

32



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

DISEÑO DE UN REACTOR BATCH Y EL  
PROCESO PARA TRATAR PILAS Y  
RECUPERAR SUS COMPONENTES

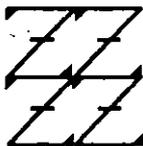
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

EDGAR SANTIAGO OSORIO

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



TO HUMANO DE MONTAÑANA

ASESOR: ING. EDUARDO LOYO ARNAUD

MEXICO, D.F

2001

298812



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/518/01**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: SANTIAGO OSORIO EDGAR**

**P r e s e n t e.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

|                    |                                       |
|--------------------|---------------------------------------|
| <b>Presidente:</b> | <b>I.Q. Eduardo Loyo Arnaud</b>       |
| <b>Vocal:</b>      | <b>Biol. Ana Laura Maldonado Tena</b> |
| <b>Secretario:</b> | <b>I.Q. Angel Gómez González</b>      |
| <b>Suplente:</b>   | <b>M. en C. Esteban Minor Pérez</b>   |
| <b>Suplente:</b>   | <b>I.Q. Gabriel Cruz Zepeda</b>       |

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**

**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**

México, D. F., 9 de Julio del 2001.

**EL JEFE DE LA CARRERA**

**I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ**

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN LAS INSTALACIONES DE LA UNAM, BAJO LA TUTORÍA DEL INGENIERO QUÍMICO EDUARDO LOYO ARNAUD.

LAS DISOLUCIONES DE PILAS, SU CONCENTRACIÓN ASÍ COMO LA PRECIPITACIÓN DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE DESARROLLO DE PROCESOS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS, DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA Y EN EL LABORATORIO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA.

LAS PRUEBAS DE IDENTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA SE REALIZÓ EN EL INSTITUTO DE GEOGRAFÍA, BAJO LA DIRECCIÓN DE LA QUÍMICA CLAUDIA HERNÁNDEZ VILLEGAS Y PILAR FERNÁNDEZ. EN LA FES ZARAGOZA, ESTUVO DIRIGIDA POR LA BIÓLOGA AIDA ZAPATA CRUZ Y MARÍA DE LOS ANGELES GALVÁN VILLANUEVA DEL LABORATORIO DE ABSORCIÓN ATÓMICA ( L - 301 ).

A DIOS...

Por darme la oportunidad de conocer y sentir.

Una patria,  
Una familia  
Una escuela  
Unos amigos

A mi Padre Bonifacio Santiago V, quien fue mi primer maestro, mi primer amigo  
Que me ha dado tanto y tan buenos consejos y me ha enseñado tantas cosas  
Mientras trabajaba para mí, ocultándome siempre sus tristezas  
Y procurando de mil modos, hacerme fácil el estudio  
Y la vida agradable.

A mi Madre Elsa Osorio S, mi ángel de la guarda que haz amado y bendecido  
Mi alegría y sufrido con todos mis dolores y amarguras; que tu estudio  
Fue el trabajo, en donde utilizaste de libro a la naturaleza y de maestro  
A dios, en donde sufriendo y llorando conmigo, me acariciabas  
Con una mano y con la otra me señalabas el camino.

A mis hermanos, que han compartido conmigo los buenos y malos  
Momentos de nuestra vida, espero que lo que se ha logrado, sirva  
Como aliciente para superamos más cada día.

A mis sobrinos que día a día luchan por ser mejores

A mis profesores a ellos que saben que  
Aprender es descubrir lo que ya sabes  
Actuar es demostrar que lo sabes.

Enseñar es recordarles a los demás  
Que saben tanto como tú  
Y que somos todos aprendices, ejecutores, maestros etc.

A todas las personas que tuvieron para mí una mano  
Amiga o una palabra de aliento, en el momento  
Que más lo necesité, a todos ellos gracias por que han  
Logrado hacerme un hombre de bien y han puesto en mis  
Manos la oportunidad de alcanzarlo.

Gracias. Bióloga Leticia López Vicente por su ayuda y  
Sus valiosos comentarios.

**AL HONORABLE JURADO**

**Presidente  
Vocal  
Secretario  
Suplente  
Suplente**

**I.Q. EDUARDO LOYO ARNAUD  
BIÓL ANA LAURA MALDONADO TENA  
I.Q. ANGEL GÓMEZ GONZÁLEZ  
M. en C. ESTEBAN MINOR PÉREZ  
I.Q. GABRIEL CRUZ ZEPEDA**

# INDICE

|   | Pág. |
|---|------|
| RESUMEN.....  | 1    |
| OBJETIVOS.....  | 2    |
| INDICE DE ABREVIATURAS.....   | 3    |
| 1 INTRODUCCIÓN.....   | 4    |
| 2 MARCO TEÓRICO.....  | 7    |
| 2.1 TIPOS DE PILAS SECAS.....   | 7    |
| 2.2 DESCRIPCIÓN DE CADA UNA DE LAS PILAS.....                         | 7    |
| 2.3 FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA SECA.....                              | 13   |
| 2.4 CAPACIDAD DE UNA PILA SECA.....                                   | 14   |
| 2.5 DETERIORO DE LA PILA SECA.....                                    | 15   |
| 2.6 CONTAMINACIÓN CAUSADA POR LA PILA SECA .....                      | 15   |
| 2.7 INCIDENTES CRÍTICOS.....  | 16   |
| 2.8 RECOLECCIÓN, EVACUACIÓN Y RECICLAJE DE PILAS.....                 | 17   |
| 2.9 SOLUBILIDAD, FILTRACIÓN, EVAPORACIÓN Y<br>CRISTALIZACIÓN.....     | 20   |
| 2.10 MARCHA DE CATIONES.....  | 23   |
| 2.11 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....                     | 25   |
| 2.12 REACTORES QUÍMICOS.....  | 27   |
| 2.13 BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA.....                                | 29   |
| 2.14 TIPO DE REACTOR A DISEÑAR.....                                   | 33   |
| 2.15 BALANCE DE MATERIA PARA EL REACTOR DISCONTÍNUO.....              | 34   |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL Y TEÓRICA.....                                   | 35   |
| 3.1 MATERIAL.....   | 35   |
| 3.2 REACTIVOS.....  | 35   |
| 3.3 EQUIPO Y MEDICIONES.....  | 36   |
| 3.4 MÉTODO.....   | 36   |
| 3.5 IDENTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS EN LA DISOLUCIÓN DE<br>PILAS..... | 40   |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.6      | DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.....                   | 43         |
| 3.7      | ESCALAMIENTO.....  | 48         |
| 3.8      | DIBUJO DEL REACTOR Y DEL PROCESO.....                            | 52         |
| 3.9      | DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO (D.F.P).....                        | 54         |
| 3.10     | DIAGRAMA DE TUBERÍA E INSTRUMENTACIÓN (D.T.I).....               | 67         |
| 3.11     | RECUPERACIÓN DE LAS DISOLUCIONES CONCENTRADAS.....               | 67         |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS.....</b>   | <b>68</b>  |
| 4.1      | EVAPORACIÓN.....   | 74         |
| 4.2      | CRISTALES PRECIPITADOS A PARTIR DE DISOLUCIONES DE<br>PILAS..... | 75         |
| 4.3      | MARCHA DE CATIONES.....  | 76         |
| 4.4      | ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA.....                              | 77         |
| 4.5      | VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN DE LAS PILAS.....                       | 78         |
| 4.6      | ESCALAMIENTO.....  | 83         |
| 4.7      | DISEÑO DEL REACTOR Y DEL PROCESO.....                            | 85         |
| 4.8      | COMPORTAMIENTO QUE PODRÍA TENER LA PILA EN EL<br>REACTOR.....    | 91         |
| <b>5</b> | <b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>                              | <b>93</b>  |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSIONES.....</b>   | <b>96</b>  |
| <b>7</b> | <b>APÉNDICE.....</b>   | <b>97</b>  |
| <b>8</b> | <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>   | <b>113</b> |

## RESUMEN

Desde que las pilas secas aparecieron en la sociedad como un medio vital para obtener energía, no ha habido restricciones, gubernamentales para el manejo y disposición de las pilas secas desechadas, y la práctica común es simplemente deshacerse de ellas al menor costo y esfuerzo.

La disposición final de las pilas secas o domesticas se ha convertido en un tema de debate cada vez más importante según bibliografías y manuales<sup>(26,44)</sup>; estas pilas contienen metales pesados, como mercurio, plomo, cadmio etc. y que de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM – 052 – ECOL – 1993<sup>(23,32)</sup> estos elementos son residuos peligrosos. Por eso es necesario tener un buen control sobre las pilas secas ya que sus componentes son de alta peligrosidad, desde el proceso de su elaboración, hasta la disposición de sus residuos.

La contaminación potencial de agua por mercurio según el tipo de pilas sería<sup>(45)</sup>. Que la pila carbono – cinc, contamina un total de 3,000 litros por cada pila, la pila alcalina contamina 167,000 litros por cada pila, la pila de mercurio tiene una capacidad de contaminación del agua de 600,000 litros por cada pila; la de cinc-aire, contamina 12, 000 litros por pila, la de óxido de plata puede contaminar 14, 000 litros por pila.

Actualmente no existen normas federales sobre la recolección, reciclaje o evacuación de las pilas secas. En México existe únicamente una legislación para el manejo de residuos peligrosos que aún está en proceso, que abarca el tratamiento, el transporte y la disposición, entre otras.

El objetivo de la presente memoria profesional es. Diseñar un reactor batch para tratar pilas y recuperar sus componentes mediante el proceso de disolución y la concentración de las disoluciones evaporando y Cristalizando.

En este trabajo experimental, se tomó en cuenta que la elección de la mejor manera de tratar las pilas secas de desecho, depende de varios factores incluyendo la disponibilidad de los reactivos, el tratamiento o lavado de material, y las características del reactor a utilizar para el tratamiento de las pilas. Depende también de los estándares de seguridad, mientras más rigurosas sean estas menores serán los riesgos y mayores los beneficios.

Los reactores químicos se clasifican asociándose a reacciones homogéneas, dividiendo a los reactores en: Discontinuos, Continuos, y Semicontinuos<sup>(6,11,19)</sup>

El Reactor Discontinuo o reactor batch, que es el que se utiliza en este trabajo, admite todos los reactivos al principio y lo procesa según un curso predeterminado de reacción durante el cual no se alimenta o se extrae ningún material. Tiene la forma de un tanque sin agitación, y se usa para producir en pequeña escala.

## OBJETIVOS.

### OBJETIVO GENERAL.

Diseño de un reactor batch para tratar pilas y recuperar sus componentes.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- 1.- Desarrollar un Método que permita el Tratamiento de las pilas domésticas comunes por disolución.
- 2.- Diseñar un reactor a nivel laboratorio para posteriormente diseñar uno a nivel planta piloto, que permita la disolución de las pilas y la concentración de las disoluciones.
- 3.- Recuperar las disoluciones concentradas, por evaporación y precipitación.

## ABREVIATURAS

|                    |                                       |
|--------------------|---------------------------------------|
| A At               | Absorción Atómica                     |
| PH                 | Acidez                                |
| Hp                 | Caballos de fuerza                    |
| Cm                 | Centímetro                            |
| $v_i$              | Coefficiente Estequiométrico          |
| $C_A$              | Concentración del reactante A         |
| K                  | Constante de degradación              |
| D.F.P.             | Diagrama de flujo de proceso          |
| D.T.I.             | Diagrama de tubería e instrumentación |
| $\Phi$             | Diámetro                              |
| $e^-$              | Electrón                              |
| EF                 | Espectrofotometría                    |
| E                  | Fuerza electromotriz                  |
| N                  | Flujo de corriente                    |
| $X_A$              | Fracción de reactante A               |
| $^{\circ}\text{C}$ | Grados centígrados                    |
| gc, g              | Gravedad                              |
| g                  | Gramos                                |
| h                  | Hora                                  |
| Kg                 | Kilogramo                             |
| Kj                 | Kilo joule                            |
| L                  | Litro                                 |
| Log                | Logaritmo                             |
| M                  | Metro                                 |
| $\mu\text{g}$      | Microgramo                            |
| mL                 | Mililitro                             |
| Min.               | Minutos                               |
| $\eta_i$           | Moles del componente i                |
| N.D.               | No se distinguió                      |
| No.                | Número                                |
| $\alpha_i$         | Orden de reacción                     |
| p.p.m.             | Partes por millón                     |
| ft                 | Pie                                   |
| AA                 | Pilas doble A                         |
| AAA                | Pilas triple A                        |
| C                  | Pilas tamaño C                        |
| D                  | Pilas tamaño D                        |
| %                  | Porcentaje                            |
| In                 | Pulgadas                              |
| R.S.U.             | Residuos Sólidos Urbanos              |
| R, r               | Resistencias                          |
| S                  | Segundos                              |
| T                  | Temperatura                           |
| t                  | Tiempo                                |
| V                  | Volumen                               |
| V / V              | Volumen / Volumen                     |

# 1

## INTRODUCCION

En la época prehispánica, ( según escritos del padre Francisco Javier Clavijero )<sup>(21)</sup> bajo el gobierno de Moctezuma Xocoyotzin, no había en la ciudad una sola tienda de comercio, no se podía vender ni comprar fuera de los mercados y, por lo tanto nadie comía en la calle ni se tiraba ninguna clase de basura y había más de mil personas que recorrían la ciudad recogiendo basura.

Cuando llegaron los españoles se empezaron a manejar los desechos sólidos en forma arbitraria, complicando las posibilidades de reutilización, para 1787 las calles de México eran intransitables por la falta de limpieza, había basura por todas partes y los caños estaban llenos de lodos pestilentes, la basura se arrojaba en la vía pública y no había quien la recogiera. En consecuencia el Virrey Revillagigedo hizo reglamentaciones municipales para barrer y regar las calles. Estableciendo que la basura fuera recogida por carros tirados por mulas, con lo cual se evitó que los basureros continuaran en las calles.

Para 1884 el servicio de limpia contaba con 83 carros, 43 pipas y 136 mulas distribuidos entre las 8 inspecciones de policía. De esta manera, por primera vez, el servicio se descentraliza en virtud de que era sumamente ineficiente, por que la ciudad ya era muy grande y los carros no podían recorrerla, con la agravante de que el tiradero estaba en uno de los extremos de la ciudad.

Para 1934 se formó el Sindicato de Limpia y Transporte y el equipo que contaba se componía ya de camiones tubulares ( carros de volteo de 7 y 20 toneladas ).

En 1940 se empieza hablar de reciclaje o industrialización de la basura y hoy en día el reciclaje de los desechos ha despertado un interés inusitado en la sociedad y una gran importancia en las escuelas quienes trabajan ya en la instalación y funcionamiento de un centro de acopio. Como el Centro de Reciclaje en la Facultad de Química UNAM, F.E.S. Zaragoza UNAM, Colegio de Bachilleres del Estado de Tlaxcala, entre otras.

Como se ha observado uno de los principales problemas ambientales y de salud a nivel nacional es el de la basura. Esta proviene de la industria, medios de transporte y particulares, debido a las malas técnicas o falta de éstas en los procesos industriales.

El problema de la basura radica principalmente en su producción y manejo. En este caso en el campus II de la F. E. S. " ZARAGOZA " se implementó un "Programa de Manejo Integral de Residuos", con el cual se pretenden reducir los volúmenes de basura que son canalizados a los sitios de disposición final (Depósitos de basura del Valle de México ). Dicho programa consta de métodos para la recolección, clasificación de los desechos de acuerdo a sus características particulares, tal es el caso del vidrio, papel, plástico, materia orgánica y otros que aun no se les da mucha importancia en su manejo y tratamiento como es el caso de las pilas, las cuales van a parar a vertederos que en la mayoría de los casos no están preparados para recibirlos en , donde se deterioran y terminan abriéndose, liberando sustancias tóxicas como es el hidróxido de sodio, el cloruro de mercurio II, óxido de mercurio I, que son altamente venenosos y por ello se recomienda adoptar precauciones en su manejo.

Por eso es momento de buscar un método para reducir el peligro que pueden ocasionar las pilas al ser almacenadas en grandes cantidades y en lugares inadecuados.

## 1.1 ORIGEN DE LA PILA

### 1.1.1 GALVANI

Luigi Galvani, médico italiano que en 1786 realizó una serie de experimentos para la comprensión de la conducción de la electricidad a través de la red nerviosa de las ancas de rana.

### 1.1.2 PILA VOLTAICA.

La teoría de los circuitos eléctricos comenzó en realidad el 20 de marzo de 1800 cuando el físico italiano Alessandro Volta anunció su invento de la batería eléctrica, que posteriormente la llamaron celda o pila voltaica (galvánica). El la denominó pila galvánica en honor a su amigo Luigi Galvani. Volta colocó sobre una mesa un disco de cobre, encima un paño mojado de agua y ácido sulfúrico, depositó sobre ambos un tercer disco de zinc. Siguió colocando varios en ese orden, y ató un alambre al disco de zinc superior, y otro al cobre de la base. Unió los extremos de ambos alambres, y al separarlos, les hizo saltar una chispa.

A través de experimentos comprobó que la pila voltaica en su interior lleva acabo una reacción redox, en la que se efectúa una (oxidación y una reducción) espontánea. La cual actúa como fuente de energía eléctrica.



De allí que era necesario que la transferencia de electrones del Cu deben pasar a través de un circuito y desarrollar trabajo eléctrico antes de reducir los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a átomos de cobre.

La pila voltaica engloba una serie de pilas que actualmente conocemos como celdas primarias y celdas secundarias.

### 1.1.3 PILA LECLANCHE.

Jorge Leclanché, ingeniero francés inventó una pila eléctrica alrededor del año 1875, conocida como la pila seca ordinaria, la que ha dado un mejor resultado práctico.

Las pilas Leclanché se adaptan a cualquier necesidad y por lo tanto, se suministran en tamaños y calidades distintos. Se les emplea, por ejemplo, en linternas de bolsillo, radios portátiles y otros artefactos semejantes.

La producción mundial anual de tales pilas se cifran actualmente en billones de unidades. (1 billón =  $10^{12}$  = 1,000,000,000,000)<sup>(33)</sup>

La pila Leclanché se asemejan a su estructura básica a cualquier pila galvánica, por tanto sus elementos principales son también el electrolito, los electrodos y los polos.

Toda pila galvánica consta de un ánodo y de un cátodo contenido en un recipiente no conductor llamado vaso. El ánodo y el cátodo se unen entre sí mediante un electrolito disuelto, que es conductor. Los contactos que sobresalen de los electrodos reciben el nombre de polos, siendo negativo el del ánodo y positivo el cátodo.

El ánodo está formado por cinc, mientras que el cátodo está formado por.

|                    |          |
|--------------------|----------|
| agua               | $H_2O$   |
| Oxido de Manganeso | $MnO_2$  |
| Cloruro de Cinc    | $ZnCl_2$ |
| Amoniaco (líquido) | $NH_3$   |
| Cloruro de Amonio  | $NH_4Cl$ |

#### 1.1.4 PILA MODERNA

A un que el trabajo no trata de pilas secundarias, tampoco de celdas combustible es recomendable mencionariarlas para tener presente la existencia de otros tipos de pilas que también deben ser tomadas muy en cuenta y abordarlas en el momento oportuno. La pila más moderna<sup>(45)</sup>, se conoce como pila de Hidrógeno y es una fuente energética desarrollada dentro de los programas espaciales norteamericanos. Consiste en la obtención de energía eléctrica a partir de la reacción del hidrógeno y del oxígeno en un proceso controlado. Los investigadores desarrollaron la celda, en la que ambos elementos no están directamente en contacto sino separados por una lamina de plástico. Estas celdas de combustible conducen la electricidad a modo de electrolito, y los átomos de hidrógeno con carga eléctrica positiva (protones) la atraviesan para reaccionar con el oxígeno del aire, generando vapor de agua. Este vapor es expulsado directamente al exterior, a través del tubo de escape del vehículo, junto con el aire residual.

En la reacción se genera la energía eléctrica neccsaria para la propulsión de un automóvil. En ésta los electrodos del lado del aire( oxígeno ) se cargan positivamente y los del hidrógeno, negativamente, apareciendo una caída de tensión. Al unir los dos electrodos por el exterior, se cierra el circuito, obteniéndose así electricidad.

a) Procesador de combustible

b) Pila : con el hidrógeno y el oxígeno forma agua. En la reacción produce electricidad.

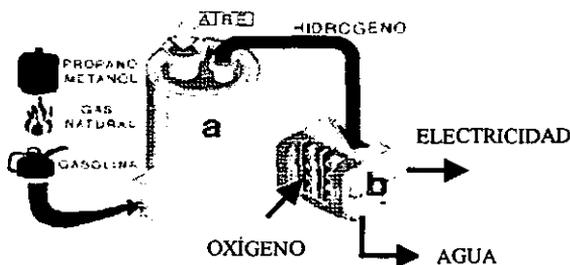


Fig. 1.1.4-1 Celda de combustible

## MARCO TEORICO.

### 2.1 TIPOS DE PILAS SECAS

Pila Seca: Este nombre es inapropiado porque aún y cuando es seca en el exterior<sup>(28,44)</sup>, el interior debe estar húmedo para asegurar el paso de corriente eléctrica. A las pilas secas se les conoce como pilas primarias o celdas primarias.

#### PILAS PRIMARIAS.

| Tipos componentes Y Tamaños                        | Cátodo (Electrodo negativo) | Ánodo (Electrodo Positivo) | Electrolito                             | Usos Comunes                                 |
|--|-----------------------------|----------------------------|---|--|
| Alcalina 9-v, D, C, AA, AAA, Botón                 | Dióxido de Manganeso        | Cinc                       | Disolución Alcalina                     | Casetes, radios, etc.                        |
| Carbono-Cinc 9-v, D, C, AA, AAA                    | Dióxido de Manganeso        | Cinc                       | Amonio y / o Cloro Cloro Cinc           | Linternas, Juguetes, trabajo pesado.         |
| Litio: 9-v, C, AA, Botón                           | Diversos óxidos metálicos   | Litio                      | Disolución orgánica o disolución salina | Máquinas fotográficas, Calculadoras, relojes |
| Mercurio D, C, AA, AAA, Botón, Algunas Cilíndricas | Oxido de Mercurio           | Cinc                       | Disolución alcalina                     | Audífonos, marcapasos, fotografía            |
| Cadmio-Níquel 9-v, D, C, AA, AAA.                  | Oxido de Níquel             | Cadmio                     | Disolución Alcalina                     | Fotografías, Herramientas.                   |
| Plata botón  | Oxido de Plata              | Cinc                       | Disolución Alcalina.                    | Audífonos, relojes, fotografías.             |
| Cinc botón   | Oxígeno                     | Cinc                       | Disolución Alcalina                     | Audífonos, buscadores.                       |

Tabla 2.1-1 Pilas domesticas comunes: Tipos, Componentes, Tamaño y Uso.

### 2.2 DESCRIPCION DE CADA UNA DE LAS PILAS.

#### 2.2.1 PILA ALCALINA $MnO_2$ (Zn - $MnO_2$ ).

Utiliza los mismos materiales activos electroquímicos, cinc y bióxido de manganeso que la pila Leclanché<sup>(27)</sup>, pero presenta diferente construcción y utiliza un electrolito altamente conductor de hidróxido de potasio con lo que se obtiene una resistencia menor y descarga de bajo consumo.



Reacción total.

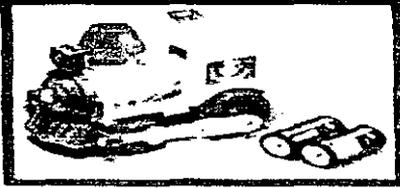


Fig. 2.2.1-1 Pilas Alcalinas.

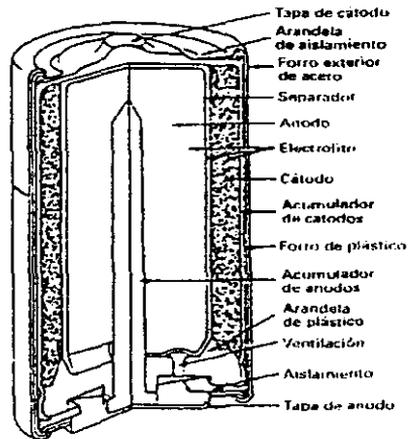


Fig. 2.2.1-2 Sección de una celda cilíndrica en una pila alcalino-manganesa ( Duracell )

Hasta 1989, la típica pila alcalina contenía hasta 1% en peso de mercurio. Durante 1990 los fabricantes de pilas comenzaron a comercializar pilas alcalinas con menos de 0.025% en peso de mercurio<sup>(30)</sup>.

### 2.2.2 PILA DE CARBON – CINC (Pila Leclanché).

La pila Leclanché<sup>(37)</sup>, está formada por un cilindro de cinc que es el electrodo negativo y además es la envoltura de la pila.

El electrodo positivo es una barra cilíndrica de carbón cuya terminal es una tapa de latón insertada en la parte superior de la barra, además está rodeada en el interior por el despolarizador Bióxido de Manganeso (  $MnO_2$  ) y coque muy fino.

Luego entre la barra de carbón y la envoltura de cinc se encuentra la disolución electrolítica, Cloruro de Amonio (  $NH_4Cl$  ) y una ligera proporción de sulfato de cinc (  $ZnSO_4$  ) y se cierra herméticamente, primero con cartón y sobre el un producto alquitranado, en la parte superior de este se barniza para evitar cualquier evaporación

Estas pilas contienen hasta un 0.01% en peso de mercurio<sup>(13)</sup>.

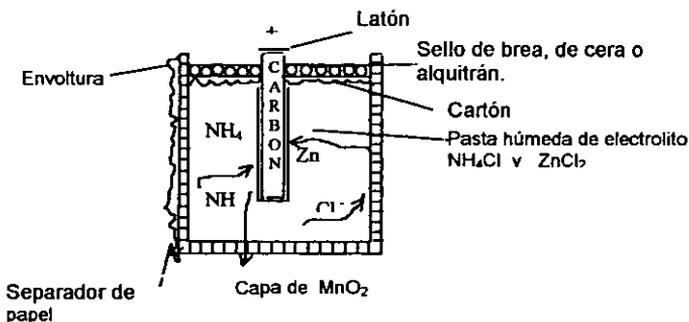


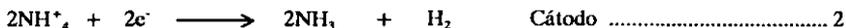
Fig. 2.2.2-1 Sección de una pila Carbón-Cinc.

#### REACCIONES:

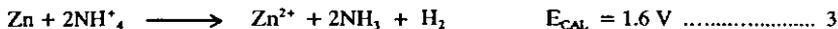
Cuando la pila funciona, el cinc metálico se oxida a  $Zn^{2+}$  y los electrolitos liberados quedan sobre el recipiente de cinc, que es por tanto el electrolito negativo ( ánodo )



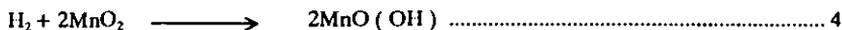
La barra de carbón ( Grafito ) es el cátodo en el cual se reduce el amonio.



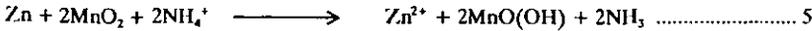
La suma de las dos semireacciones da la siguiente reacción global.



El hidrógeno formado se oxida con el óxido de manganeso IV, lo cual impide que se acumule sobre el cátodo, pues esto podría detener la reacción, situación denominada polarización del electrodo.

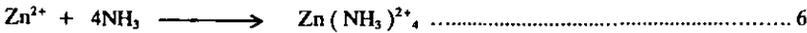


Cuya reacción total es.



Si se extrae de la pila una corriente demasiado grande, el amoníaco formado por la reacción (2) forma una capa aislante, gaseosa, en torno del electrodo de carbono. En funcionamiento normal, esta condición se impide por la migración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  al cátodo, en donde reaccionan con moléculas de amoníaco y forman iones complejos, como  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ , etcétera.

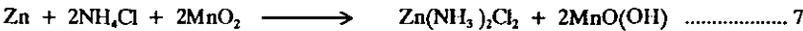
Dichos complejos son solubles en agua.



Esta reacción impide la polarización debido a la acumulación de amoníaco, e impide también que aumente substancialmente la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  que disminuirá el potencial de la pila.

La pila Leclanché es de Tipo  $\text{Zn} / \text{NH}_4\text{Cl} // \text{MnO}_2 / \text{H}_2$

El electrolito es una disolución concentrada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , por lo general al 20%, a la que se agregan diversas sustancias higroscópicas, como glicerina,  $\text{ZnCl}_2$ , u ocasionalmente  $\text{CaCl}_2$ , para disminuir la tendencia de la pila a perder agua, la reacción de la pila es.



Las pilas usan esta reacción química para proporcionar energía a los circuitos eléctricos.

#### APLICACION:

Se utiliza en el suministro de corrientes moderadas, para servicios intermitentes tales como teléfonos, encendedores, sistema de señales, linternas de mano y una gran variedad de aparatos de recreación, (tocadiscos, juguetes etc. ).

#### 2.2.3 PILA DE LITIO.

Se presenta en múltiples formas y tamaños, pero la mayoría de las pilas de litio se comercializan en forma de botón o en forma cilíndrica, se utilizan en cámaras fotográficas, relojes de pulsera, sistema de soportes de memoria y en muchas aplicaciones industriales.

El electrodo positivo es el litio y para el electrodo negativo se emplean diversos materiales: dióxido de azufre, dióxido de manganeso y monofluoruro de carbono. Las pilas de litio son conocidas por su larga vida, hasta diez años<sup>(31)</sup>.

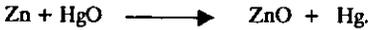


### 2.2.4 PILA DE CINC – OXIDO DE Hg.



Fig. 2.2.4-1 Sección de una pila de cinc-óxido de Hg.

Se utiliza como ánodo una amalgama de cinc, óxido de mercurio I (mezclado con un 5 a 10% de grafito) e hidróxido de potasio como electrolito, se añade al electrolito una solución saturada de óxido de cinc para retrasar la corrosión del cinc, minimizar la producción de hidrógeno y mejorar la estabilidad de la pila.



Normalmente se comercializa en forma de botón y se emplea en audífonos aparatos médicos, calculadoras, relojes. Esta pila tiene un electrodo positivo de óxido de mercurio y contiene entre un 35 y un 50% en peso de mercurio<sup>(11)</sup>.

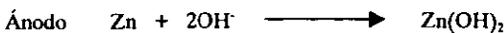
### 2.2.5 PILA CINC – OXIDO DE PLATA (Zn - Ag<sub>2</sub>O)



Fig. 2.25-1 Pila cinc-óxido de plata

Es de un diseño semejante al de la pila de botón pequeña de cinc – óxido de mercurio, con el empleo de óxido de plata en lugar de óxido de mercurio 1.6 Volts.

Se usa con frecuencia como fuente de energía miniaturizada para dispositivos, tales como aparatos de sordera, relojes y calculadoras pequeñas. Este tipo de pilas contiene menos de 1% en peso de mercurio<sup>(12)</sup>.



Reacción de la celda.



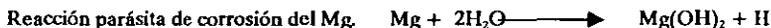
### 2.2.6 PILA DE MAGNESIO ( Mg-MnO<sub>2</sub> ).

Tiene dos ventajas sobre la pila de Leclanché, duplica la capacidad de vida de servicio y puede mantener esta capacidad durante el almacenamiento incluso a temperaturas elevadas.

La construcción de la pila seca de magnesio, es semejante al de la pila de Leclanché excepto por que se utiliza una aleación de magnesio en vez del cinc.

El cátodo consiste en una mezcla extruida de bióxido de manganeso, negro de acetileno ( para que tenga conductividad y absorción de humedad ), electrolito de perclorato de magnesio, cromato de bario y litio como inhibidores de la corrosión e hidróxido de magnesio como agente amplificador, para mejorar su capacidad de almacenamiento.

El grado de humedad es crítico ya que el agua participa en la reacción del ánodo y se consume durante la descarga, una varilla de carbón sirve de colectora de la corriente del cátodo. El separador es un papel " Kraft " absorbente en la estructura de forro de papel. El cierre de la pila de magnesio es esencial, ya que debe ser hermético para retener la humedad de la pila mientras esté almacenada y al mismo tiempo, proporcionar un medio para la salida de hidrógeno que se forma como consecuencia de una reacción parásita durante la descarga de la pila, es más exitoso en forma plana.



Los investigadores en sus laboratorios utilizan las pilas secas como instrumentos de investigación tratando de encontrarle su máximo tiempo de vida o también los utilizan como generadores de electricidad, ya sea para mover motores pequeños, para hacer funcionar las calculadoras, para proporcionar energía en la descomposición del agua, utilizando el método de la electrólisis etc.

El inglés Humphry Davy utilizó una pila eléctrica para tratar de descomponer sosa y potasa fundidas con objeto de obtener los nuevos elementos sodio y potasio. En 1807 Davy utilizó una pila eléctrica para tratar de descomponer óxidos metálicos, después de mucha experimentación, Davy consiguió obtener por electrólisis cuidadosa de la cal apagada, pequeñas cantidades de un nuevo elemento, que llamó (( calcio)).

### 2.2.7 PILA DE CINCO - AIRE.

La pila de cinc - aire, se desarrollo para sustituir a la pila de óxido de mercurio utilizada en los audífonos. El electrodo positivo de estas pilas es oxígeno, extraído del aire. El contenido de mercurio se ha reducido de forma importante, contiene aproximadamente un 2% del mercurio existente en una pila de óxido de mercurio<sup>(13)</sup>.

### 2.3 FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA SECA.

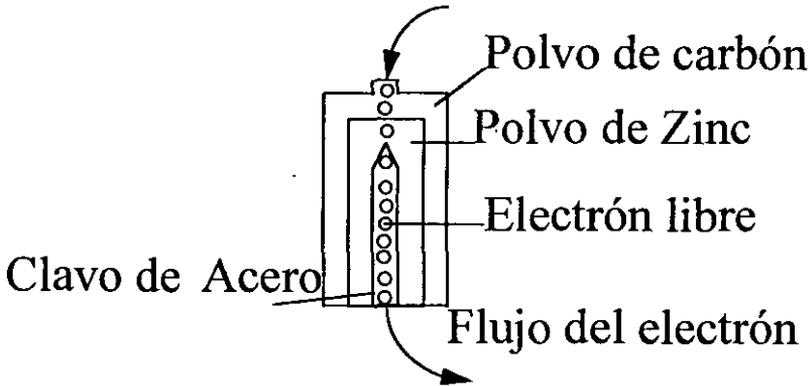


Fig. 2.3-1 Flujo de los electrones y la función de cada uno de sus componentes.

**2.3.1 CORRIENTE SUMINISTRADA:** Está originada por la diferencia de potencial entre las dos placas, a esto se le da el nombre de fuerza electromotriz ( f. e. m.), que se denomina por la letra  $E$ .

Todo el circuito completo se limita por dos partes:

- Un circuito exterior que se compone por dos partes, un receptor o resistencia y sus hilos de alimentación ( cuya resistencia se considerará nula )  $R$ .
- Un circuito interior formado por la resistencia interior de la pila y se designa por la letra " $r$ ".

Al formarse el circuito completo limitado por las dos resistencias ( $R$  y  $r$ ), se determinará una resistencia total del circuito, que será igual a la suma de las dos resistencias:  $R_T = R + r$  y según la ley de Ohm la  $I$  suministrada tiene por valor

$$I = \frac{E}{R_T} \quad \text{o sea} \quad I = \frac{E}{R+r}$$

Cuando se conecta una pila con un circuito se inicia una reacción química que libera electrones del polvo de cinc, con carga negativa fluyendo por el clavo de acero y recorren el circuito. Los electrones vuelven a entrar en el circuito por el electrodo positivo y completan el circuito fluyendo por el polvo de carbón.

**2.3.2 MANGANESO :** El manganeso interviene en la reacción. El carbón permite que la electricidad circule por la pila.

2.3.3 ELECTROLITO: Interviene en la reacción química de la pila y conduce la electricidad entre el carbón y el clavo de acero.

2.3.4 CLAVO DE ACERO: Está en contacto con el polvo de cinc y el electrodo negativo para que los electrones circulen libremente entre ambos.

2.3.5 EL ELECTRODO POSITIVO: Los electrones de la pila recorren el circuito y vuelven a entrar en la pila por el electrodo positivo.

2.3.6 POLVO DE CINCO: Pierden electrones y se convierten en iones positivos, los electrones fluyen por el clavo de acero y recorren el circuito.

2.3.7 SEPARADOR ABSORVENTE: Entre el cinc y el óxido de manganeso debe haber un separador absorbente, de lo contrario la pila no funcionaría.

## 2.4 CAPACIDAD DE UNA PILA

Es la capacidad de electricidad que puede suministrar una pila hasta su agotamiento o inutilidad completa, se expresa en amperes-hora

La capacidad está determinada por las dimensiones de los elementos constitutivos, varía con la corriente suministrada y aumenta si la corriente disminuye

Todos los elementos de la pila se desgastan siendo el primero el cinc.

Una pila normal suministra 800 amperes-hora por kilogramo de cinc desgastado. Es decir que la capacidad de una pila va de acuerdo con su volumen.

### 2.4.1 PRESENTACION DE UNA PILA.

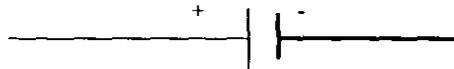


Fig. 2.4.1-1 Símbolo de la pila.

La F. e. m. de una pila seca varía entre 1.5 y 1.6 volts cuando la pila es nueva después baja a 1.4 volts estando inactiva, la resistencia interior es de 0.1 Ohms y aumenta con el tiempo.

La intensidad entregada será según la ley de Ohm de 15 Amperes.

## 2.5 DETERIORO DE LA PILA SECA.

La fabricación de las pilas secas va a continuar un largo tiempo y las industrias se han planteado un problema: de que hacer para incrementar la duración de la pila<sup>(34)</sup>. En la actualidad se han conseguido baterías con bastantes unidades que han alcanzado hasta un año de vida, utilizando pilas de tamaño grande, con pilas más pequeñas se ha conseguido que su duración sea de seis meses. Las pilas aisladas tienen menos duración pues su protección es menor, pueden funcionar después de varios meses de fabricadas y el tiempo de trabajo intermitente no pasa de ocho a doce horas, con buen funcionamiento.

Aunque la pila esté inactiva no cesa la reacción electrolítica dentro de ella, se produce Hidrógeno que si no tiene salida aumenta la presión y la resistencia dentro de la celda.

Si la pila tiene algún poro que dé salida a ese hidrógeno, también puede ocasionar la entrada de aire y salida de vapor de agua, como consecuencia la pila se seca más rápidamente y perece.

Cuando las pilas secas se agotan su aspecto interior es seco y quebradizo, y entonces la pila queda inutilizable y se desecha ya sea en los botes de basura, al medio ambiente o en grandes cantidades se disponen en los depósitos de basura en el Valle de México.

## 2.6 CONTAMINACION CAUSADAS POR LAS PILAS SECAS

### 2.6.1 CONTAMINACION POR INGESTION DIRECTA.

Las pilas están fabricadas con diversas sustancias<sup>(41,42)</sup>: unas contienen litio, otras óxido de mercurio, óxido de plata o dióxido de manganeso; casi todas llevan en su interior hidróxido sódico, un producto altamente corrosivo. Las pilas están generalmente cerradas y selladas con un precinto plástico.

Las lesiones pueden llegar a provocarse cuando un niño traga accidentalmente la pila. En este caso, si la pila llega a abrirse el hidróxido sódico puede llegar a ulcerar e incluso a perforar la pared del esófago, estómago o intestino, dependiendo de donde se encuentre la pila. Además si la pila contiene dióxido de mercurio este producto resultaría altamente tóxico para el organismo.

Las pilas nuevas son más peligrosas que las gastadas. A final de los años setenta se observaron los primeros casos serios de accidentes llegando incluso algunos, a ser fatales. Esto motivó a que en 1982 se llevara a cabo en EE.UU. un estudio a escala nacional que aportaría información de la gravedad de estos accidentes.

### 2.6.2 CONTAMINACION POR LIXIVIADO:

Las pilas que no se recuperan van a parar a vertederos que en la mayoría de los casos no están preparados para recibir sustancias tóxicas, donde se deterioran y terminan abriéndose. Cuando la lluvia cae sobre estos vertederos, el agua lava la basura o el terreno donde están internadas, arrastrando los productos tóxicos a corrientes de agua subterráneas, ríos y por último el mar.

En el agua el mercurio se transforma en otro producto ( metilmercurio ) que es realmente peligroso y se incorpora a los tejidos de los organismos acuáticos (bioacumulación). Este veneno se acumula en los cuerpos y tarde o temprano llega a nosotros por medio de los productos de consumo.

| PILAS          | LITROS POR CADA PILA |
|----------------|----------------------|
| Carbono - Cinc | 3,000                |
| Alcalinas      | 167,000              |
| Mercurio.      | 600,000              |
| Cinc - Aire.   | 12,000               |
| Oxido de Plata | 14,000               |

Tabla 2.6.2-1 Contaminación potencial del agua por mercurio según el tipo de pilas.

## 2.7 INCIDENTES CRITICOS CAUSADOS POR RESIDUOS PELIGROSOS CONTENIDOS EN LAS PILAS.

### 2.7.1 ENVENENAMIENTO POR MERCURIO EN MINAMATA.

Fue la primera que se conoció por la contaminación de un desecho industrial :el mercurio.

Minamata<sup>(14)</sup> es el nombre de una bahía localizada en el suroeste japonés, en donde la empresa Chisso instaló una fabrica que vertió sus desechos que contenían mercurio desde 1907. Las primeras manifestaciones se observaron en 1950, cuando se encontraron peces muertos flotando en el área. Años después empezaron a morir perros, gatos y cerdos, sin embargo la pesca se seguía practicando en la bahía y la población seguía consumiendo los peces ahí capturados.

En abril de 1956, una niña de 6 años ingresó al hospital de la corporación Chisso con síntomas de daño cerebral. Cinco semanas después, ingresaba su hermana menor y cuatro personas más con los mismos síntomas. Se inició entonces una investigación, llevándose acabo diversos análisis y experimentos, que permitieron determinar en 1960 como causa de la enfermedad al metilmercurio contenido en los peces que la población consumía. La enfermedad se presentó en bebés cuyas madres consumieron estos organismos contaminándose durante el embarazo, o en el período de lactancia.

Por medio de experimentos posteriores en animales de laboratorio, se confirmó el paso del mercurio a través de la placenta y el daño en el sistema nervioso del embrión.

En 1962 se tenían confirmados 121 casos de la enfermedad, 46 pacientes murieron. Para 1974 la cifra había ascendido a 798 casos de la enfermedad y 107 llegaron a morir. Se llegó a calcular que el 29% de niños afectados con deficiencias mentales y que habían nacido entre 1955 y 1956.

Hasta 1968 se logró que la empresa dejara de arrojar sus desechos a la bahía.

### 2.7.2 DAÑOS A LA SALUD PROVOCADA POR METALES PESADOS ( Japón )

En Japón<sup>(14)</sup>, hacia el año de 1960 la población se vio afectada por ingestión de alimentos contaminados cultivados en campos irrigados con aguas residuales que contenían zinc, cadmio y plomo. Los daños a la población fueron: músculo esqueléticos, fracturas múltiples, nefropatías. Se determinó como agente causal al cadmio, aunque no se descartó la posibilidad de interacciones con los otros metales.

### 2.7.3 CONTAMINACION POR PLOMO DE UNA FABRICA DE ACUMULADORES ( México ).

Los vecinos de la colonia Agrícola Oriental en la Delegación de Iztacalco del D. F.<sup>(32,33)</sup>, presentaron una queja ante las autoridades, en contra de una empresa dedicada a la recuperación de plomo de baterías gastadas. Algunas personas manifestaban signos de envenenamiento por plomo. Se sometieron a análisis de sangre, en los laboratorios de la SSA y los resultados mostraron rangos en los niños de 13.5 – 30.8  $\mu$ g/100 mL de sangre y para adultos de 8.2 a 18.8  $\mu$ g / 100 mL de sangre.

### 2.8 RECOLECCION, EVACUACION Y RECICLAJE DE PILAS.

El reciclaje de las pilas domésticas no está desarrollado en nuestro país, para eso hay muchas cuestiones a considerar como<sup>(37,38)</sup>.

- 1.- ¿ Quien debe separar las pilas?.
- 2.- ¿ Cual es la mejor forma de separar las pilas?.
- 3.- ¿ Quien paga el programa de separación para las pilas?.
- 4.- ¿ Cual es la forma más rentable de separar las pilas del flujo de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU)?.
- 5.- ¿ La disposición final de las pilas es ambientalmente correcta?

Todas estas preguntas deben tener respuesta antes de establecer un programa de recolección para las pilas.

A continuación se describen algunos pasos para establecer un programa destinado a la recolección de pilas domésticas, antes de desarrollar un programa de reciclaje. El primer paso consiste en determinar los tipos de pilas que van a ser recolectadas. Esto afectará a las estrategias de recolecciones públicas, a la localización de los centros de recolección, a los tipos de contenedores y a la evacuación final.

- 1) solamente pilas botón en donde se encuentran las pilas de óxido de plata, las de oxígeno, algunas alcalinas o de litio
- 2) pilas botón y pilas de níquel – cadmio
- 3) diversas pilas mezcladas (es decir botón, níquel-cadmio, cinc – carbón y alcalina)

También es importante conocer las normas locales, estatales y federales que el gobierno llegara a promulgar para la recolección, transporte, almacenamiento y evacuación de las pilas.

Después de completar la investigación, el paso que sigue es desarrollar un programa para la concientización de los ciudadanos que consiste en:

Desarrollar boletines, pósteres y anuncios informativos.

Los anuncios informativos pueden ser de carácter público, como la TV, la radio, imprenta, programas educativos escolares, anuncios en tiendas y grupos comunitarios.

En Estados Unidos los programas para el reciclaje de pilas no han tenido mucho auge debido a que la única pila que ellos reciclan es la pila óxido de plata, de óxido de mercurio y la de níquel – cadmio.

La mayoría de las empresas estadounidenses que aceptan pilas de níquel- cadmio las envían a Francia o a Suécia para su recuperación<sup>(37,41)</sup>. Sin embargo, una empresa, Inmetco, localizada en Ellwood City,

Pennsylvania, acepta pilas de níquel – cadmio. Esta empresa extrae el níquel y el cadmio y lo envía a la empresa zinc corporation of america, en Palmerton, Pennsylvania, para fabricar una aleación de zinc – cadmio, actualmente, ninguna empresa de Estados Unidos puede recuperar los componentes de las pilas alcalinas o de las pilas zinc- carbono.

Por lo tanto la mayoría de las pilas recolectadas en la actualidad se disponen en un vertedero de residuos peligrosos en donde se incineran.

Existen alternativas para sustituir los metales pesados de las pilas. Estas alternativas incluyen la búsqueda de otros materiales para sustituir a los metales pesados que se utilizan actualmente en las pilas.

Tres empresas de pilas de los Estados Unidos acaban de iniciar la comercialización de pilas con un bajo contenido de mercurio, que ya se venden en Europa. Otros fabricantes de pilas probablemente desarrollarán y venderán productos similares. También existe una investigación por parte de la industria para sustituir el plomo, el mercurio y el cadmio de las pilas por hidruro de níquel, litio recargable y menores cantidades de mercurio.

Mientras la industria de las pilas busca otros materiales para sustituir los constituyentes peligrosos, al menos otras dos empresas extranjeras ( Sumitomo, en Japón, y Recytech, S.A., en Suiza ) están estudiando el desarrollo de tecnologías de Reciclaje para todos los tipos de pilas domésticas primarias. En la figura 2.8-1 se muestra el proceso para reciclar pilas.

Sin embargo, hasta ahora, la tecnología para reciclar todo tipo de pilas domésticas, no se ha desarrollado ni utilizado en Estados Unidos y México.

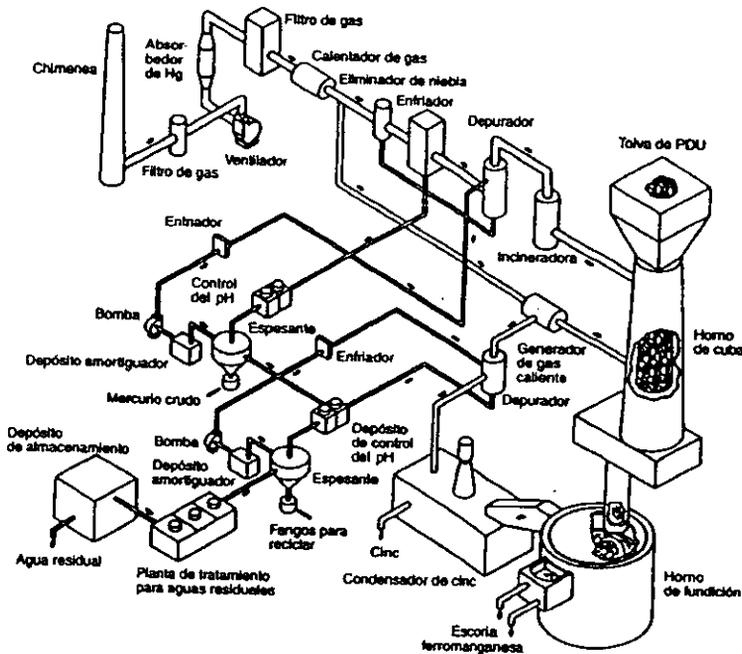


Fig. 2.8-1 Proceso para el tratamiento de pilas en Suiza.

Como se ha observado actualmente no existen normas federales sobre la recolección, reciclaje y disposición final de las pilas secas ( domésticas ). Sin embargo algunos estados de los Estados Unidos, han adoptado una legislación para controlar la evacuación de las pilas. En abril de 1990, la legislatura del estado de Michigan aprobó una ley ( Estatuto de Minnesota 115 A . 9155 ) que establecía regulaciones para las pilas secas usadas. Las provisiones de la ley incluyen:

- 1.- Queda prohibido para los ciudadanos el vertido en el flujo de los residuos sólidos urbanos de las pilas de óxido mercuríco, oxido de plata, níquel - cadmio o el vertido de baterías ácidas de plomo selladas, compradas por una agencia gubernamental, o una instalación industrial de comunicaciones o medicina.
- 2.- El fabricante de pilas botón, tiene que asegurar que cada pila será fácilmente identificable en cuanto al tipo de electrodo (es decir óxido mercuríco, oxido de cinc u óxido de plata) utilizado en la pila.
- 3.- A partir del primero de febrero de 1992 no pueden venderse pilas alcalinas con un contenido en mercurio que suponga más del 0.025 por 100 en peso.
- 4.- A partir del 1 de enero de 1992 no pueden venderse, pilas botón con una concentración de mercurio superior a 25 mg.

5.- A partir del 1 de Julio de 1993, los fabricantes ( excluyendo excepciones ) no pueden vender, distribuir u ofrecer en venta un producto de consumo recargable si la pila no puede ser separada.

Según datos reportados (Basura y contaminación) de William Rathje en el Distrito Federal<sup>(1024)</sup> ( México 1987 ) se consumen aproximadamente 272, 287 pilas a la semana, que se encuentran en las más diversas presentaciones en formas y tamaños, aunque predomina el uso de las tipo normal ( AA ), seguida por las tipo D y AAA.

El comportamiento en los diferentes estratos sociales es irregular. El menor consumo por hogar/semana se presenta en el estrato medio con 30% , el estrato alto sobre sale con el 90%, mientras que el estrato bajo es del 70%.

## 2.9 SOLUBILIDAD, FILTRACION, EVAPORACION, CRISTALIZACION.

### 2.9.1 SOLUBILIDAD.

Una disolución se forma cuando un gas<sup>(36,40)</sup>, un líquido o un sólido se disuelven en un líquido, llamado el disolvente, los gases y aun los sólidos pueden actuar como disolventes ejemplo el cinc disuelve al mercurio o el paladio metálico disuelve gas hidrógeno . La sustancia disuelta se llama soluto, por lo tanto una disolución se puede definir como una mezcla homogénea de un soluto y un disolvente.

La importancia de las disoluciones reside en el hecho de que la mayoría de las reacciones químicas que ocurren en la naturaleza, así como en las industrias químicas, se realizan en disoluciones.

En la preparación de disoluciones es necesario conocer la solubilidad de los solutos, así como la miscibilidad de los disolventes y los factores que pueden afectar la solubilidad. Algunos de estos factores son:

La naturaleza del disolvente y del soluto, la temperatura, Tamaño de la partícula, el pH, la agitación .

El concepto de miscibilidad trata de las disoluciones en donde los líquidos se disuelven uno en otro en todas proporciones ejemplo agua y ácido acético, benceno y tolueno etc.

### FACTORES QUE CONTROLAN TODO EQUILIBRIO

La tendencia hacia un mínimo de energía.

La tendencia hacia un máximo de desorden.

- Efecto de la distribución al azar ( desorden ) .

En un cristal, las moléculas están distribuidas en una forma sumamente, regular y ordenada. La red cristalina es tan regular que conociendo la distribución en un pequeñísimo elemento de volumen, que se denomina celda unitaria, es posible predecir la distribución en todo el cristal.

Si consideramos un cristal a 0°K, donde no hay vibraciones atómicas o moleculares ( la energía cinética de traslación de los átomos es cero ), es decir no habrá desorden, estará perfectamente ordenado. A medida que el cristal aumente de temperatura las moléculas comienzan a vibrar y a

desordenarse. El desorden (o entropía) aumenta al aumentar la temperatura. Si el cristal es colocado en un líquido en el cual se disuelve, el orden maravilloso del cristal resulta destruido. Las moléculas se alejan de la ordenada superficie del cristal y el sistema resulta altamente desordenado.

También ocurre que este desorden es mayor para disoluciones diluidas que para disoluciones concentradas.

#### Efecto de la Energía.

Se comprueba que al disolver sólidos en alcohol, especialmente las sales se absorbe calor .

Las moléculas de un cristal tienen una energía potencial menor que en el solvente donde están mucho menos densamente distribuidas. Por lo tanto, la tendencia del sistema de alcanzar un estado de mínima energía favorece la formación de cristales dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a las cuales se efectúa el proceso.

#### Efecto de la temperatura.

Al aumentar la temperatura, más y más moléculas poseen la energía necesaria para vencer la barrera de energía y pasar al estado más desordenado. Esto significa que a medida que aumenta la temperatura debe esperarse un aumento de la solubilidad.

### 2.9.2 FILTRACIÓN.

La filtración es un proceso de separación de un sólido suspendido en un líquido o en donde se utiliza un medio poroso para retener el sólido.

Métodos de filtración.- La filtración de productos químicos en el laboratorio o en la industria puede lograrse por varios métodos: a presión normal, en caliente y en vacío y a elevada presión (filtros prensa).

Medios filtrantes.- Un medio filtrante es una sustancia porosa cuya misión es la de retener las partículas de sólidos en suspensión y dejar pasar el líquido. Ejemplos: Papel filtro de diferentes tamaños de poro, acetato de celulosa y nitrato de celulosa, algodón , gasa, fibra de vidrio, asbesto, cerámica, arcillas y arena etc.

### 2.9.3 EVAPORACIÓN

Es el cambio de fase llamado evaporación, en donde un líquido se convierte en su vapor sin que este alcance la temperatura de ebullición. La evaporación es un fenómeno que se efectúa en la superficie del líquido, circunstancia que la distingue de la vaporización, pues este se produce en toda la masa del líquido que hierve.

La evaporación en un recipiente abierto continúa hasta que se evapora todo el líquido, el agua de un florero o un vaso " desaparece " al evaporarse en la atmósfera. En un recipiente cerrado, la situación es bastante distinta ; la evaporización solo ocurre hasta que se alcanza, el equilibrio entre el líquido y el vapor.

La evaporación es utilizado para enriquecer disoluciones en materia disuelta mediante evaporación parcial del disolvente, fenómeno aplicado regularmente a disoluciones salinas. La evaporación provoca siempre un descenso de temperatura del líquido que se evapora.

#### 2.9.4 CRISTALIZACION .

La cristalización tiene por objeto llevar un compuesto a la forma de sólido cristalino, partiendo de la sustancia en disolución , fundida o en una fase de vapor. Prácticamente la cristalización tiene interés a partir de disoluciones químicas.

La condición principal para que se realice la cristalización de una sustancia es que su solubilidad en un determinado disolvente varíe considerablemente con la temperatura. Si se trata de cristalizar una sustancia pura se logra enfriándola por debajo de su punto de fusión.

Cuando se parte de una disolución debe saturarse o mejor sobresaturarse y después enfriarse.

Tipos de cristalización.- Existen los siguientes métodos de precipitación , fusión y sublimación

Sublimación consiste en convertir en vapor el elemento y posteriormente enfriar.

Cristalización de compuestos inorgánicos y orgánicos.- En química inorgánica no resulta difícil la obtención de cristales y se emplea el agua como único disolvente.

En química orgánica la cristalización es más difícil y tiene gran importancia la elección de disolvente adecuado. Un disolvente apropiado para cristalización deberá llenar los siguientes requisitos:

- a) Que a temperatura elevada disuelva rápidamente el compuesto ( soluto ).
- b) Que a baja temperatura el soluto sea muy poco soluble.
- c) Que no reaccione con el soluto.
- d) Que se evapore fácilmente.
- e) En frío, las impurezas sean más solubles que el soluto.

## 2.10 MARCHA DE CATIONES

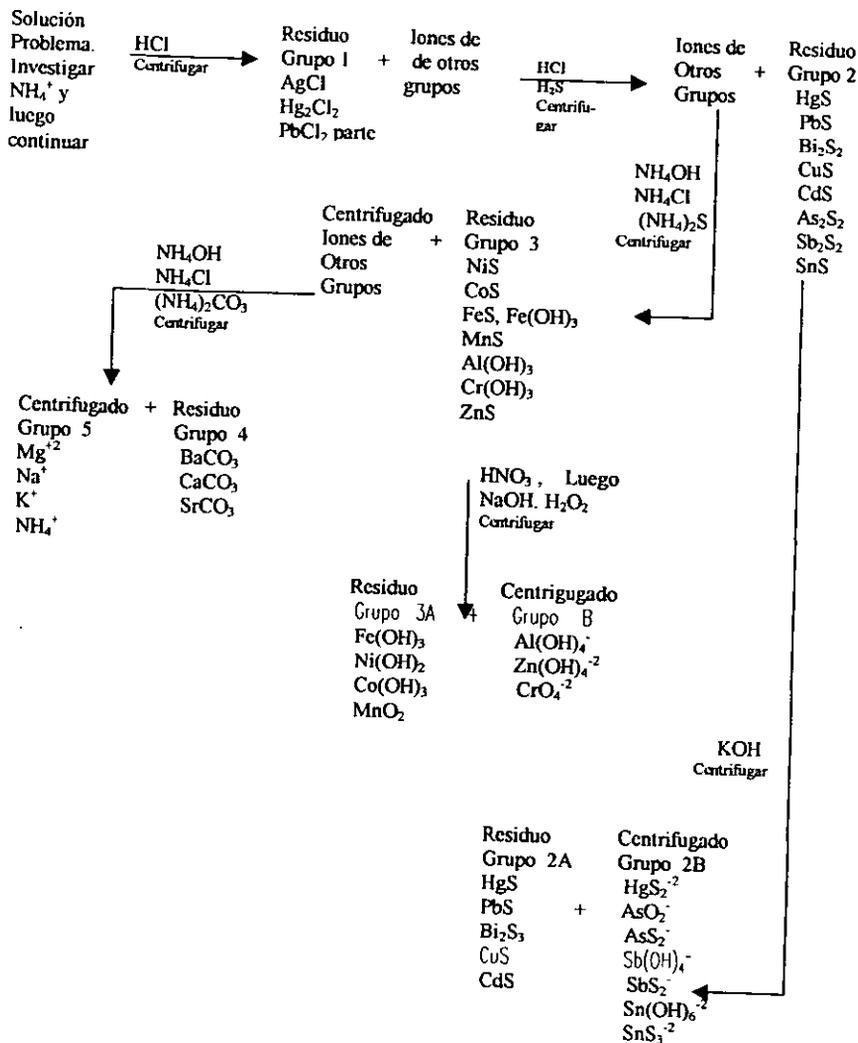
La mayor parte de los compuestos inorgánicos sufren disociación iónica, y como los métodos analíticos requieren que las sustancias se hallen en solución, el análisis cualitativo inorgánico se limita generalmente a reconocer los diferentes iones ( cationes y aniones ) que constituyen la sustancia examinada, independientemente de cómo estaban cambiando originalmente en la muestra.

El análisis de una sustancia se puede realizar mediante reacciones específicas o mediante un procedimiento sistemático<sup>(36)</sup>. una reacción específica para un ion determinado puede usarse en determinadas condiciones experimentales, aun en presencia de otros iones, sin que éstos interfieran.

por ejemplo el ion  $\text{NH}_4^+$  se investiga calentando la muestra con álcali: si hay sales de amonio se produce la reacción  $\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$ , se produce desprendimiento de  $\text{NH}_3$ , reconocible por el olor.

Las reacciones que dan un mismo resultado solo con pocos iones se llaman selectivas. Cuando menor es el número de los iones que reaccionan de este modo, tanto más selectiva es una reacción determinada. por ejemplo el ácido clorhídrico, es más selectivo para el amoníaco; a su vez, el amoníaco es más selectivo para los álcalis; el ion  $\text{S}^{2-}$  en solución ácida es más selectivo que en básica y así sucesivamente.

DIAGRAMA 2.10-1 pasos para realizar la marcha de cationes por grupos.



## 2.11 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Instrumento registrador que mide la intensidad de las radiaciones luminosas de un espectro.

El espectrofotómetro, al analizar la fotografía del espectro, suministra una curva de las densidades de este, o sea de la intensidad de las distintas radiaciones.

Con respecto a los átomos se utiliza el espectrógrafo de masa y es un aparato que permite identificar los átomos presentes en una disolución, especialmente los isótopos de un mismo cuerpo.

El espectrógrafo de masa funciona como sigue: primeramente se ionizan los átomos con objeto que puedan ser atraídos o repelidos: a continuación se proyecta en un campo eléctrico que los desvía según su masa y su velocidad; pasan después por un campo magnético que los desvía de nuevo. Cada ion sigue una trayectoria diferente y todos de igual masa van a chocar en un mismo punto de una placa fotográfica. El análisis de las huellas permite identificar los isótopos y determinar las proporciones. En aparatos muy potentes, la placa es remplazada por un colector en el cual pueden recogerse cantidades utilizables de los isótopos.

Con respecto a electrones, se utiliza el Espectrógrafo Magnético, dispositivo fundado en la acción de un campo magnético que desvía la trayectoria de los electrones en función de su rapidez y permite clasificarlos por velocidades.

### 2.11.1 PRINCIPIO BASICO DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCION ATOMICA.

El espectro de absorción atómica es un método de análisis de los metales en disolución, de cuanta energía absorben los átomos o elementos

El aparato de Absorción Atómica se compone de la parte óptica la fuente de resonancia, el diafragma o SLIT, el monocromador, el detector y amplificador, pasando como punto final a la pantalla.

Para el Sistema de Atomización se encuentra constituido por el Ebulizador donde se succiona la muestra transformándola en gotas gruesas, esas gotas se conducen a una cámara de mezclado o rociado donde esas gotas gruesas se transforman en gotas muy pequeñas en forma de gas que a su vez se descompone en un sistema de atomizador de flama en donde se obtiene una radiación de los átomos libres, la cual esa radiación es detectada, leída, amplificada y reportada en la pantalla.

Dicho equipo lee átomos en estado basal, mientras mayor sea la concentración de átomos mayor será la absorbancia.

Este método de leer la absorción partiendo de la concentración de las disoluciones se basa en la ley de Lambert y Beert.

$$A = \log \frac{1}{T}$$

En donde especifica que la absorción es directamente proporcional a la concentración  $A \approx C$ .

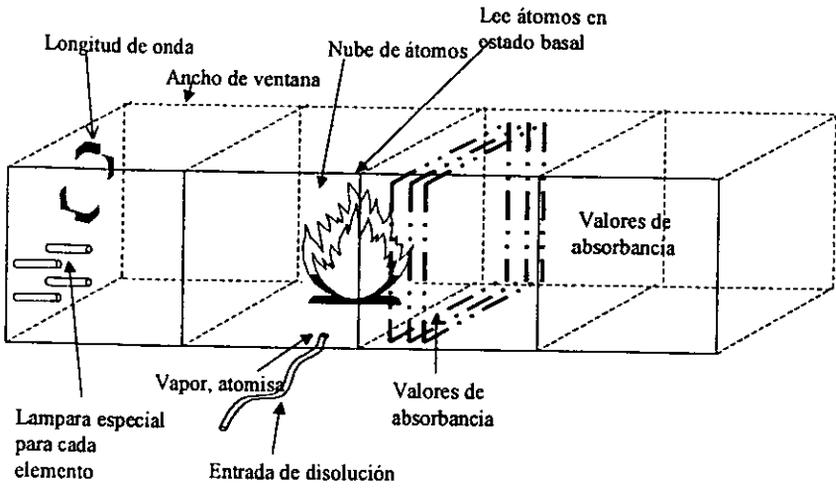


Fig. 2.11-1 Espectrómetro de absorción atómica de flama.

## 2.12 REACTORES QUÍMICOS.

El objetivo de la ingeniería de reactores es llevar a cabo una transformación química en condiciones de operación favorables para producir una cierta cantidad de producto. En un intervalo dado y logrando una conversión o selectividad que es fijada, de antemano, o que se requiera que sea máxima.

La Ingeniería de Reactores<sup>(A,15)</sup> estudia las reacciones químicas a escala industrial, la cual se enfoca al diseño de reactores químicos, tomando en cuenta aspectos de costo y optimización, englobando la obtención del modelo matemático cinético.

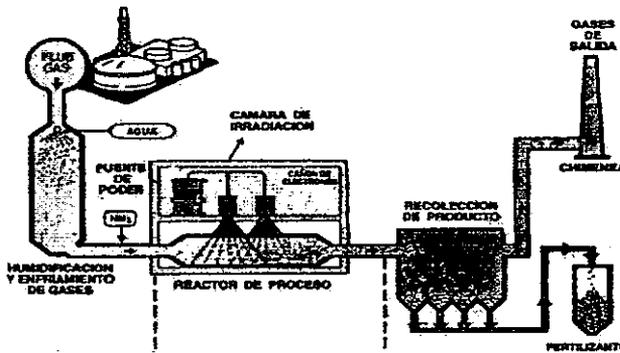


Fig. 2.12-1 Reactor químico

### 2.12.1 TIPOS DE REACTORES.

Los reactores químicos se han clasificado de una manera general en dos formas una que se relaciona con el tipo de operación y la otra según sus características de diseño. la primera clasificación se asocia con reacciones homogéneas y divide a los reactores en: Discontinuos, Continuos y Semicontínuos.

Una reacción es homogénea si se efectúa en una sola fase, es heterogénea si al menos se requieren la presencia de dos fases.

**2.12.1.1 REACTOR DISCONTINUO.** Este tipo admite todos los reactivos al principio y los procesa según un curso predeterminado de reacción durante el cual no se alimenta o se extrae ningún material. Por lo común, el reactor tiene la forma de un tanque con o sin agitación, y se usa para producir en pequeña escala. La mayoría de los datos cinéticos básicos del diseño de reactor se obtienen en esta clase de equipo.

**2.12.1.2 REACTOR CONTINUO:** En el reactor continuo los reactivos se introducen y los productos se extraen simultáneamente y en forma continua en los reactores de esta índole.

Este puede tener la forma de un tanque, una estructura tubular o una torre, y tiene multitud de aplicaciones en plantas a gran escala con el propósito de reducir los costos de operación y facilitar el control de la calidad del producto.

Para este tipo de reactor, el control de calidad se facilita por los dispositivos de desviación interna y calentamiento que se requieren para el arranque y el paro del reactor, cuenta con medios para llegar a la operación estable. Paro total, es decir detener el proceso, ya sea en caso de mantenimiento rutinario o de alguna falla.

**2.12.1.3 REACTOR SEMICONTINUO:** En esta categoría se encuentran aquellos reactores que no satisfacen las dos clases anteriores. En uno de los casos, alguno de los reactivos se cargan al principio, en tanto que los reactantes se clasifican continuamente conforme se desarrolla la reacción. Otro tipo es similar al reactor discontinuo, excepto que uno o más de los productos se extraen en forma continua.

Los reactores químicos se han clasificado también de acuerdo con sus características de diseño.

**2.12.1.4 REACTOR TANQUE:** Es de tipo de uso más común en la industria química. En la mayoría de los casos, está equipado con algún medio de agitación (por ejemplo, centrifugación, oscilación o sacudidas así como de elementos para la transferencia de calor por ejemplo intercambiadores de calor de cubierta, externos e internos). Esta clase admite tanto la operación discontinua, como la continua en amplias gamas de temperaturas y presiones.

**2.12.1.5 REACTOR TUBULAR:** Este tipo de reactor se construye de un solo tubo continuo o varios tubos en paralelo. Los reactivos penetran por un extremo del reactor y el producto sale por otro, con una variación continua en la composición de la mezcla de reacción entre estos dos puntos, la transferencia de calor hacia el reactor o desde este se logra por una camisa o un diseño de tubos y carcasa. El reactor tubular tiene aplicación en casos en los que es indispensable el retromezclado en la dirección del flujo. Las reacciones gaseosas a gran escala tales como la disociación catalítica de hidrocarburos, la conversión de aire en NO, y la oxidación de NO en NO<sub>2</sub> son ejemplos de la aplicación de este género de reactores.

**2.12.1.6 REACTOR DE TORRE:** Este se caracteriza por su estructura cilíndrica vertical con una relación grande entre la altura y el diámetro, puede tener desviadores o rellenos sólidos ( Reactivos, Catalizadores o Inertes ) o bien quizá se limite a una torre vacía, y se utiliza para procesos continuos de reacciones heterogéneas. Un ejemplo es el horno de cal y las unidades de absorción de gases para reacciones gas-líquido , incluyendo las torres empacadas, las de platos y las de rociamiento.

**2.12.1.7 REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO:** Se trata de un depósito cilíndrico vertical que contiene partículas sólidas finas que son catalizadores o reactivos. La corriente del reactivo fluido se introduce en la base del reactor a una velocidad tal que los sólidos flotan en la corriente del fluido sin salir del sistema. En estas condiciones, el lecho de partículas se comporta como un líquido en ebullición que tiende a igualar la composición de la mezcla de reacción y la temperatura a lo largo del lecho se crea cierto grado de retromezclado. Generalmente se considera que ésta es una de las ventajas específicas del reactor de lecho fluidizado.

Su desventaja es la trituración del catalizador con el arrastre del material fino resultante.

**2.12.1.8 REACTOR PARA FASE DISPERSADA:** Este tipo de reactor se caracteriza por una columna vertical que contiene partículas de catalizador muy finas suspendidas en un medio líquido ( Por ejemplo, Aceite ) Que puede ser uno de los reactivos.

## 2.12.2 FACTORES QUE AFECTAN EL FUNCIONAMIENTO:

Los productos de un reactor químico dependerán de las reacciones a que estén sujetos los reactivos presentes en la alimentación. Se requieren conocer cuales son estas reacciones y como se modifican sus velocidades con las concentraciones y la temperatura, por tanto, es necesario saber cuanto tiempo permanecen en el reactor, cualquier elemento que pasa por él y cual es su entorno ( a concentración y temperatura se refiere ).

## 2.13 BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

El punto de partida de todo diseño es un balance de materia de alguno de los compuestos que intervienen en la reacción, considérese un elemento de volumen del reactor a lo largo de un pequeño intervalo de tiempo. El balance de materia de un reactante en la unidad de tiempo.

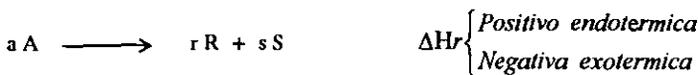
$$\begin{matrix} \text{Moles introducidos} & = & \text{Moles extraídos} & + & \text{Moles Reaccionados} & + & \text{Moles acumulados} \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 \end{matrix}$$

Estos cuatro términos constituyen el balance de materia:

En un reactor intermitente o por lotes los términos 1 y 2 serán ( cero ), en un proceso de separación física, el término ( 3 ) será ( cero ).

En el caso de un reactor a régimen permanente el termino ( 4 ) será cero.

2.13.1 TERMODINAMICA: La termodinámica suministra dos fuentes importantes de información necesaria para el diseño, el calor desprendido o absorción de calor y la extensión máxima de la misma.



2.13.2 CINETICA QUIMICA: Es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra.

Es decir estudia ( La velocidad a la que ocurren las reacciones químicas, Permite obtener expresiones de velocidad de reacción, estudian los factores que afectan la velocidad de reacción, trata de explicar la interacción que existe a nivel molecular ) y lo representa la siguiente ecuación.

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = k C_A^{a_1} C_B^{a_2} C_C^{a_3} C_D^{a_4}$$

Dicha ecuación engloba los siguientes parámetros.

$\alpha_i, C_i, P_i, P_T, k$ : que son Orden de reacción, Composición, Presión parcial, Presión total, Coeficiente cinético.

### 2.13.3 FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

En los sistemas homogéneos las variables son: Temperatura, presión, y la composición.

En los sistemas heterogéneos, el problema es más complejo por presentar más de una fase. (Temperatura, presión, composición y los fenómenos de transporte como difusión y transmisión de calor).

2.13.4 VELOCIDAD DE REACCIÓN ( $r_i$ ). Es una medida de la rapidez con que los componentes cambian con respecto al tiempo debido a la reacción química, para mejorar o retardar la reacción.

( $r_i$ ) está en función de( temperatura, presión, composición, catalizador, fenómeno de superficie).

$$r = \frac{1 \Delta \epsilon}{V dt}$$

$V =$  Volumen del sistema  
 $\epsilon =$  Avance de reacción  
 $t =$  Tiempo

Para reactores homogéneos

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

Si el valor de  $r_i$  es positivo se refiere a productos y si es negativo a reactivos.

$$r_i = \frac{\text{moles de } i \text{ transformados}}{\text{unidad de volumen de fluido o del reactor} * \text{tiempo}}$$

Para reactores heterogéneos ( sólido - fluido )

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt}$$
$$r_i = \frac{\text{moles de } i \text{ transformados}}{\text{masa de solido} * \text{tiempo}}$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor y no hay distinción entre  $V$  y  $V_r$ .

Empleándose indistintamente a ecuación  $r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}$  ó  $r_i = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt}$

En los sistemas heterogéneos resulta aplicable todas las definiciones de velocidad de reacción y la forma de la ecuación cinética empleada en cada caso particular es cuestión de conveniencia.

2.13.5 GRADO DE CONVERSION ( $X_A$ ). Es la fracción de un reactivo que se convierte en producto.

$$X_A = \frac{\text{moles iniciales de A} - \text{moles finales de A}}{\text{moles iniciales de A}}$$

2.13.6 AVANCE DE REACCION: Mide la proporción en que avanza una reacción en el sentido de que los reactivos sean transformados en producto.

$$\epsilon = \frac{\eta_i - \eta_{i0}}{\nu_i}$$

$\eta_{i0}$  : moles iniciales del componente i

$\eta_i$  : moles finales del componente i

$\nu_i$  : coeficiente estequiométrico

$\eta_{i0}$  Inicialmente hay moles del componente  $A_i$  en el sistema y en un cierto tiempo después hay  $\eta_i$  moles de  $A_i$ .

2.13.7 MODELO CINETICO ( LEY DE POTENCIA ). Es una ecuación diferencial que define la velocidad de cambio de una variable.

$$r_i = \frac{d\epsilon}{dt} = f(\text{temperatura, concentración})$$

### 2.13.7.1 MODELO DE LEY DE POTENCIA.

$$r_i = \kappa \pi C_i^{\alpha_j} = \kappa C_A^{\alpha_1} C_B^{\alpha_2} C_C^{\alpha_3}$$

$\kappa$ : Constante de velocidad de reacción.

$C_i$ : Es la concentración del componente  $i$

$\alpha_j$ : Orden de reacción, el cual puede ser un número fraccionario o número entero positivo

$\pi$ : Pi.

### 2.13.8 ORDEN DE REACCION.

Es el exponente al cual están elevados las concentraciones de los reactivos en el modelo de ley de potencia y no necesariamente tiene un valor entero.

$$r_i = \kappa C_A^\alpha C_B^\beta$$

La reacción es de orden alfa con respecto a A

La reacción es de orden beta con respecto a B

La reacción es de orden global  $n = \text{gama} + \text{beta}$ .

### 2.13.9 REACCION ELEMENTAL Y NO ELEMENTAL.

En el caso de reacción elemental se caracteriza por que existe correspondencia entre el orden de reacción y el coeficiente estequiométrico.



$$r_A = \kappa(T) C_A^1 C_B^1 \quad \text{Ecuación Cinética.}$$

## 2.14 ELECCION DEL TIPO DE REACTOR A DISEÑAR.

De acuerdo a las características de las pilas, las cantidades de pilas que se van a emplear, las características del ácido nítrico y las condiciones en donde se llevarían a cabo los ensayos, y el lugar en donde se establecería el reactor vendría siendo en un laboratorio.

Por eso el reactor que mejor se ajusta a las condiciones de un laboratorio y en menor escala. Es el reactor discontinuo, que es el equipo de reacción más simple de concebir.

En el los reactivos se introducen al principio de la operación; después de lograr la concentración del reactivo o las condiciones de temperatura y presión necesarias, la transformación se efectúa hasta que se obtiene la conversión deseada. Comúnmente a estos equipos se les llama sistema de reacción cerrados, ya que durante el tiempo de reacción, no existe flujo de entrada o salida de material.

Los elementos esenciales que caracterizan a este tipo de reactor son:

- Un recipiente con sus dos dimensiones de altura y diámetro semejantes, capaz de contener un volumen determinado de mezcla de reacción.
- Una superficie disponible para el intercambio de calor
- Un sistema de agitación para mezclar, si es necesario, los reactivos y para facilitar el intercambio de calor en la superficie de transferencia.

El reactor con estas características, se puede deducir que es un equipo propio para reacciones en estado líquido y difícilmente es aplicable a sistemas gaseosos. Generalmente es empleado para producción a pequeña escala o para la obtención de datos cinéticos a nivel experimental y planta piloto. Además es muy versátil ya que puede ser empleado para varios productos sucesivamente.

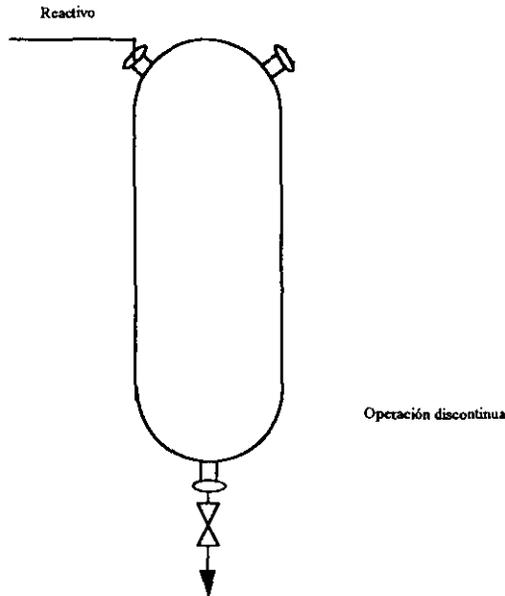


Fig. 2.15-1 Reactor batch

2.15 BALANCE DE MATERIA EN EL REACTOR DISCONTINUO.

Como en un reactor discontinuo la composición es uniforme en cada instante, podemos efectuar el balance en todo el reactor. Teniendo en cuenta que durante la reacción no entra ni sale fluido del sistema.

Un balance de materia alrededor de todo el reactor para cualquier reactante A, conduce a.

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Desaparición} + \text{Acumulación.}$$

A la entrada y la salida se toma el valor de cero por no haber flujo

La acumulación se especifica como  $-\frac{dN_A}{dt}$ ,  $\frac{\text{moles A}}{s}$

La desaparición es igual a  $(-r_A)V$ ,  $\frac{\text{moles A}}{s}$

Es decir que  $-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V$  .....1

Cuando el  $V = \text{cte}$ , ó  $v_a = 0$  se tiene que  $-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)$

$$t = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \dots\dots\dots 2$$

La ecuación (2) relaciona las cuatro cantidades,  $C_{A0}$ ,  $C_A$ ,  $-r$ ,  $t$  y conociendo tres cualesquiera de ellas permite evaluar la cuarta.

Si  $C_{A0}$ ,  $C_A$  ó  $t$  es la incógnita se integra sencillamente la ecuación (2) ya sea analíticamente o numéricamente, pero si  $-r_A$  es la incógnita, el problema se hace más difícil. Existen dos métodos para resolver el balance el diferencial o el integral.

Forma integral, orden cero, homogéneo.

$$A \longrightarrow \dots\dots\dots -r_A = k$$

Para  $t \leq \frac{C_{A0}}{k}$  -----  $\frac{kt}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = x_A$

Para  $t \geq \frac{C_{A0}}{k}$  -----  $C_A = 0$

## 3

### PARTE EXPERIMENTAL Y TEORICA (Material y Método)

#### 3.1 MATERIAL.

- Frascos ámbar de vidrio de 1 a 3 litros, con tapadera de plástico.
- Frasco de polietileno de 500 y 250 mililitros, con tapadera de plástico
- Frasco de polietileno de 50 mililitros, con tapadera de plástico
- Pipetas aforada de 50 mililitro
- Pipetas graduadas de 1,2, 5, 10 y 25 mililitros
- Balanza analítica.
- Parrilla de calentamiento.
- Matraces.
- Vasos de precipitados
- Piseta.
- Perilla
- Papel filtro Whatman 44
- Embudo
- Agitador
- Etiquetas.

#### 3.2 REACTIVOS.

Los reactivos que se mencionan en esta sección fueron adquiridos en el centro de acopio y en el CERFIS de la FES Zaragoza y utilizados sin ulterior purificación; el ácido sulfhídrico se obtuvo a partir de un previo tratamiento de la pirita ( $S_2Fe$ ) con ácido clorhídrico ( $HCl$ ).

- Pilas Secas
- Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ) a 71.0 %
- Agua Regia
- Agua destilada
- Ácido Clorhídrico ( $HCl$ ) a 37.9 %
- Ácido clorhídrico
- hidróxido de amonio
- Cloruro de Amonio
- Carbonato de Amonio
- Cloro
- Pirita

### 3.3 EQUIPO Y MEDICIONES.

La disolución de pilas se llevó a cabo en una campana de extracción de vapores y gases, para determinar la cantidad de sólidos, como carbón o cristales precipitados se empleó la balanza analítica, en el estudio de disolución de pilas se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica ( Perkin – Elmer 460 ), en la evaporación de las disoluciones se utilizó una parrilla eléctrica.

### 3.4 METODO.

Para tratar las pilas secas, existen diferentes métodos, entre ellos está la separación de los componentes de pila por la técnica manual, el de molienda, destilación a presión alta y el método de almacenar las pilas en vertederos de residuos peligrosos para posteriormente incinerarlas en incineradores adecuados para que las pilas no contaminen.

En el presente trabajo consta de una serie de objetivos que se fundamentan en la disolución de las pilas, con ácido nítrico y la recuperación de sus componentes mediante el proceso de disolución y la concentración de las disoluciones evaporando y cristalizando.

A continuación se describen cada uno de los pasos seguidos.

#### 1.- Desarrollar un Método que permita el Tratamiento de las pilas domésticas comunes por disolución.

Para lograr este objetivo se realizaron los siguientes pasos.

#### 3.4.1 RECOLECCIÓN DE PILAS.

Se pidió a profesores, alumnos y trabajadores de la FES Zaragoza, para que las pilas que llegaran a desechar las condujeran al contenedor de pilas que se encuentra en el centro de acopio de la misma Institución.

Por otro lado se hizo contacto con trabajadores de empresas para que las pilas que llegaran a desechar lo almacenaran en un lugar señalado, para que periódicamente se colectaran y se trasladaran al centro de acopio en donde se inicia su clasificación y su tratamiento para después realizar el método de disolución.

#### 3.4.2 CLASIFICACIÓN DE PILAS

Las pilas colectadas se clasificaron de la siguiente manera:

- 1.- Se separaron las pilas cilíndricas de las pilas botón
- 2.- Las pilas cilíndricas se clasificaron como alcalinas y por otro lado las cinc-carbón, para posteriormente clasificarlas por marcas y finalmente se clasifican por tamaños.
- 3.- Las pilas botón se clasificaron de acuerdo a la marca y después por el tamaño.

### 3.4.3 NÚMERO APROXIMADO DE PILAS QUE SE DESECHAN DIARIAMENTE EN EL D.F.

Para encontrar un promedio de la cantidad de pilas que se desechan en el Distrito Federal se tomaron datos de consumo de pilas por estratos socioeconómicos proporcionados por (basura y contaminación) tomando como base que en el estrato bajo el promedio de número de habitantes por familia es de 5.43 y consumen 0.4 mL / hogar/ semana de pilas, en el estrato medio es de 5 integrantes por familia y consumen 1.1 mL / hora/ semana, en el estrato alto el promedio de integrantes por familia es de 4.50 y no se especifica el consumo de pilas. Con esta información se procese realizar los cálculos especificados en el apéndice 2.

### 3.4.4 LAVADO DE MATERIAL.

- 1.- Preparar una disolución de jabón, extrán libre de fosfatos 2% V/V.
- 2.- Remojar el material de 4 a 8 horas en jabón de extrán.
- 3.- Enjuagar con agua de la llave.
- 4.- Preparar una disolución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 10% V/V.
- 5.- Llenar los envases con ácido sulfúrico al 10% V/V durante 12 horas.
- 6.- Enjuagar con agua destilada
- 7.- Escurrir frascos y tapas

### 3.4.5 SEPARACIÓN DE LAS PARTES DE DIFERENTES MARCAS DE PILAS.

Se toman pilas de diferentes marcas y se procede abrirlas con unas pinzas de electricista, separando cada una de sus partes, registrando el peso de cada uno de ellos.

Para las pilas tipo botón se hizo difícil la separación de las partes por su configuración motivo por el cual se procedió cortarlas a la mitad, registrando los cambios que se observaron.

### 3.4.6 DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE LAS PILAS.

#### 3.4.6.1 PROCEDIMIENTO.

- 1.- Seleccionar pilas de cada marca tanto cilíndricas como las redondas ( Botón ) de diferentes tamaños.
- 2.- Limpiar, eliminar impurezas ( de polvos y materiales adheridos )
- 3.- Pesar cada pila y registrar el peso, la marca, el tamaño D, C, AA, AAA, de cada pila en una tabla
- 4.- Tomar 30 mL de ácido nítrico para disolver una pila cilíndrica o 5 pilas tipo botón

Las disoluciones se deben llevar a cabo en contenedores de vidrio Borosilicatado ( Pyrex. ) o en frascos de polipropileno, conduciendo el bióxido de nitrógeno en agua para que se disuelva ( como lo muestra el dibujo 3.4.6.1-1 ).

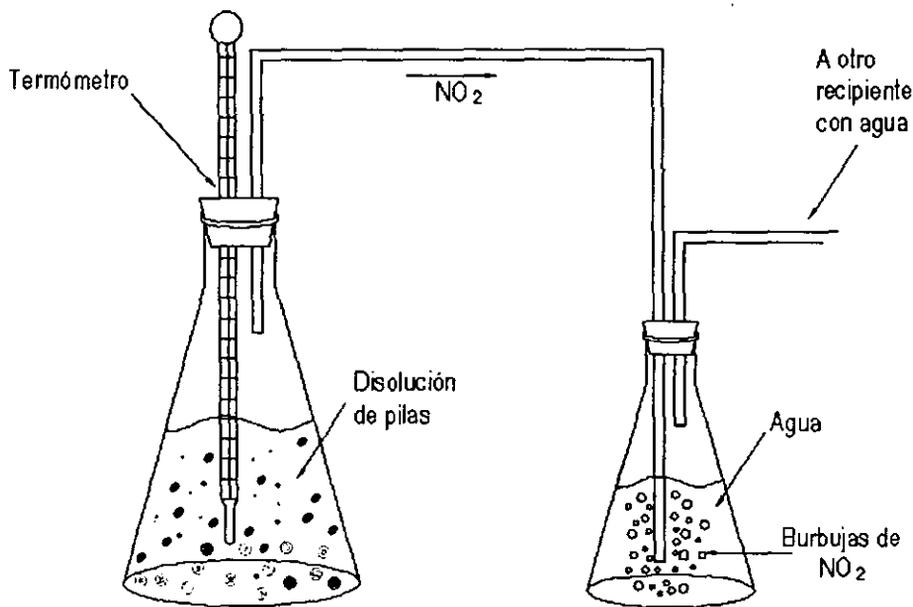
Para obtener disoluciones de pilas se presenta una reacción exotérmica entre el ácido nítrico y la pila.

A las pilas que no reaccionaron se les realizó una perforación o se les retiró el aislante para que hubiera mayor área de contacto.

En el caso que aun perforando o retirando el aislante de las pilas persistiera la problemática de disolverlas se decidió probar a nivel laboratorio con otros disolventes como el cloro, agua regia y ácido nítrico a diferentes concentraciones agregando calor.

Estos pasos se realizaron con el fin de buscar un disolvente adecuado que disolviera totalmente las pilas y permitiera desarrollar adecuadamente la metodología para llegar a la cristalización de los componentes de las pilas.

Después de que el sistema dejara de desprender burbujas y se observara una disolución negra, sin presencia de sólidos metálicos, es indicio de que la reacción a concluido, se desmonta y se procede a filtrar la disolución, dejando secar los sólidos obtenidos en el papel filtro, posteriormente se pesan y se registran los datos en una tabla, la disolución filtrada de las pilas se guardan en frascos etiquetados para su uso posterior.



Dibujo 3.4.6.1-1 ., disolución de pilas comunes ( cilíndricas y de tipo botón ).

### 3.4.7 EVAPORACION:

En 30 mL. de ácido nítrico concentrado se disuelve una pila cilíndrica o 5 pilas tipo botón y se dejan a que reaccionen, terminada la reacción, es decir cuando la disolución se torne de un concentrado negro y deje de desprender burbujas y vapores se procede a filtrar y se mide la cantidad de disolución que se obtiene por cada pila disuelta posteriormente, se vierten en un vaso de precipitado limpio, pesado y etiquetado, los vasos con disolución de pilas se colocan en una parrilla eléctrica a 80 °C, para llevar a la concentración y después al secado total.

### 3.4.8 CRISTALIZACION.

Se realizan las disoluciones de pilas, posteriormente se toman 30 mL. de cada una de las diferentes disoluciones de las pilas cilíndricas y pilas tipo botón, se vierten individualmente en su correspondiente frasco con boca ancha, etiquetado correctamente con la información de la disolución que contiene y posteriormente se procede a evaporar.

Cada uno de los frascos con su respectiva disolución se coloca en la parrilla eléctrica a 80 °C para que se realice la concentración a un proceso lento y observar si existe algún cambio que deba tomarse en cuenta, después de evaporar el 70 % del agua, es decir cuando la muestra se reduzca a un volumen de 10 mL., se deja enfriar para que cristalice. En seguida se filtran con papel Whatman 44, se dejan secar los cristales y posteriormente se pesan, reportando esta información en una tabla de datos de las pilas en proceso.

### 3.4.9 MARCHA DE CATIONES PARA SEPARAR LOS COMPONENTES DE LA PILA.

Este método se realizó en disoluciones de diferentes pilas tanto cilíndricas como de tipo botón, que consiste de hacer precipitar los sólidos disueltos en las disoluciones de pilas, agregando una sustancia que reaccione con ellos y permita la separación de los diferentes grupos de cationes presentes, el procedimiento se describe a continuación:

Se realizan las disoluciones de dos pilas cilíndricas o 10 pilas tipo botón tomando las precauciones pertinentes, se filtran y de ella se toma 50 mL. como muestra, posteriormente se le adiciona ácido clorhídrico gota a gota hasta que precipiten las sales del primer grupo, posteriormente se filtran. Las sales se dejan secar y en seguida se pesan, registrando el valor en gramos de sales en una tabla. En este grupo se puede encontrar como precipitado ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ).

Posteriormente a lo filtrado se le hace precipitar los sulfuros que consta el grupo dos por medio del método de la sulfhidración, hasta que se obtenga un precipitado blanco que demuestra la presencia de sulfuros, dichos sulfuros se separan con una filtración, posteriormente se dejan a que se sequen para después pesar, en lo precipitado se puede encontrar ( $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

A continuación se separan los iones del grupo tres contenidos en la disolución.

De la disolución problema quedaba 35 mL. y se inicia precipitando el grupo tres, agregando 10 mL. de disolución saturada de cloruro de amonio y gota a gota de hidróxido de amonio hasta provocar la reacción alcalina, para que precipiten Cromo y Aluminio. Luego se calienta hasta el punto de ebullición

y se agrega sulfuro de amonio para que precipiten los cationes restantes del grupo III, rápidamente filtrar. Dentro de los cuales se precipita, (NiS, CoS, FeS, Fe(OH)<sub>3</sub>, MnS, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, ZnS.

Para precipitar el grupo IV se tienen 30 mL de la disolución, se agregan de 2 a 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. Dentro de los cuales precipita BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>.

### 3.5 IDENTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN DISOLUCIONES DE PILAS SECAS

#### 4.5.1 ANALISIS POR ESPETROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA DE PILAS DILUIDAS DE DIFERENTES MARCAS.

Se limpia la pila para liberarla de impurezas y óxidos, después se seca para pesar, en seguida se toma un matraz de 250 mL limpio y seco en donde se prepara 50 mL de mezcla agua y ácido nítrico al 50%, después se pone a reaccionar la pila con la mezcla de ácido preparado, terminando la reacción se filtra y de lo filtrado se toma una alícuota de 1 mL y se lleva a la marca en un matraz aforado de 100 mL para tener una muestra de concentración al 0.5 %.

De esta disolución se toma una alícuota de 40 mL y almacenarlo en un frasco de Polipropileno, limpio y etiquetado para después analizarlo en el Espectrofotómetro de absorción atómica.

Dicho paso se repite varias veces con pilas cilíndricas de diferentes marcas, entre ellas se encuentran la Sony, Energizer, Novel, Ray-o-vac, Varta. Etc. La información de las pilas se encuentra en la siguiente tabla.

| Núm. | Pilas Cilíndricas | Peso de la pila (g.) | Tamaño | Volts | Concentración HNO <sub>3</sub> | Disolución Analizada |
|------|-------------------|----------------------|--------|-------|--------------------------------|----------------------|
| 1    | Novel             | 17.93                | AA     | 1.5   | 0.5%                           | 40 ml.               |
| 2    | Sony              | 17.78                | AA     | 1.5   | 0.5%                           | 50 ml.               |
| 3    | Energizer         | 23.55                | AA     | 1.5   | 0.5%                           | 40 ml.               |
| 4    | Ray-o-vac         | 46.52                | C      | 1.5   | 0.5%                           | 50ml.                |
| 5    | Varta             | 46.70                | C      | 1.5   | 0.5%                           | 40ml.                |

Tabla 3.5.1-1 Datos de pilas cilíndricas disueltas y enviadas para su análisis por Absorción Atómica.

#### Pilas botón.

En la pila botón se realizan los mismos pasos, se lava la pila, se pesa, en seguida se prepara la mezcla de agua y ácido nítrico con una concentración al 50 % ( 1:1 v/v ), se toman tres pilas de la misma marca y se disuelven con 20 mL de la mezcla de ácido, terminando la reacción se envasa en un frasco de polipropileno limpio y etiquetado, para después analizar la muestra por absorción atómica.

| Pilas tipo botón | Núm. de pilas | Peso ( g. ) | Concentración de HNO <sub>3</sub> | Peso Papel filtro ( g ) | Peso del Carbón ( g ) | Volumen disolución a analizar. |
|------------------|---------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Buton Cell       | 3             | 1.8522      | 50%                               | 0.77                    | 0.3591                | 20 mL.                         |
| Seizaken         | 3             | 1.1367      | 50%                               | 0.76                    | 0.2442                | 20 mL.                         |
| Silver Cell      | 3             | 1.9446      | 50%                               | 0.80                    | 0.3723                | 20 mL.                         |
| Micro Cell       | 3             | 1.6851      | 50%                               | 0.77                    | 0.2725                | 20 mL.                         |
| Sony             | 3             | 2.3991      | 50%                               | 0.79                    | 0.5923                | 20 mL.                         |

Tabla 3.5.1-2 Datos de las disoluciones de pilas tipo botón, enviadas para su análisis.

Teniendo ya en disposición las disoluciones de las pilas botón. Se procede a realizar la curva de calibración a concentrados de elementos que se requieren de su identificación. En este caso fue para el concentrado de Pb, Cd, Zn, Cr, Cu y Ni, que estaba a una concentración de 1000 ppm, el concentrado de Hg estaba a 1000 000 ppm. De las que se tuvieron que diluir a concentraciones menores y poder detectar el elemento con mayor facilidad.

Ecuación que nos permite encontrar la curva de calibración en diluciones.

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Los concentrados de elementos a identificar se tuvieron que diluir para su análisis de acuerdo como se especifica.

$$Cd = 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 \text{ ppm.}$$

$$Cu = 0.1, 0.5, 1, 2.5, 10 \text{ ppm}$$

$$Cr = 0.1, 0.5, 1, 1.5, 3, 10 \text{ ppm.}$$

$$Hg = 10, 30, 40, 50, 60, 500 \text{ de una de } 10,000 \text{ ppm. A partir de otra de } 1000,000 \text{ ppm.}$$

$$Ni = 0.5, 5, 10, 25, 50, 100 \text{ ppm.}$$

$$Pb = 0.5, 1, 2.5, 5, 10 \text{ ppm.}$$

$$Zn = 100, 200, 300, 400, 500 \text{ ppm.}$$

Para el Cd se realizan los cálculos de la siguiente manera

$$C_1 = 1000 \text{ ppm.}$$

$$V_1 = X$$

$$C_2 = 10 \text{ ppm}$$

$$V_2 = 100 \text{ mL.}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ ppm}(100 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 1 \text{ mL}$$

Esto quiere decir que para obtener una disolución con 10 ppm, de Cd, se necesita 1 mL de Cd concentrado y se afora a 100 mL.

De igual manera se realizan los cálculos para las disoluciones que faltan partiendo del concentrado del Cd. elementos que tienen diferentes concentraciones, se sigue el mismo procedimiento.

2.- Diseñar un reactor a nivel laboratorio para posteriormente diseñar uno a nivel planta piloto, que permita la disolución de las pilas y la concentración de las disoluciones.

Para cubrir este objetivo se tuvieron que realizar las siguientes actividades.

### 3.6 DETERMINAR LA VELOCIDAD DE REACCION.

Este método es utilizado para conocer la cantidad de alguna sustancia sólida que se encuentra en proceso de disolución dentro de un reactor, en un cierto tiempo. La reacción puede ser de tipo endotérmico o exotérmico.

En nuestro caso la reacción que se llevó a cabo fue de tipo exotérmico en donde el procedimiento a seguir fue el siguiente.

A 30 mL de ácido nítrico concentrado se coloca una pila cilíndrica registrando el peso en el minuto cero, posteriormente se deja a que reaccione con el ácido durante dos minutos y en seguida se vuelve a retirar del ácido para neutralizar con agua y secar para poder registrar el peso de la pila de esa manera se continuó hasta que la pila se llegó a disolver completamente.

Para la pila de tipo botón se siguió el mismo procedimiento de pesar, poner a reaccionar durante dos minutos, en seguida neutralizar con agua, secar y posteriormente pesar, repitiéndose el procedimiento hasta que la pila sea disuelta completamente.

De este método se obtienen datos, gramos de pila que se está disolviendo en el ácido y el tiempo transcurrido en minutos, que graficados se obtiene una pendiente en línea recta, como se muestra en las graficas 5.5-1, 5.5-2, 5.5-3.

En la gráfica se encuentra una pendiente llamada pendiente de degradación de la pila que a la vez nos permite determinar el orden de reacción. Que en este caso es de orden cero (0).

Para poder encontrar el valor de la constante de degradación de las pilas se aplica la fórmula de la ecuación de la pendiente de una recta o método de mínimos cuadrados

$$m = \frac{n \sum x y - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum x \sum x y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

### 3.6.1 METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS PARA PILAS DE DIFERENTES MARCAS.

El método de los mínimos cuadrados se utiliza para obtener la ecuación de la recta además del valor de la pendiente de la recta, que viene siendo el valor de la constante de velocidad de reacción, en este caso (degradación de la pila).

#### PILA SILVER CELL.

| T  | C'   | t C'  | C' <sup>2</sup> |          |
|----|------|-------|-----------------|----------|
| 0  | 0.64 | 000   | 0               |          |
| 2  | 0.63 | 1.26  | 4               |          |
| 4  | 0.62 | 2.48  | 16              |          |
| 6  | 0.61 | 3.66  | 36              |          |
| 8  | 0.60 | 4.80  | 64              |          |
| 10 | 0.59 | 5.90  | 100             |          |
| 12 | 0.58 | 6.96  | 144             |          |
| 14 | 0.57 | 7.98  | 196             |          |
| 16 | 0.56 | 8.96  | 256             |          |
| 18 | 0.55 | 9.90  | 324             |          |
| 90 | 5.95 | 51.90 | 1140            | Totales. |

Tabla, 3.6.1-1 velocidad de degradación de la pila silver cell

$$(\sum t)^2 = 8100$$

$$k = \frac{n\sum XY - \sum X \sum Y}{n\sum X^2 - (\sum X)^2} = \frac{10(51.9) - (90)(5.95)}{10(1140) - 8100} = \frac{519 - 535.5}{11400 - 8100} = \frac{-16.5}{3300} = -0.005$$

$$b = \frac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{n\sum X^2 - (\sum X)^2} = \frac{(5.95)(1140) - (90)(51.9)}{10(1140) - 8100} = \frac{6783 - 4671}{11400 - 8100} = \frac{2112}{3300} = 0.64$$

Ecuación de la recta.

$$C' = kt + b$$

$$C' = -0.005t + 0.64$$

Donde.

$C'$  = Concentración o cantidad de pila que queda después de un tiempo de haber reaccionado.

$t$  = Tiempo de reacción en minutos

$b$  = Masa total en gramos de la pila en el tiempo cero.

$K$  = Constante de degradación de la pila.

PILA BUTTON CELL 364 A.

| $t$ | $C'$ | $t C'$ | $C'^2$ |
|-----|------|--------|--------|
| 2   | 0.29 | 0.58   | 4      |
| 4   | 0.28 | 1.12   | 16     |
| 6   | 0.27 | 1.62   | 36     |
| 8   | 0.26 | 2.08   | 64     |
| 10  | 0.25 | 2.50   | 100    |
| 12  | 0.24 | 2.88   | 144    |
| 14  | 0.23 | 3.22   | 196    |
| 16  | 0.22 | 3.52   | 256    |
| 72  | 2.04 | 17.52  | 816    |

Tabla, 3. 6. 1-2 Velocidad de degradación de la pila Button cell

$$(\Sigma t^2) = 5184$$

$$k = \frac{8(17.52) - (72)(2.04)}{8(816) - 5184} = \frac{140.16 - 146.88}{6528 - 5184} = \frac{-6.72}{1344} = -0.005$$

$$b = \frac{2.04(816) - (72)(17.52)}{8(816) - 5184} = \frac{1664.64 - 1261.44}{6528 - 5184} = \frac{403.2}{1344} = 0.3$$

Ecuación de la recta.

$$C' = kt + b$$

$$C' = -0.005 t + 0.3$$

PILA MICRO CELL

| T  | C'   | t C'  | C' <sup>2</sup> |
|----|------|-------|-----------------|
| 2  | 0.26 | 0.52  | 4               |
| 4  | 0.26 | 1.04  | 16              |
| 6  | 0.25 | 1.50  | 36              |
| 8  | 0.24 | 1.92  | 64              |
| 10 | 0.23 | 2.30  | 100             |
| 12 | 0.22 | 2.64  | 144             |
| 14 | 0.21 | 2.94  | 196             |
| 16 | 0.20 | 3.20  | 256             |
| 18 | 0.19 | 3.42  | 324             |
| 90 | 2.06 | 19.48 | 1140            |

Tabla, 3. 6. 1- 3 Velocidad de degradación de la pila micro cell

$$(\sum t)^2 = 8100$$

$$k = \frac{9(19.48) - (90)(2.06)}{9(1140) - 8100} = \frac{175.32 - 185.4}{10260 - 8100} = \frac{10.08}{2160} = -4.6666 \times 10^{-3}$$

$$b = \frac{(2.06)(1140) - (90)(19.48)}{9(1140) - 8100} = \frac{2348.4 - 1753.2}{10260 - 8100} = \frac{595.2}{2160} = 0.27555556$$

Ecuación de la recta

$$C' = kt + b$$

$$C' = -4.66666667 \times 10^{-3} t + 0.275555556$$

Para saber el comportamiento de la pila al disolverse dentro del equipo de escalamiento o dentro del reactor, se puede emplear las ecuaciones encontradas para cada pila o sustituir las variables en la ecuación de velocidad de degradación de orden cero. Estas ecuaciones pueden darnos la concentración y el momento en el cual termina de reaccionar las pilas .

Ecuaciones de velocidad de degradación de orden cero

$$\frac{dm_{Pila}}{dt} = k$$

$$dm_{Pila} = k dt$$

$$\int_{m_{Pila}^0}^{m_{Pila}^t} dm_{Pila} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{m_{Pila} - m_{Pila}^0}{t} = k$$

$$m_{Pila} = m_{Pila}^0 + kt$$

Sustituyendo el valor obtenido de  $k$  multiplicado con el tiempo que ha transcurrido la pila en contacto con el ácido, sumado a la masa inicial de la pila, se obtiene la cantidad de pila que aun no reacciona a través de un cierto tiempo, con esta ecuación también se puede determinar el tiempo en que termina de reaccionar la pila, conociendo previamente la cantidad de sólidos inertes que contienen la pila en proceso. tabla 3.6.1-4

| Tiempo | Silver cell | Button cell | Micro cell |
|--------|-------------|-------------|------------|
| 0      | 0.64        | 0.29        | 0.2755     |
| 2      | 0.63        | 0.29        | 0.2662     |
| 4      | 0.62        | 0.28        | 0.2568     |
| 6      | 0.61        | 0.27        | 0.2475     |
| 8      | 0.60        | 0.26        | 0.2382     |
| 10     | 0.59        | 0.25        | 0.2288     |
| 12     | 0.58        | 0.24        | 0.2195     |
| 14     | 0.57        | 0.23        | 0.2102     |
| 16     | 0.56        | 0.22        | 0.2000     |
| 18     | 0.55        | 0.21        | 0.1915     |
| 20     | 0.54        | 0.20        | 0.1822     |
| 22     | 0.53        | 0.19        | 0.1728     |
| 24     | 0.52        | 0.18        | 0.1635     |
| 26     | 0.51        | 0.17        | 0.1542     |
| 28     | 0.50        | 0.16        | 0.1448     |
| 30     | 0.49        | 0.15        | 0.1355     |
| 32     | 0.48        | 0.14        | 0.1262     |
| 34     | 0.47        | 0.13        | 0.1168     |
| 36     | 0.46        | 0.12        | 0.1075     |
| 38     | 0.45        |             |            |
| 40     | 0.44        |             |            |
| 42     | 0.43        |             |            |

Tabla, 3.6.1-4 cantidad de pila que va quedando a través de un cierto tiempo de haber iniciado la reacción.

En las disoluciones se determinó que la pila silver cell se disuelve en un 45.3% y el sólido que no se disuelve es el 54.68%, con un peso de 0.35g, si observamos la tabla podemos decir que la pila silver cell termina de reaccionar a los 56 minutos, la button cell, termina su reacción a los 34 minutos por que la pila se disuelve en un 56.8%, disolviéndose 0.18g y lo que no se disuelve es 0.12g, la pila micro cell se disuelve 57.6 % o 0.149g el peso del sólido que se desecha es 0.11g. que son datos idénticos a los reportados en la experimentos.

Al disolver 5 pila silver cell con 30 mL de ácido nítrico se disuelven completamente y a esta disolución se les agrega otras 5 pila s con sus respectivos 30 mL y de estas pilas se llegaron a disolver  $\frac{3}{4}$  de ellas es decir 3.75 pilas, para poder disolver otras 5 pilas se adicionaron dos alícuotas de ácido de 30 mL. Observándose que el ácido se va diluyendo

Para eso se determinó disolver pilas tomando como base 30 mL para disolver una pila cilíndrica o 5 pilas tipo botón y con regla de tres simple se puede escalar a cantidades mayores de pilas.

### 3.7 ESCALAMIENTO.

ESCALAMIENTO. Es un modelo que toma los datos a nivel laboratorio para emplearlo a un sistema de graduación creciente, cuyas divisiones sirven de referencia para medir sus magnitudes físicas a escala mayor, pero menor al futuro reactor. En este paso aumenta la complejidad de los problemas.

Se consigue un recipiente grande de vidrio ( Pyrex ) boro silicato, se lava con disolución de jabón extrán libre de fosfatos 2% v/v., posteriormente se enjuaga con una disolución de ácido sulfúrico al 10 % v/v; dejar reposar el ácido en el recipiente durante 12 horas, posteriormente enjuagar con agua destilada.

Para determinar el volumen del equipo se consiguió una probeta de cinco litros otra de un litro, se toma la de cinco litros y se llena de agua para verter al equipo de escalamiento, hasta adicionar 15 litros, en seguida se llena la de un litro y se adiciona hasta que el equipo se llene bien o quede bien aforado, obteniéndose el volumen total del equipo de 19 L.

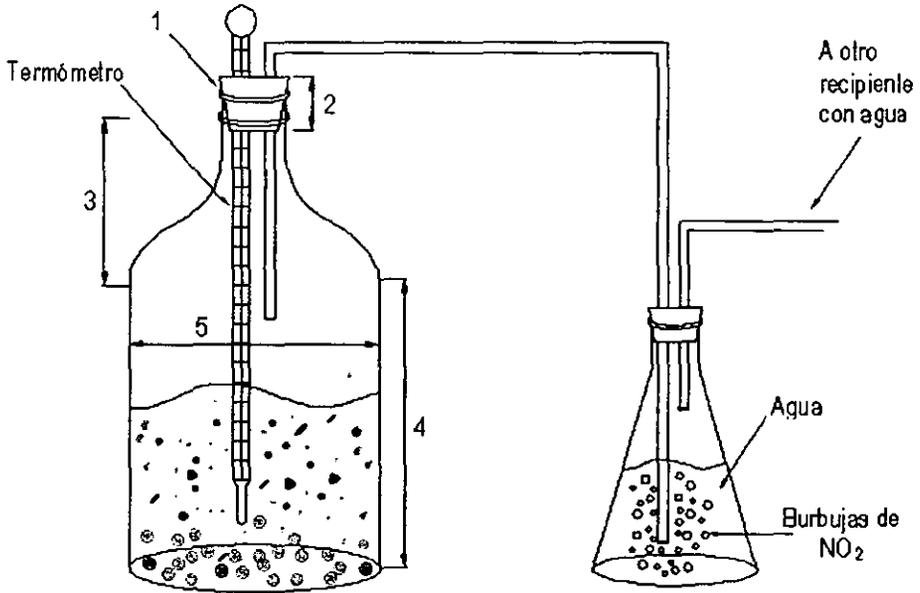
Después de conocer el volumen se procede a conseguir los instrumentos que ayuden a complementar el equipo y de esa manera se monte el equipo, un tapón de corcho que se ajusta a la entrada con dos perforaciones, una de ellas es para sujetar un termómetro que mida la temperatura de reacción, por el otro orificio es para sujetar un tubo de vidrio por donde se libera el bióxido de nitrógeno que se conduce a un recipiente con agua en donde se burbujea.

A continuación se realiza la disolución de pilas. Se limpian las pilas y se inicia disolviendo 5 pilas cilíndricas o 25 pilas tipo botón con 120 mL de ácido nítrico, se filtra la disolución, se evapora la disolución para concentrar, se deja enfriar para cristalizar, posteriormente se disuelven 20 pilas con 600 mL de ácido 50 pilas cilíndricas con 1500 mL de ácido, en seguida se probó con 150 pilas cilíndricas o 750 pilas tipo botón con 4500 mL., por ultimo se hicieron ensayos con 250 pilas de tipo cilíndricas y 7.5 litros de ácido, a todas las disoluciones se les hizo el mismo tratamiento que al primer ensayo en todas estos ensayos, se procedió de la siguiente manera, se limpian y se perforan las pilas para tener mayor contacto con el ácido, se introducen al reactor, tomando el tiempo de inicio y fin de la reacción, verificando que el NO<sub>2</sub> desprendido se conduzca en un tubo para hacerlo burbujear en agua y no contaminar el ambiente.

Cuando la reacción empieza a descender se agregan mas pilas y se procede a calentar en una parrilla, ayudando al ácido presente a que disuelva la mayor cantidad posible de pilas y al final quede una disolución bien concentrada para poder recuperarla.

Este método de escalamiento es correcto por que se toman cantidades pequeñas de pilas y se van disolviendo, incrementando el número de pilas a través de los ensayos. Hasta tener el volumen correcto en que se lleve acabo la reacción.

A continuación se ilustra el dibujo del equipo que disuelve pilas en cantidades mayores figura 3.7-1.



Dibujo 3.7-1 Disolución de pilas a escala mayor de 20 unidades.

Para verificar el volumen del recipiente se realizan los siguientes pasos se consigue una regla se mide cada uno de los lados que sea pertinente, así como los diferentes diámetros que lo constituyen, Posteriormente se procede a calcular el volumen, utilizando las siguientes fórmulas.

$$\text{Área del círculo} = \pi r^2$$

$$\text{Volumen del cilindro} = \text{Área de la base} * (\text{Altura})$$

$$\text{Volumen de la parte cónica} = \frac{1}{3} \pi h (R^2 + r^2 + Rr)$$

### 3.7.1 DIMENSIONES DEL RECIPIENTE.

La sección ( 1 ) = 3 Cm.

La sección ( 2 ) = 5 Cm.

Sección ( 3 ) = 10 Cm.

Sección ( 4 ) = 35 Cm.

Sección ( 5 ) = 25 Cm

### 3.7.2 CALCULOS DE VOLUMEN EN LAS DIFERENTES SECCIONES DEL EQUIPO.

Con las fórmulas especificadas arriba se procedió obtener el volumen del recipiente en donde se llevan a cabo las disoluciones de pilas, partiendo de la sección 1 a las demás secciones hasta obtener el volumen total.

Volumen en la sección ( 1 ).

$$V_{21} = \pi r^2 h$$

$$V_2 = (3.1416) (5 \text{ cm.}) (1.5 \text{ cm.})^2$$

$$V_2 = (3.1416) (5 \text{ cm.}) (2.25 \text{ cm}^2.)$$

$$V_2 = 35 \text{ cm}^3 = 35 \text{ ml.}$$

Volumen en la sección ( 3 )

$$V_2 = \frac{1}{3} \pi h (R^2 + r^2 + Rr)$$

$$V_2 = \frac{1}{3} (3.1416) (10 \text{ cm}) (12.5^2 \text{ cm}^2 + 1.5^2 \text{ cm}^2 + (25 \text{ cm})(3 \text{ cm}))$$

$$V_2 = \frac{1}{3} (3.1416) (10 \text{ cm}^2) (233.5 \text{ cm}^2)$$

$$V_2 = 2445.212 \text{ cm}^3 = 2445.212 \text{ ml.} = 2.445 \text{ L.}$$

De igual manera se obtiene el volumen de las otras secciones y al final se suman todos los volúmenes para encontrar el volumen total del recipiente.

Volumen total calculado del equipo.

$$V_T = 19660.837 \text{ mL.}$$

$$V_T = 19.6608 \text{ L.}$$

Cuando se hace reaccionar las pilas con el ácido nítrico se lleva a cabo una reacción exotérmica, desprendiendo una infinidad de burbujas seguidas de algunas explosiones que hacen incrementar considerablemente el volumen de los reactivos, en algunas ocasiones llega a incrementarse al doble u aun más.

Por eso se recomienda que el volumen del recipiente sea dos o tres veces mayor que el volumen de los reactivos, para evitar algún desperfecto.

Para cuando se disuelven 250 pilas se tendrá que adicionar 750 00 mL y como cada pila AA tiene en promedio un volumen de 8 mL. El volumen total de los reactivos dentro del equipo es de 9.5 Litros que viene siendo un poco menos de la mitad.

Con este equipo nos damos cuenta que los reactivos y disoluciones obtenidas son corrosivos, para ello se propone el diseño de un reactor que esté conectado a otros equipos formando un sistema cerrado para evitar fugas de gases o de disolución.

### 3.8 DIBUJO DEL REACTOR Y DEL PROCESO CON LOCALIZACION DE ENTRADA Y SALIDA.

El equipo de escalamiento sirvió para darnos una idea de cómo debería de ser el reactor y para visualizar más la idea se realizó un dibujo que mostrara el reactor y la conexión con otros equipos, así como las entradas de los reactivos y salida de productos en una forma vertical, para su construcción se pensó en acero inoxidable por que no se corroe tan fácilmente con el ácido nítrico.

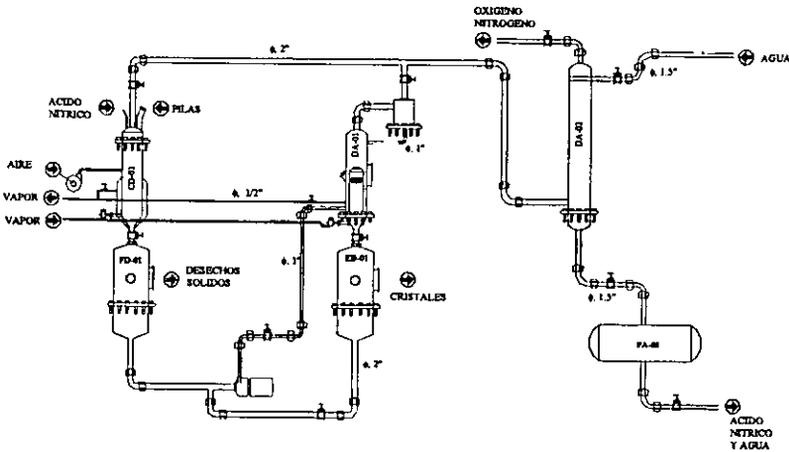


Figura 3.8-1 dibujo del reactor y del proceso, para el tratamiento de pilas.

### 3.8.1 CALCULO DEL VOLUMEN DEL REACTOR Y DE LOS EQUIPOS DEL PROCESO.

A cada uno de los equipos se les calcula el volumen empleando un flexómetro para obtener las dimensiones de los equipos.

#### FORMULAS.

$$\text{Área del círculo} = \pi r^2$$

$$\text{Volumen del cilindro} = A \text{ de la base} \cdot H$$

$$\text{Volumen de la parte cónica} = \frac{1}{3} \pi h (R^2 + r^2 + Rr)$$

Volumen del segmento esférico.

$$AL = \pi (r^2 + h^2)$$

$$At = AL + \pi r^2$$

$$V. \text{ seg. Esférico} = \frac{1}{2} \pi h \left( r^2 + \frac{h^2}{3} \right)$$

## REACTOR.

Para poder determinar el volumen del reactor, se toma como base el volumen total de los reactivos, es decir que el volumen del reactor es el volumen del reactivo.

Cilindro.

$$\text{Area del círculo} = \pi (10 \text{ Cm})^2 = 314.16 \text{ Cm}^2$$

$$V. \text{ Cilindro} = (314.16 \text{ Cm}^2) (80 \text{ Cm}) = 25132.8 \text{ Cm}^3 = 25.1328 \text{ L.}$$

Segmento Esférico.

$$AL = 3.1416 (10 \text{ Cm} + 5 \text{ Cm})^2 = 392.7 \text{ Cm}^2$$

$$At = 392.7 \text{ Cm}^2 + (3.1416) (10 \text{ Cm})^2 = 706.86 \text{ Cm}^2$$

$$V. \text{ seg. esf.} = \frac{1}{2} (3.1416) (5 \text{ Cm}) \left[ 10^2 \text{ Cm}^2 + \frac{5^2 \text{ Cm}^2}{3} \right] = 7.854 \text{ Cm} [108.333 \text{ Cm}^2]$$

$$V. \text{ seg. Esf.} = 850.8497 \text{ Cm}^3 * 2 = 1701.699 \text{ Cm}^3 =$$

$$\text{Volumen total del reactor} = 1701.699 \text{ Cm}^3 + 25132.8 \text{ Cm}^3 = 26834.499 \text{ Cm}^3$$

$$V \text{ total} = 26.83 \text{ L.}$$

## FILTRO.

El filtro que se propone en este trabajo, es un filtro tipo cilíndrico que funciona por gravedad y el medio filtrante, se pensó en partículas de tezontle de maya de número 100 soportado por una tela de alambre de acero inoxidable de maya de número 300

Volumen del filtro.

$$\text{Área del círculo} = (3.1416)(20 \text{ Cm})^2 = 1256.64 \text{ Cm}^2$$

$$V. \text{ del cilindro} = (1256.64 \text{ Cm}^2)(80 \text{ Cm}) = 100531.2 \text{ Cm}^3 = 100.5312 \text{ L.}$$

$$V. \text{ de la parte cónica} = \frac{1}{3} \pi 5 \text{ Cm} (20^2 \text{ Cm} + 2.5^2 \text{ Cm} + 20 \text{ Cm}(2.5 \text{ Cm}))$$

$$V \text{ parte cónica} = 5.236 \text{ Cm} (400 \text{ Cm}^2 + 6.25 \text{ Cm}^2 + 50 \text{ Cm}^2) = 2388.925 \text{ Cm}^3$$

$$V. \text{ parte cónica} = 2.3889 \text{ L.} * 2 = 4.77785 \text{ L.}$$

$$V \text{ total del filtro} = 4.77785 \text{ L.} + 100.5312 \text{ L.} = 105.309 \text{ L.}$$

El filtro en su parte inferior tiene integrado un depósito en donde se almacena la disolución de pilas que se ha filtrado, por eso el volumen es de 105.309 L.

EVAPORADOR.

$$\text{Área del círculo} = (3.1416)(10 \text{ Cm})^2 = 314.16 \text{ Cm}^2$$

$$V. \text{ del cilindro} = (314.16 \text{ Cm}^2)(90 \text{ cm}) = 28274.4 \text{ Cm}^3 = 28.2744 \text{ L.}$$

$$\text{Seg. Esférico} = \text{al reactor} = 1701.6994 \text{ Cm} = 1.701699 \text{ L.}$$

$$V. \text{ total del evaporador} = 29.976099 \text{ L.}$$

De la misma manera se calculó el volumen de los equipos restantes.

### 3.9 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESOS. (D. F. P.)

En seguida se realiza el diagrama de flujo de proceso que consta del

- Equipo principal de proceso
- Balance de materia y energía
- Condiciones de operación
- Corriente principal de proceso
- Lista de Equipo.
- Características o detalles de equipo.
- Controles básicos de proceso.
- Requerimiento de S. A.
- Lista de Líneas.

### 3.9.1 LISTA DE EQUIPO.

| Clave   | Descripción               |
|---------|---------------------------|
| CD - 01 | Reactor                   |
| FD - 01 | Filtro                    |
| DA - 01 | Evaporador                |
| EB - 01 | Cristalizador             |
| DA - 02 | Absorbedor                |
| FA - 01 | Tanque de almacenamiento. |

Tabla 3.9.1-1 Claves y equipos del proceso.

### 3.9.2 BALANCE DE MASA Y ENERGÍA.

Del análisis por absorción atómica se determina que para la pila Energizer, tiene un peso total de 23.29 g, el 12.60 g corresponde a Fe., y el 10.68 al desecho sólido.

La reacción que ocurre es la siguiente.



Esta reacción se puede llevar a cabo únicamente con Fe y el HNO<sub>3</sub>, pero se llega a emplear más ácido nítrico, para evitar costos excesivos de ácido se adiciona aire para transformar automáticamente el NO a NO<sub>2</sub> y de esta manera ahorrar ácido nítrico.

De acuerdo a la reacción para 12.6092 g de Fe se necesita 56.8968 g de HNO<sub>3</sub>.

$$12.6092\text{g Fe} \frac{8 * 63 \text{ g HNO}_3}{2 * 55.847 \text{ Fe}} = 56.8968 \text{ g HNO}_3$$

Si se convierten los gramos masa en moles =

$$N_{\text{inerte}} = \frac{(0.458)(23.29 \text{ g})}{12 \text{ g}} = 0.8889 \text{ g.mol.} \Rightarrow 0.7974$$

$$N_{\text{Fe}} = \frac{(0.5414)(23.29 \text{ g})}{55.847 \text{ g mol}} = 0.22578 \text{ g mol.} \Rightarrow 0.20255$$

Moles totales 1.11468 g mol.

Se procede a realizar el balance de masa.

### REACTOR BATCH.

A continuación se especifican las ecuaciones obtenidas a partir del reactor para realizar el balance de masa. En donde se toma en cuenta la ecuación química resultante.

Las siglas utilizadas en estas ecuaciones son.

B. M. G. Balance de masa global.

B. M. E. Balance de masa por especie.

N Flujo molar

X Fracción molar

Inertes son el grafito, el carbón, el plástico y el papel entre otras que no se disuelven

Ecuaciones utilizadas para el balance de masa del reactor.

( B. M. G. ).

$$1.1446 + 1 + N^3 = N^4 + N^5 \text{ ----- } 1$$

( B. M. E. )

$$\text{Fe} : 0 = 0.225778 - 2 r \text{ ----- } 2$$

$$\text{Inerte: } X_{\text{inert}}^5 N^5 = 0.888845 \text{ ----- } 3$$

$$\text{Fe(NO}_3)_3 : X_{\text{Fe(NO}_3)_3}^5 N^5 = 0 + 2 r \text{ ----- } 4$$

$$\text{HNO}_3 : X_{\text{HNO}_3}^5 N^5 = 1 - 8 r \text{ ----- } 5$$

$$\text{H}_2\text{O} : X_{\text{H}_2\text{O}}^5 N^5 = 0 + 4 r \text{ ----- } 6$$

$$\text{NO}_2 : X_{\text{NO}_2}^4 N^4 = 0 + 2 r \text{ ----- } 7$$

$$\text{O}_2 : X_{\text{O}_2}^4 N^4 = 0.21 ( N^3 ) - r \text{ ----- } 8$$

$$\text{N}_2 : X_{\text{N}_2}^4 N^4 = 0.79 ( N^3 ) \text{ ----- } 9$$

$$10 N^1 = N^3 \text{ ----- } 10$$

De la ecuación 10 obtener  $N^3$

$$N^3 = 10 ( 1.1446 \text{ g mol. } ) = 11.446 \text{ g mol.}$$

Despejar r de la ec. 2

$$2r = 0.225778$$

$$r = 0.112889$$

Sustituir r en las ecuaciones para obtener flujos de los componentes.

$$\text{Inerte} = 0.888845 \text{ g mol} = 0.53446 \longleftarrow \text{Fracción mol.}$$

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 0.225778 \text{ g mol} = 0.13576$$

$$\text{HNO}_3 = 0.096888 \text{ g mol} = 0.058258$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0.451556 \text{ g mol} = 0.27152$$

$$N^5 = 1.663067 \text{ g mol.} \longleftarrow \text{Flujo en g mol, de la corriente 5}$$

Con la ecuación 1 se calcula  $N^4$  o sustituir las ecuaciones 7, 8 y 9.

$$\text{NO}_2 = 0.225778 \text{ g mol} = 0.02005$$

$$\text{O}_2 = 2.227771 \text{ g mol} = 0.19786$$

$$\text{N}_2 = 8.80534 \text{ g mol} = 0.78207$$

$$N^4 = 11.25888 \text{ g.mol.}$$

FILTRO.

$$N^5 = N^6 + N^7$$

$$1.663067 = 0.8887 + N^7$$

$$N^7 = 0.774367 \text{ g. mol.}$$

$$X^7_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0.225776}{0.774117} = 0.29164 \longleftarrow \text{Fracción mol}$$

$$X^7_{\text{HNO}_3} = \frac{0.096869}{0.774117} = 0.125135$$

$$X^7_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.4515377}{0.7741176} = 0.58329$$

### EVAPORADOR.

El flujo de  $N^7$  y  $N^8$  del agua y del ácido nítrico se evapora en un 70 %.

$$HNO_3 = (0.029063 \text{ g mol} + 0.096877 \text{ g mol}) = 0.12594 * 0.70$$

$$H_2O = (0.135467 \text{ g mol} + 0.451556 \text{ g mol}) = 0.6276639 * 0.70$$

Se calcula el flujo de  $N^9$

$$HNO_3 = 0.08113786 \text{ g mol} = 0.16489$$

$$H_2O = 0.41091331 \text{ g mol} = 0.83510$$

$$N^9 = 0.49205 \text{ g.mol.}$$

Para las corrientes  $N^{10}$

$$Fe(NO_3)_3 = 0.1128813 \text{ g mol} + 0.2257744 \text{ g mol} = 0.33865 \text{ g mol}$$

$$HNO_3 = 0.018969 \text{ g mol} + 0.09694 \text{ g mol} - 0.0811378 \text{ g mol} = 0.03477 \text{ g mol}$$

$$H_2O = 0.135463 \text{ g mol} + 0.451558 \text{ g mol} - 0.4109133 \text{ g mol} = 0.17611 \text{ g mol}$$

Para calcular  $N^{10}$ .

$$Fe(NO_3)_3 = 0.33865 \text{ g mol} = 0.61625 \leftarrow \text{Fracción mol}$$

$$HNO_3 = 0.03477 \text{ g mol} = 0.06327$$

$$H_2O = 0.17611 \text{ g mol} = 0.32046$$

$$N^{10} = 0.549537 \text{ g. mol.}$$

### CRISTALIZADOR.

B. M. G.

$$0.549537 \text{ g mol} = 0.27741 + N^{11}$$

$$N^{11} = 0.28222 \text{ g mol.}$$

$$Fe(NO_3)_3 : 0.33865 \text{ g mol} - 0.11288 \text{ g mol} = 0.22577 \text{ g mol}$$

$$\text{HNO}_3: 0.03477 \text{ g mol} - 0.018969 \text{ g mol} = 0.01580 \text{ g mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 0.17610 \text{ g mol} - 0.13546 \text{ g mol} = 0.31156 \text{ g mol}$$

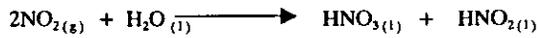
$$X^{11} \text{Fe} (\text{NO}_3)_3 = 0.79999$$

$$X^{11} \text{HNO}_3 = 0.05599$$

$$X^{11} \text{H}_2\text{O} = 0.14401$$

#### ABSORBEDOR.

Dentro del absorbedor se lleva a cabo la siguiente reacción.



$$0.22577 \quad 0.11288 \quad 0.11288 \quad 0.11288 \text{ g mol reaccionados}$$

$$N^{12} = 0.11288 \text{ g mol}$$

$$X^{12} \text{H}_2\text{O} = 1$$

La corriente  $N^4$  de oxígeno y nitrógeno es igual a la corriente  $N^{13}$

$$N_2 = 8.80534 \text{ g mol} = 0.79802$$

$$\text{O}_2 = 2.22777 \text{ g mol} = 0.20191$$

$$N^{13} = 11.03311 \text{ g mol}$$

Para obtener  $N^{14}$  se obtiene con la ecuación

$$N^4 + N^9 + N^{12} = N^{13} + N^{14}$$

$$\text{HNO}_3 = 0.19400 \text{ g mol} = 0.27027$$

$$\text{HNO}_2 = 0.11287 \text{ g mol} = 0.15724$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0.41092 \text{ g mol} = 0.57247$$

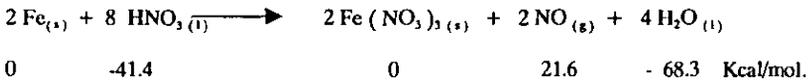
$$N^{14} = 0.717829 \text{ g mol.}$$

### 3.9.3 BALANCE DE ENERGIA

La energía que se desprende al llevarse a cabo la reacción entre el ácido nítrico y la pila se determina de la siguiente manera.

1. Se busca las entalpías de formación de los productos y reactivos, se hace la operación, entalpías de formación de productos, menos la entalpía de formación de los reactivos para obtener la entalpía de total de la reacción

2. Posteriormente se emplea la ley de Hess, que consiste en sumar todas las reacciones llevadas a cabo dentro del reactor, junto con sus respectivas entalpías para obtener la entalpía total de la reacción reacción.



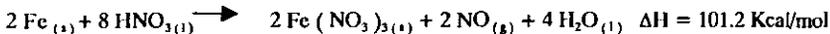
$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f \text{ productos} - \sum \Delta H_f \text{ reactivos}$$

$$\Delta H_R = [ 2(0) + 2(21.6) + 4(-68.3) ] - [ 2(0) + 8(-41.4) ]$$

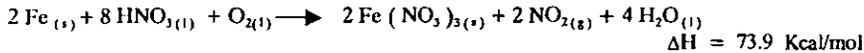
$$\Delta H_R = 43.2 - 273.2 + 331.2 = 101.2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_R = (4.184)(101.2) = 423.4208 \text{ Kj/mol.}$$

Energía generada dentro del reactor por las reacciones del HNO<sub>3</sub>, la pila y el aire.



Reacción total dentro del reactor y energía generada.



### 3.9.4 VAPOR UTILIZADO.

En el caso de las pilas que es difícil disolver se recomienda utilizar vapor saturado para calentar el reactor y de esa manera se dilata el aislante y de esa manera se pone en contacto el ácido con el interior de la pila y se inicia la reacción.

De las tablas del ReKlaitis se especifica el vapor saturado a 100°C y presión de 1.0131 Bar, con un valor de 2676 Kj/Kg. Que es la energía proporcionada por el vapor para calentar el reactor y se lleve a cabo la reacción.

Si el vapor es húmedo a 100 °C , cuya calidad sea de 0.5, Entonces la calidad del vapor está entre 0 y 1 deben estar ambas fases en equilibrio. Cuyo propiedades son.

| V ( m³/Kg ) |       | U ( Kj/ Kg ) |       | H ( Kj / Kg ) |             |        |
|-------------|-------|--------------|-------|---------------|-------------|--------|
| Agua        | Vapor | Agua         | Vapor | Agua          | Evaporación | Vapor  |
| 0.001044    | 1.673 | 419.0        | 250   | 419.1         | 2256.9      | 2676.0 |

Usando la expresión para mezclas resulta que.

$$H_{mezcla} = ( 2676.0 ) ( 0.5 ) + ( 419.1 ) ( 0.5 ) = 1547.55 \text{ Kj/ Kg}$$

$$U_{mezcla} = ( 2506.5 ) ( 0.5 ) + ( 419.0 ) ( 0.5 ) = 1462.75 \text{ Kj / Kg.}$$

$$V_{mezcla} = ( 1.673 ) ( 0.5 ) + ( 0.001044 ) ( 0.5 ) = 0.837022 \text{ Kj / Kg.}$$

Es la energía proporcionada por el vapor para calentar el reactor y se dilatan los aislantes de las pilas y se pueda iniciar la reacción entre el ácido nítrico y las pilas.

### 3.9.5 POTENCIA DE LA BOMBA.

Para calcular la potencia de la bomba se emplean las siguientes siglas.

$P_1, P_2$  : presión sobre la superficie del líquido

$V_1, V_2$  : Velocidad que experimenta cada una de las superficies libres del fluido.

$Z_1, Z_2$ : Coordenadas de las superficies libres medidas desde el eje de las bombas.

$Wf$  : Carga total de la bomba, que tiene que desarrollar para conducir el fluido del punto 1 al punto 2.

$Hfs_{1,2}$ : Perdidas totales de carga que el fluido experimenta en la tubería, al ser conducido del punto 1 al punto 2.

$Q$  : Flujo, gasto volumétrico.

$\emptyset$  : Diámetro comercial.

$A$  : Área

$D$  : Diámetro.

$\frac{L}{D}$  : Longitud equivalente de resistencia al flujo en diámetros de tubería.

gc, g: Gravedad.

$\frac{\epsilon}{D}$  : Rugosidad relativa de los materiales de la tubería.

### 3.9.5.1 CALCULO DEL Hfs EN LA SUCCIÓN.

Diámetro de la tubería = 2 in

Di = 2.067 in =

Area = 3.355 in<sup>2</sup> = 0.02330 ft<sup>2</sup>

| Accesorios           | Número | $\frac{L}{D}$ | Núm. $\frac{L}{D}$ |
|----------------------|--------|---------------|--------------------|
| Codos                | 1      | 30            | 30                 |
| Válvula de globo     | 1      | 340           | 340                |
| Válvula de compuerta | 1      | 13            | 13                 |

total de  $\frac{L}{D}$  = 383 ft

$$Q = 8 \frac{\text{ft}^3}{\text{min.}} = 0.13333 \frac{\text{ft}^3}{\text{seg.}}$$

$$v = \frac{Q}{A} = 5.72246 \frac{\text{ft}}{\text{seg}}$$

$$\rho = 88.5906 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

$$\mu = 1.75 \text{ cp} \left( \frac{6.7197 \times 10^{-4}}{1 \text{ cp}} \right) = 0.0011759 \frac{\text{lb}}{\text{ft seg}}$$

$$NRe = \frac{\delta V D}{\mu} = \frac{\left(88.59 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}\right) \left(5.72246 \frac{\text{ft}}{\text{seg}}\right) (0.17225 \text{ ft})}{0.0011759 \frac{\text{lb}}{\text{ft seg}}} = 74260.80$$

$$\frac{\epsilon}{D} = 0.00088$$

$$fD = 0.0055 \left[ 1 + \left( 20000 \frac{\epsilon}{D} + \frac{10^6}{NRe} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = 2.2789 \times 10^{-2}$$

$$L_{TR} = 100 \text{ cm} = 3.2808 \text{ ft}$$

$$L_{\text{equiv.}} = \sum \left( \frac{L}{D} \right) (D) = 383 (0.17225) \text{ ft} = 65.9717 \text{ ft}$$

$$L_{\text{Total}} = 3.2808 \text{ ft.} + 65.97175 \text{ ft} = 69.25255 \text{ ft.}$$

$$Hfs = \frac{f_D (V^2) (L)}{2(gc)D} = \frac{2.27898 \times 10^{-2} \left( 5.72246 \frac{\text{ft}}{\text{seg}} \right)^2 (69.25255 \text{ ft})}{2 \left( 32.179 \frac{\text{lb ft}}{\text{lb seg}} \right) (0.17225 \text{ ft})} = 4.662 \frac{\text{lb ft}}{\text{lb}}$$

#### 4.9.5.2 CALCULO DEL Hfs EN LA DESCARGA.

Diámetro de la tubería. = 1 in.

$$D_i = 1.049 \text{ in} = 0.087416 \text{ ft.}$$

$$\text{Área} = 0.8642549 \text{ in}^2 = 0.006001 \text{ ft}^2.$$

$$L_{TR} = 100 \text{ Cm} = 3.2808 \text{ ft.}$$

$$\delta = 1.420458 \frac{g}{\text{cm}^3} = 88.596678 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

$$\mu = 1.75 \text{cp} \left( \frac{6.7197 \times 10^{-4} \frac{\text{lbm}}{\text{ft} \cdot \text{seg}^{-1}}}{1 \text{cp}} \right) = 0.0011759 \frac{\text{lbm}}{\text{ft} \cdot \text{seg}^{-1}}$$

$$Q = 8 \frac{\text{ft}^3}{\text{min.}} = 0.1333 \frac{\text{ft}^3}{\text{seg}}$$

$$V = \frac{Q}{A} = \frac{0.1333 \frac{\text{ft}^3}{\text{seg}}}{0.00600177 \text{ft}^2} = 22.22216 \frac{\text{ft}}{\text{seg}}$$

| Accesorios         | Número | $\frac{L}{D}$ | Número $\frac{L}{D}$ |
|--------------------|--------|---------------|----------------------|
| Codos de 90°       | 2      | 30 ft         | 60 ft                |
| Válvula Chek       | 1      | 135 ft        | 135 ft               |
| Val., de Compuerta | 1      | 13 ft         | 13 ft                |

$$\text{Total de número } \frac{L}{D} = 208 \text{ft}$$

$$\text{NRe} = \frac{\delta \text{VD}}{\mu} = \frac{88.59 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \left( 22.222 \frac{\text{ft}}{\text{seg}} \right) 8.7416 \times 10^{-2} \text{ft}}{0.0011759 \frac{\text{lb}}{\text{ft seg}}} = 146351.759$$

$$\text{de tablas del Crane } \frac{\epsilon}{D} = 0.0018$$

Ecuación de Moody para flujo turbulento.

$$fD = 0.0055 \left[ 1 + \left( 20000 \frac{\epsilon}{D} + \frac{10^6}{\text{NRe}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] = 2.474369 \times 10^{-2}$$

$$L_{\text{Total}} = L_{\text{TR}} + L_{\text{Equiv.}}$$

$$L_{\text{equiv}} = \sum \left( \frac{L}{D} \right) (D) = 208 (8.74166 \times 10^{-2}) = 18.1826 \text{ ft}$$

$$L_{\text{Total}} = 3.280839 \text{ ft} + 18.18266 \text{ ft} = 21.46349 \text{ ft.}$$

$$H_{fs} = \frac{(f_D)(V)^2(L)}{2(gc)D} = 64.7170 \frac{\text{lb ft}}{\text{lb}}$$

### 3.9.5.3 POTENCIA TOTAL DE LA BOMBA.

$$Z_2 - Z_1 = 2.9527559 \text{ ft} - 2.62467 \text{ ft.}$$

$$V_2^2 - V_1^2 = 493.82469 - 32.746548$$

$$P_2 - P_1 = 0$$

$$g = 32.178 \frac{\text{ft}}{\text{s}^2}$$

$$gc = 32.178 \frac{\text{lb ft}}{\text{lb f s}}$$

$$-Wf = (Z_2 - Z_1) \frac{g}{gc} + \frac{V_2^2 - V_1^2}{2gc} + \frac{P_2 - P_1}{\delta} + H_{fs}$$

$$-Wf = (Z_2 - Z_1) \frac{g}{gc} + \frac{V^2}{2gc} + (H_{fs_2} - H_{fs_1})$$

$$-Wf = 67.54734 \frac{\text{lb ft}}{\text{lb}}$$

$$n = \frac{\text{Pot., teórica}}{\text{Pot., real}}$$

$$\text{Pot., teórica} = Wf * GW$$

$$GW = \delta * Q = 11.812595 \frac{\text{lb}}{\text{s}}$$

$$\text{Pot., teórica} = Wf * GW = (67.547 \frac{\text{lbft}}{\text{lb}} * 11.8129 \frac{\text{lb}}{\text{s}} = 797.9093 \frac{\text{lbft}}{\text{s}}$$

$$\text{pot.,real} = \frac{\text{pot.teórica}}{\text{eficiencia}} = \frac{797.9093 \frac{\text{lbft}}{\text{s}}}{0.70} = 1139.870556 \frac{\text{lbft}}{\text{s}}$$

$$\text{Hp} = 1139.870556 \frac{\text{lbft}}{\text{s}} \left( \frac{1\text{Hp}}{550 \frac{\text{lbft}}{\text{s}}} \right) = 2.07249 \text{ Hp o caballos de fuerza}$$

### 3.9.6 LISTA DE LINEAS.

| φ N    | Servicio               | Número | Especie         | Desde                           | Hasta                            |
|--------|------------------------|--------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|
| ½ in   | Aire                   | 2      | Acero al Carbón | El Soplador                     | El Reactor                       |
| ½ in   | Acido Nítrico          | 3      | Acero al Carbón | El depósito de HNO <sub>3</sub> | El Reactor                       |
| 2 in   | Pilas                  | 4      | Acero al Carbón | El exterior                     | Al interior del Reactor          |
| 2 in   | Corriente Proceso      | 5      | Acero al Carbón | El fondo del Reactor            | El filtro                        |
| 2 in   | Gases de Proceso       | 6      | Acero al Carbón | El reactor                      | El Absorbedor                    |
| 7,5 in | Sólidos Desechos       | 7      | Acero al Carbón | El interior del filtro          | El exterior                      |
| 2 in   | Disolución Filtrada    | 8      | Acero al Carbón | El filtro                       | La bomba                         |
| 1 in   | Disolución de proceso  | 9      | Acero al Carbón | La bomba                        | El Evaporador                    |
| 2 in   | Vapores                | 10     | Acero al Carbón | El Evaporador                   | El Separador de vapor y líquido. |
| 2 in   | Vapor                  | 11     | Acero al Carbón | El separador de vapor y líquido | La línea ( 6 )                   |
| 1 in   | Líquido                | 12     | Acero al Carbón | El separador de vapor y líquido | El evaporador                    |
| 2 in   | Disolución Concentrada | 13     | Acero al Carbón | El evaporador                   | El Cristalizador                 |

Tabla 4.9.6-1 Lista de líneas del proceso.

### 3.10 DIAGRAMA DE TUBERIA E INSTRUMENTACION ( D. T. I. ).

Por último se realiza el D. T. I., que es un diagrama en donde se describen una serie de mecanismos que permiten controlar y medir automáticamente por medio de instrumentos que a través de ellos se controla la calidad de los productos y mantienen dentro del proceso las condiciones requeridas para una operación eficiente y segura.

El D.T. I., representa la base para el diseño de los arreglos de equipo y tubería, isométrico de tubería, localización de instrumentos y operación de la planta. En ellos aparecen todos los equipos, accesorios y tuberías que los conectan..

### 3.- Recuperar las disoluciones concentradas por Evaporación y Precipitación.

Para poder cubrir éste objetivo se procedió con lo siguiente.

#### 3.11.- RECUPERACIÓN DE LOSCOMPONENTES.

##### 3.11.1 FILTRACION.

Las disoluciones concentradas se filtraron en papel Whatman 44, y en el caso del escalamiento se tubo que idear un método de filtrado siguiendo el procedimiento que a continuación se describe.

En un embudo grande de polietileno o de vidrio pirex, se colocó una tela de asbesto y sobre ella se decantó la disolución.

##### 3.11.2 EVAPORACION DE LAS DISOLUCIONES.

La disolución filtrada, se decantó en un recipiente y se coloca en la parrilla de calentamiento hasta evaporar el 70%

##### 3.11.3 PRECIPITACION.

Cuando se tiene la disolución bien concentrada se deja reposar para que se precipiten los cristales formados.

## 4

### RESULTADOS.

De las pilas colectadas en la FES Zaragoza, se procedió abrirlas, separando las partes que lo constituyen, para ello se tomaron 15 pilas de las cilíndricas y se inició abrir una a una, separando y pesando cada una de sus partes, llegando al siguiente resultado, que la mayoría de las pilas cilíndricas comunes son del tipo alcalinas y de cinc-carbón, ambas están formadas de aislantes, empaques, sellador, válvulas sales activas. Algunas marcas de pilas los hay en alcalinas como en cinc- carbón , en este caso encontramos a la pila panasonic. como se muestra en las ( tablas 4-1 y 4- 2, ).

Para la pila panasonic los hay en alcalinas y cinc – carbón , dentro de las alcalinas encontramos las de tamaño AA y AAA, en las cinc-carbón se encuentran las de tamaño D y AA.

Algunas marcas las encontramos exclusivamente de tipo alcalina como la duracell otras lo existen nada mas en cinc-carbòn, como la rocket.

Dentro de las pilas cinc-carbón se encuentran las siguientes marcas eveready, ray-o-vac, rocket, panasonic, samsung, sony, supergard.

Dentro de las alcalinas se encuentran las pilas duracell, sony ( walkman ), panasonic, la energizer, la kodak.

Las pilas se abrieron por el método manual, se empleó 10 min. para abrir cada una de ellas.

Teniendo bien separadas las partes de las pilas tanto las alcalinas como las de cinc-carbón se procedió pesar cada una, encontrando los resultados de ( tabla 4-1 y 4-2 ).

| Partes de una pila Cinc-Carbón tamaño AA | Peso en gramos |
|--|----------------|
| Cubierta metálica                        | 3.37           |
| Anillo sellador superior                 | 0.04           |
| Cubierta metálica y tapa superior        | 0.28           |
| Funda vinílica                           | 0.19           |
| Sello de polietileno                     | 0.24           |
| Anillo de cartón, sello del carbón       | 0.45           |
| Carbón                                   | 7.94           |
| Grafito                                  | 1.12           |
| Recipiente de Cinc                       | 4.25           |
| Cubierta metálica y tapa inferior        | 0.28           |
| Anillo de cartón y sellador inferior     | 0.05           |

Tabla 4-1, partes de una pila cinc-carbón ( panasónic ) y el peso de cada una de ellas.

| Partes de una pila Alcalina tamaño AA | Peso en gramos |
|---------------------------------------|----------------|
| Cubierta de aluminio                  | 0.28           |
| Recipiente de acero                   | 3.89           |
| Clavo                                 | 0.35           |
| Carbón                                | 13.29          |
| Cubierta del polvo de cinc            | 0.64           |
| Polvos de cinc                        | 3.80           |
| Sello de polietileno                  | 0.25           |
| Cubierta metálica y tapa inferior     | 0.28           |
| Anillo inferior                       | 0.05           |

Tabla 4-2 partes de una pila alcalina ( panasonic ) y el peso de cada una de ellas.

Para las pilas tipo botón, el método de separar sus partes se tornó más difícil, por la forma circular que tienen además son muy pequeñas para eso se tomó la decisión de cortarlas a la mitad observándose lo siguiente, dentro de la placa del ánodo se encuentra una masa de polvo de cinc, en seguida un material absorbente que lo separa de una pasta de carbón en donde se encuentra impregnado el dióxido de manganeso, todo esto se encuentra soportado en una célula de lata o acero, sellado con una junta. Las pilas que tienen estas características son la pila sony, toshiba, seizaiken, silver cell, varta, button cell, maxell, renata. De estas pilas algunas traen la especificación de ser alcalinas, como la novacell, la button cell, la micro cell, y la vinnic.

Las características de estas pilas lo especifica la pila óxido de mercurio.

Las pilas que especifican ser de litio, al abrirlas desprenden un olor a éter etílico y consta de una pasta de carbón soportada por una maya de acero, todo esto separado por un material absorbente de la pasta de litio o manganeso, dicha pasta se encuentra de color negro o de color naranja. Dentro de este tipo de pilas están las siguientes marcas, toshiba, renata, sony, sharp, panasonic.

Para la pila botón cinc- aire detrás de la placa del ánodo se encuentra una pasta de polvo de cinc, separado por un material absorbente del carbón en forma de pasta, todo esto se soporta en una maya de acero y posteriormente entre material absorbente se encuentra una crema blanca expuesta en la entrada de los orificios que contiene la pila.

Este tipo de pilas no tienen marcas solo dos, tres o cuatro orificios, por donde penetra el aire.

Debido a que cada vez más personas utilizan pilas 46980 en 1996 y 49002 pilas en el año 2000, tanto cilíndricas como de tipo botón, y al incremento de ellas en el medio ambiente se hace más notable así como su peligro potencial de contaminación al agua, suelo y aire e indirectamente al ser humano, por eso es de vital importancia y urgente buscar la técnica adecuada para destruirlas o inactivarlas. Para ello se determinó disolver pilas con ácido nítrico y observar el comportamiento de cada una de ellas, tomando en cuenta el porcentaje en que se llegan a disolver.

Encontrando en esta operación que al poner en ácido nítrico, cualquier pila cilíndrica tal y cual sin que tenga algún defecto empieza a desprender burbujas en forma intermitente hasta que el ácido logra traspasar el aislante, para iniciar una reacción violenta desprendiendo mucha burbuja hasta disolverse completamente quedando al final de la reacción una disolución negra por la presencia de carbón y grafito, para que se logre este propósito tiene que transcurrir 48 horas.

Si a las pilas cilíndricas se les quita el aislante antes de ponerlas en contacto con el ácido de inmediato empieza a reaccionar y en el transcurso de 10 min., se observa una infinidad de burbujas que se

desplazan hacia la parte superior en forma de hilos, acumulándose por encima de la superficie de los reactivos haciendo aumentar al doble el volumen del reactivo, al finalizar la reacción después de dos horas y media, se obtiene una disolución de color negro por la acción del carbón. El resultado muestra que las pilas de diferentes tamaños se disuelven en porcentajes diferentes. Como lo muestra la tabla 4-3 y 4-4.

| Tamaño | % de disolución |
|--------|-----------------|
| D      | 19.544          |
| C      | 34.189          |
| AA     | 64.791          |
| AAA    | 52.575          |

Tabla 4-3 porcentaje en que se disuelve una pila alcalina ( duracell ) diferentes tamaños.

| Tamaño | % de disolución |
|--------|-----------------|
| D      | 19.639          |
| AA     | 54.026          |
| AAA    | 48.636          |

Tabla 4-4 Porcentaje de disolución de una pila cinc-carbón ( everready ) diferentes tamaños.

Las pilas alcalinas tienen una cubierta de acero que reacciona poco con el ácido y al final de la reacción forma parte de los componentes insolubles.

En el caso de las pilas tipo botón, el porcentaje en que se disuelven es variado ya que la cubierta que los envuelve son de diferente material que van desde la hojalata hasta el acero inoxidable, las pilas de litio son las de material más resistente ya que durante 48 h. Apenas se llega a disolver el 1%. La pila de mayor solubilidad es el de cinc-aire por tener una cubierta de hojalata, tal y como lo describe la tabla 4-5

| Tipo de pila  | Marca        | Unidades | % de disolución. |
|---------------|--------------|----------|------------------|
| Cinc-aire     | Pila de aire | 1        | 81.95            |
| De Litio      | Renata       | 1        | 01.53            |
| Cinc - Carbón | Renata       | 5        | 37.34            |
| Alcalina      | Button cell  | 5        | 17.73            |

Tabla 4-5 porcentaje de disolución de las pilas tipo botón de diferentes marcas.

Al disolver una pila cilíndrica de tamaño (AA) y concentración al 50% se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 4-6

| Marcas de pilas | Peso de la pila en (g.) | Tamaño | Conc., del Ácido | Tiempo de reacción (h.) | Peso del papel (g.) | Papel más sólido (g.) | Residuo Sólido. (g.) |
|-----------------|-------------------------|--------|------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| Aguila Dorada   | 22.89                   | AA     | 50%              | 2.08                    | 1.88                | 11.59                 | 9.71                 |
| Energizer       | 19.17                   | AA     | 50%              | 2.15                    | 1.16                | 11.00                 | 9.84                 |
| Rocket          | 14.90                   | AA     | 50%              | 2.20                    | 1.96                | 11.58                 | 9.62                 |
| RAY-O-VAC       | 18.03                   | AA     | 50%              | 2.10                    | 1.86                | 11.56                 | 9.70                 |
| Kodak           | 23.12                   | AA     | 50%              | 2.25                    | 1.57                | 11.29                 | 9.72                 |
| Duracell        | 23.29                   | AA     | 50%              | 2.20                    | 0.81                | 10.37                 | 9.56                 |
| Panasonic       | 23.19                   | AA     | 50%              | 2.15                    | 1.16                | 10.66                 | 9.50                 |
| Eveready        | 15.60                   | AA     | 50%              | 2.10                    | 1.15                | 10.82                 | 9.67                 |
| Aguila Negra    | 19.38                   | AA     | 50%              | 2.05                    | 1.57                | 11.31                 | 9.74                 |

Tabla 4-6 disolución de pilas cilíndricas comunes.

Disolviendo una pila tipo botón, en una mezcla agua ácido nítrico al 50%, se obtienen los resultados presentados en la tabla 4-7.

| Pilas botón       | Peso (g.) | Concentración del ácido | Tiempo de reacción (min.) | Peso del papel filtro | Peso del papel filtro más sólido | Peso del sólido |
|-------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------|
| Maxell SR626SW    | 0.39      | 50%                     | 35                        | 0.78                  | 0.955                            | 0.175           |
| Silver Cell       | 0.64      | 50%                     | 55                        | 0.76                  | 1.06                             | 0.35            |
| Micro Cell        | 0.26      | 50%                     | 30                        | 0.77                  | 0.88                             | 0.11            |
| Seizaiken         | 0.38      | 50%                     | 40                        | 0.77                  | 0.94                             | 0.17            |
| Button Cell 364 A | 0.29      | 50%                     | 45                        | 0.79                  | 0.915                            | 0.125           |
| Renata 364        | 0.31      | 50%                     | 45                        | 0.76                  | 0.895                            | 0.135           |
| Sony              | 0.7997    | 50%                     | 40                        | 0.77                  | 1.149                            | 0.3798          |

Tabla 4-7 disolución de pilas tipo botón.

Al tener dificultad para disolver las pilas principalmente las alcalinas, las de Litio, y otras que tienen cubierta de acero, se decidió probar con otros disolventes como el cloro, el agua regia o el mismo ácido nítrico pero agregándole calor.

Al hacer la disolución con cloro se observó que éste reactivo disolvía parcialmente a las pilas generándose un óxido que se distribuye uniformemente por toda la pila.

Al emplear el agua regia como reactivo, disolvió todas las pilas que se pusieron a prueba, pero la disolución de pilas resultante no permitía realizar la cristalización ni la precipitación de los iones disueltos. Para ello se decidió seguir probando con el ácido nítrico en presencia de calor.

El ácido nítrico concentrado y con la presencia de calor a 95°C, reduce el tiempo para disolver una pila de más de 48 h, a un período de 3h. Todas las pilas se llegan a disolver completamente a excepción de las pilas de litio, que después de 48 h, reacciona únicamente un gramo, tomando un aspecto negrusco en su superficie.

Bajo estas condiciones, las pilas cilíndricas de diferentes tamaños ( alcalina y cinc-carbón ) se disuelven en un 60%, como lo especifica la tabla 4-8

| Pilas     | Tamaño | % que se disuelve |
|-----------|--------|-------------------|
| Duracell  | AA     | 67.539            |
| Energizer | AA     | 55.902            |
| Panasonic | AA     | 67.658            |
| Sony      | AA     | 60.505            |
| Varta     | C      | 65.000            |
| Ray-o-Vac | C      | 60.270            |
| Eveready  | D      | 56.000            |

Tabla 4- 8 porcentaje en que se disuelven las pilas con ácido nítrico y calor.

El 40% de la pila es el residuo sólido que no se disuelve con el ácido nítrico y al hacerle el análisis se determinó que contiene carbón, chapopote, grafito, papel, plástico etc. Los resultados muestran que la pila duracell es la que tiene menor cantidad de sólidos insolubles y la pila sony es la que tiene mayor cantidad de material insoluble por el ácido nítrico. Estos resultados se especifican en las ( Tablas 4-9, 4-10 y 4-11 ).

| Componentes | Cantidad en gramos (g) |
|-------------|------------------------|
| Plástico    | 0.24                   |
| Papel       | 1.38                   |
| Carbón      | 9.06                   |

Tabla 4-9 componentes de la pila duracell que no se disuelven en ácido nítrico.

| Componentes | Cantidad en gramos (g) |
|-------------|------------------------|
| Plásticos   | 0.88                   |
| Papel       | 0.41                   |
| Chapopote   | 0.44                   |
| Carbón      | 9.01                   |
| Grafito     | 1.10                   |

Tabla 4-10 componentes de la pila sony que no se disuelven en ácido nítrico.

| Componentes | Cantidad en gramos (g) |
|-------------|------------------------|
| Papel       | 0.50                   |
| Plástico    | 0.64                   |
| Grafito     | 1.17                   |
| Carbón      | 8.05                   |

Tabla 4-11 componentes de la pila rocket que no se disuelven en ácido nítrico.

En el caso de las pilas tipo botón el porcentaje en que se disuelven es variado por que algunas de las pilas contienen una cubierta de acero que se disuelve poco, las pilas que contienen esta cubierta son las de litio como la sony, panasonic y la casio, algunas de óxido de mercurio como la renatta tienen cubierta de acero que impide un poco la reacción, al menos que se deje un buen tiempo reaccionando. Carbón, plástico y papel son los componentes que no se disuelven de las pilas tipo botón, como lo especifica la tabla 4-12

| Pilas           | Número de pilas | Peso en (g) | Peso del sólido no disuelto (g) | % de disolución | % de lo no disuelto |
|-----------------|-----------------|-------------|---------------------------------|-----------------|---------------------|
| Cinc-aire       | 1               | 1.94        | 0.35                            | 81.958          | 18.041              |
| Button Cell     | 5               | 3.17        | 0.95                            | 70.031          | 29.968              |
| Maxcell         | 5               | 1.97        | 0.75                            | 61.928          | 38.071              |
| Panasonic       | 1               | 3.22        | 2.50                            | 22.360          | 77.639              |
| Renatta         | 5               | 2.02        | 1.18                            | 41.584          | 58.415              |
| Seisaicken      | 5               | 1.94        | 0.74                            | 61.855          | 38.144              |
| Sony            | 2               | 3.53        | 1.89                            | 46.459          | 53.541              |
| Silver cell     | 1               | 0.64        | 0.35                            | 45.315          | 54.68               |
| Button cell 364 | 1               | 0.29        | 0.125                           | 56.89           | 43.103              |

Tabla 4-12 porcentaje en que se llegan a disolver las pilas tipo botón en ácido nítrico.

Los parámetros bajo la cual se realizaron las disoluciones de pilas fue que se lleva a cabo una reacción exotérmica, tanto en pilas cilíndricas como en las de tipo botón

Las pilas cilíndricas del tamaño D, C, AA, AAA, se disuelven en ácido nítrico y calor a 95°C en un intervalo de tiempo de 2.30 a 3 horas y llegan a alcanzar una temperatura de 100 °C .

Cuando se hacen reaccionar más de diez pilas, la temperatura de reacción se eleva paulatinamente llegando hasta 130°C .

Las pilas botón reaccionan con el ácido nítrico, en 45 min. Principalmente seizaiken, silver cell, micro cell, button cell, la sony. Las otras marcas de pilas se tardan más por ejemplo renata 2 h, las de litio como la toshiba, sharp y panasonic más de 48 h, durante la reacción las pilas tipo botón llegan a elevar la temperatura de reacción a 95°C. o más si aumentamos el número de pilas.

Las disoluciones de pilas cilíndricas y de tipo botón después de haber terminado la reacción y haciendo la previa filtración tienen un valor de pH entre cero y uno ( 0 y 1 ).

#### 4.1 EVAPORACIÓN.

Al filtrado de las disoluciones de pilas, se les aplicó calor 80°C para concentrar y después llevar a sequedad observándose lo siguiente.

A los 15 min. desprendían una serie de burbujas en forma intermitente, a los 25 min. aumentó, esta actividad formando hilos de burbujas, permaneciendo constante hasta que el líquido se evaporara quedando una pasta viscosa después de permanecer una hora (1 h) en la parrilla.

Al permanecer una hora en la parrilla, la disolución viscosa de color café oscuro de la pila energizer formó floculos que al seguir secándose producían explosiones, a la hora con veinticinco minutos la pasta se puso negra con muchos grumos, quedando completamente seca a la hora y media.

En los vasos donde se encontraba la disolución de ray-o-vac y varta se observó en ambos un sólido de color café, que al removerlo se convertía en un polvo, parecido a las sales y óxidos metálicos contenidos en las pilas.

Para la pila rocket la disolución permaneció de color azul verdoso que al final se convirtió en una pasta viscosa transparente, y en pocos minutos esta pasta se puso dura de color café con la parte superior de la misma permanecía el color verde en donde indicaba la presencia de cobre, al contacto con la piel se disolvía dejando una sensación cremoso, el peso de éste sólido fue de 0.9 g.

En los siguientes vasos, de novel, sony y energizer, solo permanecía en ellos una pasta viscosa transparente de color café, donde el valor de pH permanecía entre (0 y 1) cuyo pesos fueron de 9.38 g, 9.08 g y 9.26 g, que después de diez días se volatilizaron totalmente. Datos reportados en la tabla 4.1-1.

| Marcas de Pilas | Peso del vaso en g. | Alícuotas | Peso al inicio del secado g. | Peso final del secado g. | Peso de sólido seco g. |
|-----------------|---------------------|-----------|------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Energizer AA    | 55.99               | 20 mL     | 79.62                        | 70.36                    | 9.26                   |
| Novel AA        | 28.85               | 20 mL     | 55.04                        | 45.66                    | 9.38                   |
| Ray-o-Vac C     | 114.17              | 20 mL     | 140.31                       | 131.64                   | 8.67                   |
| Rocket AA       | 48.50               | 20 mL     | 74.40                        | 49.40                    | 0.90                   |
| Sony AA         | 48.44               | 20 mL     | 74.71                        | 65.63                    | 9.08                   |
| Varta C         | 117.70              | 20 mL     | 143.95                       | 129.70                   | 14.25                  |

Tabla 4.1-1 Cantidad de sólidos en las disoluciones de pilas después del secado total.

En las pilas tipo botón los resultados obtenidos fueron los siguientes.

De la disolución de la pila sony, al final del secado se obtiene una pasta viscosa con muchos grumos transparentes y al carbonizar se observó un sólido verde sobre el carbón, mostrando la presencia de cobre.

Seizaiken al final se observó una pasta color café oscuro que al enfriarse desprendía gas y poco a poco se fue cristalizando en el fondo quedando un gran cristal, al carbonizar se observan unas manchas de color café sobre el carbón.

Maxcell la disolución se transformó en una pasta viscosa de color café oscuro que a los pocos minutos se transformó en una placa de cristal que cubrió el fondo del recipiente, al carbonizar se observan puntos cafés sobre el carbón.

## 4.2 CRISTALIZACIÓN.

Una serie de disoluciones de pilas tanto cilíndricas como de tipo botón, previamente filtradas, se procedió a calentarlos para concentrar y en seguida hacer la cristalización, obteniéndose los siguientes resultados.

Las disoluciones de pilas antes y después de evaporar registraron un mismo pH entre (0 y 1).

La cristalización se llevó a cabo en medio ácido precipitando sales y óxidos que contienen las pilas. Los cristales precipitados de energizer, eveready, panasonic se obtuvieron en forma de agujas de 1 cm. de longitud y de 2 mm. de diámetro, la disolución de la pila rocket precipitó unos cristales en forma de cubos de 2 mm. de lado.

Por otra parte las pilas sony, duracell, kodack, sus disoluciones no cristalizaron, simplemente apareció un precipitado café rojizo y encima una pasta viscosa de color café, esto muestra la presencia de sales y óxidos de los metales presentes.

| Pila        | Peso en g. | mL de HNO <sub>3</sub> conc. | Peso del papel g. | Papel más sólido g. | Papel más cristales g. | Peso de los cristales g. |
|-------------|------------|------------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|
| Energizer   | 23.84      | 30                           | 0.76              | 9.30                | 4.82                   | 4.05                     |
| Sony (N. U) | 17.67      | 30                           | 0.79              | 9.60                | 5.23                   | 4.44                     |
| Eveready    | 14.51      | 30                           | 0.78              | 9.50                | 8.82                   | 8.06                     |
| Panasonic   | 18.85      | 30                           | 0.78              | 8.96                | 4.26                   | 3.50                     |
| Duracell    | 22.99      | 30                           | 0.79              | 8.58                | -                      | N D                      |
| Rocket      | 14.93      | 30                           | 0.68              | 9.44                | 12.09                  | 11.32                    |
| Koda K      | 22.89      | 30                           | 0.77              | 9.24                | 5.16                   | 4.39                     |
| Sony ( W )  | 23.13      | 30                           | 0.67              | 8.92                | -                      | N D                      |

Tabla 4.2-1 Cristales precipitados en las disoluciones de pilas cilíndricas AA.

En disoluciones concentradas de pilas tipo botón, precipitaron los siguientes cristales

Los cristales de maxcell, son bastantes grandes en forma de placa cerosa, parecido a la parafina

Los cristales de la pila renata son muy diminutos que asemejan a la pulpa, son de color blanco verdoso o azul que al contacto con la piel se disuelve dando una sensación de ser cremoso.

La pila seizaicken se obtienen cristales diminuto que al contacto con la piel se desintegran dando la sensación de ser cremoso.

De la pila sony se obtuvieron cristales muy pequeños transparentes de color verde que se asemejan a una pulpa.

| Pilas      | Número de pilas | Peso de las pilas | Peso de los Cristales |
|------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
| Maxcell    | 5               | 1.96              | 0.66                  |
| Renata     | 5               | 1.58              | 1.40                  |
| Seizaicken | 5               | 1.89              | 1.50                  |
| Sony       | 5               | 2.02              | 1.50                  |

Tabla 4.2-2 Cristales precipitados por las disoluciones de pilas tipo botón.

### 4.3 MARCHA DE CATIONES

Con la idea de que las disoluciones de pilas tipo botón podrían precipitar, sólidos disueltos, se procedió a hacer la marcha de cationes a una serie de disoluciones de pilas tanto cilíndricas como las tipo botón.

En disoluciones de pilas cilíndricas, únicamente precipitó el grupo III con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , en este grupo precipitaron cristales muy finos de color café oscuro, que al separarlos y pesarlos daban un peso de 1 g a partir de 50 mL de disolución, dichos cristales tenían un parecido al sulfuro de hierro, los otros tres grupos el I, II, IV no precipitaron.

La marcha de cationes en disoluciones de pilas tipo botón se inició con un pH entre 0 y 1, al agregar el ácido clorhídrico precipitaron los cloruros y a esas condiciones el pH estaba entre 2 y 3, al filtrar los cloruros la disolución resultante registraban un pH de 3. Posteriormente se precipitó con ácido sulfhídrico la disolución se encontraba a un pH de 3, en seguida se precipitó el grupo III, con  $\text{NH}_4\text{OH}$  teniendo un valor de pH de 8. Por último se hace la precipitación con carbonato de amonio con PH de 6.

Los resultados indican que al realizar la precipitación del grupo I en disoluciones de pilas button cell y la pila de oxígeno, no se observó ningún precipitado en todos los demás grupos y en otras disoluciones si hubo precipitado. Como lo describe la tabla 4.3-1

| Pilas     | Unidades | Peso total<br>(g) | Peso del<br>carbón<br>(g) | Precipdo<br>Grup. I<br>(g) | Precipdo<br>Grup. II<br>(g) | Precipdo<br>Grup. III<br>(g) | Precipdo<br>Grup. IV<br>(g) |
|-----------|----------|-------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Cinc-aire | 5        | 9.63              | 3.74                      | -----                      | 0.59                        | 2.51                         | 1.18                        |
| Button    | 5        | 3.17              | 0.94                      | -----                      | 0.24                        | 0.15                         | 0.17                        |
| Maxcell   | 5        | 1.97              | 0.72                      | 2.17                       | 0.30                        | 0.16                         | 0.18                        |
| Renatta   | 5        | 2.02              | 1.18                      | 0.28                       | 0.20                        | 0.10                         | 0.13                        |
| Seizaiken | 5        | 1.94              | 0.74                      | 2.21                       | 0.26                        | 0.12                         | 0.20                        |
| Sony      | 5        | 1.56              | 0.59                      | 1.74                       | 0.61                        | 0.15                         | 0.05                        |

Tabla 4.3-1 marcha de cationes, cantidad de lo precipitado en los grupos I, II, III, IV.

La precipitación de los sólidos presentes en las disoluciones de pilas se realizó por grupos, cada grupo precipitado se obtienen determinados elementos. En este caso al precipitar el grupo I puede contener Ag, Hg, Pb, al precipitar el grupo II, es que contiene As, Bi, Cd, Cu, Sb, Sn, además de los precipitados en el grupo I, cuando se precipita el grupo III indica la presencia de Al, Cr, Co, Fe, Ni, Mn, Zn, en la precipitación del grupo IV nos indica la presencia de Ba, Ca, K, Mg, Na,  $\text{NH}_4$ . Para identificar cada uno de estos elementos precipitados presentes en las disoluciones de pilas se procede a realizar el análisis por absorción atómica.

#### 4.4 ANALISIS POR ABSORCION ATOMICA ( A At. )

Para realizar el análisis de absorción atómica fue necesario diluir las muestras que contenían las pilas disueltas ver tabla 4.4-1.

| Pilas     | Tamaño | Concentración de ácido al momento de disolver la pila | Concentración de ácido al momento de analizar por A at. |
|-----------|--------|---|---|
| Novel     | AA     | 50 %  | 0.5 %   |
| Sony      | AA     | 50 %  | 0.5 %   |
| Energizer | AA     | 50 %  | 0.5 %   |
| Ray-o-vac | C      | 50 %  | 0.5 %   |
| Varta     | C      | 50 %  | 0.5 %   |

Tabla 4.4-1 concentración de las disoluciones de pilas en el momento de analizar.

Después de realizar la absorción atómica en disoluciones de pilas se encontró que tienen cadmio ( Cd ), cinc ( Zn ), cobre ( Cu ), cromo ( Cr ), hierro ( Fe ), níquel ( Ni ), plomo ( Pb ).

La cantidad de estos elementos en disoluciones de pilas, difieren en cuanto al tipo y la marca de la pila, la cantidad obtenida por absorción atómica de los elementos se reportan en las tablas 4.4-2 y 4.4-3.

| Pilas     | Cd<br>µg/g | Cu<br>µg/g | Cr<br>µg/g | Fe<br>µg/g | Ni<br>µg/g | Pb<br>µg/g | Zn<br>µg/g |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Novel     | 1.779      | 134.891    | 0.725      | 2190.150   | 1.840      | 25.610     | 4225.398   |
| Sony      | 0.073      | 150.922    | 0.506      | 2391.169   | 1.805      | 20.112     | 4585.388   |
| Energizer | 0.008      | 20.356     | 0.186      | 625.286    | 6.696      | 0.322      | 5.940      |
| Ray-o-Vac | 0.885      | 1.272      | 0.214      | 1280.438   | 0.520      | 19.110     | 1899.084   |
| Varta     | 0.901      | 1.406      | 0.216      | 1512.510   | 0.539      | 7.580      | 2091.468   |

Tabla 4.4-2 resultado de los análisis de metales por espectrofotometría de absorción atómica en pilas cilíndricas de marcas diferentes.

|            | Pb<br>µg/g | Cd<br>µg/g | Zn<br>µg/g | Cr<br>µg/g | Cu<br>µg/g | Ni<br>µg/g | Ag<br>µg/g |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Button     | 19.2       | 1.1        | 18620.9    | 48.0       | 31.9       | 388.6      |            |
| Seizaicken | 80.7       | 1.5        | 91365.4    | 109.9      | 27543.1    | 31983.3    | 578580.8   |
| Silver     | 48.6       | 1.9        | 37507.6    | 58.9       | 230.8      | 2683.5     | 26606.3    |
| Micro Cell | 65.6       | 3.3        | 48942.0    | 71.8       | 1843.1     | 11703.7    | 7228.7     |
| Sony       | 68.8       | 1.8        | 77952.0    | 115.8      | 19606.0    | 46008.2    | 603013.8   |

Tabla 4.4-3 resultados del análisis de metales por espectrofotometría de absorción atómica en pilas tipo botón de marcas diferentes.

Con estos datos podemos afirmar que las pilas tienen elementos peligrosos y que debe investigarse un método para tratarlas y recuperar sus componentes. Con esta información nos permite continuar con la disolución de pilas a mayor escala o escalamiento del proyecto.

#### 4.5 VELOCIDAD DE DEGRADACION DE LAS PILAS.

Es de gran importancia hacer la degradación de las pila ya que permite información para el diseño del reactor y consiste en medir la cantidad de pila que se degrada en ácido nítrico en un intervalo de tiempo. Los resultados muestran que la pila silver cell reacciona de inmediato al ser colocado en el ácido y las otras pilas tardan para reaccionar, como lo muestra la ( tabla 4.5-1 ).

| Tiempo en min. | Pila Silver Cell<br>( g ) | Button Cell 364 A<br>( g ) | Pila Micro Cell<br>( g ) |
|----------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0              | 0.64                      | 0.29                       | 0.26                     |
| 2              | 0.63                      | 0.29                       | 0.26                     |
| 4              | 0.62                      | 0.28                       | 0.26                     |
| 6              | 0.61                      | 0.27                       | 0.25                     |
| 8              | 0.60                      | 0.26                       | 0.24                     |
| 10             | 0.59                      | 0.25                       | 0.23                     |
| 12             | 0.58                      | 0.24                       | 0.22                     |
| 14             | 0.57                      | 0.23                       | 0.21                     |
| 16             | 0.56                      | 0.22                       | 0.20                     |
| 18             | 0.55                      | 0.22                       | 0.19                     |
| 20             | 0.55                      | 0.22                       | 0.19                     |

Tabla 4.5-1 cantidad en gramos de pila que queda en cada dos minutos de reacción.

Estos datos al graficarse se obtiene una línea recta como lo describen las gráficas 5.5-1, 5.5-2, 5.5-3.

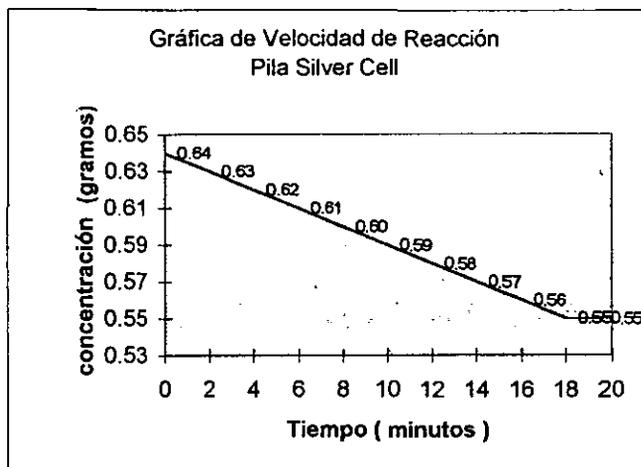
El resultado que se observa en la gráfica No. 4.5-1. Nos describe una reacción constante de la pila silver cell iniciando con 0.63 g de pila y en dos minutos se degrada 0.1 g y a los 4 min., se degrada 0.2 g y así sucesivamente hasta degradarse completamente.

Para la pila button cell la reacción inicia a los 4 min., de colocarse en ácido degradándose uniformemente 0.1 g cada 2 min.

En el caso de la pila micro cell la degradación se inicia a los 6 min., degradándose 0.1 g cada 2 min.

Las tres gráficas describen una línea recta que indica que se lleva a cabo una reacción de orden cero.

( Gráfica No 4.5-1 ) Velocidad de degradación de la pila silver cell.

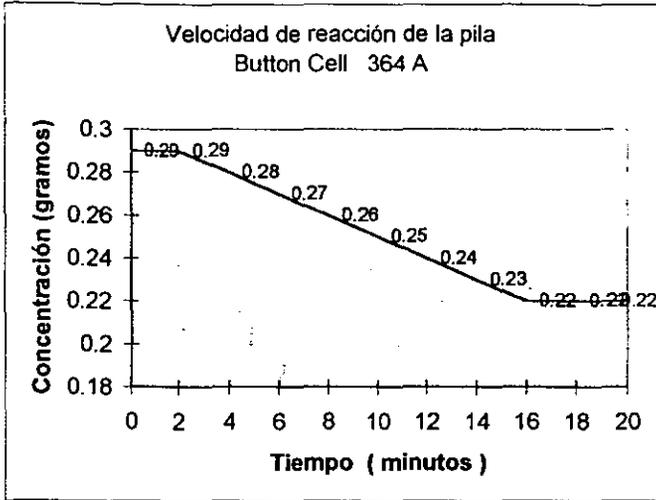


En la gráfica de degradación de la pila silver cell muestra que se inicia con 0.64 g de pila y termina la reacción cuando pesa 0.55 g. La reacción termina a los 20 min., permaneciendo estable el peso de la pila.

La constante de degradación de la pila silver cell es de  $(0.005) = k$

ESTE LIBRO NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

( Gráfica No. 4.5- 2 ) Velocidad de degradación de la pila button cell 364 A.

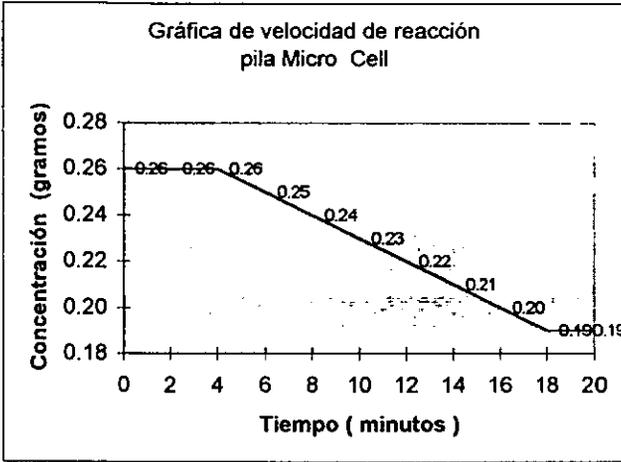


En la pila button cell 364 A, se inició con un peso de 0.29 g de pila. Tardó cuatro minutos para que iniciara la reacción una vez iniciada la reacción mostró un comportamiento lineal hasta llegar a un peso de 0.22 g. en donde permaneció estable.

Esta gráfica nos describe que la disolución de esta pila, es una reacción de orden cero.

La constante de degradación de la pila button cell es de  $( -0.005 ) = k$

( Gráfica No. 4.5- 3 ) Velocidad de degradación de la pila micro cell.



En la pila micro cell al inició se comportó estable durante 6 min. a 0.26 g. y después se degradó uniformemente hasta llegar a pesar 0.19 g., y posteriormente se mantuvo constante y luego se empezó a disolver no permitiendo su manipulación.

El comportamiento de la reacción es de orden cero

La constante de degradación de la pila micro cell es de  $(-4.666666667 \times 10^{-3})$ .

De acuerdo a las gráficas de orden cero las constantes o el valor de la pendiente de la recta son.

| Pilas            | Constante K                   |
|------------------|-------------------------------|
| Silver Cell      | -0.005                        |
| Button Cell 364A | -0.005                        |
| Micro Cell       | $-4.666666667 \times 10^{-3}$ |

Si se sustituyen las constantes k en la ecuación de velocidad de degradación de las pilas para orden cero se obtiene la masa de la pila que va quedando después de un determinado tiempo de reacción de acuerdo como lo describe la tabla 4.5-1.

$$m_{Pila} = m_{Pila}^0 + \kappa t \quad \text{ecuación de velocidad de degradación.}$$

sustituyendo valores en la ecuación, se puede saber el comportamiento de la pila dentro de l reactor

| Tiempo | Silver cell | Button cell | Micro cell |
|--------|-------------|-------------|------------|
| 0      | 0.64        | 0.29        | 0.2755     |
| 2      | 0.63        | 0.29        | 0.2662     |
| 4      | 0.62        | 0.28        | 0.2568     |
| 6      | 0.61        | 0.27        | 0.2475     |
| 8      | 0.60        | 0.26        | 0.2382     |
| 10     | 0.59        | 0.25        | 0.2288     |
| 12     | 0.58        | 0.24        | 0.2195     |
| 14     | 0.57        | 0.23        | 0.2102     |
| 16     | 0.56        | 0.22        | 0.2000     |
| 18     | 0.55        | 0.21        | 0.1915     |
| 20     | 0.54        | 0.20        | 0.1822     |
| 22     | 0.53        | 0.19        | 0.1728     |
| 24     | 0.52        | 0.18        | 0.1635     |
| 26     | 0.51        | 0.17        | 0.1542     |
| 28     | 0.50        | 0.16        | 0.1448     |
| 30     | 0.49        | 0.15        | 0.1355     |
| 32     | 0.48        | 0.14        | 0.1262     |
| 34     | 0.47        | 0.13        | 0.1168     |
| 36     | 0.46        | 0.12        | 0.1075     |
| 38     | 0.45        |             |            |
| 40     | 0.44        |             |            |
| 42     | 0.43        |             |            |

Tabla 4.5-1 Cantidad de pila que va quedando a través de un cierto tiempo de haber iniciado la reacción.

En las disoluciones se determinó que la pila silver cell se disuelve en un 45.3% y el sólido que no se disuelve es el 54.68%, con un peso de 0.35g, si observamos la tabla podemos decir que la pila silver cell termina de reaccionar a los 56 minutos, la button cell, termina su reacción a los 34 minutos por que la pila se disuelve en un 56.8%, disolviéndose 0.18g y lo que no se disuelve es 0.12g, la pila micro cell se disuelve 57.6 % o 0.149g el peso del sólido que se desecha es 0.11g, y su reacción terminaría a los 36 minutos. Estos son datos idénticos a los reportados en los experimentos.

Al disolver 5 pila silver cell con 30 mL de ácido nítrico se disuelven completamente y a esta disolución se les agrega otras 5 pila s con sus respectivos 30 mL. y de estas pilas se llegaron a disolver 3/4 de ellas es decir 3.75 pilas, para poder disolver otras 5 pilas se adicionaron dos alícuotas de ácido de 30 mL. Observándose que el ácido se iba diluyendo

Para eso se determinó disolver pilas tomando como base 30 mL para disolver una pila cilíndrica o 5 pilas tipo botón y con regla de tres simple se puede escalar a cantidades mayores de pilas.

#### 4.6 ESCALAMIENTO.

Para realizar el escalamiento, se tomó un recipiente grande de vidrio borosilicatado (pirex) en donde se planeó realizar la disolución de pilas, para esto se determina el volumen tanto del recipiente como de los reactivos.

Por tratarse de una reacción exotérmica que produce un burbujeo muy intenso. Dichas actividades dieron como resultados lo siguiente.

Volumen del equipo de escalamiento utilizando probetas de 5 y 1 litro = 19 litros.

Volumen calculado del equipo de escalamiento = 19.6608 Litros.

Para que haya una buena reacción, el volumen total de los reactivos tiene que ser dos o tres veces menor que el volumen total del equipo de escalamiento.

Volumen máximo de ácido nítrico y de pilas para disolver en el equipo es de 250 pilas y 7.5 litros de ácido nítrico.

##### 4.6.1 DISOLUCIÓN DE PILAS CILÍNDRICAS POR EL MÉTODO DE ESCALAMIENTO.

El equipo de escalamiento es confiable por partir a nivel laboratorio e ir incrementando la cantidad de reactivos y productos hasta llevarlo a escala mucho más grande, a nivel planta piloto. En este caso se inició disolviendo 5 pilas cilíndricas marca rockets, después 20, en seguida 50 y así sucesivamente hasta llegar a disolver 250 pilas, en donde se observa que el ácido nítrico concentrado debe de tener una relación de 30 mL por cada pila. Es decir si se disuelve 50 pilas se deben de agregar 1.5L de ácido nítrico, como lo describe la siguiente tabla.

| Núm., de pilas | HNO <sub>3</sub> (mL) | Carbón y otros en (g.) | Cristales (g.) |
|----------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| 1              | 30.0                  | 8.76                   | 11.320         |
| 5              | 120.0                 | 42.50                  | 55.000         |
| 20             | 600.0                 | 164.00                 | 218.000        |
| 50             | 1500.0                | 400.00                 | 542.500        |
| 150            | 4500.0                | 1192.50                | 1575.000       |
| 250            | 7500.0                | 1975.00                | 2500.000       |

Tabla 4.6.1-1 Pila AA, rocket, peso de la pila promedio 15g, método de escalamiento, disolución de pilas.

La reacción dentro del recipiente produce burbujas aumentando la temperatura paulatinamente hasta llegar a 130°C en donde se observa un hervir intenso, provocando burbujas que se acumulan sobre el líquido haciendo aumentar el volumen del reactivo a 15 L, la reacción termina después de 5 h de haber iniciado la reacción. Al final de la misma se observan tres capas, la del fondo es carbón y residuos sólidos como papel y plástico, en la parte central se encuentran las sales y óxidos de metales posteriormente se encuentra una capa de espuma combinado con el líquido presente

Las disoluciones de pilas cilíndricas de diferentes marcas, después de filtrarlas la mayoría de ellas se evaporan en 3h , se dejan reposar obteniéndose los siguientes resultados, de la pila panasonic se obtiene menos cristales y de la pila Rocket es la que precipita mayor cantidad de cristales, como lo muestra la (Tabla No. 4.6.1-2).

| Pilas Tamaño AA | Peso total ( g ) | Sólidos, carbón y otros ( g ) | Salas y óxidos ( g ) | Cristales ( g ) |
|-----------------|------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------|
| Energizer       | 5634.72          | 2203.32                       | 2657.40              | 1044.9          |
| Eveready        | 3743.58          | 2193.76                       | 1549.82              | 1290.0          |
| Panasonic       | 4863.30          | 2064.00                       | 2025.30              | 903.0           |
| Rocket          | 3934.50          | 1980.44                       | 2883.40              | 2550.0          |

Tabla 4.6.1-2 datos obtenidos al procesar 258 pilas en el equipo de escalamiento.

#### 4.6.2 DISOLUCIÓN DE PILAS TIPO BOTÓN POR MÉTODO DE ESCALAMIENTO

Con respecto a las disoluciones de escalamiento para las pilas tipo botón, la metodología que se sigue es igual que la de la pila cilíndrica, se procede disolviendo cinco pilas, posteriormente se disuelven diez pilas y así sucesivamente hasta disolver 250 pilas con un peso promedio de 0.64 g por pila, 30 mL de ácido nítrico disuelve en promedio cinco pilas.

| Núm. de pilas | HNO <sub>3</sub> ( mL ) | Carbón y otros ( g ) | Cristales ( g ) |
|---------------|-------------------------|----------------------|-----------------|
| 5             | 30.0                    | 1.40                 | 2.25            |
| 10            | 60.0                    | 2.80                 | 4.48            |
| 20            | 120.0                   | 5.60                 | 18.92           |
| 50            | 300.0                   | 14.00                | 22.20           |
| 100           | 600.0                   | 26.00                | 44.20           |
| 150           | 900.0                   | 39.00                | 66.30           |
| 200           | 1200.0                  | 48.00                | 88.00           |
| 250           | 1500.0                  | 60.00                | 110.00          |

Tabla 4.6.2-1 disolución de pilas botón silver cell peso promedio 0.64, método de escalamiento.

En el caso de las pilas tipo botón para disolver 250 pilas se necesita un litro ( 1.5 L ) de HNO<sub>3</sub>. La reacción levanta una temperatura de 100 °C y tarda una hora en disolverse totalmente.

De acuerdo a los resultados la disolución de Renatta y Sony son las que menos precipitados se obtienen y las que producen más precipitados son maxcell y seizaicken, como lo muestra la ( tabla No. 5.6.2-2 ).

| Pilas tipo botón. | Número de pilas | Peso total ( g ) | Peso del carbón ( g ) | Peso del cristal precipitado ( g ) |
|-------------------|-----------------|------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Maxcell           | 250             | 98.50            | 36.00                 | 108.50                             |
| Renatta           | 250             | 101.00           | 59.00                 | 14.00                              |
| Seizaicken        | 250             | 97.00            | 37.00                 | 110.50                             |
| Sony              | 250             | 78.00            | 29.50                 | 87.00                              |

Tabla 4.6.2-2 Resultados de pilas tipo botón procesados en el equipo de escalamiento.

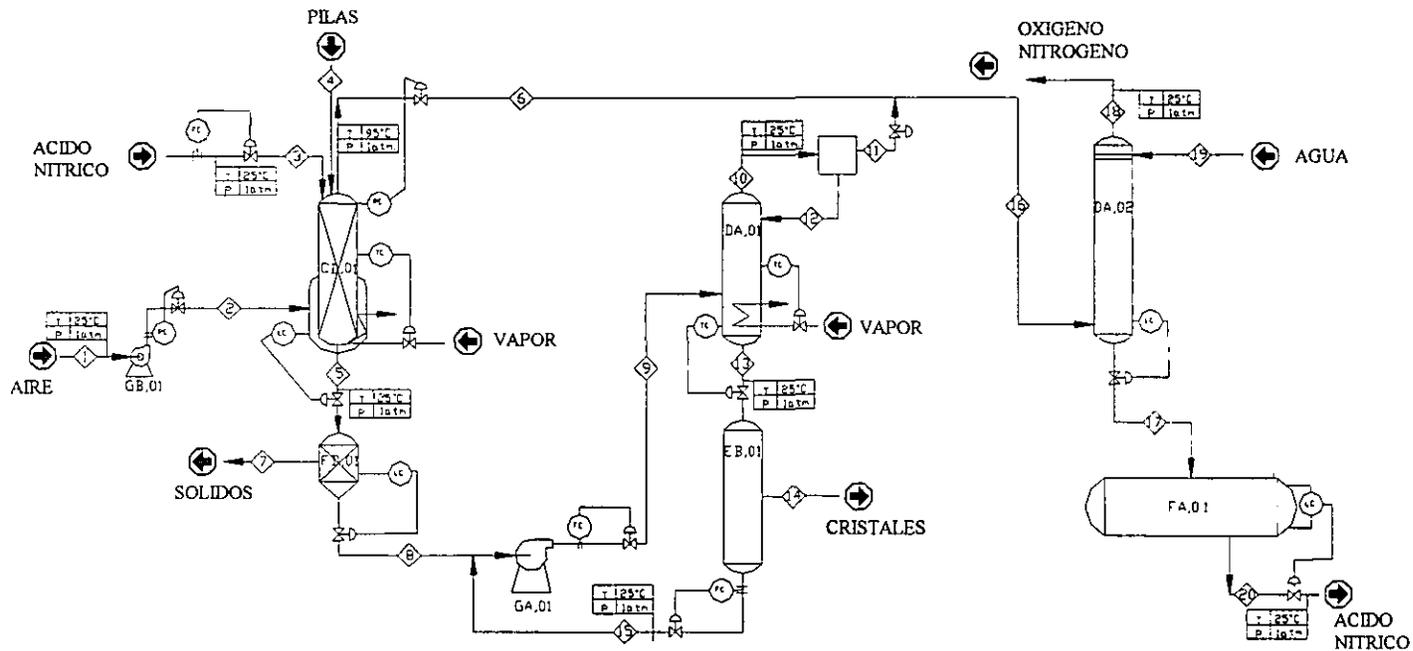
#### 4.7 DISEÑO DEL REACTOR Y DEL PROCESO.

Con los resultados obtenidos en velocidad de degradación de las pilas y la metodología del escalamiento nos lleva con más claridad a proponer el diseño de un reactor y el proceso que podría solucionar la contaminación por pilas secas, llevando un tratamiento adecuado. Para esto se obtienen lo siguiente.

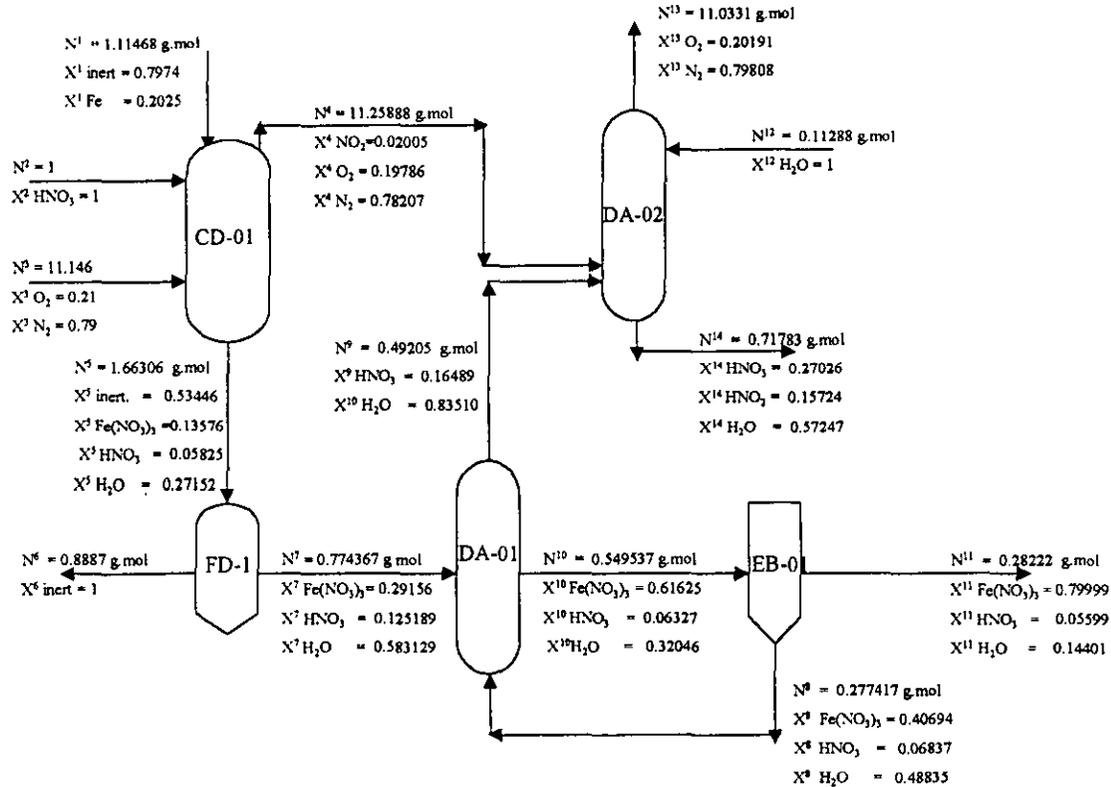
El diagrama de flujo de proceso, que consta de.

- 1.- Las corrientes principales del reactor y del proceso.
- 2.- Número de las líneas principales del proceso.
- 3.- El equipo principal del proceso.
- 4.- Condiciones de operación de cada uno de los equipos.
- 5.- Servicios Auxiliares.
- 6.- Balance de Masa,
- 7.- Listas de Equipos
- 8.- Listas de Líneas.

### DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO (DFP)



## BALANCE DE MASA Y ENERGIA



#### 4.7.2 BALANCE DE ENERGIA.

La energía aplicada al reactor, para incrementar la temperatura de 25 a 95°C y 1 atmósfera de presión, según la tabla de Reklaitis, se debe emplear vapor saturado que está a 100°C y 1 atmósfera de presión. El vapor proporciona 2 676 Kj/Kg de la mezcla pila ácido nítrico contenido en el reactor.

Si el vapor es vapor húmedo, la composición es menor que 1 entonces, supongamos que de 0.5 deben de estar ambas fases en equilibrio.

$$H_{mezcla} = 1547.55 \text{ Kj/Kg.}$$

$$U_{mezcla} = 1462.75 \text{ Kj/Kg.}$$

$$V_{mezcla} = 0.837022 \text{ m}^3/\text{Kg}$$

Para el balance de energía se consultó las tablas del Reklaitis a las temperaturas y presiones deseadas en las que se realizan las operaciones. Que son de 25 °C a 1 atmósfera para llevar a 95 °C y 1 atmósfera de presión

#### 4.7.3 LISTA DE EQUIPOS.

Para un buen tratamiento de pilas es necesario que el Reactor funcione en un sistema cerrado con otros equipos que son necesarios para no tener desprendimiento de algún componente al medio ambiente. Se obtiene que los equipos deben de ser los que muestra la tabla 21.

| Clave   | Descripción              |
|---------|--------------------------|
| CD - 01 | Reactor                  |
| FB - 01 | Filtro                   |
| DA - 01 | Evaporador               |
| EB - 01 | Cristalizador            |
| DA - 02 | Absorbedor               |
| FA - 01 | Tanque de almacenamiento |

Tabla 4.7.3-1 Lista de Equipos.

#### 4.7.4 VOLUMEN DE LOS EQUIPOS.

Para poder calcular el volumen de los equipos se emplearon las siguientes fórmulas.

$$\text{Area del círculo} = \pi r^2$$

$$\text{Volumen del cilindro} = \text{Area de la base} * H$$

$$\text{Volumen de la parte cónica} = \frac{1}{3} \pi h (R^2 + r^2 + Rr)$$

Segmento esférico.

$$AL = \pi (r^2 + h^2)$$

$$A_t = AL + \pi r^2$$

$$V = \frac{1}{2} \pi h \left( r^2 + \frac{h^2}{3} \right)$$

El resultado del volumen de cada equipo nos reporta que el filtro y el cristizador son los equipos de mayor volumen por tener un depósito en donde se almacena el líquido filtrado, como lo describe la tabla 4.7.4-1.

| Equipo                      | Volumen ( Cm <sup>3</sup> ) | Volumen ( L ) |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
| Reactor                     | 26834.499                   | 26.834        |
| Filtro                      | 105309.050                  | 105.309       |
| Evaporador                  | 29976.099                   | 29.976        |
| Cristalizador               | 105309.050                  | 105.309       |
| Separador ( gas - Líquido ) | 6283.200                    | 6.283         |
| Absorbedor                  | 45684.099                   | 45.684        |
| Tanque de Almacenamiento    | 78016.398                   | 78.016        |

Tabla 4.7.4-1 Volumen de los equipos para el proceso de tratamiento de pilas secas.

#### 4.7.5 POTENCIA DE LA BOMBA

Al realizar el cálculo de la potencia de la bomba se obtuvo como resultado, 2.07249 Hp o caballos de fuerza.

#### 4.7.6 LISTA DE LINEAS.

La línea 1 no se considera por que es la entrada de aire al soplador, las tuberías son de diámetro que van de ½ a 2 pulgadas de acero al carbón, como lo muestra la tabla 23.

| φ N    | Servicio                                   | Número | Especie         | Desde                           | Hasta                            |
|--------|--|--------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|
| ½ in   | Aire                                       | 2      | Acero al Carbón | El Soplador                     | El Reactor                       |
| ½ in   | Acido Nítrico                              | 3      | Acero al Carbón | El depósito de HNO <sub>3</sub> | El Reactor                       |
| 2 in   | Pilas                                      | 4      | Acero al Carbón | El exterior                     | Al interior del Reactor          |
| 2 in   | Corriente Proceso                          | 5      | Acero al Carbón | El fondo del Reactor            | El filtro                        |
| 2 in   | Gases de Proceso                           | 6      | Acero al Carbón | El reactor                      | El Absorbedor                    |
| 7,5 in | Sólidos Desechos                           | 7      | Acero al Carbón | El interior del filtro          | El exterior                      |
| 2 in   | Disolución Filtrada                        | 8      | Acero al Carbón | El filtro                       | La bomba                         |
| 1 in   | Disolución de proceso                      | 9      | Acero al Carbón | La bomba                        | El Evaporador                    |
| 2 in   | Vapores                                    | 10     | Acero al Carbón | El Evaporador                   | El Separador de vapor y líquido. |
| 2 in   | Vapor                                      | 11     | Acero al Carbón | El separador de vapor y líquido | La línea ( 6 )                   |
| 1 in   | Líquido                                    | 12     | Acero al Carbón | El separador de vapor y líquido | El Evaporador                    |
| 2 in   | Disolución Concentrada                     | 13     | Acero al Carbón | El evaporador                   | El Cristalizador                 |
| 7.5in  | Cristales                                  | 14     | Acero al Carbón | El Cristalizador                | El Exterior                      |
| 2in    | Los Fondos                                 | 15     | Acero al Carbón | El Cristalizador                | La Bomba                         |
| 2in    | Vapores y Gases                            | 16     | Acero al Carbón | Parte de línea 6 y 11           | El Absorbedor                    |
| 1.5in  | Agua , HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> | 17     | Acero al Carbón | El Absorbedor                   | Al Tanque FA - 0.1               |
| 1.5in  | Oxígeno, Nitrógeno                         | 18     | Acero al Carbón | El Absorbedor                   | El Exterior                      |
| 1.5in  | Agua                                       | 19     | Acero al Carbón | Límite de Batería               | El Absorbedor                    |
| 1.5in  | Agua, HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub>  | 20     | Acero al Carbón | El Tanque FA-0.1                | Límite de Batería                |

Tabla 4.7.6-1 Lista de líneas de proceso.

#### 4.8 DISOLUCIÓN DE PILAS EN EL REACTOR.

Para predecir el comportamiento de disolución de las pilas en el reactor se emplea la ecuación de velocidad de degradación de las pilas y se hace la extrapolación.

$$M_{Pila} = m^0_{Pila} + k t.$$

K Se tiene que multiplicar por el número de pilas ( n .)

$$K = (k)(n)$$

$$K = - 0.64$$

Al colocar 200 pilas Silver Cell con un peso de 128 g., y empleando la ecuación de velocidad de degradación de la pila nos da los gramos de pilas disueltas y la que va quedando dentro del reactor sin reaccionar gracias a la ecuación siguiente.

$$M_{Pila} = m^0_{Pila} + K t.$$

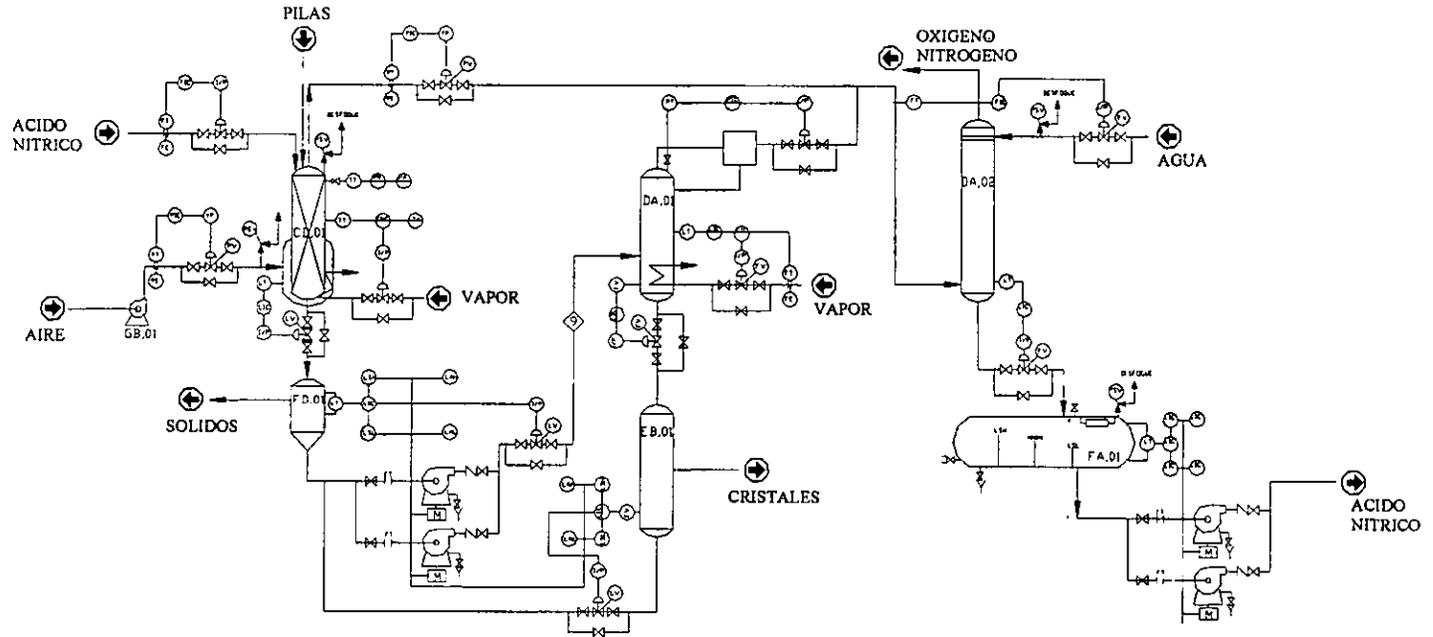
K en este caso tiene un valor de -0.64

En la tabla 4.8-1 describe el comportamiento de las pilas al disolverlas en el reactor y se obtiene que 200 pilas silver cell se terminarían de disolver en dos horas y media, esta información es ajustable a la obtenida en el método de escalamiento.

| Tiempo en minutos | Gramos de pilas sin reaccionar | Gramos de pilas que han reaccionado |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 0.0               | 128.00                         | 0.00                                |
| 0.5               | 127.68                         | 0.32                                |
| 1.0               | 127.36                         | 0.64                                |
| 1.5               | 127.04                         | 0.96                                |
| 2.0               | 126.72                         | 1.28                                |
| 3.0               | 126.08                         | 1.92                                |
| 4.0               | 125.44                         | 2.56                                |
| 5.0               | 124.80                         | 3.20                                |
| 6.0               | 124.16                         | 3.84                                |
| 10.0              | 121.60                         | 6.40                                |
| 20.0              | 115.20                         | 12.80                               |
| 40.0              | 102.40                         | 25.60                               |
| 60.0              | 89.60                          | 38.40                               |
| 120.0             | 51.20                          | 76.80                               |
| 150.0             | 32.00                          | 96.00                               |

Tabla 4.8-1 Cantidad de la pilas degradadas en un determinado tiempo.

DIAGRAMA DE TUBERIAS E INSTRUMENTACION - DT11 -



## DISCUSIONES

Buscando el disolvente adecuado para tratar las pilas se tubo que hacer ensayos con diferentes compuestos, como el agua regia, el Cloro, ácido nítrico concentrado y la mezcla agua ácido nítrico al 50%. El cloro no se recomienda por que no alcanza a disolver las pilas, el agua regia si los disuelve pero no permite la cristalización y mucho menos la precipitación de los cationes presentes, la mezcla agua ácido nítrico los llega a disolver pero como está diluido no alcanza disolver totalmente a la pila ya que al reaccionar el metal con el ácido da como producto agua. Por esto se optó por la utilización del  $\text{HNO}_3$  concentrado aplicando calor al principio para suavizar el aislante y permita el paso del ácido nítrico para que se inicie la reacción, de esa manera llega a disolverse completamente la pila.

Este método de disolver las pilas es necesario mejorarlo ya que en bibliografías se hace mención al mercurio como un componente indispensable para el funcionamiento de las pilas, pero al identificar los componentes de la pila por absorción atómica, no se encontró ningún indicio de éste elemento. Para esto es recomendable hacer las disoluciones de pilas y la identificación de sus componentes en un sistema cerrado, en donde no exista alguna interacción o fuga de algún volátil.

Probablemente la ausencia de mercurio se debe a que los experimentos se llevaron a cabo en un sistema abierto principalmente la filtración es una de las operaciones que se realizó en sistema abierto y al medio ambiente en donde probablemente pudo existir la fuga de mercurio o porque actualmente las industrias han tratado de utilizar al mercurio y otros elementos como el cadmio, plomo etc., lo menos posible o en su defecto substituirlos por otros compuestos como el hidruro de níquel, litio.

Las reacciones que se llevan a cabo al disolver las pilas son de tipo exotérmico y que con la ayuda de un termómetro se llegó a conocer la temperatura que llega a levantar,  $130^\circ\text{C}$  por tal motivo el PVC no es un material adecuado para construir el reactor porque se deforma a  $95^\circ\text{C}$ . Por esta causa el reactor debe de construirse de un material resistente a la temperatura de reacción de la pila y que resista la corrosión del ácido y de los gases producidos como el acero inoxidable y la aleación níquel cobre.

Para diseñar el reactor se tuvo que determinar la velocidad de reacción a diferentes marcas de pilas tanto cilíndricas como las de tipo botón. En donde surgieron problemas al momento de disolver las pilas, en las pilas cilíndricas el aislante y el cartón que contienen no permite una adecuada disolución por ejemplo. En algunas de tamaño D como la ( Ray-o-vac, Everready, y otras, tienen una cubierta protectora de cartón y al hacerlas reaccionar el cartón absorbe el ácido y la reacción no se lleva adecuadamente, en pilas tipo botón algunas como las de litio no se disuelven tan fácil por tener una cubierta de acero inoxidable.

Las pilas de tamaño AA y AAA tienen plásticos y papel que funcionan como aislantes los que hacen que no se lleve a cabo una reacción uniforme en toda la pila, en algunas la reacción es muy lenta tardan más de 48 h., y en otras la reacción es muy rápida debido al tipo y estado en que se encuentra el aislante.

Se buscó alternativas para que la reacción se llevara a cabo con mayor eficiencia en presencia de ácido nítrico como el de rasgar el aislante o despojar por completo el aislante de la pila pero no es muy confiable por que esta actividad se realizaría manualmente y podría ser peligrosa y hasta contraproducente por los componentes que contiene, como el hidróxido de sodio, el cloruro de mercurio.

Para esto se optó por agregar calor al reactor y permitiera la dilatación del aislante, facilitando el paso del ácido hacia el interior de la pila y de esa manera se logre una disolución más completa de la pila.

En marcha de cationes, las disoluciones de pilas cilíndricas no permitieron la precipitación de los cationes presentes a excepción de los iones de hierro precipitados con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Las disoluciones de pilas tipo botón si permiten la precipitación de los cationes presentes ya sea por grupos o individualmente, en este trabajo se dedicó mayor empeño a la marcha de cationes por grupo ya que, de esta manera se predecía con mayor rapidez los cationes disueltos en las disoluciones de pilas.

Las disoluciones concentradas de las pilas tipo botón al agregar el HCl o al hacerles la sulfhidración precipitan sólidos blancos muy pequeños originando así la separación del primer y segundo grupo, para precipitar el tercer y cuarto grupo se agrega hidróxido de amonio y cloruro de amonio.

El primero y segundo grupo nos pone de manifiesto la presencia de componentes peligrosos en pila, de ahí la persistencia de continuar con la búsqueda de un método de tratamiento de pilas.

Atención especial se dedicó a la pila tipo botón por que en su mayoría se disuelven más uniformemente sin agregar calor y permiten fácilmente determinar la velocidad de reacción a excepción de las más grandes que no se logró hacer que reaccionaran adecuadamente, entre ellas está la sony, panasonic, la de litio etc).

Al realizar la cristalización de disoluciones de pilas tanto de tipo botón como las cilíndricas se obtuvieron una variedad de cristales. En pilas cilíndricas los cristales fueron de color blanco en forma de aguja de longitud de 0.5 a 1 cm, dentro de estos cristales se encontraban los de ray-o-vac, los de eveready, panasonic, otros cristales como los de la pila rockert tienen la forma de cubos de dos milímetros, al realizar la filtración pasan de ser de un color azul a color blanco, todos estos cristales se volatilizan fácilmente a temperatura ambiente y para conservarlos es necesario guardarlos en frascos bien tapados, Es decir son higroscópicos, absorben humedad del ambiente y se disuelven fácilmente.

Los cristales obtenidos de pilas tipo botón son cristales de muy variadas formas, algunas miden unas cuantas micras otras son placas cerosas de 2 centímetro.

Los cristales de Sony SR626SW son cristales muy pequeños, transparentes de color verde claros dando el aspecto de pulpa.

De la pila Maxcell se forma un solo cristal bastante grande en forma de placa cerosa de 1.5 Cm., de lado, tiene el aspecto de parafina.

Seizaiken SR 626SW se obtienen cristales blancos cerosos que al contacto con la piel se disuelven como si fuera crema, su aspecto es como diminutos cristales de hielo.

Renata 364 se obtuvieron cristales muy diminutos que asemejan a una pulpa de color blanco dando aspecto de ser azules que al contacto con la piel se disuelve dando un aspecto cremoso.

Al disolver las pilas a nivel laboratorio, ( con matraces y con el equipo de escalamiento ) se observó que se llegan a producir muchas burbujas y que en algunas ocasiones se derramaba del matraz si no existía suficiente espacio para permitir la reacción aun empleando el mecanismo de burbujeo.

Es valido mencionar que 30 mL. de ácido nítrico disuelve una pila cilíndrica AA y 5 pilas tipo botón, en 40 minutos, si agregamos otros 30 mililitros de ácido a los 40 minutos la pila reacciona únicamente 3 cuartos, si queremos hacer reaccionar una tercera pila se tendrá que agregar dos alícuotas de 30 ml. más para que alcance a disolverse y así sucesivamente se va diluyendo por el agua que se genera en la reacción y por las bases liberadas al disolverse la pila. Esto nos hace pensar que para un incremento paulatino de números de pilas, hay que alimentar constantemente el ácido para mantener una concentración tal que pueda disolverlas.

Esto ayudó para que el escalamiento, se realizara con mayor cuidado disolviendo pilas cilíndricas AA de 5 en 5 con 120 mL de ácido nítrico y posteriormente de 10 en 10 o 50 en 50 para pilas tipo botón empleando 240 mL de ácido nítrico permitiéndose una disolución completa de las pilas y así sucesivamente hubo una correlación de una pila con 30 mL de ácido hasta llegar a disolver 250 pilas AA con 7500 mL. En cantidades mayores de pilas se tuvo cuidado de elegir un equipo grande o tener precaución en el volumen de los reactivos, que fuesen dos o tres veces menor que el volumen total del equipo de escalamiento, al momento de hacer la reacción se observó un burbujeo bastante fuerte que hizo aumentar tres cuartas partes del volumen total del equipo, debido a la reacción exotérmica llevada a cabo en su interior.

Por estas observaciones era menester a que el tubo que condujera el gas  $\text{NO}_2$ , no fuese de diámetro pequeño y se pudiera tener problemas por el burbujeo producido.

Los cristales obtenidos a partir de disoluciones de pilas, son cristales que contienen los componentes de las pilas y se deben depositar en recipientes adecuados que cubran los requisitos para éste tipo de material y de esa manera llevarlos al lugar de confinamiento, para que posteriormente se hagan estudios cationicos, separarlos por elementos y posteriormente comercializarlos como materia prima en la industria.

## CONCLUSIONES

Se desarrolló una nueva técnica para el tratamiento de pilas secas a partir de disolverlas con ácido nítrico, la reacción generada es exotérmica a condiciones normales de temperatura y presión.

Se confirma una efectividad del 80% en la técnica de disolución de pilas de ácido nítrico.

La reacción de pilas con ácido nítrico, se obtiene como producto dos fases, uno gaseoso en donde participa el  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Entre ellos el más importante es el  $\text{NO}_2$  que al burbujearlo en agua, reaccionan entre sí formando ácido nítrico, el otro se obtiene como una disolución acuosa que es al que se le hace diferentes tratamientos, primero a nivel laboratorio y después a nivel planta piloto.

Lo que se obtuvo fue Níquel, Cromo, Hierro, Cobre, Plomo, Cadmio, Cinc, Plata. en donde se concluye que se llevan a cabo las siguientes reacciones.



De esta manera queda abierta la propuesta de continuar tratando las pilas ya sea empleando el mismo método o implementar nuevos métodos de tratamiento.

Las pilas contienen elementos peligrosos que hay que tratarlos con cuidados y recuperarlos.

De lo antes mencionado, se confirma la viabilidad de diseñar un reactor en donde permita disolver las pilas y recuperar sus componentes.

Los resultados obtenidos dan lugar a seguir trabajando en la disolución de pilas, para obtener más elementos y de esta manera mejorar la metodología.

Hace falta hacer más estudios de marcha de cationes para separar los elementos como Cd, Ni, Zn, Cu, Ag, Pb, y tenerlos separados para ver si de alguna manera se pueden comercializar.

Puede hacerse estudios de menas de cada uno de los elementos para saber si los cristales pueden ser manejados como si fueran minerales.

## APÉNDICE

## 7.1 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y TOXICOLÓGICAS DE LOS ELEMENTOS Y COMPUESTOS

| SUBSTANCIA                                      | PROPIEDADES  | PELIGRO   | OBTENCION   | USO  |
|---|--|---|---|--|
| ACIDO NITRICO<br>$\text{HNO}_3$                 | -Líquido transparente, incoloro o amarillento, sofocante, cáustico y corrosivo, puede atacar casi todos los metales. El color amarillo es por desprendimiento de $\text{CO}_2$ al exponerse a la luz, miscible en $\text{H}_2\text{O}$ , descompone en alcohol<br>P.eb $86^\circ\text{C}$ p.f $41.59^\circ\text{C}$<br>p.. 1.504 | -Muy tóxico por inhalación, corrosivo para la piel y membranas mucosas, fuerte agente oxidante. riesgo de incendio en contacto con material orgánico. | -Oxidación de amoniaco por aire u oxígeno con catalizador de platino<br>a) por destilación con ácido sulfúrico.<br>b) por destilación extractiva con nitrato magnésico c) por neutralización del ácido débil con ceniza de sosa, evaporando hasta secar y tratándolo con ácido. | Fabricación de nitrato de amonio para fertilizantes y explosivos: síntesis orgánicas colorantes, drogas explosivos, nitrato de celulosa, sales de nitrato, metalurgia, fotograbados, flotación de minerales; medicina, acero para grabado químico. |
| BIOXIDO DE MANGANESO<br>( $\text{MnO}_2$ )      | Cristales negros o polvo -soluble en ácido clorhídrico insoluble en agua<br>p.e $5.026$<br>pf. $535^\circ\text{C}$   | -Agente oxidante<br>-puede quemar materias orgánicas.<br>-Moderadamente Tóxico.   | En forma natural como pirolusita, por electrólisis  | -Agente oxidante para colorantes y productos químicos.<br>-despolarizador en acumuladores de pila seca.  |
| Cloruro de Amonio $\text{NH}_4\text{Cl}$        | Cristales blancos, algo higroscópico, soluble en agua, glicerina, ligeramente soluble en Alcohol sublima a $35^\circ\text{C}$<br>P.e 1.54  | - No combustible<br>- No tóxico   | -Como producto secundario en la obtención de sosa al amoniaco<br>-Por reacción del sulfato amoniaco, con solución de cloruro de sodio.  | -Baterías secas<br>-Mordiente (teñido y estampado) fertilizante, baños químicos, alimentos, Medicina etc.  |
| HIDROXIDO DE POTASIO KOH                        | Fermentos, terrones, barras, lentejas cristalina,<br>- Absorbe agua y $\text{CO}_2$ de la atmósfera<br>-soluble en agua, alcohol y glicerina<br>ligeramente soluble en éter.<br>p.e 2.044, pf.360  | -Muy Tóxico por ingestión e inhalación.<br>-Irrita fuertemente los tejidos.   |   | Elaboración de jabones, blanqueador, ácido oxálico y sales potásicas, reactivo en química analítica.   |
| Nitrato de Cadmio<br>$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ | Cristales blancos, higroscópicas, soluble en agua, amoniaco, alcohol.  | - Muy tóxico<br>- Peligro de incendio y   | -Por acción del ácido nítrico sobre el cadmio o el óxido de cadmio y  | -Coloración del vidrio y porcelana.  |

|  |   |   |   |  |
|--|---|---|---|--|
|  | P. eb., 132°C, P.f., 59.5°C   | explosión.  | cristalización.   |  |
| Nitrato de Cinc<br>$Zn(NO_3)_2$                      | Terrones o cristales incoloros, soluble en agua y alcohol.  | -Fuerte agente oxidante<br>-Riesgo de explosión<br>-Peligro de incendio                             | -Por acción del ácido nítrico sobre el Cinc o el óxido de cinc y cristalización.  | -Medicina<br>-Reactivo químico,<br>-Mordiente ,catalizador.  |
| Nitrato de Cobre<br>$Cu(NO_3)_2$                     | Cristales azules Soluble en agua y alcohol. Ind Refrac., 170°C  | - Oxidante.   | -Por acción del ácido nítrico sobre el Cobre o el óxido de cobre y cristalización.  | -Medicina<br>-Preparado de papeles sensibles.  |
| Nitrato de Cromo<br>$Cr(NO_3)_3$                     | Cristales azules Soluble en agua y alcohol. Ind Refrac., 170°C  | Fuerte oxidante . puede arder en contacto con materiales orgánicos . Explotar al calentar o golpear | -Por acción del ácido nítrico sobre el hidróxido de romo y cristalización.  | -Medicina<br>-Preparado de papeles sensibles.  |
| Nitrato de Hierro<br>$Fe(NO_3)_3$                    | Cristales Violetas Soluble en agua y alcohol. p. 1.684, P.f., 47.2°C  | Es muy oxidante e irritante.  | -Por acción del ácido nítrico sobre retazos de hierro o óxido de hierro y cristalización.   | -Medicina<br>-Teñidos, en curtidos.<br>- En química analítica.   |
| Nitrato de Níquel<br>$Ni(NO_3)_2$                    | Cristales Verdes p. eb., 136.7°C, P.f., 47.2°C  | Fuerte agente oxidante, riesgo de incendio.   | -Por acción del ácido nítrico sobre el óxido de níquel y cristalización.  | -Niquelado electrolítico. Preparación de catalizadores de níquel.  |
| Nitrato de Plomo<br>$Pb(NO_3)_2$                     | Cristales blancos Soluble en agua y alcohol Descompone a 470°C  | Fuerte agente oxidante. Muy tóxico.   | -Por acción del ácido nítrico sobre el plomo.   | -Medicina Sales de plomo Curtientes.   |
| Pilas  | Convierte la energía química en eléctrica, utiliza un solo electroito, los metales más comunes utilizados para electrado, son plomo , Níquel, Cinc y Cadmio.                                | Desprende radiaciones al ser usada y después de terminar el tiempo de vida media.                   | Por combinación de metales , electrólitos y puente salino.  | En artículos eléctricos de baja potencia.  |
| Cloruro de Polivinilo ( PVC. )<br>( - $H_2CCHCl$ - ) | Polvo blanco o gránulos incoloros, inodoros, insípidos, resistente al tiempo y humedad a la mayoría de ácidos y grasas buena propiedad dieléctrica, se descompone a 100°C produciendo HCl . | No tóxico Combustible   | Por polimerización del cloruro de vinilo Por métodos de suspensión, emulsión y solución.  | Tuberías Forros de paredes Juguetes Aislantes eléctricos.  |
| Acero Inoxidable                                     | Acero que contiene un elevado % de Cromo . Densidad lb/in <sup>3</sup> , 0.28 P. de fusión, 2550-5650 Resistencia a la corrosión.   | No tóxico   | Por aleación de hierro y de 0.02% a 1.5% de carbono, se hace a partir de arrabio fundido por oxidación del exceso de carbono y otras impurezas. | Construcción: cascos de barcos, carrocería para automóviles, maquinaria y piezas para máquinas, hilos para neumáticos. |

## 7.2 PILAS DESECHADAS DIARIAMENTE

Para conocer la cantidad de pilas que son compradas en el Distrito Federal se realizaron las siguientes operaciones tomando como base los datos proporcionados por

Población por estrato socioeconómico y distrito federal

| Estrato    | % de Población | Población | Habitantes por vivienda | Baterías y pilas mL/Hogar/sem |
|------------|----------------|-----------|-------------------------|-------------------------------|
| Bajo       | 57.8           | 4760963   | 5.43                    | 0.4                           |
| Medio      | 25.5           | 2100425   | 500                     | 1.1                           |
| Alto       | 16.7           | 1375572   | 4.50                    | -----                         |
| Total D.F. | 100            | 8236960   |                         |                               |

Para el distrito federal.

$$N_{Fe} = \frac{(0.5414)(23.29 \text{ g})}{55.847 \text{ g mol}} = 0.22578 \text{ g mol.} \Rightarrow 0.20255$$

Los mL/hogar/semana de baterías y pilas es de = 1.5 mL/hogar/semana.

Para pasar a mL/habitantes/semana = 0.301204819 mL/habit./semana.

Para mL/habit./día. = 0.04302925986 mL/habit./día

Si una pila pesa 20.23 g, en promedio

El diámetro ( $\varnothing$ ) = 1.4 Cm.

Longitud = 4.9 Cm.

$$V = \pi r^2 h = (3.1416)(0.70)^2(4.9) = 7.5429816 \text{ Cm}^3$$

$$\text{g/mL de pilas} = \frac{20.235 \text{ g}}{7.5429816 \text{ mL}} = 2.68262619 \text{ g/mL de pila}$$

$$\text{g/habit./día} = (0.04302925986 \text{ mL/habit./día})(2.68262619 \text{ g/mL}) =$$

$$0.1154314194 \text{ g/habit./día.}$$

| Año  | Total de habitantes |
|------|---------------------|
| 1996 | 8236960             |
| 2000 | 8591309             |

Multiplicar por el total de habitantes

Para 1996.

$$(0.1154314194 \text{ g / habit. / día}) (8236960 \text{ abit.}) = 950803.9843 \text{ g/día de pilas}$$

total de pilas desechadas = 46 980. 09 pilas desechadas al día.

Para el año 2000.

$$(0.1154314194 \text{ g / habit. / día}) (8591309 \text{ abit.}) = 991706.9924 \text{ g/día de pilas}$$

total de pilas desechadas = 49021.6 pilas desechadas al día.

### 7.3 PROCESO DE SULFIDRACION.

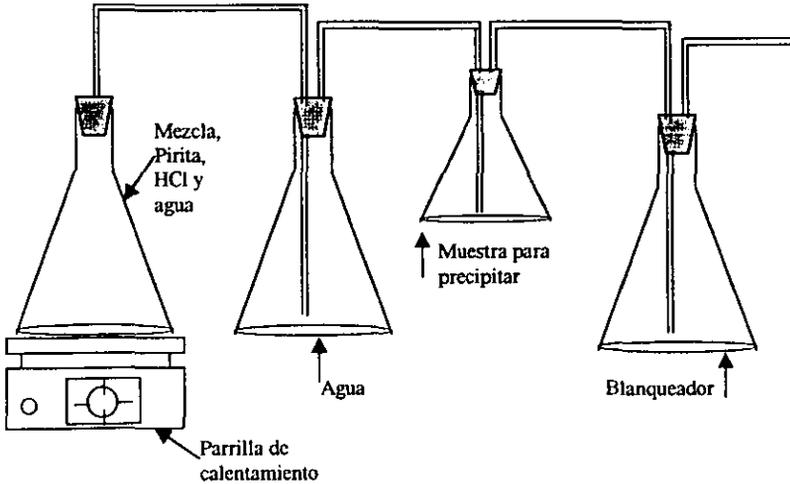
Se toman cuatro matraces y se enumeran ( 1, 2, 3, 4).

al primer matraz se le agrega 3 g. de pirita más 10 mL de HCl comercial y 50 mL de agua , se calienta a 60 °C., en donde se desprende el ácido sulfhídrico en forma de gas, que se hace burbujear en 250 mL de agua en un segundo matraz, para que el ácido se purifique y haya una buena reacción en un tercer matraz en donde contiene la muestra problema o la disolución de pilas a la cual se le desea precipitar los sulfuros.

Al terminar la reacción se obtiene un precipitado blanco, conocido como sulfuros de los metales del segundo grupo de cationes presentes en la disolución problema.

En el cuarto matraz se le coloca blanqueador para neutralizar el ácido Sulfhídrico que se llegue a escapar

los matraces se interconectan por medio de tubos por donde pasa la corriente del ácido sulfhídrico gaseoso, hasta llegar al matraz que contiene la disolución problema.



Dibujo 7.3-1, Proceso de Sulfhidración.

## 7.4 ABSORCION ATOMICA.

Para poder realizar los análisis de absorción atómica en disoluciones de pilas cilíndricas y tipo botón, se realizaron los cálculos para la curva de calibración

Curva de Calibración, Cálculos realizados.

|   |   |  |  |
|---|---|--|--|
| $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 1 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$  | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 1 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$  | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 50 \text{ mL}$<br>$C_2 = 500 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$ | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 1 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$ |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 25 \text{ mL}$<br>$C_2 = 5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$     | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 12.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 2.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ | $C_1 = 500 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 10 \text{ mL}$<br>$C_2 = 100 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$   | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 15 \text{ mL}$<br>$C_2 = 3 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$    |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 12.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 2.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 10 \text{ mL}$<br>$C_2 = 2 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$     | $C_1 = 500 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 20 \text{ mL}$<br>$C_2 = 200 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$   | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 7.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$      | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 7.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$  | $C_1 = 500 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 30 \text{ mL}$<br>$C_2 = 300 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$   | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$     |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 2.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 0.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$  | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$      | $C_1 = 500 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 40 \text{ mL}$<br>$C_2 = 400 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$   | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 2.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 0.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ |

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 1 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$  | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 10 \text{ mL}$<br>$C_2 = 100 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$ | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 1 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$ | $C_1 = 1000,000 \text{ ppb}$<br>$V_1 = X \quad X = 1 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10,000 \text{ ppb}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$ |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 12.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 2.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 25 \text{ mL}$<br>$C_2 = 50 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$   | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 10 \text{ mL}$<br>$C_2 = 2 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$    | $C_1 = 10,000 \text{ ppb}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 500 \text{ ppb}$<br>$V_2 = 100 \text{ mL}$      |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$      | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 12.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 25 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$     | $C_1 = 500 \text{ ppb}$<br>$V_1 = X \quad X = 6 \text{ mL}$<br>$C_2 = 60 \text{ ppb}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$           |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 2.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 0.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$  | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$    | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 2.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 0.5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ | $C_1 = 500 \text{ ppb}$<br>$V_1 = X \quad X = 5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 50 \text{ ppb}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$           |
| $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 2.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 0.1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$  | $C_1 = 1000 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 2.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 5 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$   | $C_1 = 10 \text{ ppm}$<br>$V_1 = X \quad X = 0.5 \text{ mL}$<br>$C_2 = 0.1 \text{ ppm}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$ | $C_1 = 500 \text{ ppb}$<br>$V_1 = X \quad X = 4 \text{ mL}$<br>$C_2 = 40 \text{ ppb}$<br>$V_2 = 50 \text{ mL}$           |



Primer paso.

Se acidulan 50 ml. de la solución en análisis con (1:1) para obtener aproximadamente pH 1, luego se calienta a 70°C y en caliente se precipita con H<sub>2</sub>S.

- Filtrado grupo 111- V

- Filtro precipitado ----- Grupo IIA HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
----- Grupo IIB As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS<sub>2</sub>

Segundo paso

Los precipitados de los grupos A y B se lavan con poco agua a la cápsula de porcelana, rompiendo previamente el filtro y agregando 10 ml. de la solución amarilla de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>. El grupo IIA permanece en forma de precipitado, el grupo IIB pasa a la solución. Los subgrupos se separan por filtración.

Filtrado soluble.----- (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.

Filtro Precipitado----- HgS, PbS, CdS Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS  
Negro Negro Amarillo Café Negro

Tercer paso

se rompe el filtro que se encuentra sobre el embudo, se agregan 10 ml de HNO<sub>3</sub> (1:1), se recoge en un vaso de precipitado y se deja hervir la solución unos minutos; luego se filtra.

Filtrado soluble ----- Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Filtrado precipitado----- HgS (Negro).

Cuarto paso

Se lleva el filtrado a la cápsula de porcelana y se agregan 3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se concentra la solución hasta la aparición de humo blanco; el contenido se enfría, el residuo se diluye con 5 mL de agua y se filtra.

Filtrado soluble ----- Bi<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>

Filtro Precipitado----- PbSO<sub>4</sub> (Blanco).

Quinto paso

Al filtrado se agrega gota a gota NH<sub>4</sub>OH Hasta obtener la solución alcalina más una gota en exceso, y luego se filtra.

Filtrado soluble ----- Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (Solución Azul), Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (Solución incolora)

Filtro precipitado----- Bi(OH)<sub>3</sub> (Blanco).

### Identificación de los cationes.

- Mercurio ( $\text{Hg}^{+2}$ ) El precipitado negro es suficiente prueba de la presencia de mercurio.
- Plomo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) El precipitado se disuelve en acetato de amonio, se agrega ácido acético diluido y se precipita con cromato potásico, se obtiene un precipitado amarillo.
- Bismuto ( $\text{Bi}^{+3}$ ) El precipitado de hidróxido bismútico se lava bien y se le agrega solución de estaño de sodio. El precipitado blanco se ennegrece.
- Cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) A la parte del filtrado neutro o ligeramente ácido se agrega ferrocianuro potásico; se forma un precipitado rojo.
- Cadmio ( $\text{Cd}^{+2}$ ) La segunda parte del filtrado se acidula para volverla ligeramente ácida, se usa el papel tornasol. Luego se agrega KCN para decolorar la solución, se precipita cadmio con  $\text{H}_2\text{S}$ . Se forma un precipitado amarillo café.

Marcha analítica para la separación de los cationes del grupo II B.

El filtrado del segundo paso los contiene.

### Sexto paso

El filtrado se diluye con poco agua, se acidula con HCl (1:6) hasta obtener la reacción ácida con el tornasol, se calienta a  $70^\circ\text{C}$ , y se precipita con  $\text{H}_2\text{S}$ . Todos los cationes del grupo II B se precipitan, se separan por filtración, y el filtrado se desecha.

Filtrado se desecha.

|                         |                         |                         |                         |                         |              |                |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|----------------|
| Filtro precipitado----- | $\text{As}_2\text{S}_3$ | $\text{As}_2\text{S}_3$ | $\text{Sb}_2\text{S}_3$ | $\text{Sb}_2\text{S}_3$ | $\text{SnS}$ | $\text{SnS}_2$ |
|                         | Amarillo                | Amarillo                | Anaranjado              | Anaranjado              | Café         | Café           |

### Séptimo paso.

El precipitado se trata con 10 mL de HCl (concentrado) y se calienta para disolver cationes de Sb y Sn; el arsénico permanece como precipitado, se hierve durante unos 10 minutos y se filtra.

Filtrado soluble -----  $\text{Sb}^{+2}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$

Filtro Precipitado-----  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Amarillo),  $\text{As}_2\text{S}_5$  (Amarillo)

### Octavo paso.

El precipitado de los sulfuros de arsénico se disuelve en carbonato amónico al 10%, se diluye con agua y se obtiene la solución.

Solución  $\text{As}^{+5}$

### Noveno paso

El filtrado que contiene cationes de Sn y Sb se divide en dos partes, y en cada una se identifica por separado el ion de Sn y Sb.

Primera parte -----  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$

Segunda parte -----  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$

## Identificación de los cationes del grupo II B.

- a) Arsénico ( $As^{+3}$ ) A la solución que contiene  $As^{+3}$  se agrega hidróxido amónico hasta obtener la solución alcalina, y luego la mezcla magnésiana; se forma el precipitado blanco cristalino de  $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$ . El precipitado se lava y luego se rocía con la solución de nitrato Argéntico, el precipitado blanco cambiará a color café
- b) Antimonio ( $Sb^{+3}$ ) A la primera parte del filtrado se le agrega cloruro sódico y se diluye con un poco de agua para que se efectúe la hidrólisis de una sal básica de antimonio; luego se disuelve el precipitado con unas gotas de HCl (1:1). La solución se calienta y se precipita con sulfuro de hidrógeno, se forma un precipitado anaranjado. Si se agrega granalla de zinc a la solución acidulada con HCl, las sales de antimonio se separan en forma de precipitado fino de color negro.
- c) Estaño ( $Sn^{+4}$ ) La segunda parte del filtrado se neutraliza parcialmente con hidróxido sódico, se le agrega de 15 a 30 cm de alambre de hierro limpio, se calienta para reducir  $SnCl_4$  a  $SnCl_2$ , se filtra, y finalmente el filtrado se recibe en una solución de cloruro mercuríco.
- El precipitado blanco de  $Hg_2Cl_2$  o el negro de Hg indican la presencia de estaño.

## CATIONES DEL TERCER GRUPO ANALITICO.

### Primer paso.

A 50 mL de la solución en análisis se agregan 15 mL de la solución saturada de  $NH_4Cl$ , y gota a gota  $NH_4OH$  hasta provocar la reacción alcalina, para que precipiten cromo y aluminio. Luego se calienta hasta el punto de ebullición y se agrega  $(NH_4)_2S_x$  para que precipiten los cationes restantes del grupo III; rápidamente se filtra y el precipitado se lava con agua que contenga  $(NH_4)_2S_x$  (1:100).

Filtrado soluble ----- Grupo IV - V

Filtro Precipitado-----  $NiS$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CoS$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $FeS$ ,  $ZnS$ ,  $Fe_2S_3$

### Segundo Paso.

El filtro que se encuentra sobre el embudo se rompe con el agitador y el precipitado se introduce con 20 mL de HCl diluido 1:1 en el vaso de precipitado, se agita y se deja reposar aproximadamente 10 min. se separa por filtración el grupo III A del grupo III B. El precipitado ( grupo IIIB) se lava con  $NH_4Cl$  al 1% y  $(NH_4)_2S_x$  (1:100).

Filtrado soluble III A-----  $NiS$  (Negro),  $CoS$  (Negro)

Filtro precipitado III B -----  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Zn^{+2}$

### Tercer paso

El  $NiS$  y el  $CoS$  son insolubles en HCl; el precipitado de sulfuro de Ni y Co se disuelve con agua regia  $HCl:HNO_3$  (3:1), y la solución se divide en dos partes para examinar por separado el Ni y el Co.

Primera parte -----  $Ni^{+2}$  (solución verde),

Segunda parte -----  $Co^{+2}$  ( Solución rosa)

#### Cuarto paso

Se agregan al filtrado 5 mL de  $H_2O_2$  al 3%, y exceso de NaOH al 10%, se obtiene un precipitado de Fe y Mn que se separa por filtración.

Filtro soluble -----  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $Zn^{+2}$

Filtro precipitado-----  $Fe(OH)_3$  ( Café ),  $Mn(OH)_2$  ( Café )

#### Quinto paso

El precipitado de Fe y Mn se disuelve en HCl (1:1); la solución obtenida se divide en dos partes para examinar en una, Fe y en la otra Mn.

primera parte -----  $Fe(OH)_3$

Segunda parte-----  $Mn(OH)_2$

#### Sexto paso

La solución de  $Al^{+3}$ ,  $CrO_4^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  Se neutralizan con  $HNO_3$  (1:1); posteriormente se agregan 4 mL de  $NH_4Cl$  y 4 mL de  $NH_4OH$  y se calienta. En caliente se precipita aluminio, el cual se separa por filtración.

Filtrado soluble -----  $CrO_4^{+2}$ ,  $Zn(OH)_2$

Filtro precipitado gelatinoso-----  $Al(OH)_3$  ( Blanco )

#### Séptimo paso.

La solución se divide en dos partes para examinar por separado el Cr y el Zn.

Primera parte-----  $CrO_4^{+2}$

Segunda parte-----  $Zn(OH)_2$

#### Identificación de los cationes.

a) Níquel ( $Ni^{+2}$ ) 5 mL de la solución ácida, se neutralizan con NaOH. Se agrega  $NH_4Cl + NH_4OH$  y un mililitro de la solución de dimetilglioxima al 4%, de nuevo se agrega hidróxido amónico hasta que la solución se sienta amoniacal. En presencia de níquel se forma un precipitado rojo cristalino.

b) Cobalto ( $Co^{+2}$ ) 5 mL de la solución ácida se neutraliza con acetato sódico y se les agrega de uno a dos mL de alfa nitroso, beta naftol. se obtiene un precipitado café rojizo insoluble en ácidos minerales.

El tío cianato amónico en presencia de amilalcohol o éter en la solución neutra, extrae el color azul claro a la capa alcohólica que indica presencia de cobalto.

c) Hierro ( $Fe^{+3}$ ) A 5 mL de la solución en análisis se agregan unos mililitros de la solución 0.5 N de tío cianato potásico o amónico. Se produce un precipitado de color rojo.

El ferrocianuro potásico con hierro trivalente en una solución ligeramente ácida proporciona color azul.

d) Manganeso ( $Mn^{+2}$ ) A 5 mL de la solución ácida que contiene Mn se agrega hidróxido sódico 2N hasta la reacción alcalina y gota a gota peróxido de hidrógeno o agua de bromo hasta que deje de formarse el precipitado de color café.

Exceso de agente oxidantes se eliminan hirviendo la solución y luego se adiciona solución de bencidina al 0.5% en ácido acético al 1%. En presencia de  $Mn^{+2}$  se obtiene azul de bencidina. De la oxidación energética de la solución que contiene manganeso con ácido nítrico concentrado y en presencia de una pequeña cantidad de óxido plúmbico se obtiene la solución de color morado de ion permangánico.

- e) e) Aluminio ( $Al^{+3}$ ) el precipitado blanco gelatinoso es suficiente prueba de la presencia de aluminio. Sin embargo, la solución que contiene Al, Cr, Zn se puede tratar con NaOH 1N en caliente, para que precipite el aluminio. Luego éste se separa por filtración y se recoge en una pequeña cantidad de agua, se agregan unas cuantas gotas de NaOH de alizarina al 1 % y de ácido acético 1N, en presencia de aluminio se forma un precipitado rojo o rojo violáceo.
- f) Cromo ( $Cr^{+6}$ ) A 5 mL de la solución se agrega ácido acético hasta obtener la reacción ácida y luego solución de acetato de plomo. El precipitado amarillo es la confirmación de la presencia de cromo.
- g) Zinc ( $Zn^{+2}$ ) La solución neutra o ligeramente ácida, se acidula con ácido acético y se precipita con ácido sulfhídrico, formando sulfuro de zinc, de color blanco. Si interfieren otros cationes se recomienda taparlos con cianuro potásico.

#### CATIONES DEL CUARTO GRUPO ANALITICO.

Los representa el calcio, el estroncio y el bario.

##### Primer paso

A 50 mL de la solución, en análisis se agregan de 2 a 5 mL de  $NH_4OH$  concentrado y la misma cantidad de  $NH_4Cl$ . Se calienta hasta alcanzar la ebullición y se precipita con  $(NH_4)_2CO_3$ . El grupo IV se separa por filtración de los cationes del grupo V

Filtrado soluble ----- Grupo V ( Muestra 5 )

Filtro precipitado-----  $CaCO_3$  (Blanco),  $SrCO_3$  (Blanco),  $BaCO_3$  (Blanco).

##### Segundo paso

El precipitado se disuelve en ácido clorhídrico (1:1); se le agrega una solución de acetato sódico 3N y cromato potásico al 10%. Se obtiene el precipitado amarillo de cromato bórico, el cual se separa del Ca y el Sr por filtración.

Filtrado Soluble-----  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$

Filtro precipitado-----  $BaCrO_4$  (Amarillo)

##### Tercer paso

La solución de calcio y estroncio se trata con  $NH_4OH$  para alcalinizar la solución, y luego se precipita con el exceso de  $(NH_4)_2CO_3$ .

Filtrado se desecha

Filtro precipitado -----  $CaCO_3$  (Blanco),  $SrCO_3$  (Blanco).

##### Cuarto paso

El papel filtro con el precipitado sobre el embudo se rompe con el agitador; el precipitado se recoge con ácido acético diluido en un vaso de precipitado y se calienta hasta el punto de ebullición para eliminar el  $\text{CO}_2$ . La solución se enfría y se divide en dos partes, a fin de examinar en la primera el Ca y en la otra el Sr.

Primera parte soluble -----  $\text{Ca}^{+2}$

Segunda parte soluble-----  $\text{Sr}^{+2}$

#### Identificación de los cationes

a) Calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) A 5 mL de la solución se agregan unos mL de hidróxido amónico y se precipita la solución con oxalato amónico; se obtiene así el precipitado blanco de oxalato cálcico. Se puede hacer la prueba a la llama. la solución acidulada con unas gotas de HCl concentrado proporciona una llama de color anaranjado.

b) Estroncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ) A la solución se le agregan unos mililitros de NaOH 0.5 N y solución de cromato potásico. Se precipita cromato de estroncio de color amarillo; la solución acidulada con HCl concentrado colorea la llama de rojo.

d) Bario ( $\text{Ba}^{+2}$ ) El precipitado amarillo de cromato bórico es suficiente prueba de la presencia de bario. La comprobación con la coloración de la llama consiste en llevar el precipitado acidulado por medio de una asa de platino a la llama. La llama se colorea de verde pálido.

#### CATIONES DEL QUINTO GRUPO ANALITICO

Los cationes del grupo V están representados por los elementos alcalinos, alcalinoterros y el ion amoniaco.

Primer paso.

El filtrado después del cuarto grupo, se trata con 10 mL de la solución saturada de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  y con 10 mL de la solución saturada de oxalato amónico para precipitar las impurezas.

Filtrado soluble -----  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$

Filtro precipitado----- se desecha, impurezas de Ba, Sr, Ca.

Segundo paso

El filtrado se deja evaporar; luego se calcina ligeramente para eliminar las sales amoniacas, se disuelve en HCl 1:1 se agregan 10 mL de la solución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  al 10%. Precipita el magnesio el cual se prepara por filtración.

filtrado soluble -----  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$

Filtro precipitado -----  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Blanco).

Tercer paso.

Se precipitan las impurezas de bario con la solución saturada de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e hidróxido amónico 1:1. El bario precipitado se separa por filtración de los cationes del grupo V.

Filtrado soluble -----  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$

Filtro precipitado ----- Se desecha  $\text{BaCO}_3$

#### Cuarto paso

El filtrado se deja evaporar hasta la sequedad, y posteriormente se le agrega ácido clorhídrico 1:1 y unos mililitros de alcohol etílico. Se forma el precipitado de potasio.

Filtrado soluble-----  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$

Filtro precipitado-----  $\text{K}^{+1}$  ( Blanco )

#### Quinto paso

El filtrado se divide en dos partes: potasio y litio; se examinan por separado

Primera parte-----  $\text{Li}^{+1}$  ( Soluble ).

Segunda parte-----  $\text{Na}^{+1}$  ( Soluble )

#### Identificación de los cationes del grupo V.

a) Magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) El precipitado blanco de hidróxido magnésico es suficiente prueba de la presencia de magnesio; sin embargo, el magnesio se puede disolver en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y en presencia de cloruro amónico, hidróxido sódico y fosfato sódico secundario se puede precipitar en forma de fosfato de magnesio y amonio blanco cristalino.

b) Potasio ( $\text{K}^{+1}$ ) el precipitado se acidula con ácido clorhídrico 1:1, y la solución obtenida se examina por la coloración de la llama a través de un vidrio azul de cobalto. La llama se colorea de violeta. Con la solución de cobalto nitrito de sodio forma un precipitado amarillo en presencia de ácido acético.

c) Litio ( $\text{Li}^{+1}$ ) Una parte del filtrado se condiciona con el tornasol a pH 7 y luego se precipita con la solución de fosfato sódico secundario en presencia de  $\text{NaOH}$ , al tardarse la precipitación se calienta ligeramente.

La reafirmación de su presencia puede efectuarse en la llama del mechero Bunsen. Para ello el filtrado se acidula con  $\text{HCl}$  y se observa la coloración de la llama, que debe de ser roja. Al estar presente el sodio en la solución, también se utiliza el vidrio azul de cobalto.

d) Sodio ( $\text{Na}^{+1}$ ) La segunda parte del filtrado se acidula con  $\text{HCl}$  concentrado, y se examina directamente por la coloración de la llama, la cual es amarilla.

Cationes que se encuentran en la solución del ácido nítrico con la pila Leclanché.

1.- Plomo ( Pb )

- 2.- Cadmio ( Cd )
- 4.- Hierro ( Fe )
- 5.- Cromo ( Cr )
- 6.- Níquel ( Ni )
- 7.- Zinc ( Zn )

Separación del primer grupo de cationes.

En 50 mL de disolución para analizar se agrega HCl diluido a 6 M, en frío, se agita y se filtra

- Filtrado grupo II – V
- Precipitado PbCl<sub>2</sub>, AgCl.  
Blanco Blanco

El precipitado lavarlos con agua hirviendo.

En el papel filtro queda el AgCl que es de color blanco.

Por tanto en la solución queda el cloruro de plomo que al agregar yoduro potásico se precipita un sólido amarillo, muestra que contiene plomo.

Separación del segundo grupo de cationes

Se toman 50 mL de la solución en análisis se agrega HCl (1:1) para obtener aproximadamente un pH 1, luego se calienta a 70°C y en caliente se precipita con H<sub>2</sub>S. Oh en su defecto realizar la sulfhidración, en donde se precipitan sólidos, y posteriormente realizar la filtración.

Filtrado grupo II – V que se guarda.

Precipitado PbS, CdS, CuS. Dichos sólidos lavarlos con agua y agregar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, en el filtrado se encuentran.

PbS, CdS, CuS.  
Negro Amarillo Negro

Los sólidos ponerlos en una cápsula de porcelana y agregar 10 mL de ácido nítrico (1:1), y posteriormente realizar la filtración.

Filtro precipitado (impurezas).

Filtrado (soluble) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Llevar a la cápsula de porcelana y agregar 3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Concentrar hasta la aparición de humo blanco, posteriormente diluir con 5 mL de agua seguido de una filtración.

Filtro (precipitado).  $\text{PbSO}_4$  Blanco

Filtrado (soluble)  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$

A los iones solubles agregar gota a gota  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta tener la solución alcalina, más una gota en exceso. Observándose lo siguiente.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$   
Solución Azul Solución incolora

Si a la solución se le agrega  $\text{H}_2\text{S}$  la solución incolora se vuelve de color café.

Separación de los cationes del grupo Tres.

A 50 mL de solución en análisis se agregan 15 mL de la solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , y gota a gota  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta provocar la reacción alcalina, para que precipiten cromo y aluminio. Luego se calienta hasta el punto de ebullición y se agrega  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  para que precipiten los cationes restantes del grupo III; rápidamente se filtra y el precipitado se lava con agua que contenga  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x(1:100)$ .

Filtrado (soluble) Grupo IV – V.

Filtro (Precipitado)  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnS}$

El filtro que se encuentra sobre el embudo se rompe con un agitador y el precipitado se introduce con 20 mL de  $\text{HCl}$  diluido 1:1 en el vaso de precipitado; se agita y se deja reposar aproximadamente 10 min. Se separa por filtración del grupo III A del grupo III B. El precipitado ( grupo III B ) se lava con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  al 1% y  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  (1:100).

II A Filtrado (soluble)  $\text{NiS}$ ,  
Negro

II B Filtro ( Precipitado)  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ .

se agregan al filtrado 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%, y exceso de  $\text{NaOH}$  al 10%; se obtiene un precipitado de Fe que se separa por filtración.

Filtro (precipitado)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Café

Filtrado (soluble)  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$

La solución se divide en dos partes para examinar por separado el Cr y el Zn.

La solución neutra o ligeramente ácida, se acidula con ácido acético y se precipita con ácido sulfhídrico, formando sulfuro de zinc, de color blanco. si interfieren otros cationes se recomienda taparlos con cianuro potásico.

Para el  $(\text{Cr}^6)$ . A 5 mL de la solución se agrega ácido acético hasta obtener la reacción ácida y luego solución de acetato de plomo. El precipitado amarillo es la confirmación de la presencia de cromo.

## 8

### BIBLIOGRAFIA

- 1.-Análisis de Reactores, R. Aris; Editorial ALHAMBRA, España 1973
- 2.-Balance de Materia y Energía, G. V. Reklaitis, Edit. McGraw – Hill, México 1989.
- 3.-Balance de Materia y Energía, David M. Himmelblau, Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México 1988
- 4.-Biotecnología para el aprovechamiento de los desperdicios orgánicos, Oscar Monroy H Gustavo Viniegas G. Editorial AGT EDITOR S.A. México 1981
- 5.-Catálogo Manual de Productos Químicos Finos, Sigma – Aldrich Química, S. A., C.V., México 1999.
- 6.-Chemical Reactor Análisis and Design, Gilbert F. Froment, John Wiley Sons, United states of America, 1979
- 7.-Diccionario de Química y de Productos Químicos, Gessner G. Hawley, Ediciones Omega, S. A., Barcelona España 1975.
- 8.-Diseño de Reactores Químicos, Jesús Blanco Álvarez, Editorial Trilla, México 1978
- 9.-Diseño y Economía de los procesos de Ingeniería Química , Gael D. Ulrich, Editorial Mc Graw-Hill, México 1993.
- 10.-Estadísticas del medio Ambiente del D. F., y Zona metropolitana, Editorial Gráfico del Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México 1999.
- 11.-El Omnilibro de los reactores Químicos, Octave Levenspiel, Editorial REVERTÉ, S. A, Barcelona España 1986.
- 12.-Evaluación Epidemiológica de riesgos causados por Agentes Químicos Ambientales, Sylvia Vega G, Jesús Reynaga O. Editorial Limusa, México 1990.
- 13.-Eveready. Personal communication With Mr. Dave Debell, product, quality manager USA, Nov. 1989
- 14.-Flujo de Fluidos en Válvulas, Accesorios y Tuberías, Crane, Clemente Reza García, McGraw- Hill, México 1988
- 15.-Fuente: Harada . M, Minamata Disease: A Medical Report. En:smith, A. Minamata. An Alskog Sensorium Book. Hait Reinhardt And Wiston ( Eds ). New York, 1975.
- 16.-Implementación de un sistema de control de horas hombre para el desarrollo de la ingeniería de proyectos, Jorge Hernández Guzman, México 1999.
- 17.-INEGI, XII Censo General de Población y Vivienda 2000, Resultados Preliminares, Edit., Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática Aguascalientes México año 2000.

- 18.-INEGI, XIV Censo Industrial, Industrias Manufactureras, Productos y Materias Primas, Subsector 37. Industrias Metálicas Básicas, Talleres Gráficos, Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. Aguascalientes, México 1995.
- 19.-Ingeniería de las Reacciones Químicas, Octave Levenspiel, Editorial Reverté, S.A. México 1995
- 20.-Introducción a la Teoría de los Reactores Químicos K. G. DENBIGH, J. C. R. TURNER, editorial limusa , Noriega S. A., México 1990.
- 21.- " La basura es la solución " Deffis C: A Editorial Árbol; México 1994 Pp. 41 - 46
- 22.-Ley General del Equilibrio Ecológico y la protección al Ambiente, Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Comunicación Meridiana S. A, México 1997
- 23.-Ley General del Equilibrio Ecológico y la protección al Ambiente, Análisis de la reforma de 1996, Revisado Lic. Emilio Dardón Bravo, Colecciones sobre legislación Ambiental, Editorial Mundi Comunicaciones, México año 2000.
- 24.-Ley General de equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, LGEEPA. Poder ejecutivo Federal, México, D. F. , México 1996.
- 25.-Los Demonios del consumo ( Basura y contaminación); Iván Restrepo, Gerardo Bernache, William Rathje, Centro y desarrollo.
- 26.-Manejo de los Desechos Industriales Peligrosos en México, Ortiz Fernando M., Cortinas Cristina, Maffey María de Lourdes, Ed. Universo, 1987.
- 27.-Manual del Ingeniero Químico Tomo II, John H. Perry, Ph. D. Editorial Hispano-Americana. México 1979
- 28.-Manual Mc Graw – Hill de Reciclaje, Herbert, F. Lund, Manual Mc Graw – Hill de Reciclaje, Volumen II., Traducido por Ignacio Tejero Monzón, Editorial Mc Graw – Hill, México 1997.
- 29.-Métodos de la Industria Química, Fritz Teger, Parte I Inorgánica, Editorial Reverté, España 1980.
- 30.-National Electrical Manufacturer Association Personal Communication, With Mr. Fred Nicholson, Section Staff executive, febrero 1991
- 31.-New York State Legislative Commission on Solid Waste Management, Septiembre 1988.
- 32.-NOM-CRP- 001- 1993 Que establece las características de los residuos peligrosos, un listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, Poder Ejecutivo Federal, México D. F. México 1993
- 33.-Pilas Secas: ( Enseñanza programada.), Heinz Wehner, Editorial Marcombo, S. A., Barcelona España 1990.
- 34.-Planta procesadora de Basura y Centro de Investigación y educación sobre su manejo Ramírez, P.A Sánchez-Camacho A Santana-Cabrera A- Velasco Pérez M. Tesis profesional Facultad de Arquitectura, UNAM, México, DF. México 1994

- 35.-Posibles daños a la salud de una comunidad Abierta por sales de Cromo en el Ambiente, IV. Investigación en la población de Lechería, San Francisco Chilpan. Neri, R.; González Cortés, A.; Salud Pública de México 1982.
- 36.-Posibles Daños a la Salud de una comunidad Abierta, por sales de Cromo en el Ambiente, Neri, R.; González Cortés, A.; Quiñones, A.; Programa de Investigación epidemiológica comprensiva. Salud Pública de México. 1980.
- 37.-Problemas de Balances de Materia y Energía, Antonio Valiente Barderas, Editorial Alhambra Mexicana, S. A. De C.V, México 1991
- 38.-Procesamiento de la basura Urbana, Rodolfo Trejo Vázquez, Editorial Trilla, México 1996
- 39.-Química Básica Principios y estructuras, James E. Brady, Gerard E Humiston, Editorial Limusa México 1983
- 40.-Química curso universitario, Bruce H. Mahan, Editorial Fondo Educativo interamericano, México 1977
- 41.-Química, Colección de Experimentos, Nuffield foundation, editorial Reverté S. A. España 1982
- 42.-Química General, Kenneth W. Whitten, Editorial Interamericana, México, D.F. 1987
- 43.-Química Inorgánica Avanzada, F. Albert cotton, Geoffrey Wilkinson, Editorial Limusa S. A., México 1999.
- 44.-Recycling of Consumer Dry cell Batteries, David J, Hurd, David M. Muchnick, Michael F. Schedler, Tom Mele, Edit, Noyes datacorporati6n, Park ridge, New Jersey, U. S. A. 2000.
- 45.-Recycling of Metalliferous materials pepers presentad at the Recycling of Metalliferous Materials, conference, Organized By the Institution of mining and Metallorgy and held in Biermingham, England, from 23 t0 25 april 1990  
Autor: Reunion Recycling of Metaliferous materials conference num. (1990)  
Pie de imprenta London; Institution of mining and. Metallurgy.
- 46.-Tema Básico de Química, J. Morcillo; Editorial ALHAMBRA S.A. España 1984. Pp. 315 - 317
- 47.-Tesis. Estudio de Factividad Técnico Económico para la Bioremediaci6n de Suelos Contaminados por Hidricarburos. Marina Caballero Díaz, Universidad Nacional Autónoma de México. México 1998.