



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**RECICLAJE DE PILAS ALCALINAS Y ION LITIO PARA  
RECUPERACION DE METALES**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUIMICO**

**PRESENTA**

**OSCAR EDUARDO HERNANDEZ HERNANDEZ**

**TUTORA**

**DRA. JOSEFINA ELIZALDE TORRES**



**CIUDAD DE MEXICO 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** JOSEFINA ELIZALDE TORRES  
**VOCAL:** AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA  
**SECRETARIO:** ALFONSO DURAN MORENO  
**1er. SUPLENTE:** PATRICIA DIAZ ARISTA  
**2° SUPLENTE:** ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

## **INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**JOSEFINA ELIZALDE TORRES**

**SUSTENTANTE:**

**OSCAR EDUARDO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ**

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química, la mejor escuela de México.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (antes CCADET) por las facilidades para realizar este trabajo, en especial al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) y el área de talleres.

A la Doctora Josefina Elizalde Torres por su inmensurable apoyo y haber confiado en mí todo este tiempo.

Al Doctor Gabriel Ascanio Gasca por la oportunidad de participar en este proyecto.

Al CONACYT por los recursos otorgados para el proyecto CONACYT-200157

A la Doctora Ana Leticia Fernández Osorio por los análisis de difracción de rayos X realizados en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, campo 1.

A todos mis amigos de la Facultad de Química y del ICAT, por haber hecho más ameno todo este viaje.

# INDICE

Índice de figuras .....	1
Índice de tablas .....	3
Abreviaturas y símbolos .....	4
INTRODUCCIÓN .....	5
CAPITULO 1 ANTECEDENTES .....	9
1.1 Historia de la celda Galvánica .....	10
1.2 Pilas .....	10
1.2.1 Clasificación y uso de pilas .....	11
1.2.1.1 Pilas primarias .....	11
1.2.1.2 Pilas secundarias .....	12
1.2.3 Propiedades y estructura de las pilas alcalinas .....	12
1.2.4 Propiedades y estructura de las pilas ion-Li .....	14
1.3 Toxicidad de las pilas .....	16
1.3.1 Toxicidad a la salud .....	17
1.3.2 Toxicidad al medio ambiente .....	18
1.3.3 Normatividad .....	19
1.4 Propiedades del Zinc, Manganeso, Cobalto y Litio .....	20
1.5 Datos sobre el consumo en México .....	21
1.6 Reciclaje .....	22
1.6.1 Método hidrometalúrgico .....	22
1.6.2 Método Pirometalúrgico .....	23
1.7 Fundamentos de metodología .....	24
1.7.1 Metodología propuesta .....	26
CAPITULO 2 DEFINICIÓN DEL PROYECTO .....	27
2.1 Objetivo General .....	27
2.2 Objetivos particulares .....	27
2.3 Hipótesis .....	27
CAPÍTULO 3 SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	28
3.1 Pilas primarias (alcalinas) .....	28
3.1.1 Desmantelamiento de la pila alcalina .....	29
3.1.2 Recuperación del electrolito de la pila alcalina .....	30

3.1.3 Lixiviación del contenido con ácido de la pila alcalina .....	31
3.1.4 Obtención de Zn <sup>2+</sup> y Mn <sup>2+</sup> de la pila alcalina.....	32
3.2 Metodología (pilas Ion-Li) .....	34
3.2.1 Desmantelamiento de pila Ion-Li .....	35
3.2.2 Estabilización del electrolito de pila Ion-Li.....	36
3.2.3 Lixiviación del contenido con ácido de una pila de Ion-Li.....	37
3.2.4 Obtención de Co <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> .....	38
CAPITULO 4 CARACTERIZACIÓN .....	40
4.1 Difracción de Rayos X.....	40
4.2 Raman .....	47
CAPITULO 5 CUANTIFICACIÓN.....	55
5.1 Costos.....	58
CAPITULO 6 PROPUESTA DE UN TREN DE PROCESO.....	61
6.1 Fase física .....	61
6.1.1 Selección.....	62
6.1.2 Desmantelado y triturado .....	64
6.1.3 Cribado .....	65
6.2 Fase Química .....	66
6.3 Conclusión de la propuesta del tren de proceso.....	68
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES .....	69
REFERENCIAS.....	71
ANEXO 1 .....	76

## Índice de figuras

Fig. 1 Volumen de pilas recolectadas en la ciudad de México

Fig. 2 Estructura de una pila alcalina

Fig. 3 Esquema de carga y descarga de una pila de ion-Litio

Fig. 4 Diagrama general para el proceso de reciclado de pilas alcalinas

Fig. 5 Desmantelamiento de una pila alcalina.

Fig. 6 Separación del electrolito, pila alcalina.

Fig. 7 Lixiviación del contenido con ácido sulfúrico, pila alcalina.

Fig. 8 Obtención de  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  de una pila alcalina.

Fig. 9 Diagrama general para el proceso de reciclado de pilas de Ion-Li.

Fig. 10 Desmantelamiento de una pila Ion-Li.

Fig. 11 Separación del Electrolito de una pila Ion-Li

Fig. 12 Lixiviación del contenido de una pila de Ion-Li

Fig. 13 Lixiviación del contenido con ácido sulfúrico de una pila Ion-Li

Fig. 14 Obtención de  $Co^{2+}$

Fig. 15 Obtención de  $Li^+$

Fig. 16 Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $Fe(OH)_3$

Fig. 17 Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $Zn(OH)_2$

Fig. 18 Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $MnO_2$

Fig. 19 Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Fig. 20 Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $\text{CoSO}_4$

Fig. 21 Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $\text{Co}(\text{OH})_2$

Fig. 22 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Fig. 23 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Fig. 24 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $(\text{MnOH})_2$

Fig. 25 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Fig. 26 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{CoSO}_4$

Fig. 27 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Co}(\text{OH})_2$

Fig. 28 Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Fig. 29 Porcentaje de composición en pilas alcalinas

Fig. 30 Porcentaje de composición en pilas Ion-Litio

Fig. 31 Diagrama tren de proceso

Fig. 32 Fase química del tren de proceso para reciclaje de pilas

Fig. 33 Trituradora de pilas

Fig. 34 Cribadora

Fig. 35 Fase química del tren de proceso para reciclaje de pila



## Índice de tablas

Tabla 1 Uso de pilas en base a uso e intensidad

Tabla 2 Composición de una pila alcalina

Tabla 3 Composición de una pila de Ion-Li ( $\text{LiCoO}_2$ )

Tabla 4 Cantidad de agua contaminada por pila

Tabla 5 Recolecta de pilas alcalinas

Tabla 6 Recolecta de pilas Ion-Litio

Tabla 7 Promedio de pesos obtenidos de las pilas alcalinas

Tabla 8 Promedio de pesos obtenidos de las pilas Ion-Litio

Tabla 9 Costos de proceso experimental

Tabla 10 Precios de productos obtenidos de forma experimental

Tabla 11 Kps

## Abreviaturas y símbolos

AA	Tamaño de pilas alcalinas
AAA	Tamaño de pilas alcalinas
D	Tamaño de pilas alcalinas
EPBA	European Producers Batteries Asociation
COD	Crystalography Open Database
DRX	Difracción de rayos X
PVC	Policloruro de vinilo
S/L	Relación solido soluto-liquido solución
v/v	Porcentaje volumen solución-volumen soluto
p/p	Porcentaje peso solución-peso Soluta
RX	Rayos X
SEDEMA	Secretaria del medio ambiente
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
UPIBI	Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biología e Infectología
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
EPA	Agencia de Protección Ambiental (EUA)
EBRA	Asociación Europea de Recicladores de Pilas
SITRASA	Sistemas de Tratamiento Industrial S.A. de C.V.
AGTSD	Agencia para Enfermedades Toxicas (EUA)
PROFECO	Procuraduría Federal del Consumidor
LGPGIR	Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos
NOM	Norma Oficial Mexicana

## INTRODUCCIÓN

Los productos electrónicos tienen una corta vida. Esto se debe al desarrollo de nuevas tecnologías y que se reemplazan los equipos viejos, con lo que resulta en la generación de desperdicio de componentes tales como las pilas.

Las pilas gastadas representan un incremento a los problemas ambientales debido al alto contenido de metales pesados (Zn, Co, Mn), las pilas desechables y recargables tienen diversos componentes químicos y representan el 80% de las pilas recolectadas (Nogueira et al., 2012).

La diferencia entre pilas es representada por los diferentes tipos de materiales usados en los electrolitos y en los electrodos (Bernardes et al., 2004). Las pilas a su vez pueden ser clasificadas por tamaño, forma y composición química, y así determinar cuáles son los metales que se pueden remover de cada categoría.

Las pilas primarias (desechables), como las alcalinas son usadas en aplicaciones que requieren una densidad relativamente de baja energía y por lo tanto un menor consumo, las pilas secundarias (recargables) como las de Ion-Litio a su vez son usadas en donde requieren una gran capacidad de energía y voltaje constante, para un uso más prolongado y un mayor consumo de energía.

Las pilas gastadas en la basura doméstica se ha convertido en otro gran problema debido a la presencia de metales pesados que afectan en la agricultura (Freitas, et al, 2007). Al día de hoy los productores también están cambiando por principios de producción limpios y visualizan pilas ambientalmente amigables, es obvio que las pilas recargables muestran un mejor desempeño que las desechables (Lankey & Michael, 2000).

Debido a su consumo excesivo las pilas representan uno de los mayores problemas en los residuos sólidos peligroso, ya que existen pilas que contienen diferentes metales en su composición como Zinc (pilas alcalinas) o Cadmio (pilas recargables), que son metales que dañan al medio ambiente, aunque no todas las pilas son iguales ni tienen la misma peligrosidad, toda pila que tiene alta concentración de metales tiene que ser considerada como elemento de cuidado (Buzatu et al., 2013).

En México no existe producción de Litio, y los metales como el Zinc y el Manganeseo resultan ser de un gran valor para la industria siderúrgica, debido a las propiedades antioxidantes

que agregan a las aleaciones de acero y aluminio. Por esta razón el reciclaje de las pilas resulta ser de un gran interés tanto ambiental como económico debido al gran daño ecológico que resulta de un mal manejo de estos desechos y los usos que se le pueden dar después de ser usadas. (Rivera, 2008).

Reciclar es la acción de volver a introducir en el ciclo de producción y consumo, productos y/o materiales obtenidos de residuos. Por ejemplo, reciclar una pila significa que sus partes o las materias primas que forman sus componentes vuelven a emplearse en la industria para fabricar nuevos productos (Freitas, et al, 2007).

Existen diferentes tipos de procesos para el reciclado de pilas, algunas veces estos procesos están designados para tipos específicos de pilas, y otras pueden ser recicladas junto con otro tipo de materiales, dentro de estos procesos están los hidrometalúrgicos, que usan agentes extractores y usualmente se realizan a temperatura y presión ambiental, para obtener los metales contenidos dentro de las pilas (Bernardes, et al, 2004).

Los agentes lixiviantes varían de procedimiento en procedimiento, van desde el uso de ácidos orgánicos (cítrico, ascórbico, málico), peróxido de hidrogeno, y otros ácidos los cuales actúan como principal agente dentro de la lixiviación y separación de los metales (Sayilgan *et al.*, 2010).

En los procesos de pirolisis se incluyen los pirometalúrgicos, en el cual los metales pesados usualmente son volatilizados y contaminan la atmósfera y más tarde el suelo en forma de lluvia acida, además de la pirometalurgia y la hidrometalurgia, el confinamiento es el método más usado, pero llega a causar contaminación a los mantos acuíferos debido a la filtración y fugas de los metales pesados. Son almacenadas ya sean en vertederos en conjunto con la basura ordinaria o en algunos casos son debidamente envasadas para su confinamiento (Qiao *et al.*, 2013).

En los años 80, cuando la discusión sobre reciclaje empezaba, la mayor preocupación era encontrar un proceso de reciclaje que pudiera manipular una mezcla de diferentes tipos de pilas, con las nuevas pilas recargables en el mercado y con la mayor demanda de un proceso de reciclaje de alta eficiencia y bajo costo.

Los programas de separación empezaron a ser más importantes para mejorar los procesos de gestión de residuos. Las pilas pueden ser tratadas en una manera mucho más eficiente cuando son clasificadas por composición química en el proceso, se tienen las pilas

primarias de compuestos como Zinc y Manganeso, y las pilas secundarias que son compuestas por Níquel, Cobalto, Litio y Plomo (De Michelis *et al.*, 2007).

Muchas tecnologías han sido desarrolladas para reciclar las pilas de litio, incluidas: tratamiento térmico, lixiviación, extracción por solvente, precipitación química y procesos electroquímicos etc., debido a que el cobalto y el litio contenido en las pilas es de gran valor económico y con muchos usos industriales (Zhou *et al.*, 2008).

La mayoría de los programas en el mundo están diseñados para recolectar todo tipo de pilas domésticas, después de la recolección son transportadas al proceso de reciclaje o para disposición final donde son previamente separadas, el proceso de clasificación está asociados a diferentes pasos manuales o con equipo diseñado para lograr esta meta.

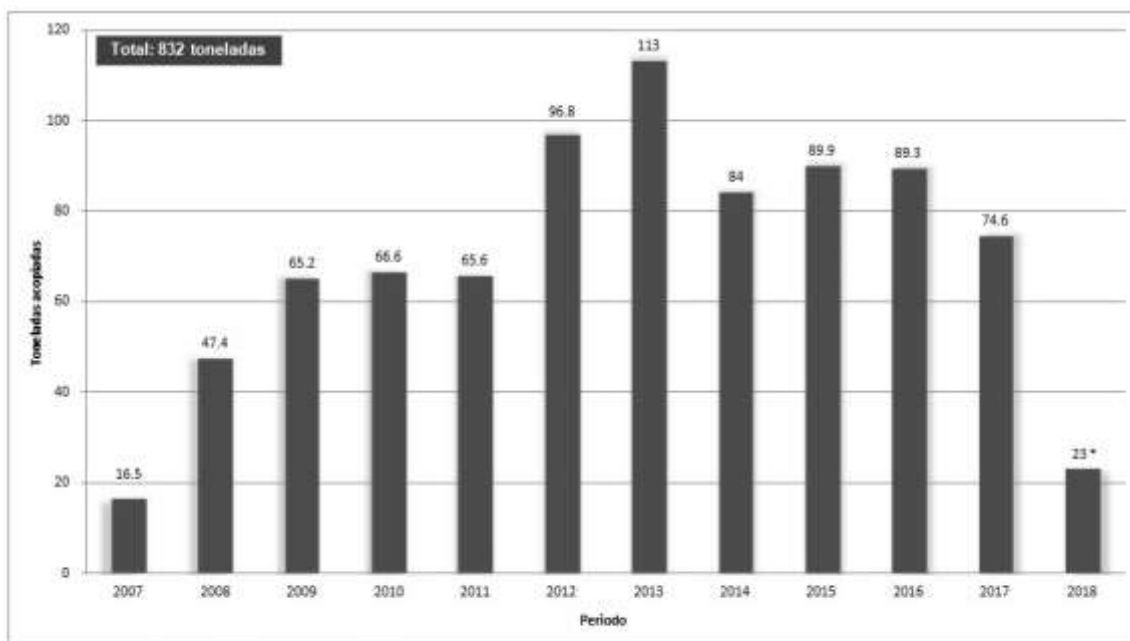
En Estados Unidos de América no hay un programa gratuito general de reciclaje de pilas, debido a que existen leyes distintas para cada estado, sin embargo, todos deben de reciclar sus pilas y para eso existe el programa “call to recycle” en el cual se paga a dicho programa tarifas dependiendo del estado, excepto en el estado de Vermont donde el reciclaje de pilas alcalinas es gratuito, para las demás pilas y los demás estados tiene un costo (Call2Recycle, 2015).

Contrario a Estados Unidos de América, en Australia las pilas son recolectadas por el gobierno a nivel nacional para su reciclaje gratuito, donde separan por tipo de pila y son recicladas en diferentes instalaciones, algunas como las de litio incluso son exportadas para su reciclaje en Singapur (EARTHCARES, 2017).

En el caso de la Unión Europea se estima que cada año 800 mil toneladas de pilas de auto, 190 mil toneladas de pilas industriales y 160 mil toneladas de pilas son consumidas cada año, por lo cual los programas de reciclaje y acopio de pilas son exhaustivos e involucran a los productores y distribuidores de las pilas para su manejo final. Sólo en el 2009 se consumieron 40 mil toneladas de pilas para aparatos electrónicos (EPA, 2008), (EBRA, 2010).

En México existe una sola empresa para el reciclaje de pilas SITRASA (Sistemas de Tratamiento Industrial), ubicada en el estado de Guanajuato donde las pilas recolectadas en el programa de colecta de la Ciudad de México, además del reciclaje de pilas también cuenta con el manejo de residuos peligrosos y saneamiento de áreas contaminadas (SEDEMA, 2009b).

Actualmente en México sólo en la Ciudad de México se cuenta con un programa integral para el reciclaje de pilas pues en los demás estados sólo se hace en ciertos municipios y no en toda la entidad. Actualmente existen 400 columnas recolectoras repartidas en 13 delegaciones del Distrito Federal, siendo Cuauhtémoc, Benito Juárez y Miguel Hidalgo las demarcaciones que más contribuyen con el correcto desecho de pilas para reciclaje. Según la Fig. 1, en los últimos ocho años, se han recolectado 600 toneladas de pilas en la Ciudad de México; es decir, un promedio de 80 toneladas anuales, de acuerdo con información de la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA, 2009).



Nota: La meta anual de acopio de pilas es de 50 toneladas.

\* Corte de información al mes de marzo de 2018.

Figura 1 Volumen de pilas recolectadas en la ciudad de México (SEDEMA, 2009a).

En la ZMVM se generan 200 millones 101 mil 599 pilas al año, cada mes se desechan 16 millones 675 mil 133 pilas. Un 64 por ciento de la población genera de una a dos al mes, el 30 por ciento de tres a cinco, y 6 por ciento más de seis pilas (UPIBI, 2017).

En este trabajo se presenta un estudio sobre el método hidrometalúrgico para el reciclado de pilas alcalinas y de litio, donde se obtiene carbonato de litio, hidróxido de Zinc e hidróxido de manganeso siendo estos los metales de mayor relevancia, mediante procedimientos que incluye etapas como la separación física del material de electrodos, la lixiviación, el filtrado y la precipitación; las variables analizadas fueron tipo de pila, agente lixivante, precipitante y pH.

## **CAPITULO 1**

### **ANTECEDENTES**

La pila hoy en día es uno de los artículos más cotidianos de la vida diaria, las vemos en casi todos los hogares y su uso está dado para la mayoría de los artículos electrónicos que no necesiten de un gran voltaje para funcionar y que por su tamaño son portátiles. El uso de las pilas se extendió de manera exponencial en las últimas 2 décadas con la llegada de la revolución electrónica, se usa desde controles remotos, telefonía celular, reproductores multimedia, lámparas de iluminación, aparatos médicos por mencionar algunos ejemplos (Gavilán G. et al, 2009).

El crecimiento de la industria electrónica y la fabricación de aparatos portátiles dispararon la producción y el consumo de pilas. La industria y el comercio no previnieron el impacto que causarían en el ambiente tales productos, especialmente en países como México, donde se desechan sin el manejo adecuado.

De los metales desechados en México tenemos un total nacional de: 189,382 toneladas de tóxicos distribuidos de la siguiente manera: 145,918 toneladas de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ); Estos contaminantes se concentran inadvertidamente y sin control en los rellenos sanitarios y tiraderos del país, con consecuencias muy graves y escasamente documentadas” (Vazquez R., et al, 2008).

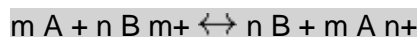
Si bien las pilas representan un gran avance tecnológico, éste se ha desvirtuado para potenciar su uso irracional en la vida cotidiana inundada de productos que necesitan de este tipo de fuente de energía altamente tóxica. La publicidad las presenta como algo ineludible, inofensivo y tierno: el conejito incansable o la princesa triste porque su radio ya no suena. Pero las pilas son sustancias peligrosas con las que convivimos todos los días: 30% de su contenido es tóxico. Todos los días manejamos productos que utilizan pilas; pero las pilas contienen sustancias peligrosas y cuando dejan de funcionar, no se sabe qué hacer con ellas.

Debido a que las pilas alcalinas y las de litio, donde cada una representa a las primarias y a las secundarias respectivamente, representan más del 90 % de pilas usadas en México. Estos 2 tipos de pilas son los que se analizarán como objeto de investigación para este trabajo.

## 1.1 Historia de la celda Galvánica

La celda galvánica o celda voltaica, denominada en honor de Luigi Galvani (1780) y Alessandro Volta (1800) respectivamente, es una celda electroquímica que obtiene la energía eléctrica a partir de reacciones redox espontáneas que tienen lugar dentro de la misma. Por lo general, consta de dos metales diferentes conectados por un puente salino, o semi-celdas individuales separados por una membrana porosa. Volta fue el inventor de la pila voltaica, la primera pila eléctrica.

En una pila galvánica, un metal es capaz de reducir el catión del otro y, por el contrario, el otro catión puede oxidar al primer metal. Las dos semi pilas deben estar separadas físicamente de manera que las soluciones no se mezclen. Se utiliza un puente salino o una placa porosa para separar las dos soluciones.



El número de electrones transferidos en ambas direcciones debe ser el mismo, las dos semi pilas se combinan para dar la reacción electroquímica global de la celda. Para dos metales A y B.

## 1.2 Pilas

Comienza con preguntar qué es una pila. Para una mejor comprensión de lo que es una pila comenzaremos por su definición. Se denomina pila a aquel sistema o dispositivo que transforma la energía producida en una reacción química, en energía eléctrica. Este cambio se da ya que la reacción química permite generar electrones, los cuales fluyen desde un polo (cátodo) en reducción que los libera, hasta otro inmerso en un compuesto (ánodo) que los captura (Li *et al.*, 2010).

En generalización de este trabajo las baterías también serán denominadas como pilas ya que una batería es un conjunto de pilas.

La pila, dispone de dos electrodos que suelen ser de diferentes metales, que proporcionan una superficie sobre la que ocurren las reacciones de oxidación y reducción. Las dos mitades de esto se llaman semi-celdas electroquímicas y los compartimentos están



diseñados para separar los dos reactivos que participan en la reacción redox, de lo contrario los electrones se transfieren directamente desde el agente reductor al agente oxidante. Por último, los dos electrodos están conectados por un circuito eléctrico, que se encuentra fuera de la celda, llamado el circuito externo, garantizando el flujo de electrones entre los electrodos.

### 1.2.1 Clasificación y uso de pilas

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

Tabla 1. Uso de pilas en base a uso e intensidad (EPBA, 2014).

Aparato → Frecuencia de uso ↓		DEMANDA DE ENERGÍA			
		BAJA ←			→ ALTA
		Control remoto Calculadora Reloj Alarma incendio	Raton/Teclado Juguetes Radio Celulares	Control de videojuego Linterna Videojuego Juguetes de control remoto	Camara digital Flash de camara No Break Videocamaras
INTENSIDAD DE USO ↑ BAJA ALTA	OCASIONALMENTE (-5 hrs/semana)	ALCALINA	ALCALINA	ALCALINA RECARGABLE NIMH ó Li	ALCALINA RECARGABLE NIMH ó Li
	REGULARMENTE (5 a 15 hrs/semana)	ALCALINA	ALCALINA RECARGABLE NIMH ó Li	ALCALINA RECARGABLE NIMH ó Li	RECARGABLE NIMH ó Li
	FRECUENTEMENTE (+15 hrs/semana)	ALCALINA	ALCALINA RECARGABLE NIMH ó Li	RECARGABLE NIMH	RECARGABLE NIMH

Según la asociación europea de pilas portátiles (EPBA), la adquisición de pilas debe estar basada en la expectativa de demanda de poder y la intensidad o frecuencia con la que va a ser usado, aunque también recomienda que se deben seguir las instrucciones de la guía de usuario para cada equipo. Acorde a la Tabla 1 podemos conocer el tipo de pila usada en cada aparato viendo como los de menor demanda de uso y voltaje están diseñados para usar pilas alcalinas, mientras que los aparatos de mayor uso y demanda de voltaje requieren pilas recargables para un uso óptimo (EPBA, 2015).

#### 1.2.1.1 Pilas primarias

Son las pilas no recargables. O sea, la reacción química que tiene lugar durante la descarga no es fácilmente reversible. Cuando los productos químicos que se usan en la reacción se han transformado completamente, la pila está totalmente descargada. Entonces debe sustituirse por una nueva pila. Dentro de la categoría se incluyen las siguientes: carbón-zinc, cloruro de zinc, alcalinas, oxido de plata y las de mercurio (Fowler *et al.*, 1992).

### 1.2.1.2 Pilas secundarias

Las pilas secundarias pueden descargarse y cargarse muchas veces. El número de ciclos de descargar que una pila puede soportar depende del tipo y tamaño de la pila y de las condiciones de funcionamiento. El número de ciclos varía desde menos de un centenar a varios millares. Las pilas secundarias incluyen los siguientes tipos: plomo-acido, níquel-cadmio, níquel-hierro y una variedad de pilas de compuestos de Li (Fowler et al., 1992).

### 1.2.3 Propiedades y estructura de las pilas alcalinas.

La reacción química que se genera en ellas es una reacción química irreversible, una vez agotados los elementos activos no puede ser recargada, sólo tienen un ciclo de vida, es decir que son pilas de usar y tirar. La mayoría de estas pilas son usadas en aparatos de bajo voltaje y uso pausado, tales como control remoto, encendidos eventuales, juguetes, relojes etc. (Alcalinas, Zn-Carbón, Oxido de plata).

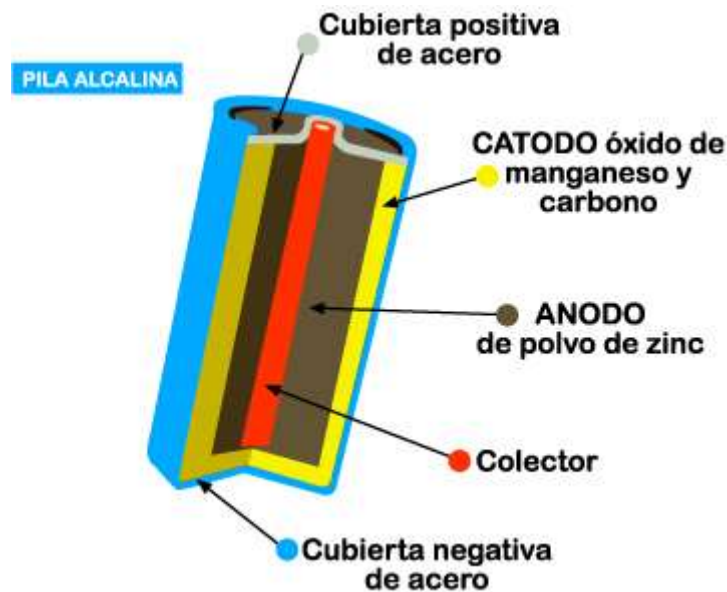


Figura 2 Estructura de una pila alcalina (Olivetti, et al, 2010).

Las partes de una pila alcalina son según la Fig. 2:

- Cubierta negativa de acero o carcasa: Depósito, donde ocurre o se lleva a cabo las reacciones redox.
- Electrolito: Es la sustancia capaz de descomponerse por efecto de la corriente eléctrica, sin embargo, su principal función es la de conducción de la corriente iónica esto ocurre

con aquellos compuestos iónicos o covalentes que en solución o fundidos se disocian en iones, y conducen la corriente eléctrica. El electrolito siempre va dentro de la celda o cuba electrolítica.

- Colector: Cuando su única función es conducir la corriente eléctrica, reaccionan participando en el proceso y por lo tanto no sufren cambios químicos durante el proceso; como sería grafito y Cu.
- Cátodo (Manganeso y carbono): Es el electrodo que lleva electrones a la solución electrolítica o electrolito y es donde ocurre la reducción.

Los iones que van al cátodo se llaman cationes y son iones positivos.

- Ánodo (polvo de zinc): Es el electrodo que saca electrones de la solución electrolítica y es donde ocurre la oxidación, su carga es positiva.

Tabla 2. Composición de una pila alcalinas (Olivetti, et al, 2010).

<b>Materiales</b>	<b>Porcentaje %</b>
Manganeso (Mn)	25
Zinc (Zn)	19
Fe	19
Potasio (K)	2.6
Grafito (C)	3.6
Cobre (Cu)	2
Níquel (Ni)	.4
PVC	1.5
Nylon	1.5
Papel	1.5
Contenido de Humedad ~6 % p/p	

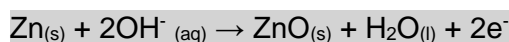
En la Tabla 2 podemos ver como la mayor cantidad de la pila alcalina está compuesta por metales como Manganeso, Zinc y Fe de la carcasa.

En general, el funcionamiento de una pila alcalina se basa en una celda electroquímica. Las celdas electroquímicas tienen dos electrodos: El ánodo y el cátodo. El ánodo se define como el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación y el cátodo donde se efectúa la

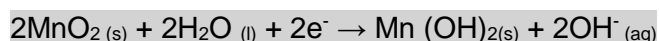
reducción. Los electrodos pueden ser de cualquier material que sea un conductor eléctrico, como metales o semiconductores.

Las reacciones electroquímicas que se desarrollan en la celda de una pila alcalina son las siguientes:

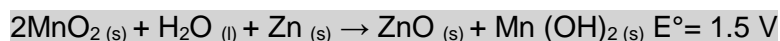
- Ánodo (oxidación)



- Cátodo (reducción)



- Reacción global



#### 1.2.4 Propiedades y estructura de las pilas ion-Li.

Es una pila basada en una reacción química reversible, por tanto, recargable, ya que regenera sus reactivos al invertir la corriente, por lo tanto, su vida puede contemplar varios ciclos de descarga y carga. Su uso se ve extendido en artículos electrónicos con mayor demanda de voltaje y amplio uso, por eso el hecho de ser capaces de volver a recargarse y usarse más de una vez, tales como teléfonos celulares, automóviles, radios de alta frecuencia, cámaras fotográficas, robótica, etc. (Ion-Litio, Pb-acido, Ni-MH).

El funcionamiento de las pilas de ion-Litio recargable o secundaria se basa en procesos denominados de inserción- desinserción de iones Litio ( $\text{Li}^+$ ).

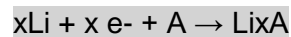
La batería de iones de litio, también denominada batería ion-Li, es un dispositivo diseñado para almacenamiento de energía eléctrica que emplea como electrolito una sal de litio que procura los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo.

En las pilas, el electrodo negativo está constituido por el litio y el electrodo positivo, por un compuesto que actúa como anfitrión durante la reacción de inserción, el electrolito puede ser una disolución de una sal de litio en un solvente no acuoso (Fonseca, 2011).

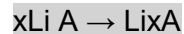
Durante el proceso de descarga, en el electrodo negativo se oxida el litio:



El ion-Litio se mueve a través del electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la reducción de la especie anfitrión y la inserción de la especie huésped.



La reacción total durante la descarga será:



Durante el proceso de carga, se produce la reacción contraria: en el electrodo positivo, la oxidación de la especie anfitrión y, en el electrodo negativo, se deposita el Litio (Atkins, et al, 1991).

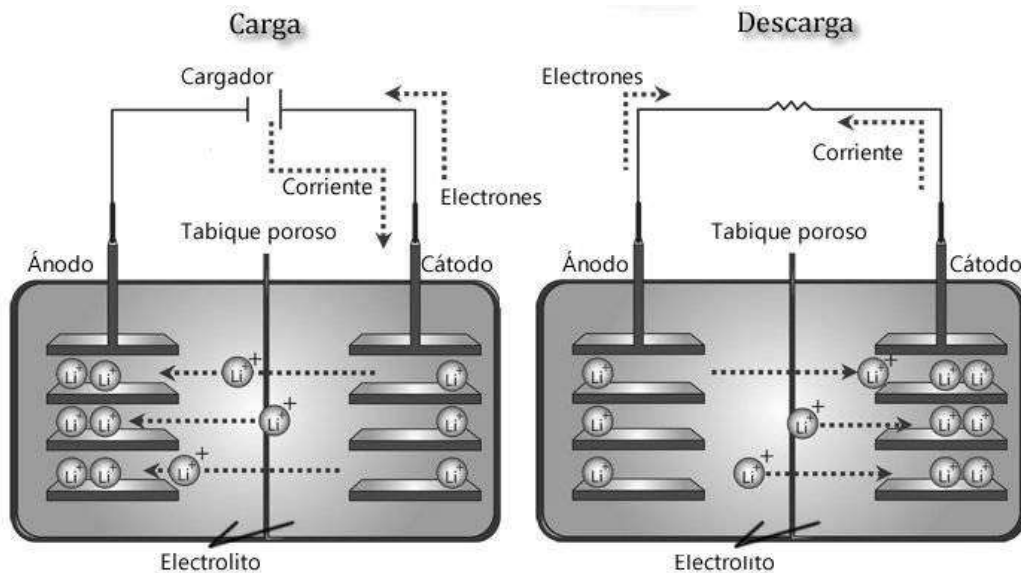


Figura 3. Esquema de carga y descarga de una pila de Ion-Litio (SIEMENS, 2000).

Como se muestra en la Fig. 3 las pilas de Ion-Li tienen una estructura de 3 capas, un electrodo de positivo conectado con el cátodo hecho de un compuesto de Li, un electrodo negativo conectado al ánodo con grafito y una capa separadora.

Dentro de la batería también está el electrolito, el cual por lo general es una sal de Li en un solvente orgánico.

La batería también está equipada con una serie de medidas de seguridad que miden y protegen las partes electrónicas, previniendo que se revierta la polaridad, se sobrecargue o se sobrecaliente y también tiene una válvula de alivio que previene que la batería se infle y explote (SIEMENS, 2000).

Tabla 3. Composición de una pila de Ion-Li (LiCoO<sub>2</sub>) (Golubkov *et al.*, 2014).

<b>Componente</b>	<b>Porcentaje % P/P</b>
Cátodo y materiales activos	41
Ánodo cubierto de cobre	7
Material activo del ánodo	18
Electrolito	10
Carcasa	17
Separador	3
Cubierta de aluminio del cátodo	4

Como se observa en la Tabla 3, se muestra el contenido por pesos de la pila de litio reportado en artículos científicos, donde para una pila de LiCoO<sub>2</sub> se nota como el contenido total del cátodo y los materiales activos son una gran parte de la pila, siendo las partes físicas de menor interés un porcentaje más bajo.

El proceso de carga y descarga de las pilas de Li, sumado a un efecto memoria muy bajo las pone como las pilas secundarias de más amplio uso, combinado con la diversidad de compuestos de Li, ofrece una amplia gama de usos en equipos de uso frecuente a comparación de las pilas primarias donde su uso es desechable y su descarga lenta ya que se necesita en menor cantidad y disminuye el consumo de pilas alcalinas.

### **1.3 Toxicidad de las pilas**

La toxicidad de una sustancia puede entenderse por dos maneras, el daño que ocasiona al cuerpo humano y el daño que causa al medio ambiente, de tal manera que la toxicidad de las pilas y su contenido se cataloga en sustancia contenida y daño a la salud y al medio ambiente.

Por el pobre manejo de las pilas en los tiraderos municipales muchas de ellas son vertidas sin la menor protección, entonces la presencia de su contenido se filtra a cuerpos de agua ya sea ríos, mares, presas o mantos subterráneos, lo que conlleva a su contaminación (AGTSD, 2017).

A continuación, se presenta la Tabla 4 que muestra una estimación de contaminación por cada pila.

Tabla 4. Cantidad de agua contaminada por pila (Jacott, 2005).

Cantidad de agua contaminada por tipo de pila o batería	
Tipo de pilas	Agua contaminada/ unidad
Zinc-Carbón	3 mil litros
Zinc-aire	12 mil litros
Oxido de Plata	14 mil litros
Alcalinas	167 mil litros

Como un ejemplo de contaminación por mercurio es 11 pilas de botón de óxido de mercurio pueden contaminar 6.5 millones de litros de agua, que son los que tiene la alberca olímpica de la UNAM.

La contaminación del ambiente a causa de las pilas libera sustancias dañinas tanto al ambiente como a la salud.

### 1.3.1 Toxicidad a la salud

La presencia de metales pesados afecta al cuerpo humano en su mayoría provocando cáncer y daños al sistema nervioso, A continuación, se presenta una lista de metales con sus respectivas descripciones de daños a la salud.

- Cadmio

Puede contaminar el agua y los alimentos. Al ingerirlos puede provocar irritación estomacal, vómitos y diarrea. Es cancerígeno. Al quemarse sus partículas pueden viajar largas distancias, hasta depositarse en el agua o en el suelo.

- Níquel

De igual forma, su exposición al ambiente puede contaminar nuestros alimentos. Causa reacción alérgica al contacto. Al respirarlo produce bronquitis crónica y aumenta las posibilidades de desarrollar cáncer en pulmones. El níquel puede distribuirse con el agua para quedar en el suelo o sedimento.

- Litio

También se usa en cerámica y medicamentos. Es neurotóxico, daña al riñón, produce fallas respiratorias, edema pulmonar. En alta exposición puede producir coma y muerte. Termina en mantos acuíferos; se ha encontrado en algunos peces.

- Plomo

Lo puedes respirar en el aire o en el polvo, tomarlo en agua y en alimentos contaminados. Causa daño al sistema nervioso y reproductivo. En el ambiente, puede viajar por el aire antes de llegar al suelo, contamina aguas subterráneas. (Jacott, 2005).

- Zinc

La ingestión de cantidades mayores (200 a 800 mg/día), por lo general a causa de consumir alimentos o bebidas ácidas contenidos en un envase galvanizado (revestido de cinc), puede provocar vómitos y diarrea. La intoxicación crónica puede causar deficiencia de cobre y daño nervioso.(Larry E.Johnson, 2018).

- Manganeso

La intoxicación por manganeso suele limitarse a personas que trabajan en minas o refinerías de minerales; la exposición prolongada causa síntomas neurológicos similares a los del parkinsonismo o la enfermedad de Wilson.(Larry E. Johnson, 2018).

### **1.3.2 Toxicidad al medio ambiente**

- Cadmio

El cadmio entra al aire de fuentes como la minería, industria, y al quemar carbón y desechos domésticos. Las partículas pueden viajar largas distancias antes de depositarse en el suelo o en el agua. El cadmio entra al agua y al suelo de vertederos y de derrames o escapes en sitios de desechos peligrosos como el CdO<sub>2</sub>.

- Níquel

El níquel es liberado a la atmósfera por industrias que manufacturan o usan níquel, por plantas que queman petróleo o carbón y por incineradores de basura. En el aire, se adhiere a partículas de polvo que se depositan en el suelo. El níquel liberado en desagües industriales termina en el suelo o en el sedimento.



- Litio

El litio puede lixiviarse fácilmente a los mantos acuíferos, se ha encontrado en pequeñas cantidades en diferentes especies de peces. El litio no es volátil por lo que pueden regresar a la superficie a través de deposición húmeda o seca.

- Plomo

El plomo no se degrada. Compuestos de plomo son transformados por la luz solar, el aire y el agua. Cuando se libera al aire puede ser transportado largas distancias antes de sedimentar. Se adhiere al suelo. Su paso a aguas subterráneas depende del tipo de compuesto y de las características del suelo. (Gavilán G. et al, 2009)

- Zinc

el Zinc puede interrumpir la actividad en los suelos, con influencias negativas en la actividad de microorganismos y lombrices. La descomposición de la materia orgánica posiblemente sea más lenta debido a esto.(Lentech, 2018a)

- Manganeso

El Manganeso puede causar síntomas de toxicidad y deficiencia en plantas. Cuando el pH del suelo es bajo las deficiencias de Manganeso son más comunes.(Lentech, 2018b)

### **1.3.3 Normatividad**

En México, el marco legal vigente considera que las pilas como residuos pueden ser de dos tipos, según la tecnología con la que fueron fabricadas: residuos peligrosos o residuos de manejo especial, ambos sujetos a un plan de manejo.

De acuerdo con la regulación ambiental vigente a nivel federal, las pilas que se convierten en residuos peligrosos son las de óxido mercurio (Zn-HgO) y las de níquel-cadmio (Ni-Cd), con base en lo dispuesto en la fracción V del artículo 31 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR); y las de zinc-óxido de plata (Zn-Ag<sub>2</sub>O), conforme a lo que contempla el listado 5 de la NOM-052-SEMARNAT-2005.

Las pilas que al desecharse se convierten en residuos peligrosos, se consideran como tales, debido a que contienen metales pesados en cantidades iguales o mayores a las establecidas en la NOM-052-SEMARNAT-2005 y que, dada su toxicidad, pueden provocar

daños al ambiente y a la salud de la población, si éstos se manejan de una manera que no sea adecuada.

Por otro lado, en la fracción IX del artículo 19 de la LGPGIR se establece que las pilas que contengan litio, níquel, mercurio, cadmio, manganeso, plomo, zinc o cualquier otro elemento que permita la generación de energía en las mismas, en cantidades menores a los límites establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005, se consideran residuos de manejo especial.

Con base en lo anterior, se deduce que las pilas al ser desechadas se clasifican ya sea como residuos peligrosos, o bien como residuos de manejo especial, en función de la cantidad de metales pesados que éstas contengan.

#### **1.4 Propiedades del Zinc, Manganeso, Cobalto y Litio**

Dado que son los metales de interés y recuperación se presentan las propiedades y usos más importantes dentro de la industria, así como algunas de las propiedades químicas más relevantes.

El zinc es de color grisáceo azulado y presenta una fractura cristalina de grano grueso. Su dilatación termina es la mayor de entre todos los metales. Su resistencia frente al oxígeno y las bases es buena, pero la que presenta ante los ácidos y las sales es pequeña. Se emplea principalmente como material de recubrimiento para el galvanizado contra la corrosión (Senner, 1994).

El manganeso es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico reacciona con facilidad y en algunos casos, muy vigorosamente. Es casi un elemento indispensable en la fabricación del acero, por ser un agente desoxidante y purificador de gran valor, además contribuye a mejorar las propiedades mecánicas. Se combina con el oxígeno en el metal fundido y con el azufre, regulando su presencia (Lentech, 2018b).

El cobalto es ferromagnético y se parece al hierro y al níquel, en su dureza, resistencia a la tensión, capacidad de uso en maquinaria, propiedades térmicas y comportamiento electroquímico. Al metal no lo afectan el agua ni el aire en condiciones normales, y lo atacan con rapidez ácidos fuertes. La vitamina B12 es un compuesto de coordinación del cobalto que se encuentra en la naturaleza y es muy importante. Los compuestos de cobalto tienen gran variedad de aplicaciones industriales, incluso se usan como catalizadores, y en

agricultura para remediar la deficiencia de cobalto en el suelo y en la vegetación natural (Lentech, 2018b).

El litio encabeza la familia de los metales alcalinos en la tabla periódica. Es el metal sólido más ligero, es blando, de bajo punto de fusión y reactivo. Muchas propiedades físicas y químicas son tan o más parecidas a las de los metales alcalinotérreos que a las de su grupo. Entre las propiedades físicas más notables del litio están el alto calor específico (capacidad calorífica), el gran intervalo de temperatura de la fase líquida, alta conductividad térmica, baja viscosidad y muy baja densidad. El litio metálico es soluble en aminas alifáticas de cadena corta, como la etilamina. Es insoluble en los hidrocarburos (Lentech, 2018c).

### **1.5 Datos sobre el consumo en México**

- Se estima que en México se generan 200,000 toneladas anuales de residuos de pilas. Más de 300 millones de pilas de origen ilegal se consumieron en ese mismo año (Vazquez R., et al, 2008).
- Cada año se consumen 75 toneladas de pilas de telefonía inalámbrica; 18 por ciento de su contenido es cadmio (13.5 toneladas) y 20 por ciento de níquel (15 toneladas) lo que nos da una cantidad aproximada de 28.5 toneladas anuales de residuos peligrosos sólo para telefonía inalámbrica (Vazquez R., et al, 2008).
- El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) basa un estimado de consumo de 10 pilas por habitante respecto de información de Estados Unidos, Canadá y España. Este consumo es de casi 50% de pilas de origen ilegal. La tendencia actual es que parece estar disminuyendo esta cantidad de consumo de pilas piratas (Vazquez R., et al, 2008).
- En 43 años (1960-2003) se han liberado en México, aproximadamente 635 mil toneladas de pilas; 30% de este total, o sea más de 190 mil toneladas corresponde a sustancias tóxicas y a esta cifra se deben añadir las pilas que ilegalmente entran en el país y las que ya incluyen muchos aparatos y pilas de botón en relojes (Vazquez R., et al, 2008).

## **1.6 Reciclaje**

El reciclaje consiste en someter de nuevo una materia o un producto ya utilizado a un ciclo de tratamiento total o parcial para obtener una materia prima o un nuevo producto, útil a la comunidad.

También se podría definir como la obtención de materias primas a partir de desechos, introduciéndolos de nuevo en el ciclo de reutilización y se produce ante la perspectiva del agotamiento de recursos naturales y para eliminar de forma eficaz los desechos.

El reciclaje tiene como objetivos proteger el medio ambiente, el ahorro de energía, la conservación de recursos naturales, etc. El reciclar nos ayuda, además, a disminuir la contaminación, también a que sea más fácil la recolección de la basura. Y si lo vemos por el lado económico, disminuye el pago de impuestos por basura, obtiene subsidios y puede generar muchos empleos ya que se necesita mucha mano de obra para remover y procesar los desechos. En fin, esto nos beneficia tanto a nosotros como a la naturaleza.

¿Pero, que pilas podemos reciclar?

Todas las pilas, por su composición, resultan especialmente tóxicas y peligrosas para el medio ambiente, especialmente aquellas que contienen cadmio (pilas recargables) o mercurio (la mayoría de las pilas botón, pilas alcalinas y de óxido de plata), aunque también son preocupantes otros metales como el manganeso, níquel, zinc y litio.

### **1.6.1 Método hidrometalúrgico**

Se entiende por hidrometalurgia toda serie de procesos cuya característica común es la utilización de agua o disoluciones acuosas para la concentración y extracción de los metales contenidos en minerales o materias metalíferas.

En la práctica industrial se acostumbra a hablar de hidrometalurgia cuando se trata de procesos electrolíticos. En realidad, habría que distinguir entre lo que es la electrolisis propiamente dicha, que es un proceso electroquímico, y la disolución necesaria para que el metal se diluya en un electrolito en estado iónico.

La hidrometalurgia tiene las siguientes ventajas:

- En general se disuelven sólo los metales, sin que se ataque los estériles o materias no metálicas, mientras que en la pirometalurgia han de ser tratados y eliminados mediante escorificación.
- Los problemas de corrosión son significativamente menores comparados a la pirometalurgia
- Sus costos son sustancialmente menores a la pirometalurgia
- Sus efluentes son en su mayoría líquidos lo que hace más fácil su control a diferencia de los gaseosos de la pirometalurgia
- La lixiviación puede hacerse a presión atmosférica, en reactores abiertos, o a presión controlada, recipientes aislados, in situ o con tanques de agitación mecánica que en este último caso será más rápida y eficaz (Román F., 1992).

Así mismo tiene las siguientes desventajas:

- La cinética de reacción es lenta, está controlada y limitada por su temperatura.
- Se ve limitada su producción en lotes debido al alto costo de un reactor continuo y a la complicada cinética de reacción.
- Es muy sensible a las variaciones en la alimentación de los reactivos y servicios.

### **1.6.2 Método Pirometalúrgico**

Consiste en la separación y/o disminución de los agentes contaminantes de las pilas mediante el uso de altas temperaturas ( $T > 700^{\circ}\text{C}$ ), para la separación física de los componentes de las pilas.

La pirometalurgia es un proceso de disminución o concentración en el cual, la mayor parte de los componentes valiosos de la materia prima mineral o secundaria se recogen en forma de metal, mientras que los no valiosos, forman otro producto llamado escoria.

En un proceso pirometalúrgico de fusión, la temperatura producida y mantenida es el resultado del balance algebraico entre el calor absorbido, generado y el transportado a los productos formados por las reacciones químicas y cambios físicos que tienen lugar durante dicho proceso.

Generalmente los óxidos de los metales son compuestos estables, por lo que, casi siempre se hace necesario aportar una considerable cantidad de energía inicial para que la reacción pueda llevarse a cabo. En algunos casos, la temperatura de inicio es relativamente baja, pero para la mayoría de los óxidos metálicos no son sólo elevadas, sino que también lo son las temperaturas de inicio.

Muchos de los metales corrientes proceden de su óxido, como es el caso del cobre, del plomo y del Zinc, que pueden reducirse con el carbono (Román Ortega, 1992).

La pirometalurgia tiene las siguientes ventajas:

- Velocidades de reacción muy rápidas, con una producción elevada debido a dichas velocidades, volúmenes de producción grandes en instalaciones de gran tamaño, ideales para el tratamiento de materias primas complejas y heterogéneas.

Las desventajas son las siguientes:

- Poca selectividad y eficiencia en las reacciones químicas, en ocasiones es necesario repetir etapas, alta contaminación ambiental por residuos gaseosos y de ruido, consumo energético elevado.

## **1.7 Fundamentos de metodología**

Los fundamentos mediante los cuales se establece los criterios del experimento fueron dados a partir de la literatura de investigación en diversos artículos científicos publicados de donde se hace una revisión y adaptación en los pasos a seguir para constituir una metodología accesible.

Como premisa inicial se eligió el método hidrometalúrgico siendo el más ampliamente estudiado en la literatura con un gran número de variantes para la lixiviación y la extracción de metales con diferentes agentes.

El proceso de lixiviación o también conocido como digestión, es parecido al que sucede dentro del estómago, en los seres vivos donde los materiales entran triturados y dentro del

estómago o reactor, y con ayuda de ácidos estos se disuelven para su mejor asimilación, siendo esta la diferencia real donde en la hidrometalurgia no son asimilados si no extraídos (Sun and Qiu, 2011).

Los pasos principales del proceso hidrometalúrgico para el reciclaje de pilas según lo descrito en diversos artículos son el desmantelado del dispositivo a reciclar, la separación del contenido químico de interés, la lixiviación y la extracción de los metales de interés.

Los primeros 2 pasos de desmantelamiento y separación del contenido, son pasos físicos que bien pueden realizarse dentro de maquinaria y no representan un cambio químico dentro de la composición del contenido del dispositivo, mientras que los siguientes son enteramente de cambios químicos (Mantuano *et al.*, 2006).

La digestión como ejemplo de lixiviación consta de la separación en iones y cationes de los óxidos presentes en las pilas, la lixiviación se realiza de preferencia con un ácido fuerte, aunque también puede realizarse con ácidos más débiles dependiendo de los materiales que se estén tratando, y la selectividad que se busque en cada uno de los procesos. El ácido sulfúrico usado en el presente trabajo es el que mayor aceptación tiene debido a su alto  $K_{pa}$  que lo hace un ácido fuerte, junto con un agente reductor para la lixiviación como el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) ayuda a realizar una completa lixiviación de los materiales con hasta un 99% de efectividad (Li *et al.*, 2010).

Una vez obtenido los metales en solución después de una lixiviación se vuelve más sencillo la precipitación de estos en diferentes rangos de pH, así como con diferentes agentes extractores usados para aumentar la selectividad de cada uno de los materiales, para la precipitación más simple y sencilla de cada metal, en este trabajo solo se usa el KOH como agente precipitante en el caso de las pilas alcalinas el cual es de fácil uso, bajo costo y alta disponibilidad (Sayilgan *et al.*, 2010).

La extracción de los metales como cobalto y litio para las pilas secundarias es un proceso un poco más complejo pero con las mismas bases, separación del contenido, lixiviación y extracción, los cuales en cuando a la separación del contenido se debe de estabilizar en una solución alcalina debido a la reacción del contenido con el aire del ambiente, la lixiviación se realiza por tiempo más prolongado y la extracción de metales se realiza con agentes extractores más selectivos como el caso del  $Na_2CO_3$ , el cual ayuda a precipitar el litio ya que este solo precipita con pocos agentes (Asari and Sakai, 2013).

### **1.7.1 Metodología propuesta**

Se presenta una metodología basada en la técnica de hidrometalurgia con variaciones de ácido lixivante en este caso es el ácido sulfúrico concentrado al 97% p/p, el tiempo de residencia, la energía aplicada a la reacción, el agente precipitante siendo el hidróxido de potasio (KOH), esto referente a la extracción de metales de las pilas alcalinas, siendo para las pilas de Ion-Li una metodología propuesta donde se usa carbonato de sodio como agente precipitante de Li debido a su gran capacidad iónica para realizar enlace con el Li.

Debido al bajo costo, la menor contaminación y la menor energía requerida además de la selectividad, la hidrometalurgia es el proceso que mejor se adapta al reciclaje de metales de un mismo objeto, ya que, si bien la pirometalurgia lo realiza en menor tiempo, no cuenta con selectividad de metales.



## **CAPITULO 2**

### **DEFINICIÓN DEL PROYECTO**

#### **2.1 Objetivo General**

- Estudiar y desarrollar un proceso hidrometalúrgico de bajo costo para el reciclaje de pilas y la recuperación de metales de interés como el Zinc, Manganeseo y Litio.

#### **2.2 Objetivos particulares**

- Estudio de proceso en base a efectividad y selectividad para la recuperación de Zinc y Manganeseo a partir de pilas alcalinas de cuatro marcas, así como la recuperación de Litio a partir de pilas de celular, enfocándose en los resultados de viabilidad económica, como solución a los problemas de contaminación derivados del desecho de dichas pilas.

#### **2.3 Hipótesis**

- El uso de ácido sulfúrico como agente lixiviante y reductor, cumplirá con los requisitos para uso en el proceso industrial, debido a su bajo costo y alta disponibilidad.

**CAPÍTULO 3**  
**SECCIÓN EXPERIMENTAL**

**3.1 Pilas primarias (alcalinas)**

Como se muestra en la Fig. 4 el proceso de reciclaje para una pila alcalina conlleva la separación física de los componentes estructurales para después realizar una separación química de los metales de interés, por medio de desmantelamiento, recuperación de electrolito, lixiviación, y precipitación selectiva.

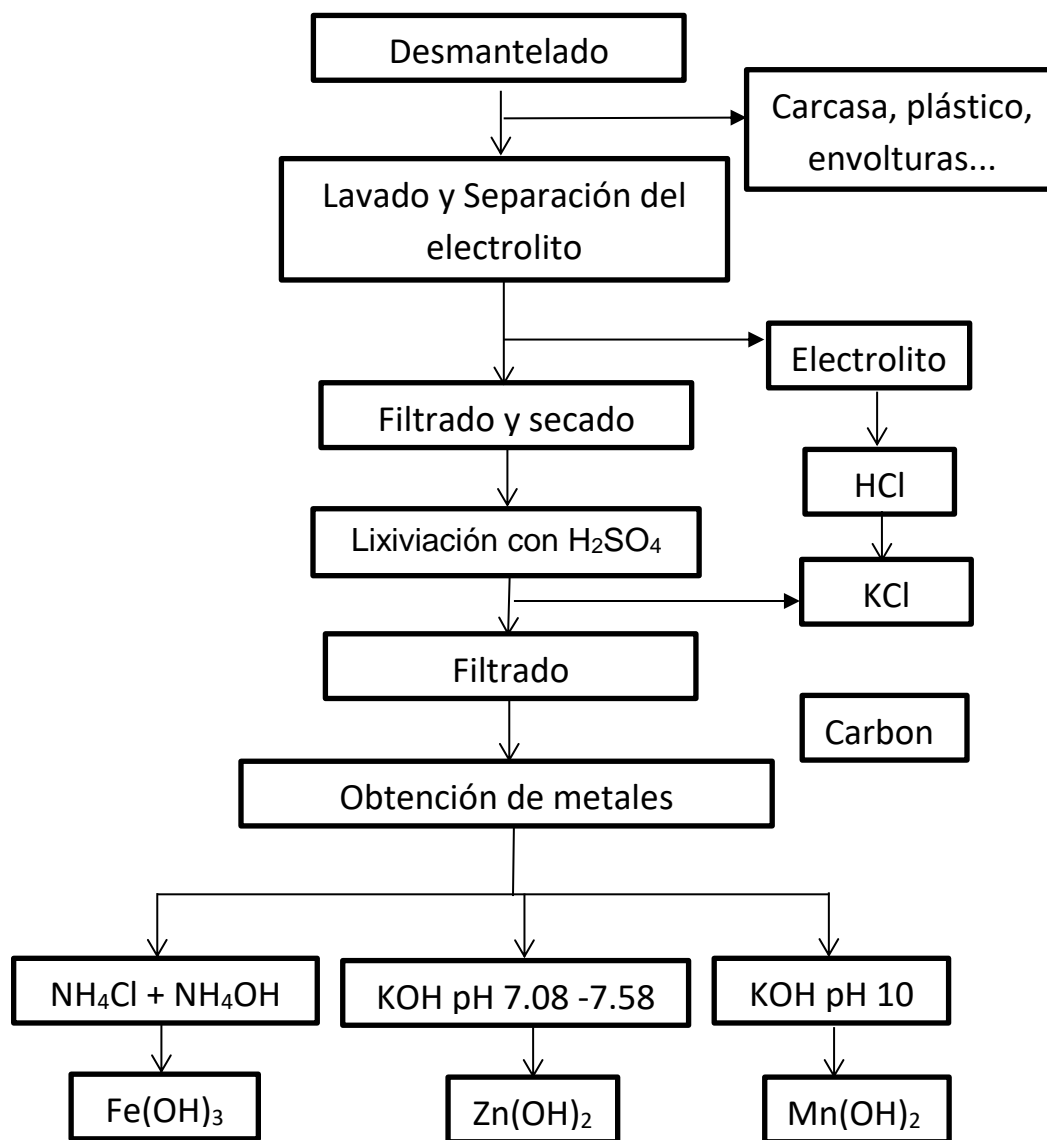


Figura 4. Diagrama general para el proceso de reciclado de pilas alcalinas

### 3.1.1 Desmantelamiento de la pila alcalina

Para el caso tanto de las pilas alcalinas como de las de Zinc -Carbono, antes de abrir las pilas a ambas se le retira la envoltura de plástico que las protege según la Fig. 5 de la pila a inicio del desmantelamiento.



Figura 5. Desmantelamiento de una pila alcalina.

Después de retirar la carcasa, para el caso de las pilas alcalinas, estas se colocan de forma horizontal dentro de un soporte en el cual se aprisiona la pila y con una segueta se realiza un corte longitudinal a lo largo de la pila. Una vez hecho los cortes con ayuda de unas pinzas, la carcasa se abre y se obtiene el contenido, además de que se retira el colector el cual no forma parte de los componentes de interés.

### 3.1.2 Recuperación del electrolito de la pila alcalina

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



Figura 6. Separación del electrolito, pila alcalina.

Después de la evaporación los sólidos obtenidos como se muestra en la Fig. 6 se disuelven en 5 mL de agua destilada y se neutralizan con HCl 4M. Una vez neutralizado se lleva de nuevo al proceso de evaporación obteniendo como resultado cristales de KCl.



El cual se filtra y se retira con ayuda de un embudo y papel filtro, para después secarse en la estufa y recolectarse para su estudio.

### 3.1.3 Lixiviación del contenido con ácido de la pila alcalina

Los sólidos recuperados después del secado, se remueven de la estufa, y son molidos con el fin de que quede un polvo fino, para después pesarlos. Una vez pesados se colocan en un vaso de precipitados y se disuelven con una solución 2 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con una relación 1:15 Sólido/Líquido, es decir que por cada gramo de material que se tiene se añaden 15 mL de la solución 2M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esta disolución se lleva acabo a temperatura ambiente con agitación magnética continua durante 2 horas como se muestra en la Fig. 7.

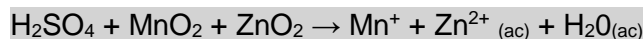
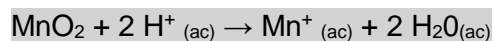
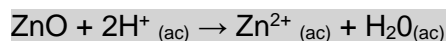


Figura 7. Lixiviación del contenido con ácido sulfúrico, pila alcalina.

La solución que se obtiene después del proceso lixiviación se filtra, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron. Dentro de la fase acuosa encontramos la presencia de Mn<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.

### 3.1.4 Obtención de $Zn^{2+}$ y $Mn^{2+}$ de la pila alcalina

La solución que se obtiene después del proceso de lixiviación se filtra como se muestra en la Fig. 8, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron. Dentro de la fase acuosa encontramos la presencia de  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , y dentro de los sólidos no disueltos encontramos Carbono.

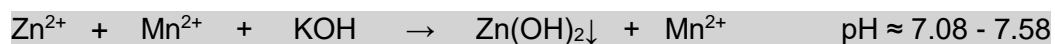


Figura 8. Obtención de  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  de una pila alcalina.

El  $Fe^{3+}$  representa una impureza dentro del proceso que es necesario remover sin que ello implique la remoción de alguno de los otros dos metales. Por lo tanto, a la solución obtenida por cada 2 mL de solución se le añade 0.2 g. de  $NH_4Cl$ , y la solución se calienta, después se añade gota a gota una solución de  $NH_4OH$  10% v/v hasta la formación de un precipitado color pardo, este precipitado es el de  $Fe(OH)_3$ . Debido a que, en presencia de una sal de amonio, el producto de solubilidad no se alcanza esto impide que tanto el hidróxido de Mn como el de Zn precipiten. Esta solución se filtra.



Después de filtrar la solución y de esta forma retirar el  $\text{Fe}^{3+}$ , el zinc se precipita como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , añadiendo una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M, hasta llegar a un rango de pH 7.08 -7.58 (Z.X. Sun & R.O. Sköld, 2001), con lo cual se forma un precipitado blanco, el cual se separa por filtración del resto de la solución. A la solución filtrada se le añade gota a gota una solución de KOH, hasta formar un precipitado de color rosa pastel, de esta forma obtenemos el Mn precipitado en forma de hidróxido de manganeso ( $\text{MnOH}_2$ ).



Después de la precipitación de Zinc este se recupera por filtración y después a la solución se vuelve a agregar KOH hasta la precipitación del Manganeso el cual se filtra y se retira con ayuda de un embudo y papel filtro, para después secarse ambos en la estufa y recolectarse para su estudio.

### 3.2 Metodología (pilas Ion-Li).

En el caso de las pilas Ion-Li el proceso de reciclaje por método hidrometalúrgico es diferente al de las pilas alcalinas debido a los diferentes materiales que la componen a continuación se muestra la Fig. 9 donde se resume el proceso de reciclaje para pilas Ion-Li.

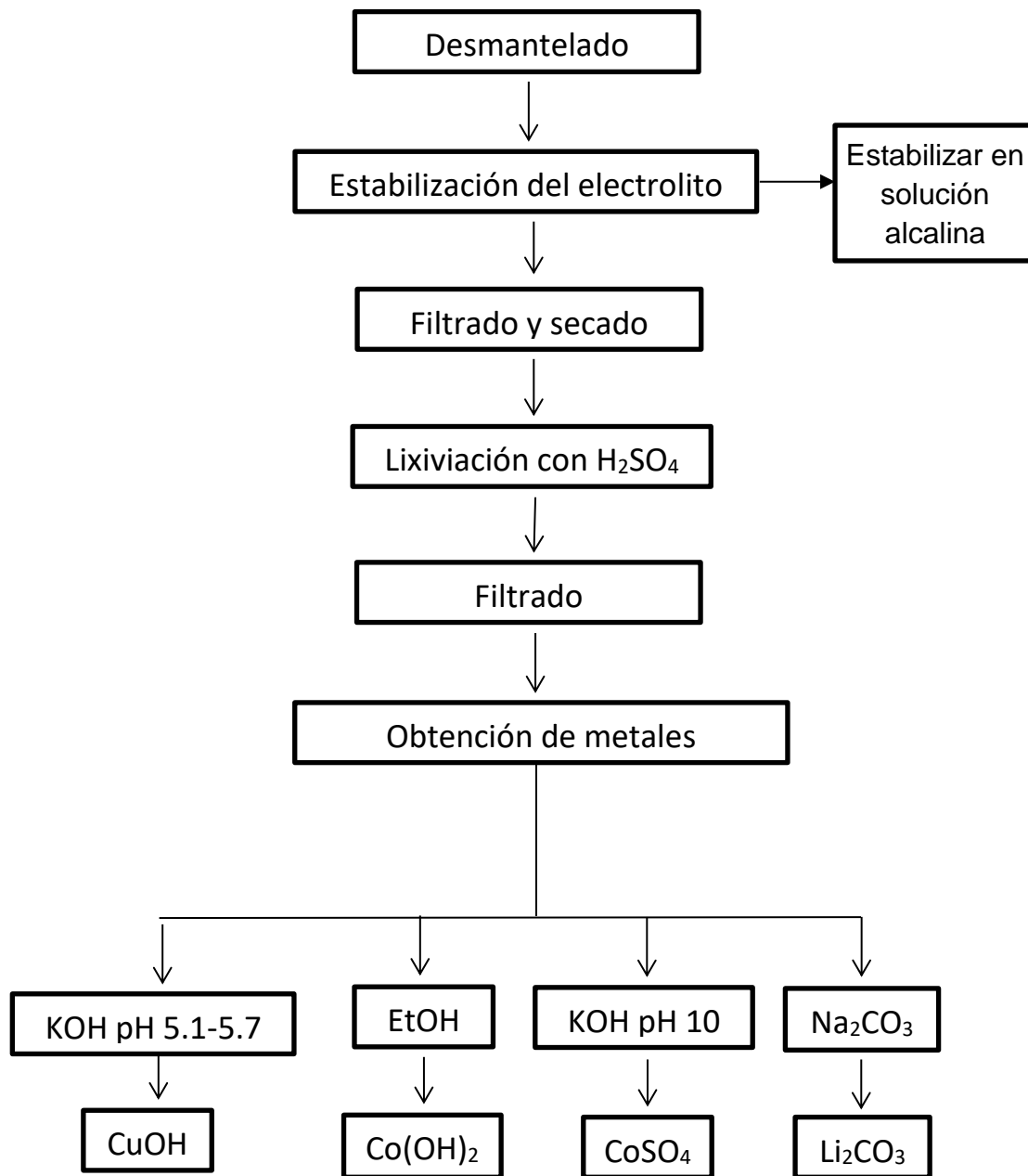


Figura 9. Diagrama general para el proceso de reciclado de pilas de Ion-Li.



### 3.2.1 Desmantelamiento de pila Ion-Li

Las pilas de litio con las que se trabajó provienen de celulares, por lo cual primero se abre el empaque de plástico que las protege, de esta manera al abrir el empaque de plástico se observa en la Fig. 10, que la batería está conformada por un rollo de capas de plástico, carbón, cobre y la solución electrolítica de litio.



Figura 10. Desmantelamiento de una pila Ion-Li.

### 3.2.2 Estabilización del electrolito de pila Ion-Li

Debido a que el electrolito de estas pilas puede llegar a generar gases tóxicos el contenido activo de la batería es rápidamente depositado en un contenedor de plástico que contiene una solución alcalina de KOH 10% p/p, en una relación 1:10 S/L, es decir, que por cada gramo de material activo se añaden 10 mL de la solución de KOH y se deja reposar durante 5 horas, como se muestra en la Fig. 11. Al terminar las 5 horas la solución se filtra.



Figura 11. Estabilización del electrolito de una pila Ion-Li

Como resultado de esta operación la mayoría del sustrato de aluminio se disuelve, evitando de esta manera que el  $\text{Al}^{3+}$  entre el proceso de separación. Este aluminio puede ser recuperado como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , modificando el pH de la solución dentro de un rango de 4.8 – 5.2 (Junmin Nan. et al, 2005).

### 3.2.3 Lixiviación del contenido con ácido de una pila de Ion-Li

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



Figura 12. Lixiviación del contenido de una pila de  $\text{LiCoO}_2$  (Dorella and Mansur, 2007)

En la Fig. 12 se observa el cambio químico del contenido de la pila de Ion Li. El proceso de lixiviación generalmente conlleva una reacción exotérmica y liberación de gases y vapores que suponen un riesgo tóxico por lo cual se recomienda realizarlo dentro de una campana de extracción de gases, en la Fig. 13 se muestran las pruebas una vez pasadas las 5 horas de lixiviación sin riesgo de liberación de gases.



Figura 13. Lixiviación del contenido con ácido sulfúrico de una pila Ion-Li

Una vez pasada la lixiviación la solución se prepara para la obtención de metales de interés.

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

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



Figura 14. Obtención de  $\text{Co}^{2+}$

En la fase acuosa es donde comienza el proceso de obtención de los diferentes metales, la primera parte consiste en ajustar el pH de la solución en un rango de 5.18 – 5.76 (Z.X. Sun et al, 2001), con una solución de NaOH 10% p/p, con el fin de precipitar al cobre el cual se recupera por filtración.

A la solución obtenida después de la filtración se le añade alcohol sin desnaturalizar 96° G.L., en una proporción 3:1, es decir que por cada mL de solución se añaden 3 mL de alcohol. Después de añadir el alcohol se somete la solución a un baño de hielo para acelerar el proceso de precipitación. El alcohol remueve los ligantes del catión  $\text{Co}^{2+}$  con el agua, provocando de esta manera la precipitación de  $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  monohidratado como se muestra en la Fig. 14 (Aktas, S et al, 2006).



Figura 15. Obtención de  $\text{Li}^+$

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

Debido a su gran capacidad para formar enlaces iónicos, se usó 4 g. de Carbonato de sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para precipitar el Li en forma de  $\text{LiCO}_3$ .

## CAPITULO 4

### CARACTERIZACIÓN

La química está basada esencialmente en tres aspectos fundamentales: estructura, energía y cinética. Los métodos de caracterización son los únicos capaces de darnos una visión directa y detallada del orden de los agregados atómicos en valor de la energía y estructura de cada material (Rius, et al, 1992).

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por Raman y DRX, que nos muestran en sus bandas de identificación.

#### 4.1 Difracción de Rayos X

El análisis de estructuras a través de la difracción de rayos X requiere primero la determinación de las intensidades y luego su comparación con valores calculados anteriormente y registrados en bases de datos.

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- Posición de los picos expresada en valores de  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $d$  ó  $q = 1/d^2$ . (donde cualquiera es el valor dado a los grados del rayo de incidencia en el difractograma).
- Intensidad de pico. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se re escala respecto a éste (Pérez, 2012).

Para la difracción de rayos-X se contó con un difractómetro de la marca Siemens de modelo D5000, a temperatura ambiente, con una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), la intensidad de la difracción fue medida entre  $2.5^\circ$  y  $70^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  s y  $0.08^\circ$  s por punto. Los análisis de Rayos X se realizaron en el laboratorio de estado sólido de la FES Cuautitlán-UNAM.

Se presentan los resultados de los difractogramas de RX, obtenidos para las muestras recuperadas de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  y  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Como dato adicional no se pudo obtener la difracción de RX para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  debido a la poca cantidad obtenida en los ensayos realizados en el laboratorio, el cual requiere un volumen

de al menos 3 mL o 3 cm<sup>3</sup> para que pueda ser insertado en las cámaras de caracterización, un volumen menor es imposible de analizar en este tipo de difractómetro.

Los difractogramas obtenidos fueron analizados con el software “Match! 2” el cual es de uso libre, así mismo la base de datos para la comparación fue la COD o “base de datos abierta de cristalografía” por sus siglas en inglés, la cual es de uso gratuito de internet.

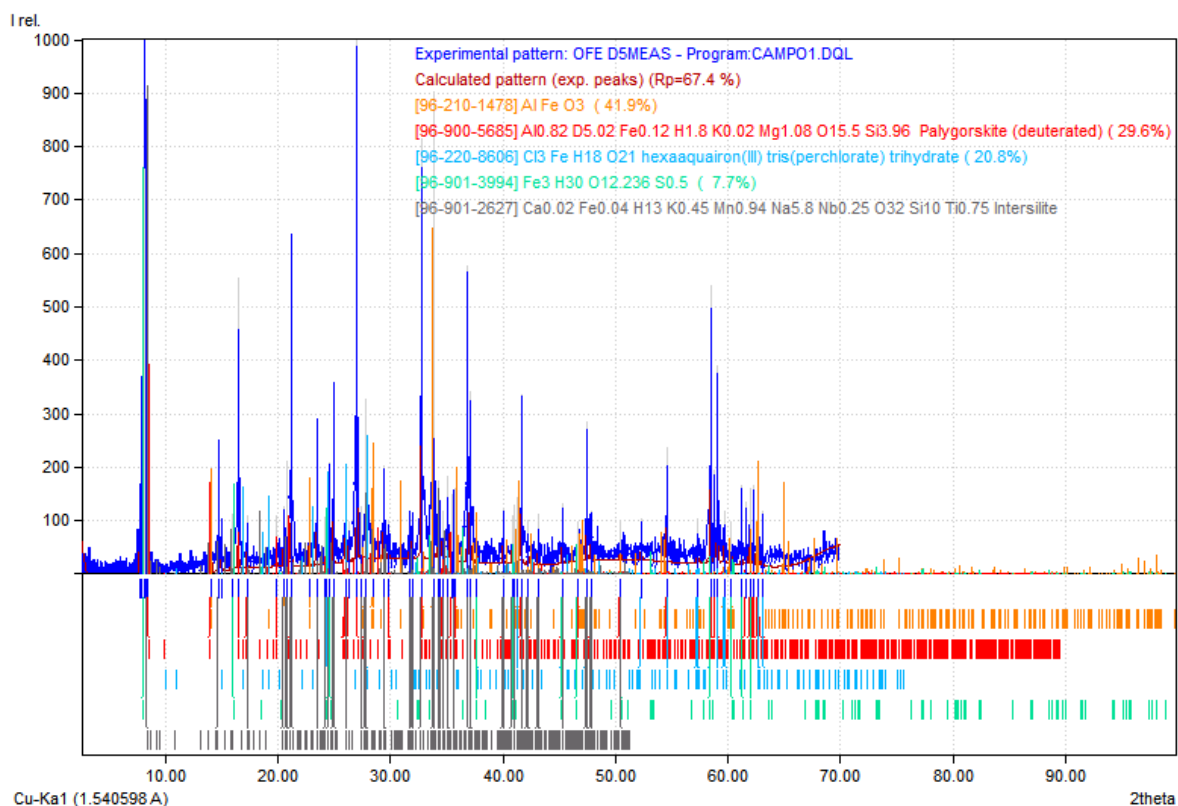


Figura 16. Difractograma de RX en polvo de la muestra de Fe(OH)<sub>3</sub>

Los patrones de difracción de rayos-x en la Fig. 16 de la muestra obtenida para Fe(OH)<sub>3</sub> da una coincidencia 67.4 % con los patrones de la COD (Crystallography Open Data base) para la existencia de Fe<sup>3+</sup> y OH<sup>-</sup>, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

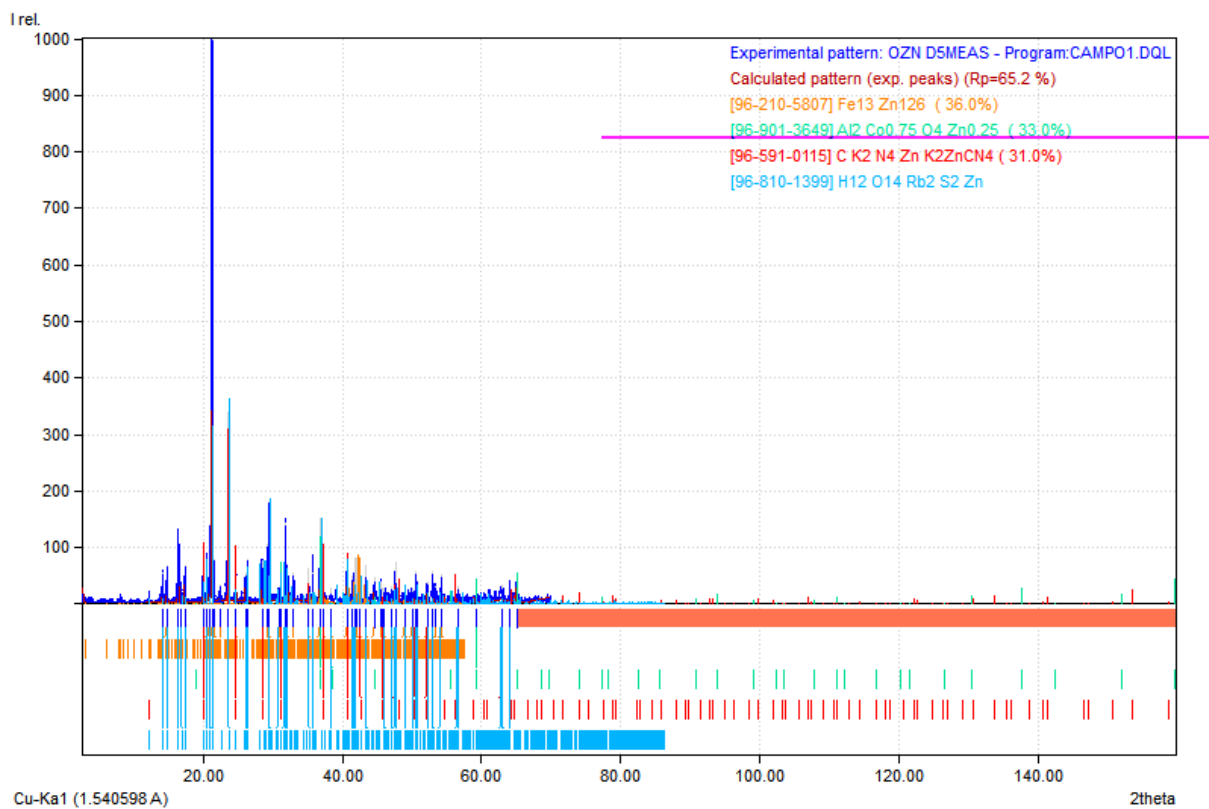


Figura 17. Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $Zn(OH)_2$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 17 de la muestra en polvo obtenida para  $Zn(OH)_2$ , muestra una coincidencia con los patrones de la COD, para la existencia de  $Zn^{2+}$  y  $OH^-$ , mostrando también un porcentaje del 65.2 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.



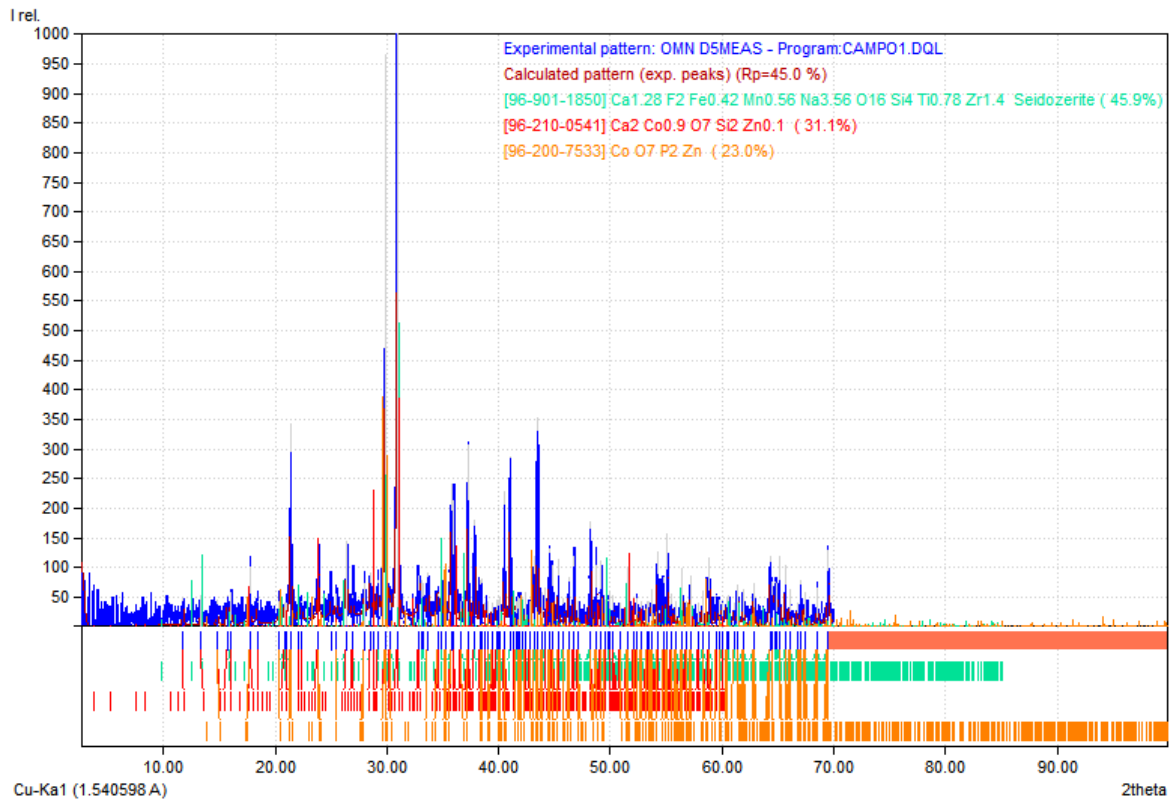


Figura 18. Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $Mn(OH)_2$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 18 de la muestra de polvo obtenida para  $Mn(OH)_2$  muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de Mn y OH mostrando también un porcentaje del 45.0 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

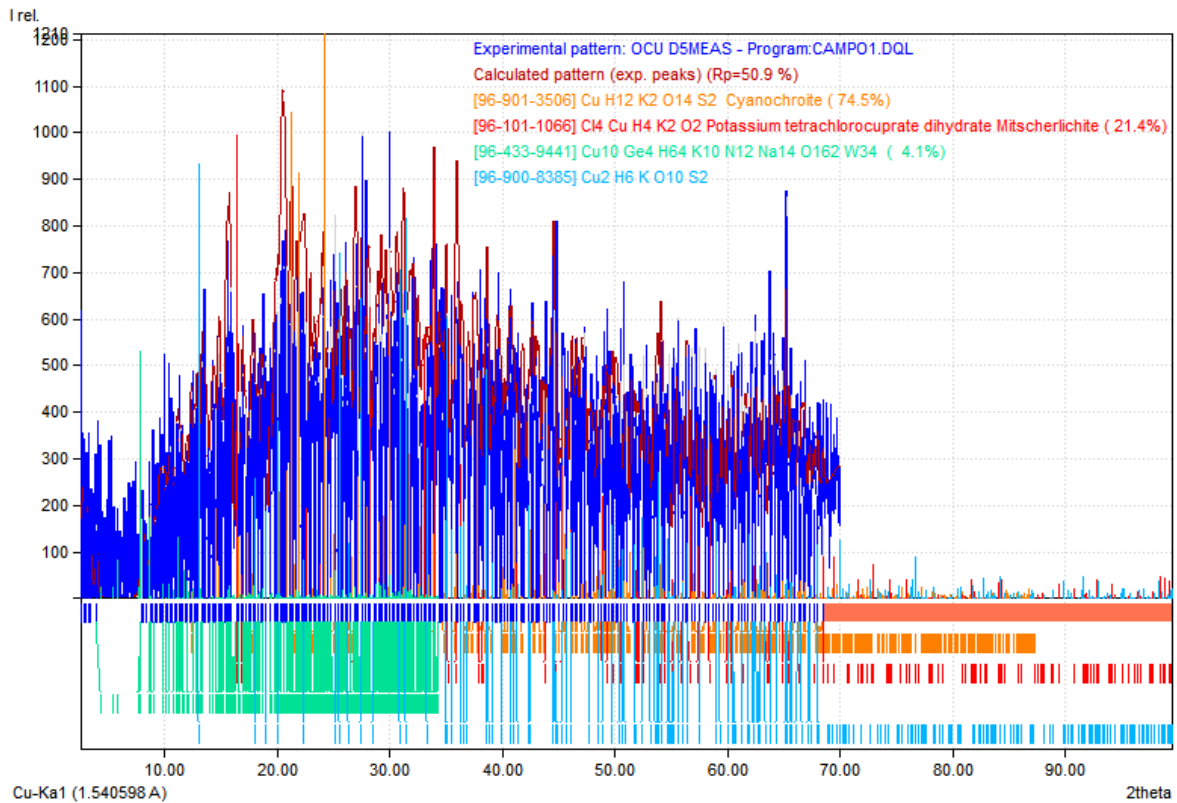


Figura 19. Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 19 de la muestra de polvo obtenida para  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de Cu y OH mostrando también un porcentaje del 50.9 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

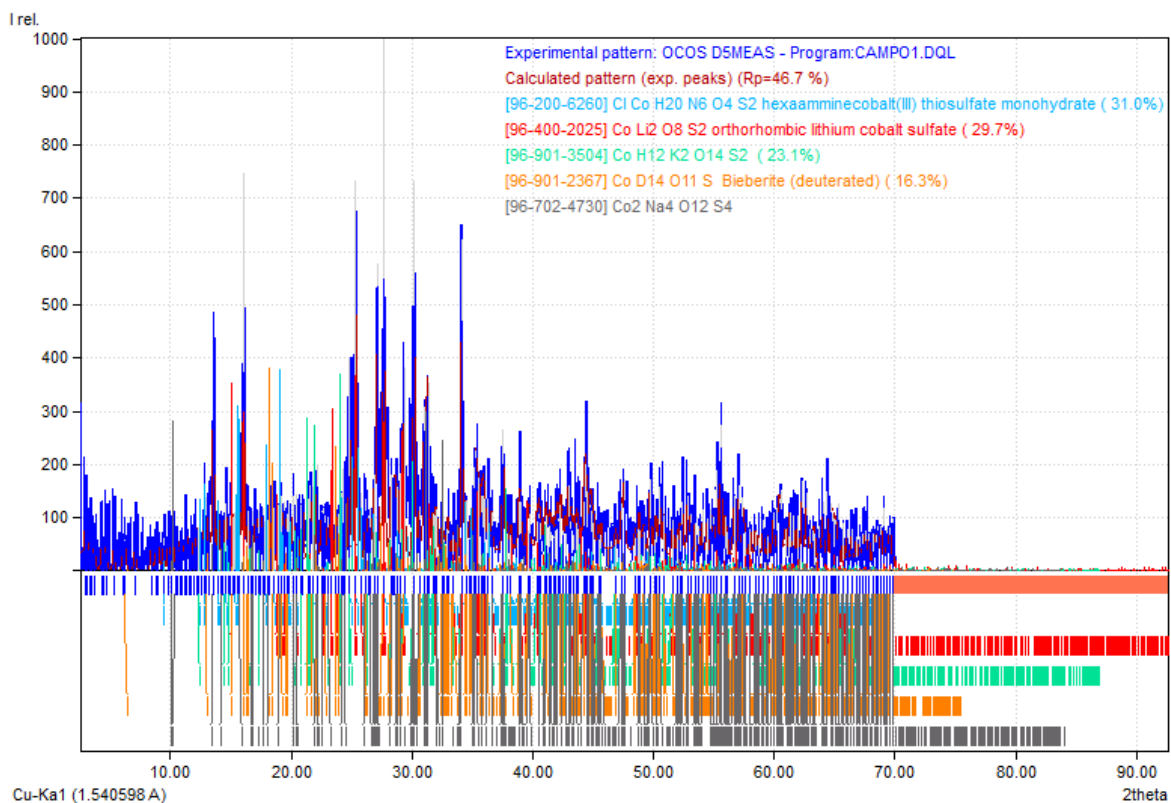


Figura 20. Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $\text{CoSO}_4$

Los patrones de difracción de rayos-X mostrados en la Fig. 20 de la muestra de polvo obtenida para  $\text{CoSO}_4$  muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de cobalto azufre y oxígeno mostrando también un porcentaje del 46.7 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

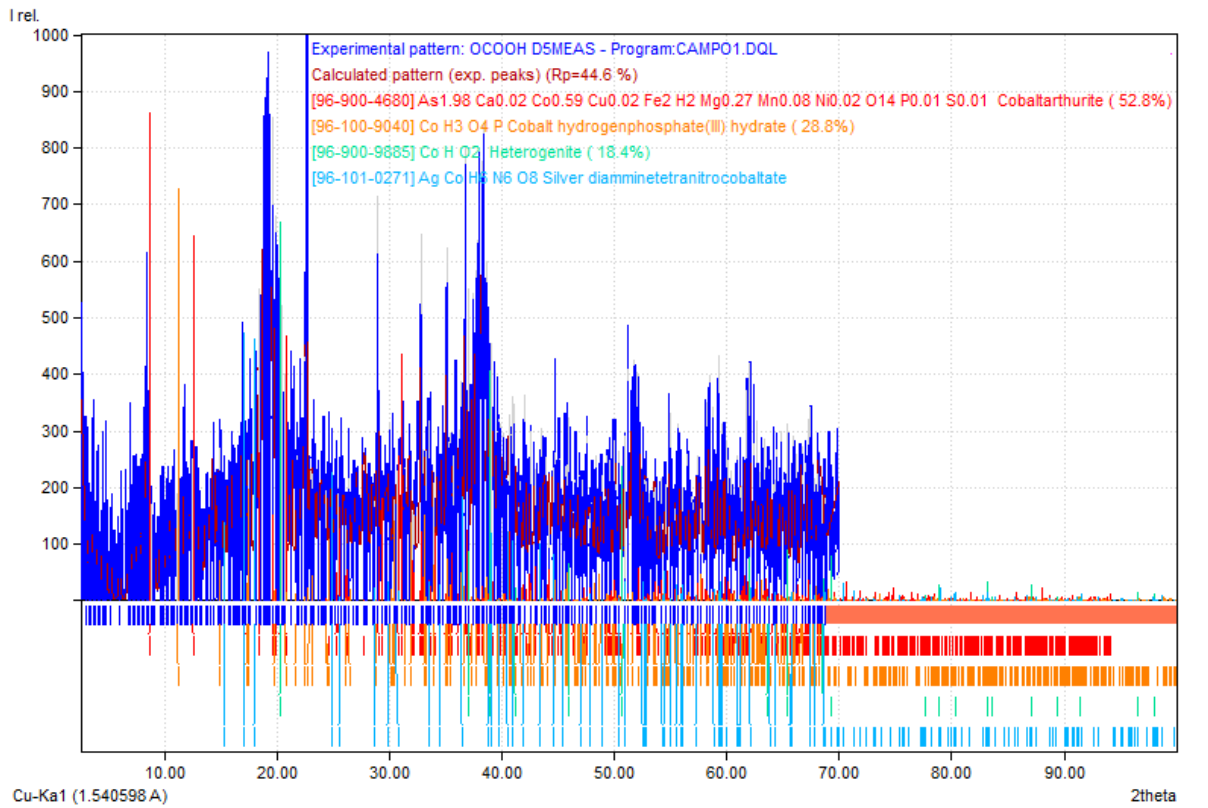


Figura 21. Difractograma de RX en polvo de la muestra de  $\text{Co(OH)}_2$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 21 de la muestra de polvo obtenida para  $\text{Co(OH)}_2$  muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de cobalto e hidróxido mostrando también un porcentaje del 44.6 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

## 4.2 Raman

La espectroscopia Raman se basa no en la absorción de la luz, si no en un cambio de su frecuencia, que ocurre para cualquier longitud de onda de la luz incidente. Por lo tanto, la espectroscopia Raman, a diferencia de otras espectroscopias, puede ser realizada en el rango más conveniente del espectro electromagnético, que habitualmente es el visible.

Cuando un haz de luz monocromático incide sobre una muestra parte de la luz que no es absorbida es dispersada en todas direcciones. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente pero una pequeña porción tiene frecuencias distintas.

Este cambio se denomina efecto Raman y se debe a que algunos fotones de la luz incidente interaccionan dependiendo del material.

Así cada material dispersa la luz en frecuencias características que dependen de su estructura interna y que sirven para identificarlo y estudiarlo (Pérez P., 2015).

La caracterización de nuestros productos, también se realizó mediante espectroscopia Raman, en un equipo modelo Nicolet Almega XR dispersive Raman, la cual nos da información de las vibraciones que supone una modificación de la polarizabilidad de los enlaces y está en complemento con la difracción de rayos-x.

A continuación, se presentan los espectros obtenidos para las distintas muestras recuperadas con espectroscopia Raman como son:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,

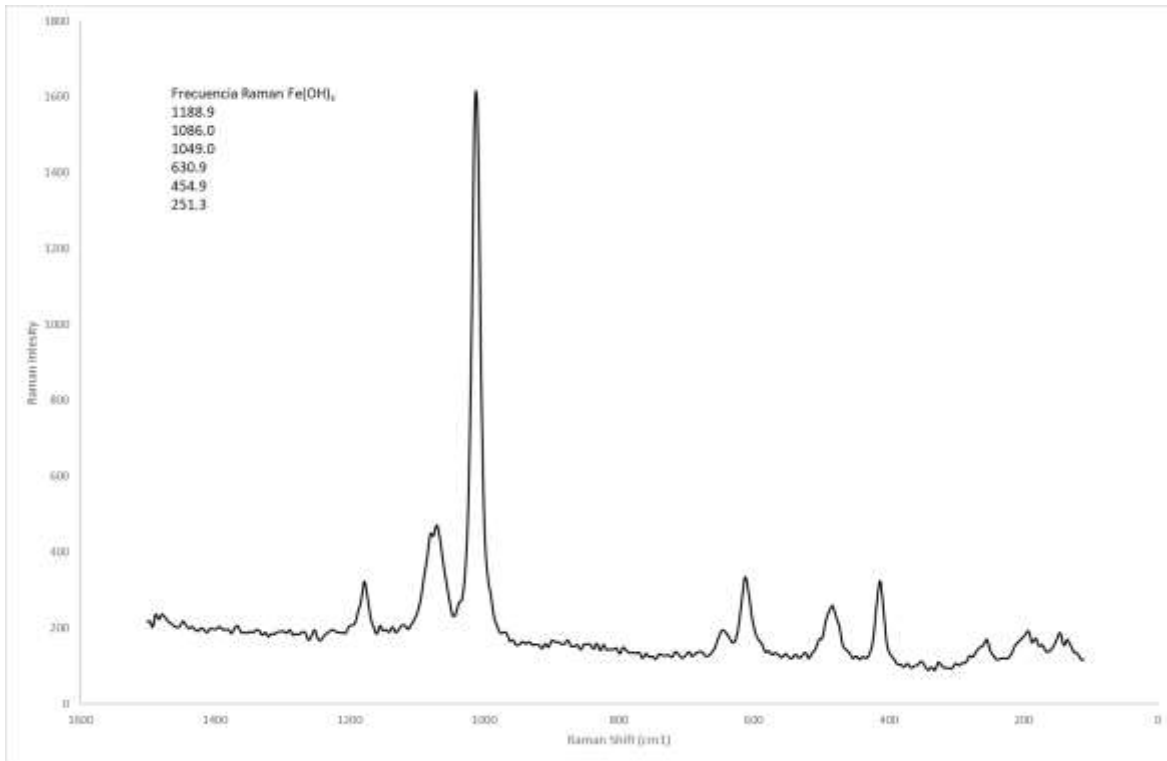


Figura 22. Espectro de Raman en polvo de la muestra de Fe(OH)<sub>3</sub>

En la Fig. 22 se observan seis bandas intensas que van de  $\sim 1200\text{cm}^{-1}$  y del intervalo  $\sim 650\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del Fe(OH)<sub>3</sub>, ya que la literatura indica que dichas bandas coinciden con las bandas representativas de Fe(OH)<sub>3</sub>.

(Nyquist, 1998).

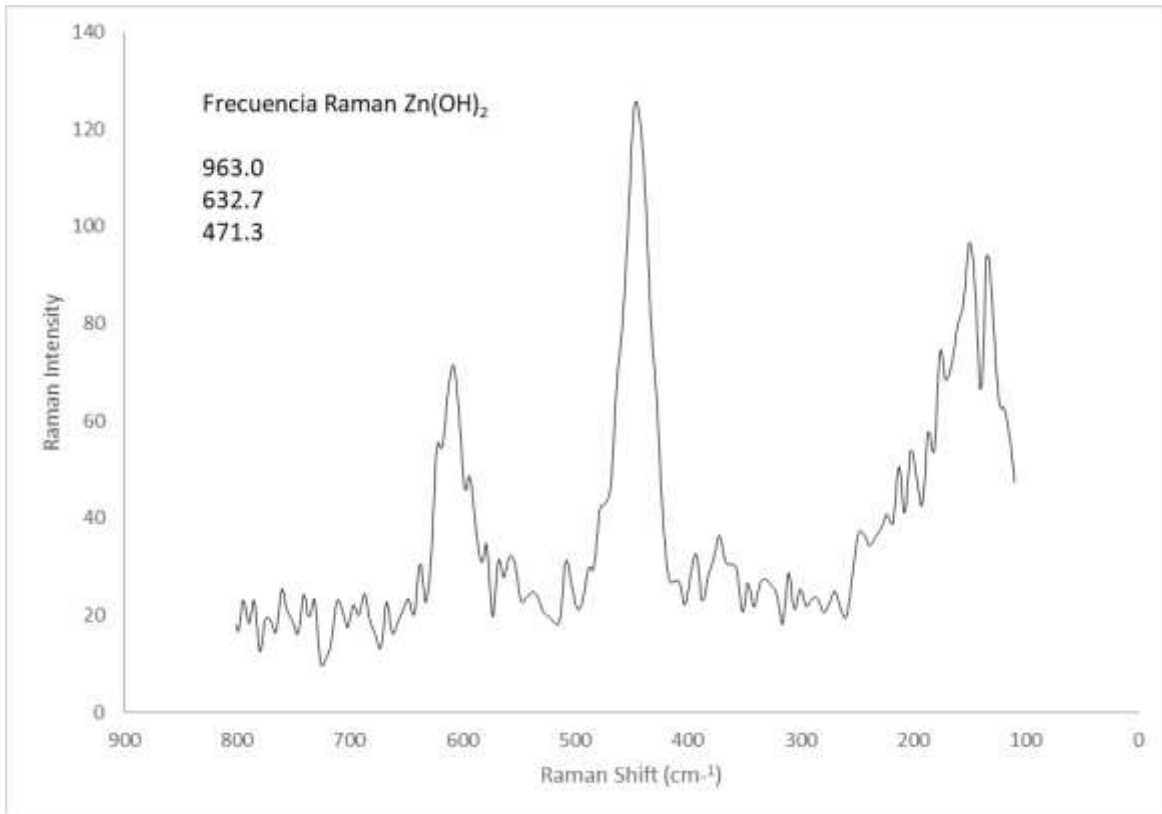


Figura 23. Espectro de Raman en polvo de la muestra de Zn(OH)<sub>2</sub>

En la Fig. 23 se observan tres bandas intensas que van de  $\sim 950\text{cm}^{-1}$  y del intervalo  $\sim 650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del Zn(OH)<sub>2</sub>, ya que la literatura indica que dichas bandas coinciden con las bandas representativas de Zn(OH)<sub>2</sub>.

(Nyquist, 1998).

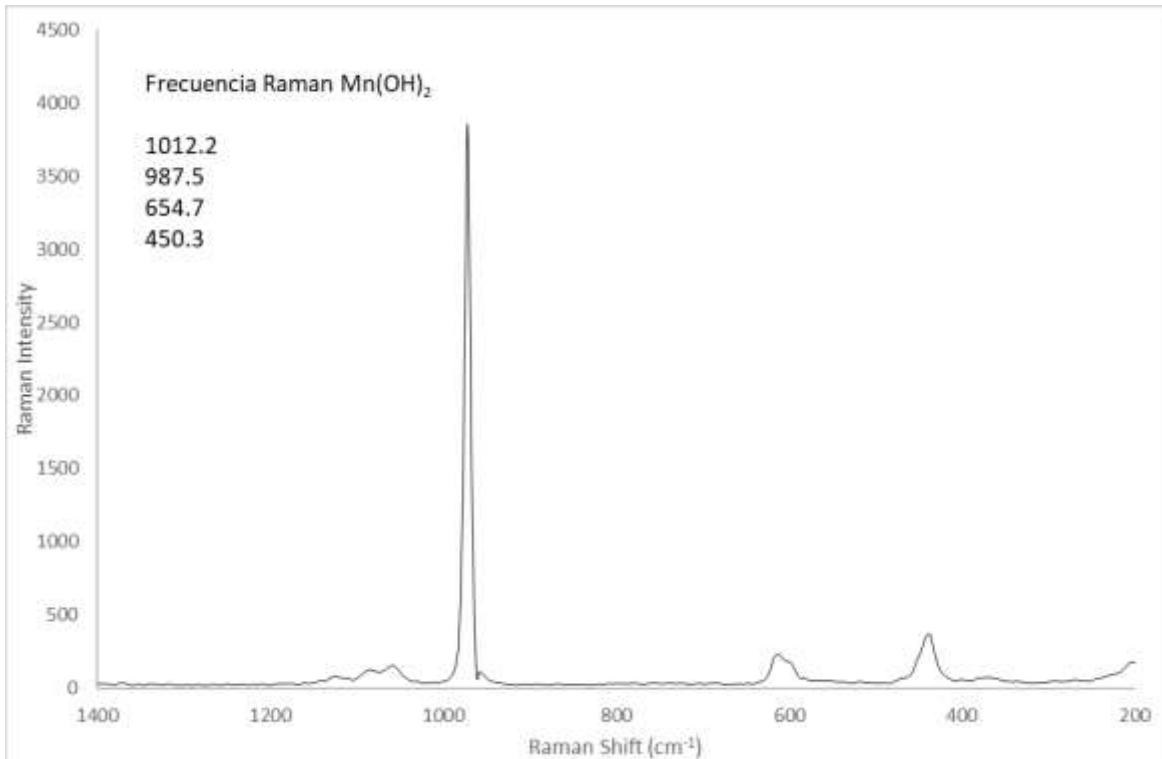


Figura 24. Espectro de Raman en polvo de la muestra de Mn(OH)<sub>2</sub>

En la Fig. 24 se observan cuatro bandas intensas que van del intervalo ~1000-1100 cm<sup>-1</sup> y del intervalo ~650-300 cm<sup>-1</sup> las cuales coinciden con las bandas representativas del Mn(OH)<sub>2</sub>, las podemos encontrar en la literatura indicando que dichas bandas se encuentran cercanas a las reportadas.

(Nyquist, 1998).



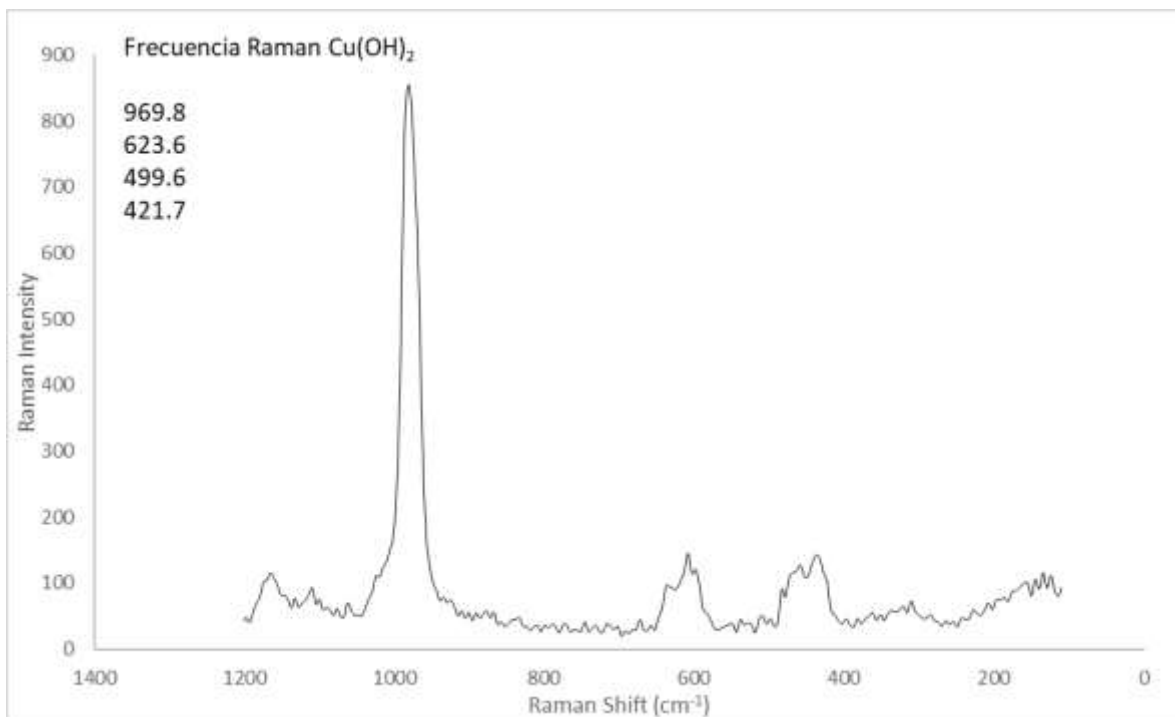


Figura 25. Espectro de Raman en polvo de la muestra de Cu(OH)<sub>2</sub>

En la Fig. 25 se observan cuatro bandas intensas que van de  $\sim 1100\text{cm}^{-1}$  y del intervalo  $\sim 650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del Cu(OH)<sub>2</sub>, mientras que la banda en el intervalo de 3500 muestra la presencia de SO<sub>4</sub> como forma residual de la reacción con el ácido sulfúrico.

(Nyquist, 1998).

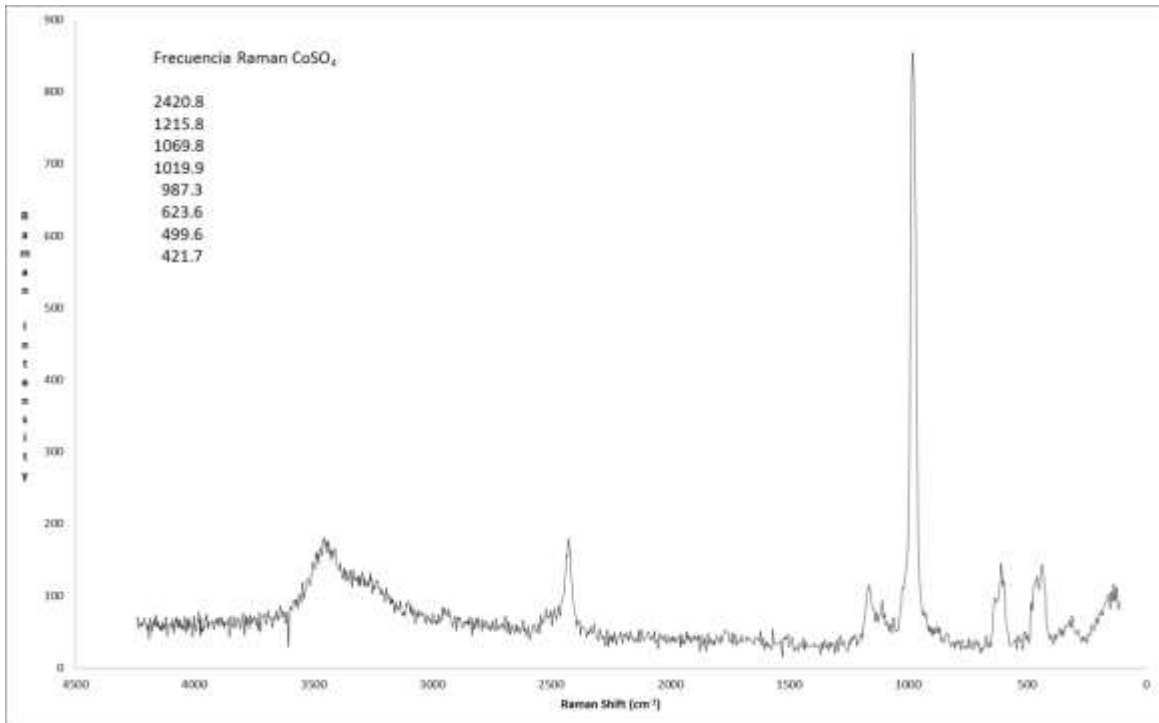


Figura 26. Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{CoSO}_4$

En la Fig. 26 se observan ocho bandas intensas que van del  $\sim 1200\text{-}300\text{cm}^{-1}$  lo cual indica que coinciden con tres bandas representativa del  $\text{CoSO}_4$  reportadas en la literatura.

(Nyquist, 1998).

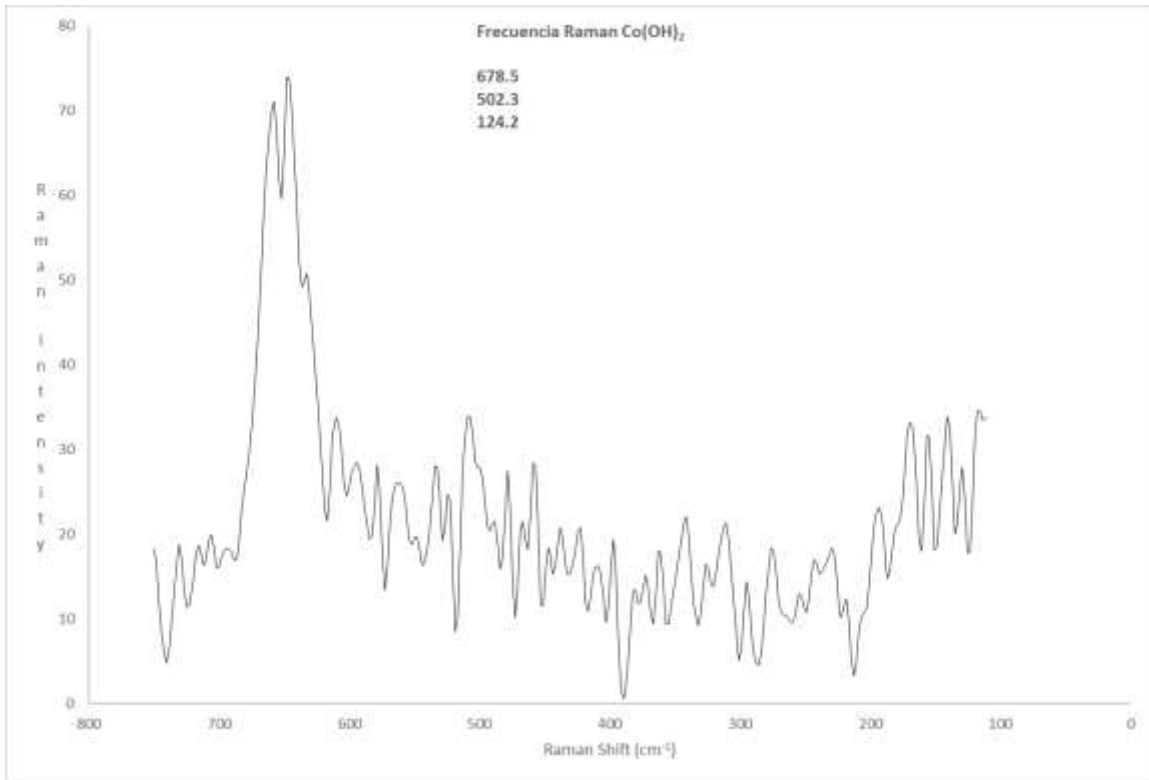


Figura 27. Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Co(OH)}_2$

En la Fig. 27 se observan una banda intensa que van alrededor de  $600\text{cm}^{-1}$  y dos bandas de menor intensidad en  $500\text{cm}^{-1}$  y  $100\text{cm}^{-1}$  las cuales coinciden con bandas representativas del  $\text{Co(OH)}_2$  reportadas en la literatura.

(Nyquist, 1998).

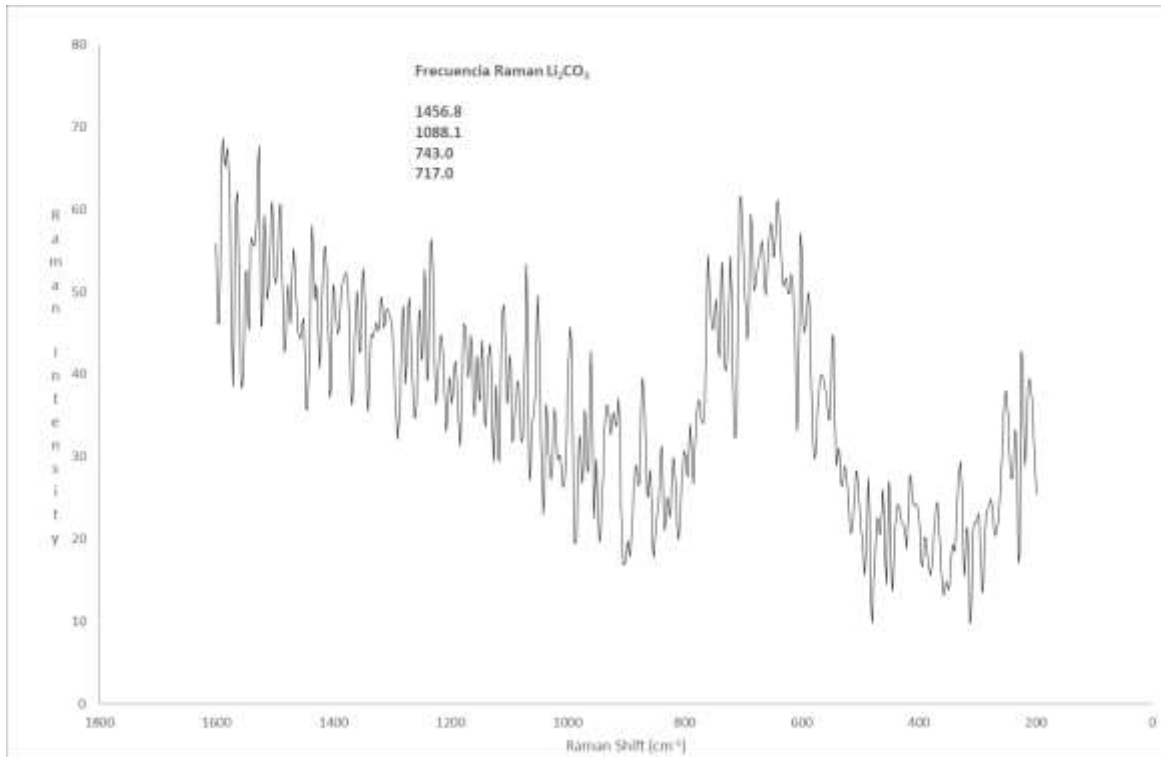


Figura 28. Espectro de Raman en polvo de la muestra de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

En la Fig. 28 se observan dos bandas intensas que van de  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y del intervalo  $\sim 700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$  lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ya que la literatura indica que dichas bandas coinciden con las bandas representativas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

(Nyquist, 1998).

## CAPITULO 5

### CUANTIFICACIÓN

Para el trabajo de esta tesis se hizo una pequeña colecta dentro del ICAT de pilas en general, se clasificaron según la Tabla 5, donde se muestra que en su mayoría fueron pilas de la marca Duracell y de tamaño AA, la cual se asume como la marca de mayor preponderancia en el mercado.

Tabla 5. recolecta de pilas alcalinas

Pilas Alcalinas					
Marca	AA	AAA	C	D	Total por marca
Duracel	132	20	9	15	176
Sony	45	3	0	0	48
Rocket	23	2	0	0	25
Energizer	36	11	0	0	47
Kodak	10	2	0	0	12
Tectron	23	0	0	0	23
Eveready	7	1	6	1	15
Greencell	11	0	0	0	11
Rayovac	4	2	8	1	15
Otros 0-3	41	31	2	1	75
Total por tipo	332	72	25	18	447 Total de pilas

Para las pilas de litio ver Tabla 6 donde podemos observar un pequeño acopio de pilas de litio, asumiendo en que tienen una mayor duración y son menos desechadas, aun cuando en su mayoría son para uso de teléfono celular hay una variedad de tamaños y marcas debido a que cada artículo electrónico que usa este tipo de batería tiene su propio tamaño y diseño establecido.

Tabla 6. Recolecta de pilas Ion-Litio

Pilas Ion-Litio		
Marca	Celular	Laptop
Sony	3	0
Zonda	1	0
Samsung	2	0
Nokia	2	0
Hewlett Packard	0	1
Sony Vaio	0	1
Total de pilas recolectadas		10

De la colecta de pilas ion-Li solamente se recolectaron 10 pilas de las cuales se usaron sólo las pilas marca Sony, por ser las únicas que se pueden comparar ya que para su comparación se necesita tener aspectos similares y repetibles.

Una vez realizado el proceso de reciclaje y de extracción de metales se recabaron los datos correspondientes a los pesos obtenidos en cada pila se llevó a cabo una cuantificación tomando como principio un promedio de peso en pila y luego los peso obtenidos por cada metal.

Tabla 7. Promedio de pesos obtenidos de las pilas alcalinas

Pilas Alcalinas		
Componente	Peso promedio (24 g)	Porcentaje
$\text{Fe(OH)}_3$	4.4	18.33
$\text{Zn(OH)}_2$	2.6	10.83
$\text{Mn(OH)}_2$	1.9	7.92
Otros (carcasa, carbón, ánodo, solución alcalina)	15.1	62.92

En la Tabla 7 se muestran una media de los pesos obtenidos para cantidad de metal recuperado dando como resultado mayores cantidades de hidróxido de zinc comparado con el manganeso y aunque el hierro muestra mayor contenido esto se debe a la viruta de la misma carcasa.

## COMPOSICION DE UNA PILA ALCALINA EXPERIMENTAL

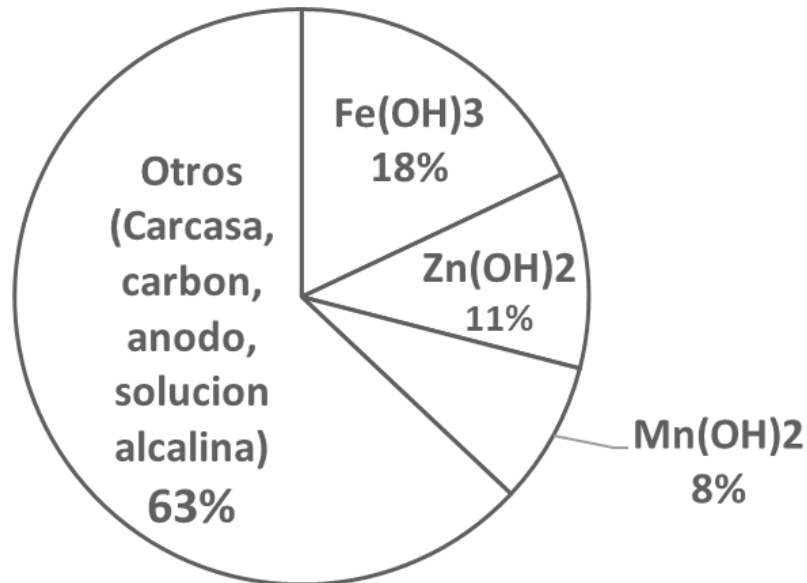


Figura 29. Porcentaje de composición en pilas alcalinas

En la Fig. 29 podemos observar una comparación de pesos obtenidos de metales comparando con el peso original de la pila de  $\approx 24$  g. para el caso de las pilas AA que son las más usadas donde se observa que más de la mitad de la pila no es material de interés o de alto valor como el zinc y el manganeso.

Tabla 8. Promedio de pesos obtenidos de las pilas Ion-Litio

Pilas Ion-Litio		
Componente	Peso (23 g)	Porcentaje
CoSO <sub>4</sub>	1.2	5.22
Co(OH) <sub>2</sub>	1.0	4.35
Cu(OH) <sub>2</sub>	2.5	10.87
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.2	0.87
Otros (carcasa, carbón, ánodo, solución alcalina)	18.1	78.70

En la Tabla 8 se puede apreciar las cantidades de metal recuperado tales como cobalto, cobre y litio, mostrando pequeñas cantidades de litio y un porcentaje de menos del 1% con respecto al peso original de la pila.

### COMPOSICION DE UNA PILA ION-LITIO EXPERIMENTAL

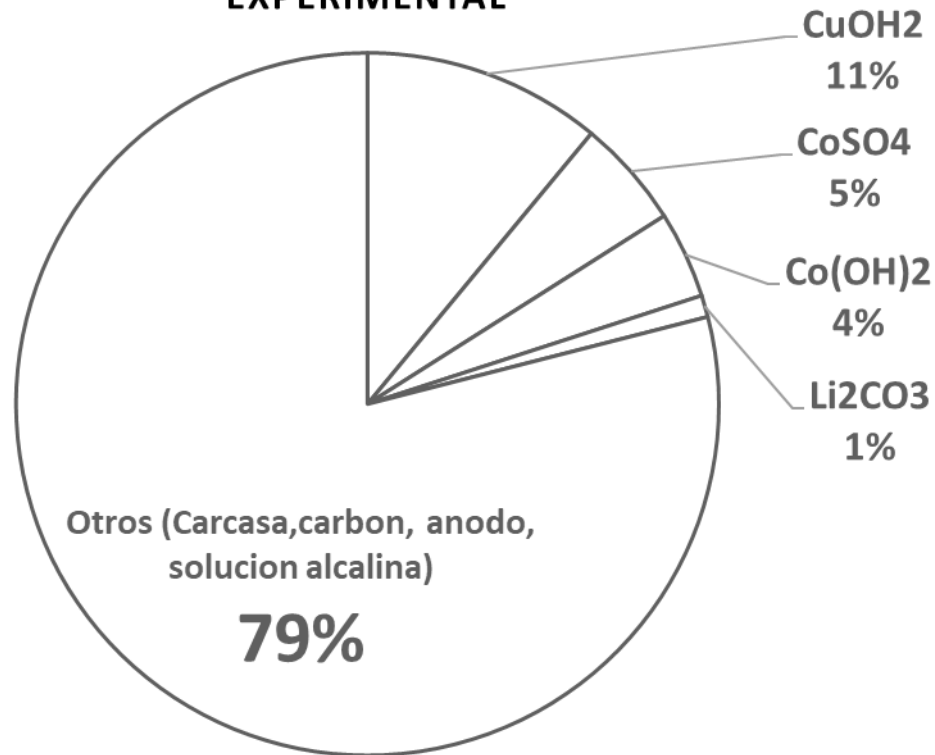


Figura 30. Porcentaje de composición en pilas Ion-Litio

En esta Fig. 30 se puede apreciar la comparativa para el caso de las pilas de Ion-Litio, el elemento principal el Litio se encuentra en cantidades muy pequeñas (0.2 g) equivalente a menos del 1%, esto se encuentra dentro del rango esperado pues cantidades similares son las reportadas por otros autores y fabricantes (Qiao *et al.*, 2013).

#### 5.1 Costos

Un aspecto básico en el estudio de cualquier proceso con potencial industrial es analizar el costo del proceso contra los beneficios económicos que se obtienen de los productos, como se muestra a continuación en la Tabla 9 de costos de proceso experimental, se divide en 3 puntos: Los reactivos usados para el tratamiento de una pila alcalina tamaño AA, los reactivos usados para el tratamiento de una pila común de celular marca Sony y el costo de los servicios como agua y electricidad.



Tabla 9. Costos de proceso experimental

Reactivo	Cantidad	Precio unitario y concentración (granel)*	Costo de proceso
<b>Pilas alcalinas (1 pila AA ≈24 g)</b>			(MXN)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150 ml 2M	\$ 135 litro 98%	\$ 3.9
KOH	50 ml 3M	\$ 150 Kg	\$ 1.3
HCl	5 ml 4M	\$ 70 litro 30%	\$ 0.2
NH <sub>4</sub> OH	15 ml 10% v/v	\$ 1680 litro 25%	\$ 15.1
NH <sub>4</sub> CL	3g	\$ 1647 Kg	\$ 4.9
			<b>Costo total de proceso por REACTIVOS</b>
			<b>\$ 25.4</b>
<b>Pilas Ion-Li (1 pila de celular)</b>			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200 ml 2M	\$ 135 litro 98%	\$ 5.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 ml 3%	\$ 40 litro 3%	\$ 2.0
EtOH	15 ml 96%	\$ 50 litro 96°	\$ 0.8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4 g	\$ 2749 Kg	\$ 8.2
			<b>Costo total de proceso por REACTIVOS</b>
			<b>\$ 16.2</b>
<b>Servicio</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio unitario</b>	<b>Costo de proceso</b>
Agua destilada	500 ml	\$ 25 litro	\$ 12.5
Electricidad	10 hora/kW	\$ 0.793 kW	\$ 7.9
			<b>Costo total de proceso por SERVICIOS</b>
			<b>\$ 20.4</b>
			<b>COSTO TOTAL</b>
			Alcalina (AA)
			\$ 45.8
			Litio (Celular)
			\$ 36.6

\*Aldrich.com

Finalmente los resultados mostrados en la Tabla 9 nos dan las cantidades de costo total en el proceso de la pila alcalina o la de Li, estos se obtienen de la suma de los reactivos para cada pila mas el costo de servicios que es igual para ambas pilas, siendo la pila de Li la de menor costo y la pila alcalina la de mayor costo.

Para continuar con la comparación de resultados económicos se trazo la Tabla 10, la cual nos muestra el precio de mercado de los productos obtenidos y la cantidad obtenida de cada uno de ellos, así como el precio de mercado obtenido por cada pila alcalina y de Litio.

Tabla 10 Precios de productos obtenidos de forma experimental

Producto	Precio unitario x gramo (MXN)*	Cantidad de producto obtenido X pila (g)	Precio Total (MXN)
Mn(OH) <sub>2</sub>	\$ 4.5	1.9	\$ 8.55
Zn(OH) <sub>2</sub>	\$ 2.522	2.6	\$ 6.5572
Carcasa	\$ 15	.004	\$ 0.06
<b>PRECIO TOTAL de productos obtenidos de 1 pila alcalina</b>			\$ 15.1672
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	\$ 11.07	0.2	\$ 2.214
Co(OH) <sub>2</sub>	\$ 8.932	1.0	\$ 8.932
CoSO <sub>4</sub>	\$ 6.906	1.2	\$ 8.2872
Cu(OH) <sub>2</sub>	\$ 2.592	2.5	\$ 6.48
<b>PRECIO TOTAL de productos obtenidos de 1 pila Ion-Li</b>			\$ 25.9132

\*Aldrich.com

Comparando los precios de los productos obtenidos de una pila alcalina y de una pila de Litio se puede observar como los productos obtenidos de la pila de Litio de celular tienen un mayor precio de mercado contra los productos obtenidos de las pilas de Alcalinas.

Finalmente observamos como el precio de productos obtenidos es menor al costo de proceso lo que vuelve inviable económicamente el proceso.

Sin embargo, cabe resaltar que este es un proceso de bajo costo comparado con otros reportados en la literatura los cuales llevan uso de agentes extractores más caros que la KOH, o controles elevados de temperatura.

## **CAPITULO 6**

### **PROPUESTA DE UN TREN DE PROCESO**

Cada proceso químico requiere de un proceso de escalado para ser llevado a cabo de manera industrial, esto con el fin de reducir costos de laboratorio al hacerlo en volúmenes más grandes, de misma forma escalar un proceso de reciclado ayudaría a reducir el volumen de desechos, reciclándolos en volumen.

A continuación, se hace una breve propuesta de un tren de proceso para el reciclaje de pilas basado en el procedimiento de laboratorio para el reciclaje, el cual consta de los siguientes pasos:

Dentro de la fase física, la selección de las pilas con base en su geometría y peso para dar un proceso y clasificación. Mediante un proceso sencillo podemos escoger las pilas con base en sus tamaños en primer paso y en peso en su segundo paso. Esta facilita la clasificación entre pilas de litio y alcalinas, las cuales tienen un proceso distinto de recuperación de metales. El siguiente paso de desmantelado es similar al que realizamos cuando se corta la pila para descubrir su interior, el cual es realizado por una trituradora y el separado de materiales se realiza mediante cribado.

Finalmente, la fase química para la extracción de metales la cual se realiza en tanques de reacción.

#### **6.1 Fase física**

La parte física como lo describe consta de pasos de manejo físico para el proceso de reciclaje como selección, desmantelado y separado.

- Selección: cada tipo de pila lleva su propio tipo de reciclaje.
- Desmantelado: separación entre carcasa y contenido electroquímico.
- Separado: selección de material químico y desecho metálico.

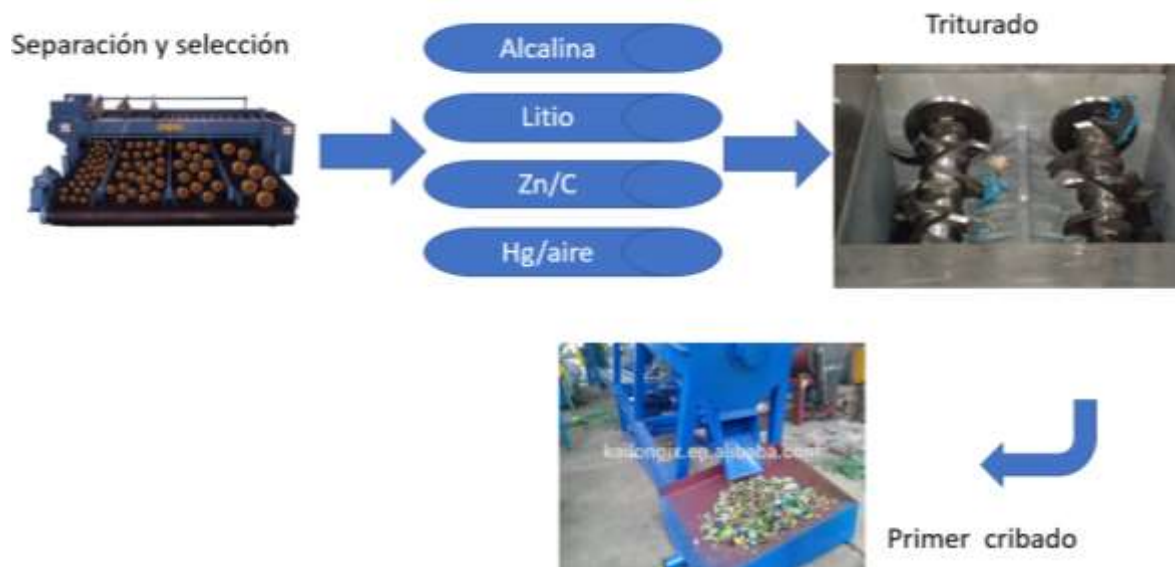


Figura 31. Diagrama tren de proceso en fase física (Tsai *et al.*, 2010)

A continuación, se muestra de manera desglosada la Fig. 31 para describir cada uno de los pasos de la fase física.

### 6.1.1 Selección

- No todas las pilas son iguales ni en tamaño ni en composición lo que las vuelve imposible de reciclar en un mismo proceso.
- Existen 2 tipos en general:  
"Recargables y Desechables"
- Recargables: Ni/H, Ni/Cd, Plomo y Litio
- Desechables: Zn/Mn y Zn/C
- Se propone un método simple de selección en 2 etapas por geometría y peso Fig. 32.

- Una vez separada por tamaño es posible hacer una separación por peso, debido a la mayor densidad de las pilas de litio a pesar de tener la misma geometría una pila alcalina no pesa lo mismo que una de Litio.

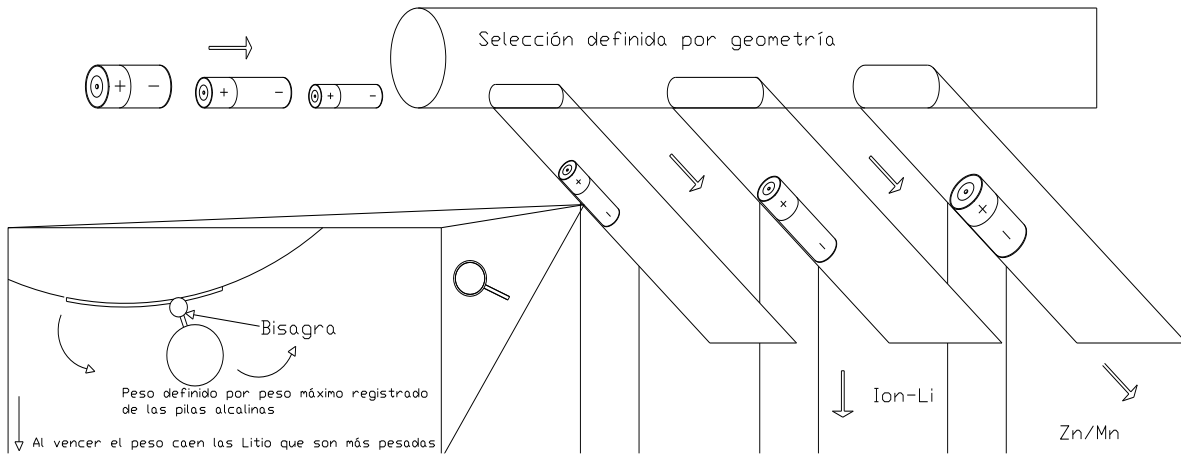


Figura 32. Separación por geometría y peso

Un sistema sencillo se muestra en la Fig. 32, en el que un conducto con orificios de distintos tamaños acorde a la geometría de cada tipo de pila, separa en primera instancia por tamaño, conduciéndolas por otro conducto, el cual cuenta con una bisagra volada de fondo, la cual es equilibrada por un contrapeso definido por el peso máximo registrado para ese tamaño de pila alcalina (24 g en una pila AA), de modo que las pilas de mayor peso y de misma geometría, son de Ion-Li, pudiéndose separar de manera efectiva entre pilas primarias y secundarias.

### 6.1.2 Desmantelado y triturado

Una vez separada por tipo, se propone un triturado y desmantelado de su contenido químico. En una trituradora, con aspas de acero inoxidable de aleación 308, elegido por su resistencia a la corrosión electroquímica Fig. 33.

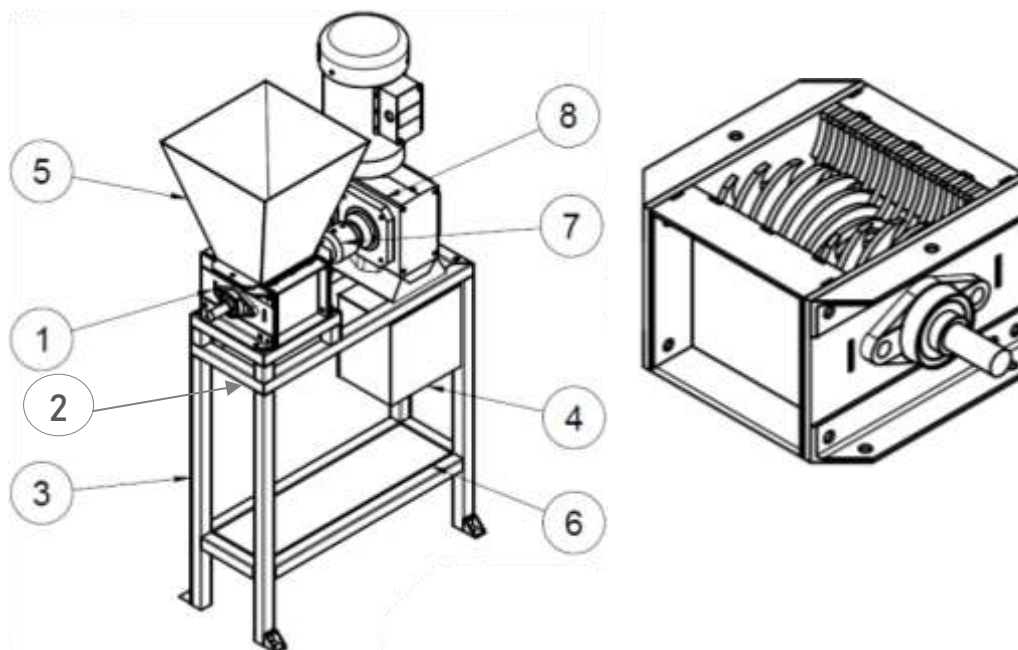


Figura 33. Trituradora de pilas

1. Trituradora de cuchillas rotativas de acero inoxidable (308).
2. Tolva de descarga.
3. Soporte.
4. Caja de controles.
5. Tolva de carga.
6. Marco de soporte.
7. Flecha de conexión.
8. Motor.

### 6.1.3 Cribado

- La mezcla de viruta y de contenido químico, se separa por medio de una cribadora y un rodillo con atracción magnética.
- Una vez separado el contenido químico se pasa al reactor de lixiviación para recuperación de metales.

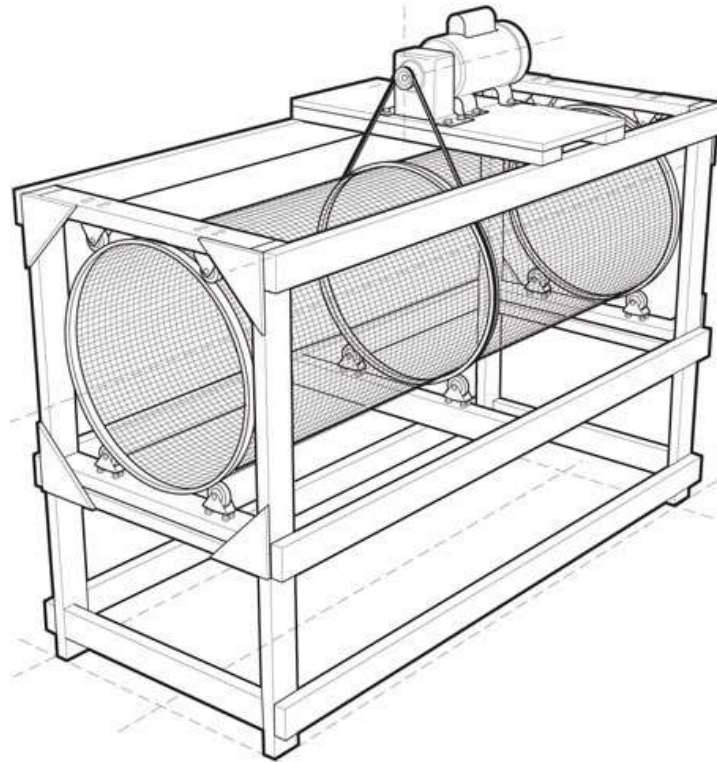


Figura 34. Cribadora

Los materiales triturados son pasados a través de una cribadora de tambor, Fig. 34, la cual consiste en un cilindro de malla giratorio, por el que el material de contenido de las pilas atraviesa la malla mientras que el resto de viruta, plásticos y carcasa es removido al final del cilindro mientras que el contenido químico es acumulado mediante una tolva debajo del cilindro.

Los desechos sobrantes del cribado se pueden reciclar ya que en su mayoría son latón en el caso de las pilas alcalinas y plástico de la carcasa en el caso de las pilas de litio.

## 6.2 Fase Química

Para la fase química se presentan 2 caminos distintos ya sea en “reactores continuos” o “reactores de lote”, ambos deben de ser considerados dependiendo de la demanda, ya que los de lote sólo operan con cantidades limitadas y los continuos operan con un flujo constante.

- Así mismo cada tipo de pila (primarias y secundarias) llevan su propia reacción o reacciones para separar químicamente los metales.
- Cada tipo de reactor y de reacción conlleva una cinética y requerimientos distintos ya sea en servicios, tiempo y reactivos.

El proceso consiste en la entrada de contenido de las pilas y ácido sulfúrico en un reactor de lixiviación para luego ser llevado a un cono de ajuste donde los materiales precipitados son descargados mientras que los no tratados son recirculados por el proceso, también se prevé recirculación de materiales no procesados a la trituradora para reducir el tamaño de partícula para su completo proceso.

La fase de química del tren de proceso mostrada en el la Fig. 35, tiene un orden de izquierda a derecha tomando como inicio el cono de entrada donde se alimenta de contenido electroquímico de las pilas estas pasan por una rejilla que permite volver a triturar las partículas de gran tamaño. Una vez dentro de la tolva de alimentación que da directo al reactor de lixiviación, además del contenido electroquímico de las pilas también se alimenta constantemente de  $H_2SO_4$  en solución 2M, donde el contenido de metales es separado en cationes del compuesto en el que se encuentra.

Terminada la lixiviación y por la tolva de descarga, la solución de cationes es enviada a un cono de ajuste donde se agrega KOH en forma de pellets, para ajustar el pH y precipitar los metales de interés dependiendo del proceso si es para pilas primarias o secundarias. También se señala un recirculador de solución de  $H_2SO_4$  donde el ácido es reconcentrado y recirculado para nuevamente entrar al proceso de lixiviación.

El proceso químico, es el punto clave del reciclaje de pilas mediante el cual el contenido de las pilas es tratado mediante lixiviación con ácido sulfúrico y finalmente los metales son precipitados con KOH, como se muestra en el cono de ajuste de ajuste de pH de la Fig. 35.



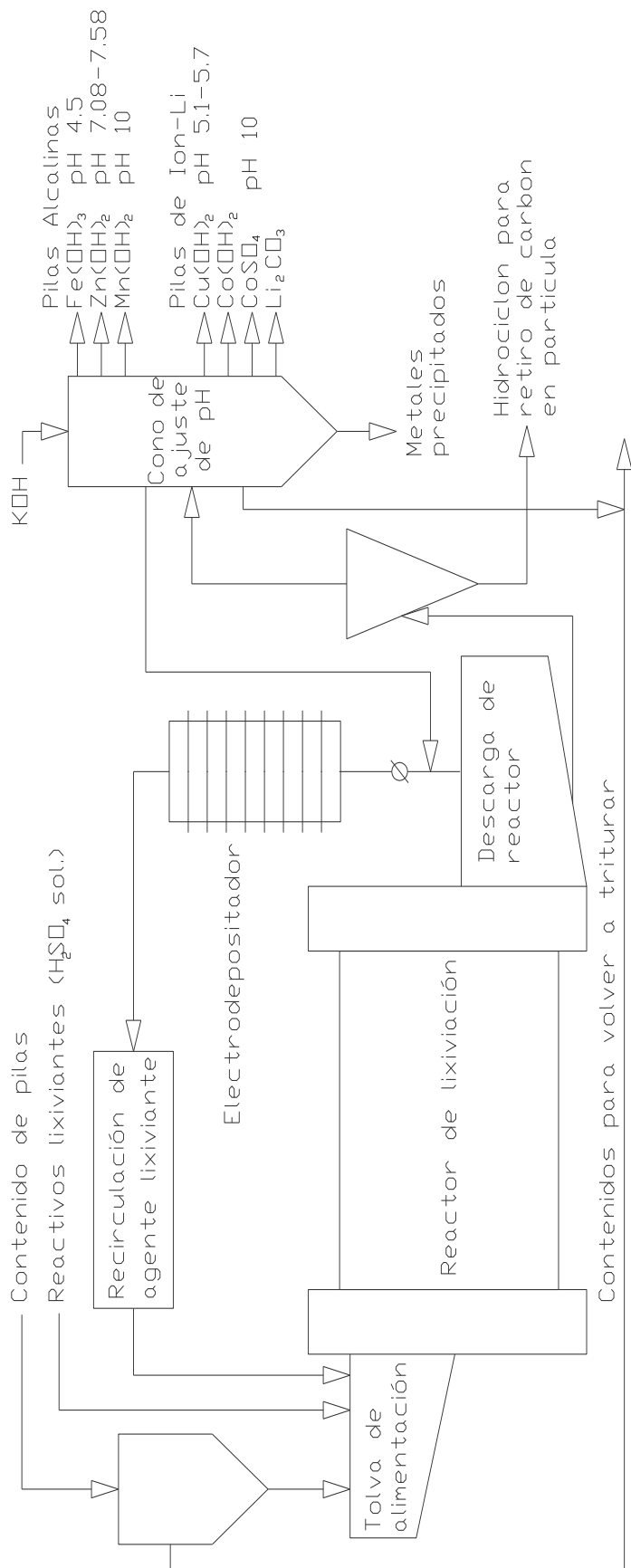


Figura 35. Fase Química del tren de proceso para reciclaje de pila

### **6.3 Conclusión de la propuesta del tren de proceso**

El tren de proceso descrito en las Figuras 31 y 35, muestran el diagrama del tren de proceso y el diagrama del proceso de extracción química, donde lo que se busca es reciclar la mayor cantidad al menor costo, el cual dependerá directamente de la demanda de producto químico en los reactores. Aquí se presenta una propuesta básica libre de controles.

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES**

De acuerdo a otras investigaciones referentes al reciclaje de pilas que se han realizado desde hace más de 20 años, el método hidrometalúrgico es el más aceptable debido a su selectividad y bajo costo comparado con el método pirometalúrgico. Sin embargo, hasta el día de hoy ninguna de las investigaciones; con diferentes agentes lixiviantes y variables, como temperatura o presión, han podido lograr que el reciclaje de pilas sea rentable debido a los bajos costos de la minería de Zinc y Manganeso comparado a los altos costos que representa el proceso de reciclaje.

El uso de ácido sulfúrico como agente lixiviante representa una materia prima de bajo costo en el proceso, mostrando resultados que logran una recuperación mayoritaria. Debido a ello nuestra selección de método de reciclado fue el método hidrometalúrgico y así mismo el ácido sulfúrico como agente lixiviante.

El proceso por el cual se desarrolló este trabajo consistió en una simplificación de pasos reportados en distintas investigaciones, además de un nulo control de temperatura, pues la mayoría de las reacciones son exotérmicas aumentando su propia efectividad, logrando de esta forma un proceso que puede ser llevado a temperatura ambiente y esto reduce costos de operación.

Como resultado del trabajo se determinó que las pilas alcalinas tienen un peso promedio de 24 g., sobre esta base, los porcentajes de Zn y Mn extraídos son de 11% y 8% respectivamente, mostrando una recuperación del 37 % del peso original de la pila. En cuanto a las pilas de Ion-Li se determinó, un peso promedio de peso de 23 g., pero las cantidades de Litio extraído son menos del 1% (0.2g) de la pila, lo cual la vuelve económicamente inviable comparada con la extracción tradicional de la salmuera en las plantas de sal.

El costo de reciclaje de pilas de forma unitaria a escala de laboratorio representa más del doble de la ganancia que podría resultar de la venta de los materiales obtenidos, sin tomar en cuenta la pureza de cada uno de ellos ya que son precios variables dependiendo de su concentración y pureza. Sin embargo, se toman en cuenta los precios más accesibles en el

mercado, siendo las pilas alcalinas las de mejor desempeño económico por el alto contenido de productos, mientras que las pilas de Ion-Litio se ven afectadas debido a la baja cantidad de Li que contiene cada una, volviendo incosteable el reciclaje, aunque en el futuro las nuevas pilas de litio para los automóviles eléctricos se vuelven rentables debido a sus altas cantidades y su demanda de uso.

A partir de este trabajo pueden desarrollar los diferentes procesos para cada tipo de pila. Estos recuperan los componentes mayoritarios y de valor comercial, contenidos dentro de los diferentes tipos de pila, bajo un proceso que no es caro, ya que muchos de los reactivos utilizados en el proceso son de fácil adquisición y algunos de estos reactivos pueden ser recuperados y reutilizados, disminuyendo costos.

Sin embargo, el caso de las pilas de Li parece más prometedor cuando el volumen de contenido sea grande, tal es el caso de las pilas de carros eléctricos y no la de las pilas de teléfonos celulares o electrodomésticos pequeños que no contienen tanto Litio como para volver rentable su reciclaje.

El desarrollo de un método de bajo costo para el reciclaje de pilas impulsara la creación de más plantas de reciclaje, en México sólo existe una planta que es subsidiada y debido a los altos costos de operación no se abren más de este tipo, teniendo una cantidad limitada de reciclaje de pilas. No en vano este trabajo trata de reducir los costos, haciendo el proceso de la manera más simple y sencilla posible.

A mayor cantidad de plantas recicladoras, la contaminación en vertederos disminuiría beneficiando al medio ambiente, e impulsando el uso de materiales reciclados.

No sólo se beneficia al contaminar menos en cuanto a generación de basura, también se contaminaría menos en actividades como la minería y la siderurgia.

## REFERENCIAS

AGTSD (2017) 'Health Effects of Chemical Exposure', *Division of Health Assessment and Consultation*, pp. 1–4.

Asari, M. and Sakai, S. I. (2013) 'Li-ion battery recycling and cobalt flow analysis in Japan', *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier B.V., 81, pp. 52–59. doi: 10.1016/j.resconrec.2013.09.011.

Atkins, P. W. (Peter W., Löeb Lüscho, B. and Ríos Fernández, M. A. (1991) *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana. Disponible en: <https://books.google.com.mx/books?id=XBnQGAAACAAJ&dq=atkins+fisicoquimica&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwim9ae1ppHgAhX1GTQIHeB7C64Q6AEIMzAC> (Accedido el: 28 De Enero de 2019).

Bernardes, a. M., Espinosa, D. C. R. and Tenório, J. a S. (2004) 'Recycling of batteries: A review of current processes and technologies', *Journal of Power Sources*, 130(1–2), pp. 291–298. doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.026.

Buzatu, T. *et al.* (2013) 'Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes', *Waste Management*, 33(3), pp. 699–705. doi: 10.1016/j.wasman.2012.10.005.

Call2Recycle (2015) *Call2Recycle | United States*. Disponible en: <https://www.call2recycle.org/> (Accedido el: 28 de Enero de 2019).

Dorella, G. and Mansur, M. B. (2007) 'A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues', *Journal of Power Sources*, 170(1), pp. 210–215. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.025.

EARTHCARES (2017) 'Battery Recycling Program \_ Programs and courses \_ Western Earth Carers - Living with less waste'.

EBRA (2010) 'Significant increase of the quantities of recycled used batteries and accumulators in 2009: 37 kT .', (October), pp. 1–4.

EPA (2008) 'Recycling and Reuse \_ Batteries and Accumulators \_ European Union Directive \_ Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER) \_ US EPA'.

EPBA (2015) *European Portable Battery Association | What is a battery?* Disponible en: <https://www.epbaeurope.net/general-information/batteries/> (Accedido el: 9 de Noviembre de 2018).

Fonseca, J. H. (2011) 'Litio Una Alternativa', *Journal Boliviano de Ciencias*, 8, pp. 41–48.

Fowler, R. J. *et al.* (1992) 'Electricidad: principios y aplicaciones; 1992; Richard J. Fowler', p. 1997.

Freitas, M. B. J. G., Pegoretti, V. C. and Pietre, M. K. (2007) 'Recycling manganese from spent Zn-MnO<sub>2</sub> primary batteries', *Journal of Power Sources*, 164(2), pp. 947–952. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.050.

Gavilán García, A., Rojas Bracho, L. and Barrera Cordero, J. (2009) 'Las pilas en México : un diagnóstico ambiental', pp. 1–29.

Golubkov, A. W. *et al.* (2014) 'Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes', *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 4(7), pp. 3633–3642. doi: 10.1039/C3RA45748F.

Jacott, M. (2005) *Pilas y baterías, Green peace*. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/mexico/global/mexico/report/2006/4/informaci-n-basica-sobre-pilas.pdf> (Accedido el: 18 de Enero de 2019).

Larry E. Johnson (2018) *Manganeso - Trastornos nutricionales - Manual MSD versión para profesionales*. Disponible en: <https://www.msmanuals.com/es-mx/professional/trastornos-nutricionales/deficiencia-e-intoxicación-por-minerales/manganeso> (Accedido el: 16 de Noviembre de 2018).

Larry E. Johnson (2018) 'Cinc - Trastornos nutricionales - Manual MSD versión para profesionales'. Disponible en: <https://www.mendeley.com/catalogue/cinc-trastornos-nutricionales-manual-msd-versión-para-profesionales/> (Accedido el: 16 de Noviembre de 2018).

Lentech (2018a) *Cinc (Zn) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm> (Accedido el: 16 de Noviembre de 2018).

Lentech (2018b) *Manganeso (Mn) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio*

*ambiente*. Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/mn.htm> (Accedido el: 16 de Noviembre de 2018).

Lentech (no date) *Litio (Li) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/li.htm> (Accedido el: 24 de Enero de 2019).

Li, L. *et al.* (2010) 'Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries', *Waste Management*, 30(12), pp. 2615–2621. doi: 10.1016/j.wasman.2010.08.008.

Mantuano, D. P. *et al.* (2006) 'Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272', *Journal of Power Sources*, 159(2), pp. 1510–1518. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.056.

De Michelis, I. *et al.* (2007) 'Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries', *Journal of Power Sources*, 172(2), pp. 975–983. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.092.

Olivetti, E., Gregory, J. and Kirchain, R. (2010) *LIFE CYCLE IMPACTS OF ALKALINE BATTERIES WITH A FOCUS ON END-OF-LIFE*. Disponible en: <https://batteryresponsibility.org/wp-content/uploads/2012/09/alkalinelca2011.pdf> (Accedido el: 28 de Enero de 2019).

Perez, J. (2012) 'Difracción de rayos X. Introducción 1.', *Universidad Politecnica de Cartagena*.

Pérez Pueyo, R. (2015) *Capítulo 1: FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA RAMAN*. Disponible en: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf> (Accedido el: 24 de Enero de 2019).

Qiao, D. Y. *et al.* (2013) 'A Research on an Inner Core Replaceable Alkaline Batteries', *Applied Mechanics and Materials*, 423–426, pp. 515–518. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.515.

Rius, J., Piniella, J. F. and Miravittles, C. (1992) *Caracterización de materiales: avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Rivera, M. G. T. (2008) 'INVESTIGACIÓN DE PROCESOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES CONTENIDOS EN PILAS RECARGABLES', *Tesis UNAM*, pp. 0–128.

Román Ortega, F. (1992) *Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férreos*. [Instituto Tecnológico GeoMinero de España].

Sayilgan, E. *et al.* (2010) 'Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants', *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), pp. 137–143. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.063.

SEDEMA (2009a) *Ponte las Pilas con tu Ciudad*. Disponible en: <https://www.sedema.cdmx.gob.mx/programas/programa/ponte-pilas-con-tu-ciudad> (Accedido el: 28 de Enero de 2019).

SEDEMA (2009b) 'Ponte las Pilas con tu Ciudad'.

Senner, A. (1994) *Principios de electrotecnia*. Reverté.

SIEMENS (2000) *LIFEBOOK S Series*. Disponible en: <http://www.mobile-cd.de> (Accedido el: 28 de Enero de 2019).

Sun, L. and Qiu, K. (2011) 'Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries', *Journal of Hazardous Materials*, 194, pp. 378–384. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.114.

Tsai, L. C. *et al.* (2010) 'Hydrometallurgical Process for Recovery of Lithium and Cobalt from Spent Lithium-Ion Secondary Batteries', *Advanced Materials Research*, 113–116, pp. 1688–1692. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1688.

UPIBI (2017) *Deficiente reciclaje de pilas en el Valle de México: estudio del IPN*. Disponible en: <http://www.teorema.com.mx/residuos/deficiente-reciclaje-pilas-valle-mexico-estudio-del-ipn/> (Accedido el: 28 de Enero de 2019).

Vazquez R., Reyna P., S. I. (2008) 'Estimación del Potencial Contaminante por Pilas en el Relleno Sanitario &quot;San Nicolás&quot;, de la Ciudad de Aguascalientes, México.', *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, 41, pp. 4–8. Disponible en: [http://www.uaa.mx/investigacion/revista/archivo/revista41/Articulo 1.pdf](http://www.uaa.mx/investigacion/revista/archivo/revista41/Articulo%201.pdf).

Zhou, Z. *et al.* (2008) 'Preparation and properties of polyaniline codoped with ionic liquid



and dodecyl benzene sulfonic acid or hydrochloric acid', *Polymer Science Series B*, 50(7–8), pp. 209–214. doi: 10.1134/S1560090408070130.

Rius J., *Caracterización de materiales, avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*. Editorial Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid (1992).

Richard A. Nyquist, Curtis L. Putzig, and M. Anne Leugers(1998). *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts: INFRARED SPECTRA*. The Dow Chemical Company

## ANEXO 1

<b>Producto</b>	<b>Kps</b>
Mn(OH) <sub>2</sub>	1.9 x 10 <sup>-13</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	3.3 x 10 <sup>-17</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	2.0 x 10 <sup>-39</sup>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,7x10 <sup>-5</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	2.5 x 10 <sup>-16</sup>
CoSO <sub>4</sub>	36,1
Cu(OH) <sub>2</sub>	4.8 x 10 <sup>-20</sup>