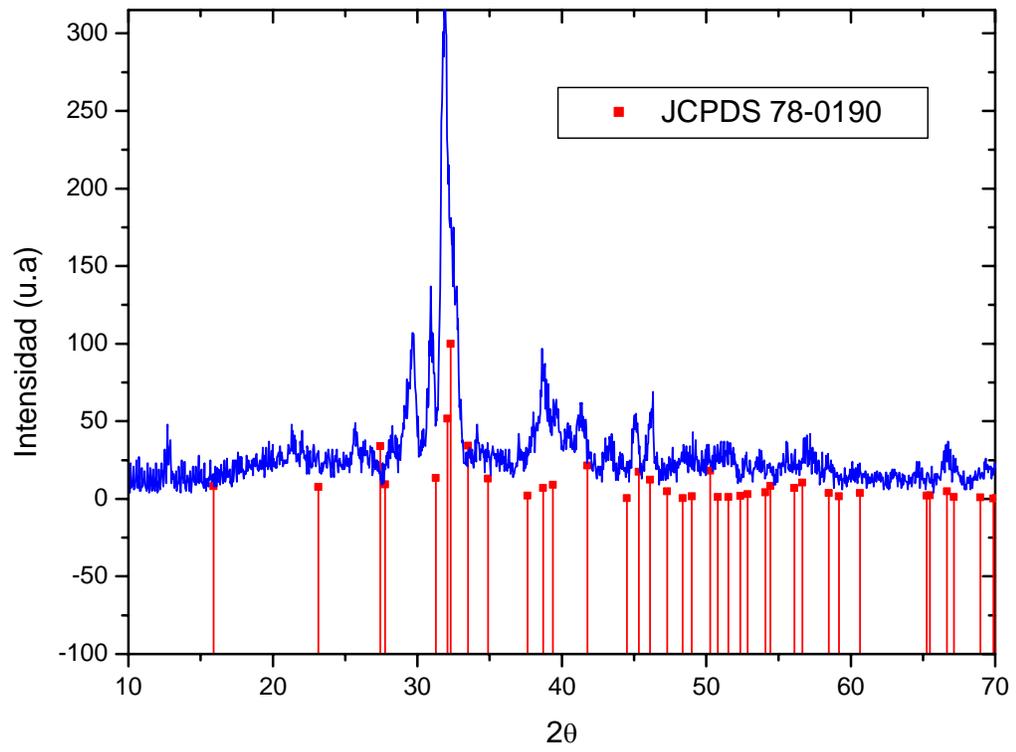


Fig. 4.52. Patrón de DRX en polvo de la muestra de KOH

## 4.1. Conclusiones

Con base a la investigación documental realizada en el presente trabajo, podemos concluir de manera general, que para poder llevar a cabo un proceso de reciclado de pilas y baterías se deben tener en cuenta los siguientes pasos:

- Clasificación de las baterías de acuerdo a su tipo
- Desmantelamiento de la pila, para separar el material activo, papel, carcasa y plástico
- Lixiviación del contenido con ácido
- Separación de metales, por precipitación y extracción líquido-solvente.

Los diferentes procesos para cada tipo de pila se desarrollaron teniendo presente los cuatro pasos arriba indicados. Mediante los diferentes procesos diseñados en la parte experimental de estas tesis se recuperan los componentes mayoritarios y de valor comercial contenidos dentro de los diferentes tipos de pila. Todos los procesos diseñados son económicamente factibles, ya que muchos de los reactivos utilizados en el mismo son de fácil adquisición y económicos. Algunos de estos reactivos también pueden ser recuperados y reutilizados, disminuyendo de esta manera los costos de proceso. Otra ventaja de este proceso es que es más limpio ya que al usar la extracción con solvente, proceso que es ampliamente utilizado en la industria extractiva para la recuperación y purificación de los metales, no requiere demasiada energía y no producen polvo y gases.

De esta manera, en este trabajo se desarrolla una propuesta para el reciclado de las pilas tanto recargables como no recargables. Con estos procesos se pretende además la creación de una nueva Industria en México, la cual cobraría no solo por reciclar las baterías sino además obtendría las ganancias de vender, por ejemplo la carcasa de las pilas como chatarra de Hierro, así como algunos de los metales recuperados, que pueden ser vendidos como materia prima, por ejemplo el  $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que se utiliza en soluciones para galvanizado de Níquel, y el Sulfato de Cerio que se usa como agente oxidante, y si no son vendidos como materia prima llevarlos a otras empresas para su purificación.

Es urgente que el gobierno fomente a la brevedad el desarrollo de métodos eficaces para eliminación segura de las pilas, así como de promover nuevas leyes y reglamentos que abarquen todos los aspectos relacionados con el tema de las pilas, como el diseño de un sistema adecuado, que facilite la recolección en volumen de las mismas y cree de esta manera el ciclo de reciclaje, así como la concientización de los usuarios sobre la importancia del desecho de las pilas de manera segura que evite la contaminación de nuestro medio ambiente, proporcionando para ello un sistema adecuado de recolección de pilas para su proceso de reciclado.

Los fabricantes de las pilas y baterías por su parte deben incentivar a los consumidores al desecho adecuado de las mismas, así como colaborar en el estudio y desarrollo de nuevas tecnologías para el reciclado y tratamiento de pilas.

En la actualidad existen ya tecnologías para el reciclado de pilas y baterías en EEUU y Europa, sin embargo, estas tecnologías son sofisticadas y de alto costo. Es por esto que este trabajo de investigación se ha pretendido mostrar la factibilidad de crear un proceso económico en este país para realizar este reciclado a partir de los que ya existen tomando de ellos lo mejor de cada uno, y procurando mejorarlos e innovarlos.

# Referencias

---

1. Frers Cristian *"Qué hacer con las Pilas"* [www.ecoportal.net](http://www.ecoportal.net) (31 Enero 2008)
2. Nom-052-SEMARNAT-2005
3. Leal, Christian, *"Baterías Defectuosas: Un problema candente"*, Abril 2005, Mouse Digital [www.mouse.cl](http://www.mouse.cl) (11 Enero 2008)
4. *Call2recycle Lesson Plan*, RBRC & National Geographic, pp 3-12
5. *"Con las Pilas Puestas"* Proyecto Explora-CONACYT ED/04/045
6. *GP Nickel Cadmium Technical Hand Book*, Pág. 3,4, 9
7. <http://www.grothec.com.br/novidades1.htm> (24 Abril 2008)
8. Zhang P.; Yokoyama T.; Itabashi O.; Wakui Y.; M. Suzuki T. & Inoe K. *Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries*, Hydrometallurgy, Vol.50 (1998) pp. 61-75
9. Jiménez Lara, Gerardo, *Tratamiento de residuos de pilas de uso domestico*, Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico Metalúrgico)-UNAM, Facultad de Química, (2001)
10. Santiago Osorio, Edgar, *Diseño de un reactor Batch y el proceso para tratar pilas y recuperar sus componentes*, Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, (2001)

11. Arredondo Sánchez, Carlos, Recuperación de metales contenidos en pilas y baterías domésticas, Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico Metalúrgico)-UNAM, Facultad de Química, (2001)
12. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, Journal of Power Sources 92 (2001) p.p. 65-69
13. Y. Kim, M. Matsuda, A. Shibayama & T. Fujita, Recovery of LiCoO<sub>2</sub> from Wasted Lithium Ion Batteries by using Mineral Processing Technology, Resources Processing 51 (2003) p.p.3-7
14. L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montereali, Rare earths recovery from NiMH spent batteries, Hydrometallurgy 66 (2002) p.p. 135-139
15. J. Nan, D. Han, M. Yang, & M. Cui, Dismantling, Recovery, and Reuse of Spent Nickel-Metal Hydride Batteries, Journal of The Electrochemical Society 153 (2006) p.p. A101-A106
16. N. Tzanetakis & K Scott, Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79 (2004) p.p. 919-926 y N. Tzanetakis & K Scott, Recycling of nickel-metal hydride batteries. II: Electrochemical deposition of cobalt and nickel, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79 (2004) p.p. 927-934.
17. J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui, X. Hou, Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries, Hydrometallurgy 84 (2006) p.p. 75-80
18. E. Rudnik, M. Nikiel, Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni-Cd batteries, Hydrometallurgy (2007) En prensa

19. B. Ramacahndra Reddy, D. Neela Priya, S. Venkateswara Rao, P. Radhika, *Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd Batteries using commercial organo-phosphorus extractants*, Hydrometallurgy 77 (2005) p.p. 253-261
20. [http:// www.lions.org.br/circle/articulos/pilapilas.htm](http://www.lions.org.br/circle/articulos/pilapilas.htm) (24 Abril 2008)
21. Chu Yong Cheng, *Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA*, Hydrometallurgy 56 (2000) p.p. 369-386
22. C.A. Nogueira, F. Delmas, *New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction*, Hydrometallurgy 52 (1999) p.p. 267-287
23. L.R. Silva Veloso, L.E. Oliveira Carmo Rodrigues, D. Alvarenga Ferreira, S. Magalgaes, M. Borges Mansur, *Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries*, Journal of Power Sources 152 (2005) p.p. 295-302
24. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Manual de Experimentos Química General, UNAM (2003) p.p. 171-186
25. Fernando Burriel Marti, Felipe Lucena Conde, Siro Arribas Jimeno, *Química Analítica Cualitativa (Teoría y Semimicrométodos)*, Ed. Paraninfo, Madrid (1972) p.p. 202-205, 237-253, 267-270
26. Z.X. Sun & R.O. Sköld, *A Multi-Parameter titration method for the determination of formation pH for metal hydroxides*, Minerals Engineering, Vol.14, No.11,(2001) pp 1429-1443

27. C.A. Nogueira, F. Margarido, Leaching behavior of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media, Hydrometallurgy 72 (2004) p.p. 111-118
28. Marshall, Brain, How Lithium-Ion Batteries Work, [www.electronics.howstuffworks.com/lithium-ion.battery.htm](http://www.electronics.howstuffworks.com/lithium-ion.battery.htm) (24 Abril 2008)
29. Jumnin N., Dongmei H. & Xiaoxi Z., Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical and solvent extraction, Journal of Power Sources 152 (2005) p.p. 278-284
30. Aktas, S.; Fray, D.J.; Burheim, O.; Fenstad, J.; Açma, E. Recovery of metallic values from spent L ion secondary batteries, Mineral Processing and Extractive Metallurgy: IMM Transactions section C, Volumen115, Number 2 (2006) pp. 95-100
31. Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Suzuki, M.T.; Inoue, K. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, Hydrometallurgy 47 (1998) p.p. 259-271
32. Departamento de Química Orgánica Sección de Química Orgánica, Manual de Experimentos Química Orgánica I, UNAM (2005) p.p. 82-88
33. T. Muller & B. Friedrich, Development of a recycling process for nickel-metal hybride batteries, Journal of Power Sources 158 (2006) p.p. 1498-1509
34. A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, Journal of Power Sources 130 (2004) p.p. 291-298
35. D. C. Romano Espinosa, A. Moura Bernardes, J.A. Soares Tenório, An overview on the current process for the recycling of batteries, Journal of Power Sources 135 (2004) p.p. 311-319

36. J. A. Aguilar y E. García Camargo, Pilas “¿Las tiro o las acopio?”, Revista del consumidor, p.p.66-70
37. Gascón Verónica “Dan a celulares segunda vida”. Suplemento especial de Negocios REFORMA, Noviembre 2006, pág. 6
38. García Myriam “Pilas: Reciclar o no, el Dilema”. Suplemento especial de Negocios REFORMA, Noviembre 2006, pág. 10-11
39. Marisa Jacott “Pilas y baterías: tóxicos en casa” Greenpeace [www.greenpeace.org.mx](http://www.greenpeace.org.mx)
40. Castro Díaz, José y Díaz Arias, María Luz. La Contaminación y Baterías en México, Instituto Nacional de Ecología

## Apéndice A:

### *Hojas de Seguridad de los Reactivos utilizados.*

- Cyanex 272

1. Identificación del producto	
	Nombre químico: Diisooctylphosphinic Acid Sinónimos: Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, Cyanex 272 Fórmula: C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> P

2. Propiedades físico-químicas	
	Aspecto y color: Líquido claro y viscoso, color amarillo verdoso pálido. Peso molecular: 290.4 AMU Presión de vapor: N/D Densidad: 0.916 g/cm <sup>3</sup> Solubilidad: N/D Punto de ebullición: N/D Punto de fusión: N/D

3. Estabilidad y reactividad	
	Estable: Estable  Materiales a evitar: agentes extremadamente oxidantes.  Productos de Descomposición Peligrosos: la descomposición térmica puede generar humos tóxicos de óxidos de fósforo y/o fosfina. Polimerización Peligrosa: no se producirá.

4. Información toxicológica			
		Efectos agudos	Efectos crónicos
	Contacto con la piel	Puede provocar irritación.	No hay información disponible.
	Contacto con los ojos	Provoca irritación	No hay información disponible.
	Inhalación	Puede ser nocivo	No hay información disponible.
	Ingestión	Puede ser nocivo.	No hay información disponible.

5. Riesgos de incendio y explosión	
	Temperatura de inflamación: 226.4°F 108 °C (copa cerrda) Temperatura de autoignición: N/D

## 6. Equipos de protección personal



**Protección respiratoria:** Sí, respirador que cubra la cara.  
**Protección de manos:** Sí, guantes protectores.  
**Protección de ojos:** Sí, antiparras con lentes resistentes a salpicaduras químicas.  
**Protección del cuerpo:** Sí, ropa de trabajo.  
**Instalaciones de seguridad:** Ducha y lavaojos de seguridad.

## 7. Manipuleo y almacenamiento



**Condiciones de manipuleo:** No inhalar el vapor, no permitir el contacto con los ojos, la piel o la ropa.  
**Condiciones de almacenamiento:** Mantener herméticamente cerrado. Almacenar en lugar fresco y seco.

## 8. Medidas a tomar en caso de derrames y/o fugas



**Precauciones personales:** Usar equipo autónomo de respiración, botas de goma y guantes de goma fuertes.  
**Métodos de limpieza:** Cubrir con cal seca o ceniza de soda, recoger y conservar en un recipiente cerrado para su posterior eliminación. Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto una vez retirado por completo.

## 9. Medidas a tomar en caso de contacto con el producto - Primeros Auxilios



**Contacto con la piel:** Lavar inmediatamente la piel con jabón y con abundante cantidad de agua.  
**Contacto con los ojos:** Enjuagar con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos.  
**Inhalación:** Sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial, si respira con dificultad, administrar oxígeno.  
**Ingestión:** Lavar la boca con agua si el sujeto está consciente. Llamar inmediatamente al médico.

## 10. Medidas a tomar en caso de incendio y explosión



**Medidas de extinción apropiadas:** Agua pulverizada. Dióxido de carbono, polvo químico seco o espuma apropiada.  
**Productos de descomposición:** Humos tóxicos.  
**Equipos de protección personal especiales:** Usar equipo de respiración autónomo y ropa protectora.

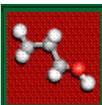
## 11. Medidas a tomar para la disposición final de residuos



Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador. Observar todos los reglamentos estatales y locales sobre la protección del medio ambiente.

- *Ácido Sulfúrico*

## 1. Identificación del producto



Nombre químico: Ácido sulfúrico  
Sinónimos: Sulfato de hidrógeno  
Fórmula: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 2. Propiedades físico-químicas



Aspecto y color: Líquido aceitoso transparente, sin color.  
Peso molecular: 98.08 AMU  
Presión de vapor: 0.04 kPa @ 25°C  
Densidad: 1.84 g/cm<sup>3</sup>  
Solubilidad: Completamente soluble con generación de bastante calor  
Punto de ebullición: 280°C  
Punto de fusión: -35°C

## 3. Identificación de los peligros



## 4. Estabilidad y reactividad



**Reactividad y estabilidad:** Es estable bajo condiciones de presión y temperatura normal. Se descompone a 340°C en trióxido de azufre y agua. Es extremadamente reactivo con metales, álcalis y muchos otros químicos orgánicos e inorgánicos. Gases peligrosos como cianuro de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y acetileno, pueden ser desarrollados por contactos con químicos, tales como cianuros, sulfuros y carburos, respectivamente. El contacto con materia orgánica combustible puede causar fuego o explosión. La dilución con agua genera calor excesivo y pueden ocurrir salpicaduras o ebullición. Siempre añada el ácido al agua, NUNCA AÑADA AGUA AL ÁCIDO.

**Incompatibilidades:** Materiales combustibles, materiales orgánicos, oxidantes, aminas, bases, agua, calor en exceso y metales.

**Productos de descomposición peligrosos:** Dióxido de azufre, trióxido de azufre.

## 5. Información toxicológica



**General:** El ácido sulfúrico concentrado es un tóxico de acción directa que produce efectos locales en el sitio de contacto pero no un efecto sistémico. Ejerce una acción corrosiva fuerte en todos los tejidos, debido a una acción de deshidratación severa (remueve el agua de los tejidos). La severidad de una quemadura química producida por el ácido concentrado es proporcional a la concentración del ácido y a la duración del contacto. Las quemaduras son profundas pero típicamente no severamente dolorosas.

**Piel/ojos:** Las salpicaduras pueden causar quemaduras severas a los ojos y posible ceguera. El contacto con la piel resulta en quemaduras severas y puede resultar en cicatriz permanente.

**Inhalación:** La inhalación puede causar irritación cerca del tracto respiratorio con úlcera en la garganta, tos, deficiencia para respirar, espasmo laríngeo y edema pulmonar posterior.

**Ingestión:** La ingestión es improbable en uso industrial pero puede resultar en severas quemaduras a la boca, garganta, esófago y estómago, lo cual puede llevar a daño permanente del tracto digestivo. Pequeñas cantidades de ácido pueden entrar a los pulmones durante la ingestión o subsiguiente vómito causando serios daños al pulmón.

## 6. Riesgos de incendio y explosión



Temperatura de inflamación: N/D  
Temperatura de autoignición: N/D

## 8. Equipos de protección personal



**Equipo de protección individual:**

**Medidas generales de protección e higiene:**

Protección profiláctica de la piel con crema protectora.

Mantener alejado de alimentos, bebidas y alimentos para animales.

Quitarse de inmediato la ropa ensuciada o impregnada.

Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.

Guardar la ropa protectora por separado.

Evitar el contacto con los ojos y la piel.

**Protección respiratoria:** Si la exposición va a ser breve o de poca intensidad, colocarse una máscara respiratoria. Para una exposición más intensa o de mayor duración, usar un aparato de respiración autónomo.

**Protección de manos:** Guantes de protección. El material del guante deberá ser impermeable y resistente al producto / sustancia / preparado.

**Protección de ojos:** Gafas de protección herméticas

## 9. Manipuleo y almacenamiento



Almacenar en área seca, fría, bien ventilada, lejos de sustancias incompatibles. Mantener en envases cerrados herméticamente, los cuales estarán debidamente etiquetados, no permitir el contacto con agua, no almacenar cerca de sustancia alcalina; siempre tener buenas prácticas de higiene personal. Abstenerse de comer, beber o fumar en áreas de trabajo, concienzudamente lavarse las manos antes de comer, beber o fumar.

## 10. Medidas a tomar en caso de derrames y/o fugas



**Medidas preventivas relativas a personas:** Ante la presencia de vapores /polvo /aerosoles, utilizar protección respiratoria. Evitar contacto con la sustancia. Llevar puesto equipo de protección. Mantener alejadas las personas sin protección.

**Medidas para la protección del medio ambiente:** No dejar que se introduzca en el alcantarillado ni que contamine las aguas. Al penetrar en las aguas o en el alcantarillado, avisar a las autoridades pertinentes. Diluir con mucha agua. Evitar que penetre en la canalización /aguas de superficie /agua subterráneas.

**Procedimiento de limpieza/recepción:** Quitar con material absorbente (arena, kieselgur, aglutinante de ácidos, aglutinante universal, aserrín). Utilizar un neutralizador. Desechar el material contaminado como vertido. Asegurar suficiente ventilación.

## 11. Medidas a tomar en caso de contacto con el producto - Primeros Auxilios

	<p><b>En caso de inhalación del producto:</b> Suministrar aire fresco u oxígeno; solicitar ayuda médica. Las personas desmayadas deben tenderse y transportarse de lado con la suficiente estabilidad.</p> <p><b>En caso de contacto con la piel:</b> Un tratamiento médico inmediato es imperativo, ya que las cauterizaciones no tratadas producen heridas de difícil curación. Lavar inmediatamente con agua y jabón y enjuagar bien.</p> <p><b>En caso de con los ojos:</b> Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente y consultar un médico.</p> <p><b>En caso de ingestión:</b> No provocar el vómito y solicitar asistencia médica inmediata. Beber mucha agua a respirar aire fresco. Solicitar asistencia médica inmediatamente.</p>
---	--

### 12. Medidas a tomar en caso de incendio y explosión

	<p><b>Sustancias extintoras apropiadas:</b> CO<sub>2</sub>, polvo extintor o chorro de agua rociada. Combatir incendios mayores con chorro de agua rociada o espuma resistente al alcohol.</p> <p><b>Peligro particular debido a la sustancia, sus productos de combustión o gases generados:</b> Posible formación de gases tóxicos en caso de calentamiento o incendio.</p> <p><b>Equipo especial de protección:</b> Colocarse la protección respiratoria.</p>
---	--

### 13. Medidas a tomar para la disposición final de residuos

	<p>No lavar hacia drenajes ni permitir que se alcance cursos naturales de agua. Disponer de los desechos de neutralización de acuerdo con los requerimientos regulatorios. Se neutraliza con piedra caliza o carbonato de sodio, se requerirá de buena ventilación durante la neutralización debido a que se libera dióxido de carbono gaseoso.</p>
--	---

## • Hidróxido de Sodio

			
<p><b>Sinónimos:</b> Hidróxido sódico, Sosa cáustica  <b>Fórmula:</b> NaOH  <b>Masa molecular:</b> 40.0 UMA</p>			
			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS

<b>INCENDIO</b>	No combustible. El contacto con la humedad o con el agua, puede generar el suficiente calor para producir la ignición de sustancias combustibles.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSION</b>			
<b>EXPOSICION</b>		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
<b>INHALACION</b>	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, graves quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria si se trata de polvo.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTION</b>	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, vómitos, colapso.	No comer, ni beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

<b>DERRAMAS Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente adecuado, eliminar el residuo con agua abundante. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de ácidos fuertes, metales, alimentos y piensos, materiales combustibles. Mantener en lugar seco y bien cerrado.	No transportar con alimentos 

<b>D</b>	<b>ESTADO FISICO</b>	<b>VIAS DE EXPOSICION</b>
<b>A</b>	Sólido blanco	La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.
<b>T</b>	<b>PELIGROS FISICOS</b>	<b>RIESGO DE INHALACION</b>

O S I M P O R T A N T E S	<p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva en ambientes húmedos para metales tales como cinc, aluminio, estaño y plomo originando hidrógeno (combustible y explosivo). Ataca a algunas formas de plástico, de caucho y de recubrimientos. Absorbe rápidamente dióxido de carbono y agua del aire. Puede generar calor en contacto con la humedad o el agua.</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV: 2 mg/m<sup>3</sup> (valor techo) (ACGIH 1992-1993). PDK no establecido. MAK: clase G</p>	<p>La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> Corrosivo. La sustancia es muy corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión. La inhalación del aerosol de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.</p>
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	<p>Punto de ebullición: 1390°C Punto de fusión: 318°C Densidad relativa (agua = 1): 2.1</p>	<p>Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 109 Presión de vapor, kPa a 739°C: 0.13</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.</p>	
		

- Queroseno

			
<b>TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION</b>	<b>PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS</b>	<b>PREVENCION</b>	<b>PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS</b>
<b>INCENDIO</b>	Inflamable.	Evitar llama abierta. NO	En caso de incendio en el

		producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con superficies calientes.	entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSION</b>	Las mezclas de vapor/aire son explosivas.	Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra) si se encuentra en estado líquido.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
<b>EXPOSICION</b>		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO!	
<b>INHALACION</b>	Confusión mental, vértigo, dolor de cabeza.	Ventilación.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y someter a atención médica.
<b>PIEL</b>	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca, aspereza, (para mayor información véase Inhalación).	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y solicitar atención médica. Utilizar guantes protectores cuando se administren primeros auxilios.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento.	Gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
<b>INGESTION</b>	Dolor abdominal, diarrea, náuseas, vómitos, (para mayor información véase Inhalación).	No comer, beber ni fumar durante el trabajo.	NO provocar el vómito, reposo y someter a atención médica.
<b>DERRAMAS Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>	
Evacuar la zona de peligro. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verter en el alcantarillado. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar fresco.	Hermético. Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado.	

incluyendo equipo autónomo de respiración).		
---	--	--

- **Carbonato de Sodio**

**I. Identificación del producto**

Nombre Químico: Carbonato de Sodio.

Nombres Comunes: Ceniza de Soda, Soda Ash.

Formula Química:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**II. Datos físicos**

Peso Molecular: 106.00 UMN.

Densidad Aparente: 520 - 970  $\text{g/cm}^3$ .

Punto de Fusión: 851 °C.

Solubilidad en Agua: 49.70/100 Partes a 35.40 °C.

Color: Blanco.

Apariencia: Solido Granular.

**III. Información contra Incendio:** El Carbonato de Sodio es un producto químico no combustible. No es susceptible a producir flamas o explosiones.

**IV. Reactividad**

Estabilidad: En condiciones normales es un producto estable.

Incompatibilidad: Reacciona con Hidróxido de Calcio formando Sosa Caustica. Puede reaccionar violentamente al combinarse con ácidos fuertes, libera Bioxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) y calor.

**V. Precauciones:** El Carbonato de Sodio es un producto alcalino, irritante severo de ojos e irritante moderado de membrana mucosa y piel.

En caso de contacto con los ojos: Lavar de inmediato con agua corriente, por lo menos durante quince minutos, llamar a un medico o trasladar al paciente a la institución medica mas cercana.

En caso de contacto con la piel: Lavar con agua hasta que este limpia.

Ropa: Lavarla antes de usarse de nuevo. En caso de contaminación severa, retirar la ropa del cuerpo y bañarse en regadera o pila con agua por lo menos quince minutos.

El manejo y uso de este producto deberá hacerse por personal capacitado, observando las precauciones que se indican.

**VI. Equipo de Protección Personal:** Durante el manejo y uso de Carbonato de Sodio es conveniente proteger:

a) El aparato respiratorio, mediante el uso de mascarilla respirada con filtro para polvo.

b) Los ojos, usando lentes de seguridad o monogoggles.

c) La piel, usando guantes y mandiles que no permitan el paso de soluciones alcalinas.

**VII. Derrames y Desperdicios:** Si el Carbonato de Sodio se derrama, deberá recogerse con pala depositándolo en recipientes debidamente identificados y cerrados para su disposición posterior.

Los deshechos y desperdicios de Carbonato de Sodio deberán manejarse de acuerdo a la reglamentación Estatal y/o Federal vigente.

**VIII. Precauciones Adicionales:** Almacene el producto en un lugar seco, evitando la humedad y la exposición al calor intenso.

Usese con ventilación adecuada. Mantenga los recipientes cerrados cuando no estén en uso.

## • Ácido Clorhídrico

### 1. Identificación del producto



Nombre químico: Ácido clorhídrico  
Sinónimos: Ácido Muriático  
Fórmula: HCl

### 2. Propiedades físico-químicas



Aspecto y color: Líquido incoloro, amarillo  
Olor: Picante, irritante  
Peso molecular: 36.5 AMU  
Presión de vapor: 15 mm Hg (20° C y 30%)  
Densidad: 1.19 g/cm<sup>3</sup>  
Solubilidad: 823 gr/lit (0°C),  
Punto de ebullición: 90° C (30%)  
Punto de fusión: -46.2 °C (31.24%)

### 3. Identificación de los peligros



0  
3 0  
Ácido



### 4. Estabilidad y reactividad



Estable: Estable

**Materiales a evitar:** Reacciona violentamente con: anhídrido acético, alcohol + cianuro de hidrógeno, hidróxido de amonio, carburo de calcio, fosfuro de calcio, 2-amino etanol, ácido clorosulfónico, etilendiamina, oleum, ácido perclórico, óxido de polipropileno, perclorato de plata + tetracloruro de carbono, ácido sulfúrico, acetato de vinilo, U3P4, CsC2H, Cs2C2, Li6Si, Mg3B2, HgSO4, RbC2H, Rb2C2, metales alcalinos (Na, K, Li, Cs), Hg, Ag, Au, Pt, Ta, aleaciones de cobre. Mezclado con formaldehído genera el bis clorometil éter que es un potente cancerígeno humano.

**CONDICIONES A EVITAR:** Evite la generación de vapores y su emisión al ambiente. Evite el almacenamiento con materiales incompatibles.

**Productos de Descomposición Peligrosos:** Hidrógeno, Cloruro de Hidrógeno  
**Polimerización Peligrosa:** no se producirá

### 5. Información toxicológica



**INHALACIÓN:** Puede ocasionar rinitis (inflamación de las mucosas de la nariz), tos, ronquera, inflamación y ulceración del tracto respiratorio, necrosis del epitelio bronquial, dolor de pecho, sofocación, perforación nasoséptica, erosión dental, laringitis, bronquitis, neumonía y edema pulmonar, dolor de cabeza,

palpitación ( latido acelerado del corazón), desequilibrio, la muerte por asfixia debido al edema glótico o laringeal.

**INGESTIÓN:** Puede ocasionar desde irritación hasta corrosión de boca, garganta, esófago y estómago. Puede producir debilidad y pulso rápido, salivación, náuseas, vómito con sangre y perforación del tracto intestinal, diarrea, convulsiones y fiebre, ansiedad, nefritis (inflamación del riñón), shock y sobrevenir la muerte por colapso circulatorio, peritonitis o hemorragia gástrica. Las quemaduras en la boca y labios se tornan de color blanquecino y posteriormente pueden presentar color café oscuro.

**OJOS (contacto):** A baja concentración de vapores o nieblas (10-35 ppm) puede ocasionar irritación inmediata con enrojecimiento de los ojos, vapores mas concentrados o salpicaduras pueden causar irritaciones severas de las conjuntivas (conjuntivitis) con sensación de intenso ardor y fuerte lagrimeo, erosión corneal, necrosis de la conjuntiva y epitelio corneal. Puede provocar quemaduras químicas graves y ceguera permanente.

**PIEL (contacto y absorción):** Causa depilación, zonas de eritema (inflamación de la piel) con ardor, enrojecimiento. Puede provocar ulceraciones y quemaduras químicas pudiendo dejar cicatrices.

## 6. Riesgos de incendio y explosión



Temperatura de inflamación: N/D  
Temperatura de autoignición: N/D

## 8. Equipos de protección personal



Protección respiratoria: Sí, respirador  
Protección de manos: Sí, guantes protectores.  
Protección de ojos: Sí, antiparras con lentes resistentes a salpicaduras químicas.  
Protección del cuerpo: Sí, ropa de trabajo.  
Instalaciones de seguridad: Ducha y lavaojos de seguridad.

## 9. Manipuleo y almacenamiento



Evite la formación de neblinas durante las maniobras de carga y descarga en sus almacenes. Instale sistemas de absorción de vapores ácidos.  
Coloque la señalización de riesgo de acuerdo a la normatividad aplicable tales como: etiquetas, rombos o señalamientos de advertencia. El lugar de almacenamiento debe estar ventilado y separado de las áreas de trabajo y mucho tránsito. Inspeccione periódicamente los recipientes para detectar daños y prevenir fugas. Evite almacenar otros productos químicos incompatibles junto al ácido ya que pudieran reaccionar violentamente: inflamables, oxidantes, orgánicos, y demás listados en la sección de reactividad.

## 10. Medidas a tomar en caso de derrames y/o fugas



Restrinja el acceso al área afectada. Use el equipo de protección recomendado. Trate de controlar el derrame proveniente del contenedor, los derrames deberán ser contenidos por diques de material inerte y absorbente tales como: arena, tierra, vermiculita, poliacrilamida no iónica o hidroxietilcelulosa u otro dispositivo apropiado. Evite que el derrame llegue a fuentes de abastecimiento de agua o al alcantarillado. Use niebla de agua sobre los vapores para evitar su dispersión.  
Recoja el material derramado en recipientes apropiados. Una vez recogido el

derrame y sobre el área afectada:

- a) Neutralice con carbonato de sodio, óxido de calcio, carbonato de calcio, bicarbonato de sodio o hidróxido de calcio (cal) y lave con agua ó
- b) Lave cuidadosamente con abundante agua el ácido remanente

## 11. Medidas a tomar en caso de contacto con el producto - Primeros Auxilios



**INHALACIÓN:** Retirar a la víctima del área contaminada llevándola a un lugar ventilado. Si hay paro respiratorio aplicar respiración artificial ó puede aplicar oxígeno húmedo con borboteador. Obtenga atención médica de inmediato.

**INGESTIÓN:** Si la persona esta consciente dé a beber agua fría o leche de magnesia. **No induzca el vómito.** Obtenga atención médica de inmediato.

**OJOS (contacto):** Lave los ojos con abundante agua corriente ocasionalmente girando el globo ocular y abriendo y cerrando los párpados con el objeto de lavar perfectamente toda la superficie del ojo. Haga el lavado al menos durante 30 minutos. Consulte a un médico de inmediato.

**PIEL (contacto y absorción):** Retire de inmediato la ropa contaminada y lave la piel con abundante agua corriente mínimo durante 30 minutos y de preferencia bajo una regadera de emergencia. Jabones alcalinos pueden ayudar a calmar el ardor. Consulte a un médico de inmediato.

## 12. Medidas a tomar en caso de incendio y explosión



**MEDIO DE EXTINCION:** CO2, niebla de agua, espuma, PQS

**EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL:** Usar ropa de hule ( traje completo, guantes, botas), goggles, careta y casco de seguridad. Como protección para los vapores use una mascarilla con cartucho para vapores ácidos o equipo de respiración autónoma (SCBA) con aire a presión.

**PROCEDIMIENTO Y PRECAUCIONES ESPECIALES EN EL COMBATE DE INCENDIOS:**

Aísle de 25 a 50 metros para derrames pequeños y de 800 metros en todas direcciones si un carro tanque o pipa se ve involucrada en un incendio. Aléjese si las válvulas de seguridad abren o si se presentan ruidos, deformaciones o decoloración en los recipientes. Evalúe los riesgos y haga su plan de ataque. Use niebla de agua para minimizar la dispersión en el aire de los vapores de ácido si existe algún derrame. Enfriar los recipientes y tanques de almacenamiento con niebla de agua. No aplique el agua directamente o al interior de los recipientes.

**CONDICIONES QUE CONDUCEN A OTRO RIESGO ESPECIAL:** El ácido es una sustancia no combustible, no inflamable, no explosiva, pero reacciona con la mayoría de los metales generando hidrógeno gas, pudiendo éste formar mezclas inflamables y explosivas en el aire.

**PRODUCTOS DE LA COMBUSTION TOXICOS O NOCIVOS PARA LA SALUD:** Muy reactivo con los gases de combustión de sustancias químicas involucradas en un incendio, formándose los respectivos cloruros.

- **Peróxido de Hidrógeno**



Sinónimos: Agua oxigenada, Hidroperóxido, Perhidrol

Fórmula: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Masa molecular: 34.0 UMA



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	NO poner en contacto con combustibles, agentes reductores o superficies calientes.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades, agua pulverizada.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con calor o catalizadores metálicos.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua. (Véanse Notas).
EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
INHALACION	Corrosivo. Tos, vértigo, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náuseas, jadeo, dolor de garganta. (Síntomas no inmediatos: véanse Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia médica.
PIEL	Corrosivo. Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada, aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica.
OJOS	Corrosivo.	Gafas ajustadas de	Enjuagar con agua

	Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves, ulceración de la cornea, perforación.	seguridad o pantalla facial.	abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTION</b>	Dolor abdominal, náuseas, dolor de garganta, vómitos, distensión abdominal.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Ventilar. Eliminar el líquido derramado con agua abundante, NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de sustancias combustibles y reductoras, bases fuertes y metales. Mantener en lugar fresco y oscuro. Almacenar en contenedor con un sistema de venteo. Almacenar solamente si está estabilizado.	Material especial. 

<b>D A T O S I M P O R T A N T E</b>	<p><b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro.</p> <p><b>PELIGROS FISICOS</b></p> <p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia se descompone al calentarla suavemente o bajo la influencia de la luz, produciendo oxígeno que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, causando peligro de incendio o explosión particularmente en presencia de metales. Ataca a muchas sustancias orgánicas, e.j., textiles y papel.</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV (como TWA): 1 ppm; 1.4 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH 1993-1994).</p>	<p><b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, a través de la piel y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACION</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones del vapor o la niebla puede originar edema pulmonar (véanse Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> La sustancia puede afectar a los pulmones, dando lugar a una alteración del intercambio gaseoso.</p>
--	--	---

<b>S</b>	
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	<p>Punto de ebullición: 141°C (90%), 125°C (70)°C  Punto de fusión: -11°C (90%), -39°C (70)°C  Densidad relativa (agua = 1): 1.4 (90%), 1.3 (70%)  Solubilidad en agua: Miscible</p> <p>Presión de vapor, kPa a 20°C: 0.2 (90%), 0.1 (70%)  Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1  Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.0  Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -1.36</p>
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	

## Apéndice B:

### Costo de Reactivos Usados.

Reactivo	Cantidad	Costo
NaOH	500 g	\$166.80
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5 L	\$371.20
Cyanex 272	100 mL	\$533.80
Queroseno	3.8 L	\$570.35
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 L	\$187.00
Alcohol Etilico (Sin Desnaturalizar 96° GL)	500 mL	\$21.70
NH <sub>4</sub> OH	1000 g	\$122.40
NH <sub>4</sub> Cl	500 g	\$167.60
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	500 g	\$93.00

Precios a la fecha 31 Enero de 2008

## Anexo A:

### pH- Potencial de Hidrógeno

El pH es el grado de acidez de una sustancia, es decir la concentración de iones de  $H^+$  en una solución acuosa, término (del francés *pouvoir hydrogène*, 'poder del hidrógeno'). El pH también se expresa a menudo en términos de concentración de iones hidronio.

En 1909 el químico danés Sørensen definió el potencial hidrógeno (pH) como el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno. Esto es:

$$pH = -\log_{10} [a_{H^+}]$$

Desde entonces, el término pH ha sido universalmente utilizado por la facilidad de su uso, evitando así el manejo de cifras largas y complejas. En disoluciones diluidas en lugar de utilizar la actividad del ion hidrógeno, se le puede aproximar utilizando la concentración molar del ion hidrógeno. Por ejemplo, una concentración de  $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$  M (0,0000001) es simplemente un pH de 7 ya que:

$$pH = -\log[10^{-7}] = 7$$

Puesto que el agua está disociada en una pequeña extensión en iones  $OH^-$  y  $H^+$ , tenemos que:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

en donde  $[H^+]$  es la concentración de iones de hidrógeno,  $[OH^-]$  la de iones hidróxido, y  $K_w$  es una constante conocida como *producto iónico del agua*. Por lo tanto,

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

$$-14 = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

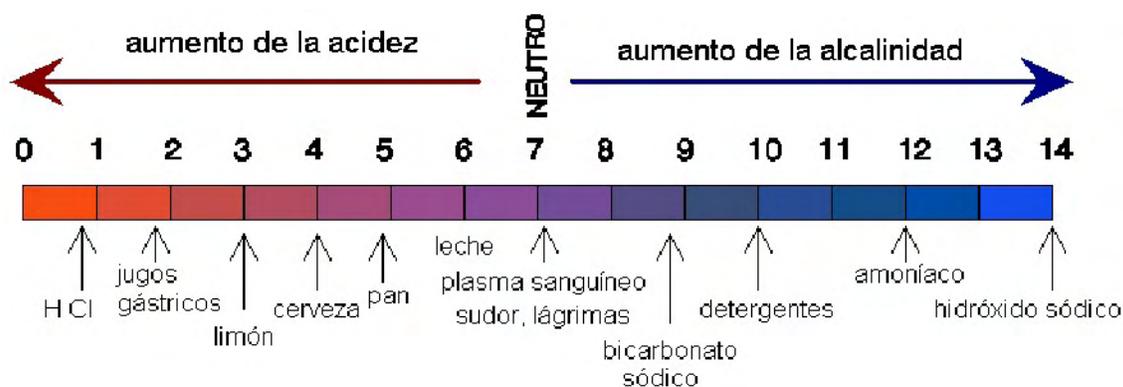
$$14 = -\log [H^+] - \log [OH^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Por lo que se puede relacionar directamente el valor del pH con el del pOH, que se define como la concentración de iones  $\text{OH}^-$ .

## Escala de pH

La escala numérica de pH se establece en una recta numérica que va desde el 0 hasta el 14. El número 7 corresponde a las soluciones neutras. El sector izquierdo de la recta indica acidez, que va aumentando en intensidad cuando más lejos se está de 7. De la misma manera, hacia la derecha del 7 las soluciones son básicas y son más fuertes o más básicas cuanto más se alejan del 7.



*Fig. A.53. Escala de pH*

## Anexo B:

# Extracción Líquido – Líquido o Extracción con disolvente

La extracción es la separación de un componente de una mezcla o de una solución por medio de un disolvente. El proceso consiste en agitar una solución o una suspensión acuosa con un disolvente orgánico inmisible y dejar que los dos líquidos se separen. Los distintos solutos presentes se distribuyen en la capa orgánica o en la acuosa de acuerdo con sus solubilidades respectivas.

### Coeficiente de reparto o de distribución.

Cuando una sustancia se disuelve en dos disolventes no miscibles entre sí, la relación de las concentraciones de dicha sustancia en cada uno de los disolventes es constante a una temperatura determinada; esta constante se llama coeficiente de reparto:

$$K = \frac{[Sustancia]_1}{[Sustancia]_2}$$

donde  $[sustancia]_1$  es la concentración de la sustancia que se pretende extraer, en el primer disolvente y, análogamente  $[sustancia]_2$  la concentración de la misma sustancia en el otro disolvente.

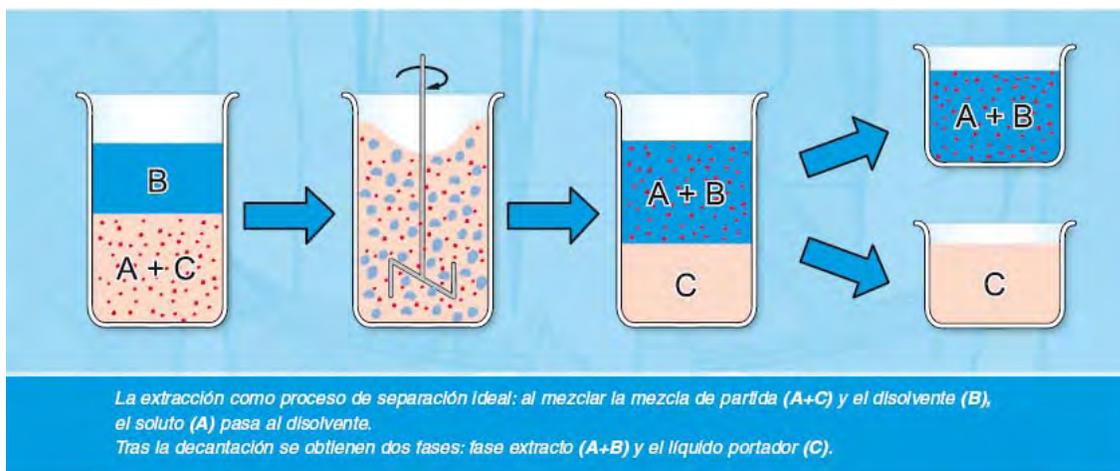
Si tenemos una sustancia soluble en un disolvente, pero más soluble en un segundo disolvente no miscible con el anterior, puede extraerse del primero, añadiéndole el segundo, agitando la mezcla, y separando las dos fases. [32]

### Proceso de extracción

A nivel de laboratorio el proceso se desarrolla en un embudo de decantación. Como es de esperarse, la extracción nunca es total, pero se obtiene más eficacia cuando la cantidad del segundo disolvente se divide en varias fracciones y se hacen sucesivas extracciones que cuando se añade todo de una vez y se hace una única extracción.

El procedimiento es el siguiente:

- Se añade dentro del embudo la sustancia disuelta en el disolvente del cual se pretende extraer.
- Se completa con el disolvente en el que se extraerá y en el que la solubilidad de la sustancia es mayor.
- Se cierra la parte superior del embudo y se agita vigorosamente para formar una emulsión de los dos líquidos inmiscibles y permitir el reparto de la sustancia disuelta entre ambos.
- Se abre de vez en cuando la válvula del embudo de manera que los gases que se puedan formar salgan del embudo.
- Se deja reposar durante un tiempo para que se forme una interfase clara entre ambos.
- Se abre la espita inferior del embudo y se deja escurrir el líquido más denso en un recipiente adecuado, como un vaso de precipitado.



*Fig. B.54. Proceso de Extracción*

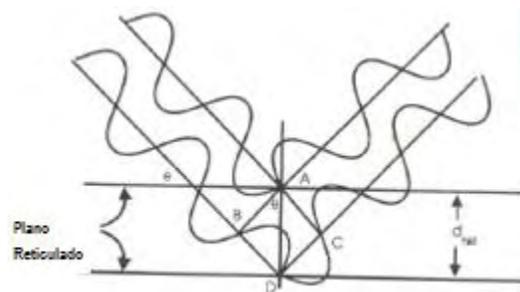
## Anexo C: Difracción de Rayos X

La difracción de rayos-X de muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se manifestó por primera vez en Alemania, por P.Debye y P.Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos.

El descubrimiento del fenómeno de la difracción en este tipo de muestras se convierte rápidamente en una técnica experimental de extendido uso, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Hoy día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie obstáculos espacialmente, tal que son (1) capaces de dispersar la onda y (2) que los espacios son comparables con magnitud a la longitud de onda. Por otro lado, la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por obstáculos.

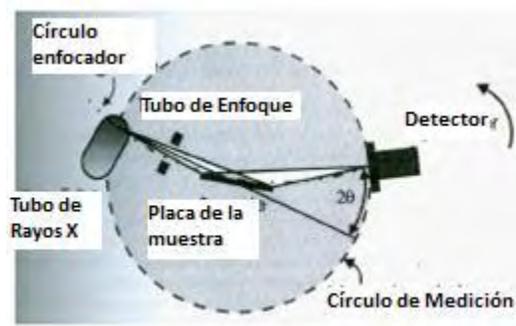
Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda, del orden de  $10^{-10}$  metros, que equivale a un Angstrom.



*Fig. C.55* Dispersión de rayos-X

Cuando un haz de rayos-X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de los fotones dispersados se cancelan entre sí (sus ondas interfieren y se anulan). En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ): si el desfase es múltiplo de la longitud de onda, los fotones siguen en fase. Cualquier conjunto de planos de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos X de modo que se cumpla la ley de Bragg son capaces de 'reflejar' fotones en fase y dar lugar a un haz difractado.



*Fig. C.56.* Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X