

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química

Método para el reciclaje de las baterías Zinc-Manganeso AAA, AA y D y evaluación de la rentabilidad económica de este proceso.

Informe de Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

María Gabriela Durán Díaz

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San José, Costa Rica

2019

Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Sustentante:

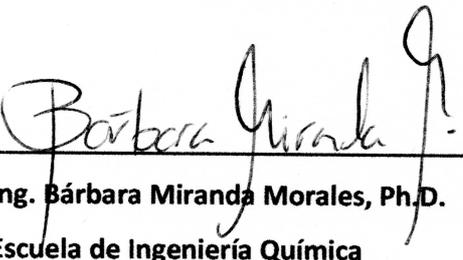
María Gabriela Durán Díaz



M.Sc. Adolfo Ulate Brenes

Escuela de Ingeniería Química

Presidente del tribunal



Ing. Bárbara Miranda Morales, Ph.D.

Escuela de Ingeniería Química

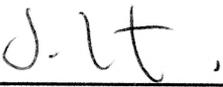
Directora del proyecto



Dr. Jean Sanabria Chinchilla

Escuela de Química

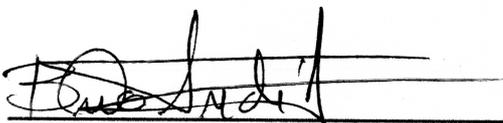
Lector del proyecto



M.Sc. José Leiton Chacón

Escuela de Química

Lector del proyecto



Dr. Benito Stradi Granados

Escuela de Ingeniería Química

Lector de objetivos

Epígrafe

“El futuro pertenece a quienes creen
en la belleza de sus sueños”

Eleanor Roosevelt

Dedicatoria

Este proyecto está dedicado a todas esas personas que luchan contra los estereotipos, los ataques de la sociedad y que logran sus sueños a pesar de que muchas veces les den respuestas negativas. A mi abuelita que, aun en sus últimos días se mantuvo a la par mía pendiente de mis triunfos, y que espero se encuentre orgullosa de mi desde el cielo. A mis padres, hermanas, mi novio y familia.

Agradecimientos

Primero que nada, agradezco a Dios y a la Virgen por guiarme en todos estos años. Por darme acierto al empezar, dirección al procesar y perfección al acabar.

A mis padres por siempre apoyarme y nunca dejar que me diera por vencido. A mi madre por siempre estar para escucharme, aconsejarme y darme una mano en los malos momentos. A mi padre por ayudarme y por todas esas veces que me fue a recoger a la Universidad. A mis hermanas, Andrea y Melissa, por haberme brindado una mano amiga en varias ocasiones que lo necesite. A mi familia, mi abuelita, mi tía Giselle, mi primo Jeffry y mi primo Harold.

A mi novio Alejandro porque desde que llego a mi vida estuvo para apoyarme, alentarme y no permitir que diera menos del 100 % en cada cosa que hiciera. Porque juntos superamos muchas pruebas y obstáculos de nuestras vidas.

A mi profesora directora Bárbara, quien siempre creyó en mis ideas y criterio, y estuvo para darme sus consejos. Al profesor Jean Sanabria por compartirme todos sus conocimientos y brindarme su apoyo para solucionar una parte crucial del proyecto. Al profesor José Leiton por compartir su visita industrial y brindarme su ayuda en varias mediciones que tuve que hacer.

Al profesor Benito que a pesar de no ser parte de mi comité evaluador vivió muchas partes de este proyecto conmigo y me estuvo guiando para que todo me saliera bien. A Beto (Lic. Eduardo Miranda) por compartir todos sus conocimientos en tratamientos de desechos y por apoyarme en todo lo que pudo.

Al mejor grupo de trabajo, los humanos (Irán, Adrián y Jimena) porque juntos logramos realizar los mejores proyectos en los cursos de la carrera. A mis amigos Fer, Kari, Le, Mili, Esteban, Doris, Cate, Kevin, Josué y Cristian, que también siempre estuvieron dispuestos a ayudarme, aunque sea con un café en los tiempos de más cansancio.

A todos mis profesores y administrativos que contribuyeron a que tuviera una buena formación profesional. Y a todo aquel que a lo largo de este tiempo me hubiera ayudado de una u otra forma. Muchas gracias a todos.

RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación corresponde a proponer un método de reciclaje de las baterías zinc-manganeso tipo AAA, AA y D y evaluar su rentabilidad económica de este proceso. Para cumplir dicho propósito, se procedió con la recolección local de las baterías agotadas, para analizar cuáles pilas se consumen y en qué proporciones.

Las cuatro marcas más consumidas se analizaron en tres niveles: por su marca, estado (recién agotada o agotada hace tiempo) y tipo (AAA, AA y D), estos niveles se compararon con muestras de baterías nuevas que se toman como referencia de cuáles serían los mejores resultados que se podrían esperar. De esta manera, el proyecto comprende cinco partes que son: separación de los componentes, análisis de la pasta catódica, análisis de las láminas de zinc, análisis económico y plan de acopio y disposición de residuos. Todas las pruebas se realizaron en la Universidad de Costa Rica, sede Rodrigo Facio.

Los resultados que se obtuvieron en este proyecto son que las pastas catódicas de las baterías presentan un potencial contaminante con metales pesados como el aluminio, hierro, manganeso, vanadio, cromo, níquel, zinc, cadmio, cobre y plomo. La marca Huatai es la que presenta niveles más bajos de cadmio y plomo con un 0,00 % y 0,01 %, respectivamente. Mientras que la marca Speed Energy es la que presenta niveles más altos de cadmio y plomo con un 0,007 % y 0,07 %, respectivamente. Además, el comportamiento electroquímico de una batería recién agotada es muy similar al de una batería nueva, sin embargo, se aprecia el agotamiento de los compuestos internos.

Por lo tanto, el proceso de reciclaje que se planteó es el de recolección de las baterías, separarlas por tipo, corte de los extremos y longitudinal y la separación de los componentes. Con los componentes separados se puede recuperar las láminas de zinc, las barras de grafito, las coberturas, el plástico transparente PVC y parte de la pasta catódica. Los residuos de las baterías que se deben cementar son parte de la pasta catódica (con componentes totalmente agotados), cartón sucio y los extremos de la batería.

El sistema de acopio de las baterías que se propuso es colocar envases de recolección en cada centro de venta de baterías de manera que en el momento que los proveedores traigan el producto nuevo, recojan el agotado.

Se concluyó que el costo anual del proceso de reciclaje de las baterías de cobertura metálica es de 5,30 millones de colones y la remuneración del proceso de reciclaje de las baterías de cobertura plástica es de 3,15 millones de colones. El componente que demanda una mayor inversión para la disposición es los extremos de la batería con un valor de 28 375 229,51 colones y 16 370 639,76 colones para el caso de baterías de cobertura metálica y plástica, respectivamente. El proceso de reciclaje que se propuso recicla el 85,55 % de la batería de cobertura metálica y 80,87 % de la batería de cobertura plástica.

Se recomienda proponer la eliminación de los metales pesados de las materias primas de este producto, y analizar el proceso de cementación apoyado del proceso de fitorremediación.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	xi
1 Marco Teórico.....	1
1.1. Principales baterías primarias comercializadas	2
1.2. Principales baterías secundarias comercializadas	6
1.3. Tipo de tratamientos y reciclaje de las baterías	9
1.4. Legislación costarricense referente a los desechos de baterías.....	11
1.5. Consumo nacional de baterías.....	13
1.6. Análisis electroquímicos.....	15
1.7. Microanálisis por Sonda de Electrones	17
1.8. Técnicas para la disposición de residuos peligrosos en Costa Rica	18
1.9. Formas de acopio de las baterías en distintos países.....	21
2 Metodología Experimental.....	25
2.1 Materiales y Equipo.....	25
2.2 Separación de los componentes de la batería.....	28
2.3 Análisis de la pasta catódica	29
2.3.1 Espectrofotometría de fluorescencia de rayos X.....	29
2.3.2 Ensayo de batería abierta	29
2.3.3 Voltametría	29
2.3.4 Ensayo de batería semi-abierta	29
2.3.5 Ensayo de batería nueva.....	29
2.4 Análisis de las láminas de zinc.....	30

2.4.1	Fundición de la lámina de zinc.....	30
2.4.2	Prueba de espectroscopia en energía dispersiva	30
2.5	Plan de acopio y disposición de residuos.....	30
2.6	Análisis económico.....	30
3	Análisis de Resultados	33
3.1	Consumo de baterías en el país	33
3.2	Prueba Preliminar.....	34
3.3	Segunda etapa experimental	37
3.4	Análisis de los componentes de las baterías	38
3.5	Análisis de la pasta catódica	42
3.5.1	Prueba de espectrofotometría de fluorescencia de rayos X	42
3.5.2	Experimento de batería abierta.....	48
3.5.3	Prueba de voltimetría	51
3.5.4	Prueba de batería semi-abierta	58
3.5.5	Prueba de batería nueva.....	60
3.6	Análisis de las láminas de zinc.....	63
3.7	Disposición de los residuos	67
3.8	Alternativas de acopio de baterías	68
3.9	Análisis económico.....	70
3.10	Propuesta de proceso de reciclaje	74
4	Conclusiones y Recomendaciones.....	77
	Conclusiones	77
	Recomendaciones	79

5	Bibliografía.....	81
6	Nomenclatura.....	83
	Apéndices.....	85
	Apéndice A. Datos Experimentales.....	85
	Apéndice B. Resultados Intermedios.....	112
	Apéndice C. Muestra de Cálculo.....	118
	Anexos.....	125

ÍNDICE CUADROS

	Página
Cuadro 1.1. Importaciones totales para las baterías cilíndricas secas de 1,5 V, para el año 2018 (Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2018).	14
Cuadro 2.1. Propiedades de las sustancias y manejo de residuos.	25
Cuadro 2.2. Materiales utilizados en el experimento y su forma de descarte.....	27
Cuadro 2.3. Equipo empleado en el proyecto.	27
Cuadro 3.1. Comparación de la recuperación de la masa esperadas con la que se logra obtener de las láminas de zinc al abrir las baterías con una esmeriladora, tomando en cuenta el tipo de batería.....	40
Cuadro 3.2. Comparación de la recuperación de la masa esperadas con la que se logra obtener de las láminas de zinc al abrir las baterías con una esmeriladora, tomando en cuenta la marca de la batería.	41
Cuadro 3.3. Elementos pesados presentes a nivel promedio en baterías de distintas marcas.	42
Cuadro 3.4. Metales pesados presentes en las muestras de baterías Panasonic.....	44
Cuadro 3.5. Análisis económico anual de las baterías de cobertura metálica.	71
Cuadro 3.6. Análisis económico anual de las baterías de cobertura plástica.	73
Cuadro A. 1. Voltaje y masa de las baterías a estudiar.	85
Cuadro A. 2. Masas para el cálculo por diferencia de la pasta catódica de las baterías.....	87
Cuadro A. 3. Masa de los componentes internos de las pilas.	90
Cuadro A.4. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Panasonic nueva.	93

Cuadro A.5. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Panasonic agotada recientemente (joven).	94
Cuadro A.6. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Panasonic agotada hace tiempo (vieja).	95
Cuadro A.7. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Rayovac nueva.	96
Cuadro A.8. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Rayovac agotada recientemente (joven).	97
Cuadro A.9. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Rayovac agotada hace tiempo (vieja).	98
Cuadro A.10. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Huatai nueva.	99
Cuadro A.11. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Huatai agotada recientemente (joven).	100
Cuadro A.12. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Huatai agotada hace tiempo (vieja).	101
Cuadro A.13. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Speed Energy nueva.....	102
Cuadro A.14. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Speed Energy agotada recientemente (joven).	103
Cuadro A.15. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Speed Energy agotada hace tiempo (vieja).	104
Cuadro A.16. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería AAA nueva...	105
Cuadro A.17. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería D nueva.	106
Cuadro A.18. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería AAA agotada.	107

Cuadro A.19. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería AA agotada..	108
Cuadro A.20. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería D agotada....	109
Cuadro A.21. Voltajes reportados en el experimento de batería abierta comparados con los de la batería inicial.....	110
Cuadro A.22. Voltajes y corrientes reportados en el experimento de batería semi-abierta comparados con los de la batería inicial.....	111
Cuadro A.23. Componentes presentes en una muestra de óxido de zinc analizada por la técnica de EDS.....	111
Cuadro A.24. Componentes presentes en una lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico y analizada por la técnica de EDS.	111
Cuadro A.25. Componentes presentes en una lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 y analizada por la técnica de EDS.	111
Cuadro B. 1. Porcentaje de recuperación de los componentes y pasta catódica de las baterías.	112
Cuadro B. 2. Valor promedio de los componentes de las baterías.	115
Cuadro B. 3. Análisis económico anual de las baterías de cobertura metálica.....	116
Cuadro B. 4. Análisis económico anual de las baterías de cobertura plástica.	116
Cuadro B. 5. Porcentaje promedio que representa cada componente de las baterías. ...	117

ÍNDICE FIGURAS

	Página
Figura 1.2. Composición interna de una batería de zinc / dióxido de magnesio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).....	2
Figura 1.3. Composición interna de una batería de alcalina (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).	4
Figura 1.4. Composición interna de una batería litio / dióxido de manganeso (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).....	5
Figura 1.5. Batería plomo / óxido de plomo (plomo / ácido) (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).	7
Figura 1.6. Composición interna de una batería ion litio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).	8
Figura 1.7. Voltamograma de barrido lineal (Andrienko, 2008).....	16
Figura 1.8. Voltamograma cíclico (Andrienko, 2008).	16
Figura 1.9. Voltamograma de pulso diferencial (Amin, Isa, Sidek, & N, 2015).....	17
Figura 1.10. Recolector de baterías de Ecobat (Comunicación Cogersa, 2013).....	22
Figura 1.11. Recolector de baterías usadas de la Ciudad de México (De la Rosa, 2016).	23
Figura 3.1. Muestra de baterías trituradas mezclada con agua.	35
Figura 3.2. Filtrado de la disolución de las baterías.	35
Figura 3.3. Disolución de los componentes internos de las baterías.	36
Figura 3.4. Procedimiento para realizar el reciclaje de las baterías por la ruta hidrometalúrgica (Elaboración propia).....	36
Figura 3.5. Distribución de consumo de las baterías en el país según su marca (Elaboración propia).....	37

Figura 3.6. Componentes de las baterías Panasonic: 1) chapas metálicas y cobertura de hierro, 2) cobertura de plástico transparente, 3) lámina de Zn, 4) cartón, 5) pasta catódica y tapón plástico y 6) barra de grafito y cartón divisorio (Elaboración propia).	39
Figura 3.7. Componentes de una batería de cobertura plástica: 1) chapas metálicas y cobertura de plástico, 2) lámina de Zn, 3) cartón, 4) pasta catódica y tapón plástico y 5) barra de grafito y cartón divisorio (Elaboración propia).....	40
Figura 3.8. Láminas de Zinc correspondientes a las baterías agotadas.....	41
Figura 3.9. Límites máximos permitidos para parámetros complementarios de aguas residuales vertidas en un cuerpo receptor (Poder Ejecutivo, 2007).	45
Figura 3.10. Porcentaje promedio de cadmio y plomo presente en las distintas marcas de baterías.	47
Figura 3.11. Experimento de batería casera: a) Ilustración real de la batería abierta, b) Dibujo de la distribución de los componentes necesarios para la batería abierta.....	49
Figura 3.12. Voltajes obtenidos al agregar MnO_2 a pastas catódicas de distintas baterías.	50
Figura 3.13. Voltamograma cíclico para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo.....	52
Figura 3.14. Voltamograma catódico de pulso diferencial para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo.	53
Figura 3.15. Voltamograma anódico de pulso diferencial para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo.	54
Figura 3.16. Voltamograma cíclico para una muestra de dióxido de manganeso.	55
Figura 3.17. Voltamograma cíclico para muestra de grafito.	55
Figura 3.18. Voltamograma catódico de pulso diferencial para muestra de dióxido de manganeso.....	56

Figura 3.19. Voltamograma anódico de pulso diferencial para muestra de dióxido de manganeso.....	57
Figura 3.20. Voltamograma catódico de pulso diferencial para muestra de grafito.	57
Figura 3.21. Voltamograma anódico de pulso diferencial para muestra de grafito.	58
Figura 3.22. Vista superior de la prueba de batería semiabierta.	59
Figura 3.23. Componentes del kit escolar de la empresa Panasonic.	60
Figura 3.24. Procedimiento del kit escolar de la empresa Panasonic (Panasonic, 2019).....	61
Figura 3.25. Baterías obtenidas de los kits escolares de la empresa Panasonic.	62
Figura 3.26. Resultado al fundir: a) una lámina de zinc de una batería agotada, b) zinc puro.	64
Figura 3.27. Láminas de zinc de baterías después de un tratamiento con: a) DESOX 1000, b) Ácido clorhídrico.	64
Figura 3.28. Diagrama simplificado del proceso de reciclaje de baterías propuesto.	67
Figura 3.29. Procedimiento para la cementación de los residuos del proceso de reciclaje de las baterías: a) residuo de las baterías, b) trituración, c) molienda, d) mezcla cemento-polvo de batería, e) producto final.	68
Figura 3.30. Campaña de recolección de baterías agotadas de la empresa JCDecaux.	69
Figura 3.31. Cadena de distribución y acopio de las baterías: a) Fábrica productora, b) Transporte, c) Centro de venta, d) Consumidor (Elaboración propia).....	70
Figura 3.32. Procedimiento para el reciclaje de las baterías Zinc-Manganeso planteado en este proyecto.	74

1 MARCO TEÓRICO

El término pila se refiere a un dispositivo electroquímico constituido de dos electrodos y un electrolito, dispuestos de manera que generan energía eléctrica. El electrolito puede ser líquido, sólido o pastoso, pero debe ser un conductor iónico. Cuando el dispositivo se conecta a un aparato eléctrico, una corriente fluye por el circuito externo dado que el material de uno de los electrodos se oxida espontáneamente liberando electrones, mientras que en el otro electrodo ocurre una reducción. El término batería, aunque a veces se utiliza para referirse a una pila, se define como un conjunto de celdas electroquímicas agrupadas en serie o paralelo, dependiendo del potencial o corriente que se necesite. Sin embargo, hoy en día se utiliza el término pila y batería para referirse a sistemas electroquímicos (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000). Por lo tanto, por claridad, en este trabajo se utilizará únicamente el término batería para referirse al dispositivo electroquímico comercial.

Los sistemas electroquímicos se clasifican según la forma en la que funcionan, en primarios o secundarios. Las baterías primarias corresponden a aquellas que no son recargables, entre ellas se encuentran zinc / dióxido de manganeso, las alcalinas, zinc / óxido de plata, litio / dióxido de azufre, litio / dióxido de manganeso. Las baterías secundarias son las que sí se pueden recargar y reutilizar varias veces. Como regla general, se considera que una batería es secundaria cuando es capaz de soportar treientos ciclos completos de carga y descarga, con el 80 % de su capacidad, algunos ejemplos son cadmio / óxido de níquel, plomo / óxido de plomo, hidruro metálico / óxido de níquel, de iones de litio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

También, las baterías se pueden clasificar según el estado del electrolito en baterías húmedas y secas. Las secas son aquellas en las que el electrolito se encuentra en forma de pasta o gel o cualquier tipo de matriz sólida. Las baterías húmedas son las que el electrolito se encuentra en estado líquido y por lo general es ácido (Madrigal, 2013).

Otro tipo de clasificación es por su forma, la Comisión Internacional de Energía establece un sistema de clasificación general por grupos como el que se muestra en la Figura 1 (Madrigal, 2013).

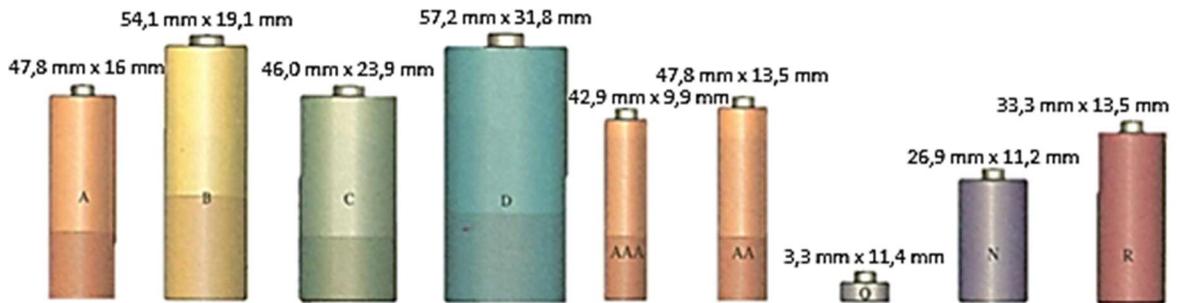


Figura 1.1. Clasificación de las baterías según su forma (Madrigal, 2013).

1.1. Principales baterías primarias comercializadas

1.1.1. Batería de Zinc / dióxido de manganeso

Esta batería fue inventada por el químico francés George Leclanché en 1860, es la de uso más común de las baterías primarias. El electrolito es una pasta formada por la mezcla de cloruro de amonio y cloruro de zinc. El ánodo es de zinc metálico y el cátodo es un bastón de grafito, usualmente cilíndrico y rodeado de una mezcla en polvo de dióxido de manganeso y grafito (Figura 1.2) (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

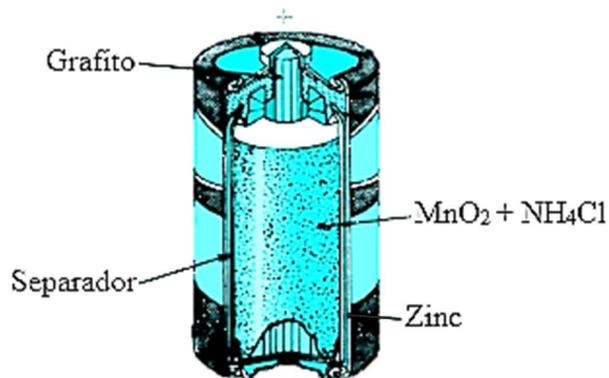
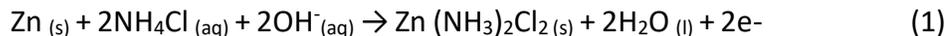


Figura 1.2. Composición interna de una batería de zinc / dióxido de magnesio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

La batería de zinc / dióxido de manganeso proporciona un potencial de circuito abierto de entre 1,55 V a 1,74 V, a temperatura ambiente. Durante el proceso de descarga sucede las siguientes reacciones (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



junto con la reducción del Mn (IV) a Mn (III) en el cátodo (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



resultando en la siguiente reacción global (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



La precipitación de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ provoca que la reacción sea irreversible y que la batería no se pueda recargar. En algunas marcas la carcasa externa de la batería está constituida por el ánodo (lámina de zinc), la reacción de precipitación provoca que se dé una disminución del pH de la disolución lo que puede generar la corrosión del zinc (Arán, y otros, 2013).

Además, la disminución del pH puede provocar la hidrólisis del agente gelificante (almidón) del electrolito, haciendo que sea más fluido y que se puedan dar fugas. La reacción del cátodo es una inserción de protones en la red cristalina del óxido, esta reacción está limitada por la difusión del protón, cuando esta es insuficiente para la corriente demandada a la batería se originan pérdidas de voltaje, debido a la distribución no homogénea de los protones en el interior del óxido que, desaparece cuando se deja reposar la batería. Por esta razón, una batería que parece agotada puede recuperarse si se deja reposar (Arán, y otros, 2013).

Este tipo de baterías se aplican en sistemas que requieren valores bajos y medios de corriente eléctrica. El problema principal para este tipo de baterías son las reacciones paralelas, estas reacciones ocurren durante el almacenamiento y durante el periodo en que existe reposo entre las distintas descargas, con lo que se puede generar fugas. Para minimizar estas reacciones, la gran mayoría de fabricantes añaden pequeñas cantidades de sales de mercurio soluble en el electrolito de la celda, agentes tensoactivos y quelantes,

cromatos y dicromatos. Estos aditivos disminuyen la tasa de corrosión del zinc metálico y el desprendimiento de gas de hidrógeno en el interior de la batería. Con ello, se logra disminuir la presión interna de las baterías disminuyendo las posibles fugas (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

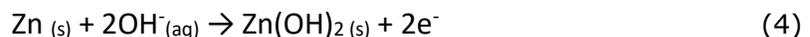
1.1.2. Baterías alcalinas

Este tipo de batería utiliza los mismos electrodos que la batería de zinc / dióxido de manganeso, no obstante, el electrolito es una disolución acuosa concentrada de hidróxido de potasio que contiene una cantidad dada de óxido de zinc, además el envase externo es elaborado con acero para asegurarse el sellado y prevenir el riesgo de fugas. Proporciona un potencial de circuito abierto de 1,55 V, a temperatura ambiente. Las baterías alcalinas tienen una composición interna como la que se muestra en la Figura 1.3 (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

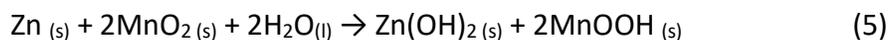


Figura 1.3. Composición interna de una batería de alcalina (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

La reacción de descarga es igual a la que sucede en la batería zinc / dióxido de manganeso, pero el rendimiento de la batería alcalina resulta ser mucho mayor. Dado que la reacción de descarga del ánodo es en un medio básico, las reacciones se dan de la siguiente manera (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



La reacción global es (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



Las baterías alcalinas no presentan las reacciones paralelas o de fugas observadas en las de zinc / dióxido de manganeso, por lo que se pueden almacenar durante largos periodos de tiempo. El costo mayor de las baterías alcalinas provoca que su volumen de venta sea menor comparada al de las baterías de Zn / MnO₂. Desde el punto de vista ambiental, las baterías alcalinas representan un riesgo menor, ya que no tienen metales tóxicos como mercurio, plomo y cadmio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

1.1.3. Batería de litio / dióxido de manganeso

Por la necesidad de sistemas electroquímicos duraderos, confiables y capaces de almacenar gran cantidad de energía se comenzaron a estudiar otros materiales. Dentro de las que presentan mejores resultados están las baterías utilizando litio como ánodo y el cátodo como tres grupos de compuestos: sólidos de baja solubilidad en el electrolito, soluble en el producto de electrolito y neto (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

Como el litio tiene alta reactividad con el agua, se utilizan electrolitos no acuosos en recipientes herméticamente sellados. Los electrodos se confeccionan en forma de tiras enrolladas generalmente como se observa en la Figura 4 (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

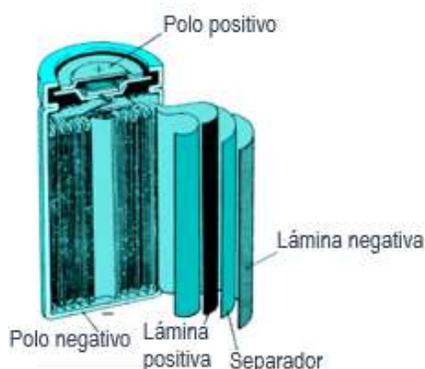


Figura 1.4. Composición interna de una batería litio / dióxido de manganeso (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

El proceso de descarga consiste en reacciones de oxidación del litio y reducción del óxido metálico, como la reacción que se muestra a continuación (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):

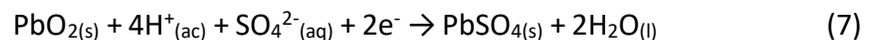


La batería de litio / dióxido de manganeso no presenta reacciones paralelas y muestra un excelente rendimiento operando incluso a temperatura mayor al ambiente. Su uso se ha visto limitado debido al alto costo y a los riesgos asociados con el litio metálico (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

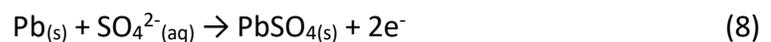
1.2. Principales baterías secundarias comercializadas

1.2.1. Batería plomo / óxido de plomo

Inventada por el físico francés Gaston Planté Raymond en 1859. Presenta la característica de envolver en ambos electrodos el mismo elemento químico que es el plomo. El dióxido de plomo, que es el cátodo, reacciona con el ácido sulfúrico durante la descarga, mediante la siguiente reacción (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



En el ánodo, sucede la siguiente reacción (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



La reacción global de descarga sería la siguiente (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



Las baterías de plomo / ácido, contienen un metal pesado y tóxico lo que representa un riesgo grave para el ambiente. El problema mayor se presenta en el método de recuperación utilizado ya que por lo general es incorrecto, el método más utilizado es pirometalúrgico en lugar de electrohidrometalúrgico, debido a ello, se da la contaminación de la atmósfera con óxidos de azufre y con plomo particulado. La batería de plomo / óxido de plomo se muestra a continuación (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):

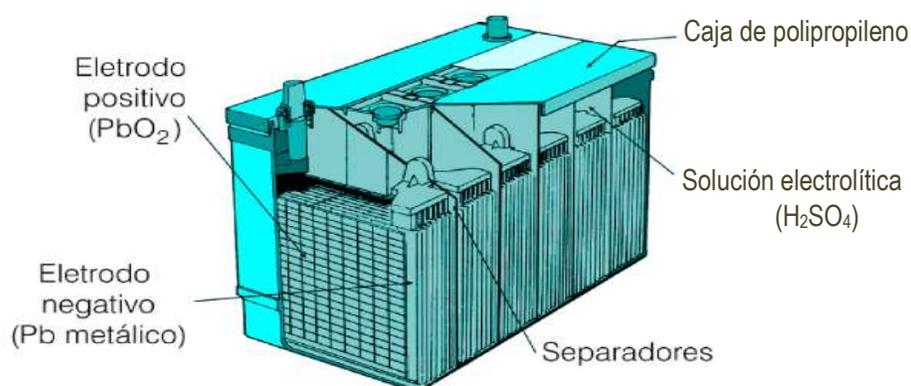
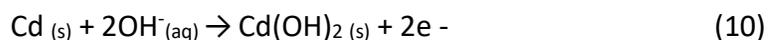


Figura 1.5. Batería plomo / óxido de plomo (plomo / ácido) (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

1.2.2. Batería de cadmio / óxido de níquel

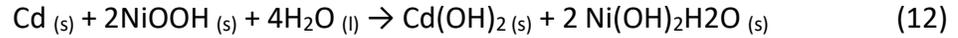
Propuesta por el sueco Waldemar Jungner en 1899. Se compone de un ánodo de una aleación de cadmio e hierro, y un cátodo de hidróxido de níquel (III) inmerso en una disolución acuosa de hidróxido de potasio con una concentración de entre 20 % y 28 % en masa. Durante el proceso de descarga sucede la siguiente reacción en el ánodo (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



En el cátodo el hidróxido de níquel (III) se reduce de la siguiente manera (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



El resultado de la reacción global es el siguiente (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



Las baterías níquel / cadmio proporcionan un potencial a circuito abierto de 1,15 V a temperatura ambiente. Estas baterías se caracterizan por presentar corrientes eléctricas relativamente altas, un potencial casi constante, la capacidad de operar a bajas temperaturas y una vida útil larga. Sin embargo, el costo de producción es mucho mayor que para el caso de las baterías de plomo / ácido y el cadmio es un metal muy contaminante, por lo que genera un gran impacto ambiental. Con el surgimiento de nuevas tecnologías se busca sustituir el cadmio por hidruro metálico, las baterías tendrían características operáticas similares a las de níquel / cadmio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

1.2.3. Baterías iones Li

Durante el proceso de descarga, los iones litio se mueven desde el interior del material que compone el ánodo hasta el interior del material que compone el cátodo, los electrones se mueven a través del circuito externo como se observa en la Figura 1.6 (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

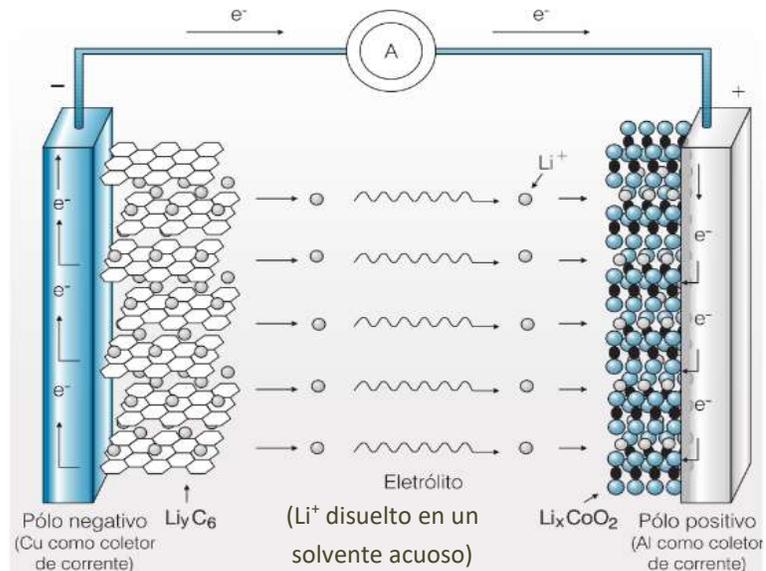
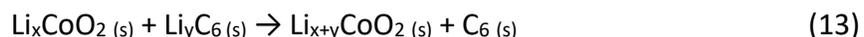


Figura 1.6. Composición interna de una batería ion litio (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

Debido a que los electrodos generalmente están compuestos de una estructura abierta que permiten la entrada y salida de iones litio, el grafito es el material más comúnmente utilizado debido a que intercambia reversiblemente los iones de litio entre sus capas de carbono sin alterar significativamente su estructura. Durante la descarga de la batería ocurre la siguiente reacción (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000):



Este tipo de batería proporciona un potencial a circuito abierto en un intervalo de 3,0 a 3,5 V a temperatura ambiente. Dentro de las principales características que presentan estas baterías son un buen rendimiento, son muy seguras y como utilizan materiales de baja densidad permite realizarlas con menor masa, tamaño y costo (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000).

1.3. Tipo de tratamientos y reciclaje de las baterías

El proceso de reciclaje de las baterías depende de una etapa previa de separación según sea su tipo. Para entender el proceso se tienen las siguientes definiciones:

1.3.1. Mineralurgia

La mineralurgia se refiere a la molienda de baterías, el hierro de la carcasa es separado por medio de fuerzas magnéticas. En esta etapa se concentra la fracción de hierro metálico para posteriormente realizar un proceso hidrometalúrgico o pirometalúrgico (Madrigal, 2013).

1.3.2. Pirometalurgia

Este proceso se realiza a temperaturas altas (900 °C) en hornos cerrados. Involucra la transformación y separación de los componentes mediante un tratamiento térmico del residuo y separación de metales volátiles (Madrigal, 2013).

1.3.3. Hidrometalurgia

Utiliza agua y algunos componentes químicos para realizar una lixiviación ácida o básica para solubilizar metales como plomo, cadmio y mercurio que se encuentran presentes en

las baterías. Luego, los metales son recuperados de la disolución a través de procesos como precipitación, electrolisis y extracción líquido – líquido (Madrigal, 2013).

Por lo tanto, el proceso de reciclaje de baterías Zn-C o alcalinas que se plantea mediante este método, es el siguiente:

1.3.4. Trituración de las baterías

El proceso de trituración se utiliza para convertir la masa de las baterías en polvo y evitar la parte manual de abrir las baterías (Madrigal, 2013).

1.3.5. Separación metálica de metales férricos

En esta parte se separan las partes ferromagnéticas con ayuda de imanes, donde, el imán más apropiado para esta función es el de contra flujo. Las partes metálicas separadas podrán ser recicladas, para ello debe realizarse lavados con agua para garantizar que no estén contaminados (Madrigal, 2013).

1.3.6. Separación de plásticos

Para la separación de los plásticos se introduce el material sin componentes férricos en agua, los componentes de menor densidad que en este caso serán las partes plásticas subirán a la superficie, por lo que se podrán separar. Los plásticos separados pueden ser reciclados, pero deben ser previamente lavados (Madrigal, 2013).

1.3.7. Lixiviación ácida

Se tiene el zinc, dióxido de manganeso y carbono en agua, listos para realizarles un tratamiento químico. Esta etapa se realiza agregando ácido sulfúrico concentrado en una relación de 1:50 con agua, la mezcla se deja en reposo por dos horas con agitación cada 30 minutos, se mantiene una temperatura de 90 °C, por un periodo de 30 minutos. La mezcla se deja en reposo hasta que llega a temperatura ambiente y después se filtra (Madrigal, 2013).

Otros autores que han estudiado la ruta hidrometalúrgica para la recuperación de zinc y manganeso del polvo de baterías, proponen una lixiviación a temperatura ambiente con

ácido sulfúrico en una relación 0,5 mol/L con un agente reductor como el ácido ascórbico 10 g/L en una relación solido-liquido de 20 mL/g (Chen, Liao, & Lin, 2017).

1.3.8. Cristalización

La fase líquida se disminuye a una cuarta parte, aplicando calor a 80 °C, posteriormente se deja en reposo para que se formen cristales de ZnSO₄ (Madrigal, 2013).

1.3.9. Solidificación

El residuo de dióxido de manganeso se encuentra en la parte solida del filtrado, este puede ser inertilizado por medio de solidificación por vitrificación. El resultado que se obtiene es un agregado leve (material expandido o espuma de vidrio), este se puede utilizar en concretos (Madrigal, 2013).

1.4. Legislación costarricense referente a los desechos de baterías

1.4.1. Ley para la Gestión Integral de Residuos N° 8839

En el año 2010, se generó en Costa Rica la Ley para la Gestión Integral de Residuos N° 8839, en esta ley se estableció la clasificación de las baterías como residuos de manejo especial. Estos residuos son aquellos que, por su composición, necesidades de transporte, condiciones de almacenaje, formas de uso o valor de recuperación, implican riesgos significativos a la salud y degradación sistemática de la calidad del ecosistema. La ley establece que, cada ente generador o importador de un residuo en esta categoría, tiene la responsabilidad del producto durante todo el ciclo de vida de este, contemplando las fases posindustrial y posconsumo (Asamblea Legislativa, 2010).

Además, se estipula que los hogares que generan cantidades importantes de residuos peligrosos, como pueden ser las baterías deben separarlos de los residuos ordinarios y entregarlos en sitios autorizados o seguir los lineamientos dados por el fabricante o los reglamentos respectivos, ya sea de la municipalidad o la nación (Asamblea Legislativa, 2010).

Esta ley establece que las municipalidades son las responsables de la gestión integral de residuos en su cantón, por lo tanto, se definen las responsabilidades en materia de gestión

de residuos, donde la principal responsabilidad consiste en la operación del sistema de gestión integral de residuos, el cual debe ir más allá que el sistema tradicional de recolección, tratamiento y disposición final. Todo lo que establezca la municipalidad debe ir acorde con esta ley y los reglamentos nacionales que se deriven (Asamblea Legislativa, 2010).

El plan de gestión de residuos establece las acciones que se deben realizar para alcanzar y poner en práctica lo indicado en la política nacional. El plan municipal es un instrumento que orienta las decisiones en este tema, para lograr una gestión integral, lo ideal es que no sea un instrumento únicamente de la municipalidad, sino que involucre a todos los actores desde el principio de este proyecto (Asamblea Legislativa, 2010).

También, se dispone los programas de residuos por parte de los generadores. Generador se define como persona física o jurídica, pública o privada, que produce residuos al desarrollar procesos productivos, agropecuarios, de servicios, de comercialización o consumo. Según esta ley, todas las industrias, comercios y servicios deberán contar con un programa de manejo integral de residuos para lograr tener su Permiso Sanitario de Funcionamiento del Ministerio de Salud. Se busca que dicho instrumento sea integral, abarcando todo el ciclo de vida de los productos, considerando las oportunidades para la disminución de residuos, la separación en la fuente, la valorización de residuos y la entrega de residuos a gestores que estén debidamente autorizados. Para asegurarse que se está cumpliendo la ley los funcionarios del Ministerio de Salud deben presentarse a las instituciones de los generadores y así comprobar que el programa de manejo de residuos se está implementando realmente (Asamblea Legislativa, 2010).

Los generadores de residuos deben realizar las medidas necesarias para evitar un manejo inadecuado de los mismos, lo que puede provocar impactos a la salud o al ambiente. En algunos casos dentro del ciclo de vida de un residuo, la persona que lo tiene a su poder no es la que lo generó, es por esto que, se incluye también como responsable del manejo del residuo al poseedor de este (Asamblea Legislativa, 2010).

Por las características de los residuos peligrosos, los cuales demandan mayor cuidado en el manejo lo que implica mayor responsabilidad, a pesar de que los residuos lleguen a un ente debidamente autorizado el generador no puede trasladar por completo la responsabilidad, teniendo que asegurarse de su correcto transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición final, en caso contrario puede ser responsable de los daños que genere el mal manejo (Asamblea Legislativa, 2010).

Esta ley introduce infracciones para conductas inapropiadas para el manejo de residuos especiales, estas infracciones se clasifican en leves, graves y gravísimas. La ley también establece que aparte de la multa que el infractor debe pagar, debe indemnizar y reparar el daño ambiental que produjo esa conducta (Asamblea Legislativa, 2010).

Debido a que los impactos son de manera local, se estableció que las sanciones las aplicará un inspector municipal. El Tribunal Ambiental Administrativo será el encargado de recibir las denuncias y aplicar los procedimientos que garanticen la legalidad del proceso de infracciones. En algunos casos se aplicará la cancelación de permisos, licencias o registros dado que constituyen un castigo más significativo que las multas (Asamblea Legislativa, 2010).

Además, se castigará con cárcel a aquellas personas que importen, transporten, almacenen, comercialicen o pongan en circulación residuos o sustancias peligrosas, así mismo, se castigará con cárcel a aquellas personas que abandonen, depositen o arrojen de forma ilegal los residuos peligrosos, la cual puede aumentar si se abandonan en zonas de protección de recurso hídrico, áreas silvestres protegidas, zonas marítimo-terrestre, aguas marinas o continentales y en cuerpos de aguas destinados al consumo humano (Asamblea Legislativa, 2010).

1.5. Consumo nacional de baterías

El consumo nacional de baterías en Costa Rica es difícil de cuantificar, debido a que no se tiene un registro de las ventas ni compras de este producto. Los proveedores deben manejar registros de sus productos, pero son discretos con esta información. Se aproxima

que el consumo de baterías es proporcional a la cantidad de baterías que se importan, dato que se encuentra de manera pública en la página del INEC. Las importaciones de baterías cilíndricas secas de 1,5 V, de volumen exterior inferior o igual a 300 cm³ y peso unitario inferior o igual a 100 g para el 2018 se observan en el Cuadro 1.1. Se aprecia que los kilogramos totales que se importaron a nuestro país en el año 2018 fueron 620 208,0. Además, las importaciones provienen de 14 países y el país que importó mayor cantidad de batería ese año fue China con un valor de 133 125,78 kg.

Cuadro 1.1. Importaciones totales para las baterías cilíndricas secas de 1,5 V, para el año 2018 (Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2018).

Inciso	País	Total Dólares (Valor CIF)	Total Kilos (Peso Neto)
056	Bélgica	8,95	1,16
124	Canadá	0,05	0,02
156	China	579 029,48	133 125,78
158	Taiwán	4 703,81	2 106,79
250	Francia	52,49	2,34
320	Guatemala	357 439,62	30 812,69
356	India	2 080,95	426,50
360	Indonesia	401 775,18	73 094,00
380	Italia	150 889,15	9 529,62
392	Japón	39,81	0,30
458	Malasia	21 131,07	1 412,51
484	México	728 000,20	119 472,85
554	Nueva Zelanda	4,10	1,70
591	Panamá	214 150,95	16 288,67
702	Singapur	33 709,94	5 212,00
724	España	0,93	0,01
764	Tailandia	82 731,62	15 440,07
840	Estados Unidos de América	1 616 200,48	213 280,36
862	Venezuela	1,54	0,75
Total		4 191 950,32	620 208,0

1.6. Análisis electroquímicos

Los análisis electroquímicos utilizan sensores que constan de tres electrodos que convierten la información química en una señal eléctrica. Los dispositivos electroquímicos se han utilizado ampliamente con el objetivo de detectar, identificar, monitorear y analizar parámetros críticos de reacciones químicas (Amin, Isa, Sidek, & Azah, 2015).

1.6.1. Voltametría

La voltametría es una técnica que emplea electroquímicos para estudiar los mecanismos de electrólisis. Existen varios tipos de voltametría, los más comunes son cíclica, de pulso diferencial y de barrido lineal. Para cada caso se aplica un voltaje al electrodo y la correspondiente corriente, ambos parámetros se monitorean. Los elementos necesarios para la medición de electrólisis son (Andrienko, 2008):

- Electrodo: fabricados de un material conductor eléctrico.
- Disolvente: generalmente posee una constante dieléctrica alta, como por ejemplo agua o acetonitrilo, para permitir que el electrolito se disuelva y facilitar el paso de la corriente.
- Electrolito soporte: es una sal electroquímicamente inerte, por ejemplo, cloruro de sodio o perclorato tetrabutilamonio.
- Especie electroactiva: especie química que se desea investigar por medios electroquímicos y que por lo general se encuentra en baja concentración.

Voltametría de barrido lineal

En la voltametría de barrido lineal se emplea un rango de potencial fijo, la tensión se analiza desde un límite inferior hasta un límite superior, como se muestra en la Figura 1.7. En la voltametría la corriente se representa como función del voltaje (Andrienko, 2008).

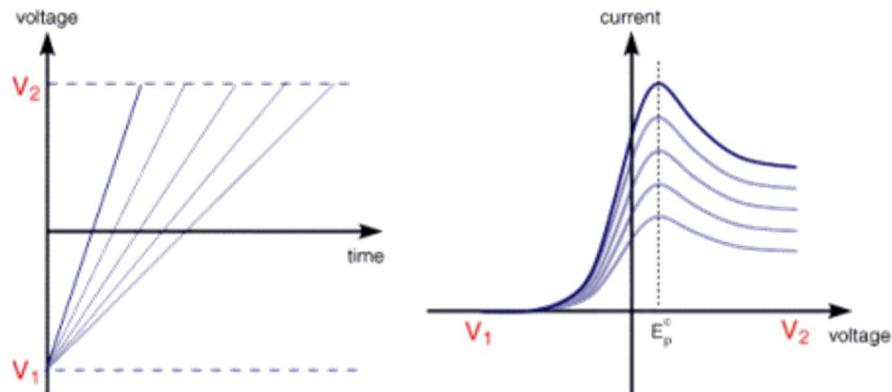


Figura 1.7. Voltamograma de barrido lineal (Andrienko, 2008).

Las características de un voltamograma de barrido lineal dependen de los siguientes aspectos (Andrienko, 2008):

- La velocidad de la (s) reacción (es) de transferencia de electrones.
- La reactividad química de las especies electroactivas.
- La tasa de medición de voltaje.

Voltametría cíclica

En la voltametría cíclica el voltaje se barre entre dos valores a una razón fija, sin embargo, cuando se alcanza el voltaje V_2 , la exploración se invierte y el voltaje se barre de nuevo para llegar a V_1 . Un voltamograma cíclico típico se muestra en la Figura 1.8.

El barrido de un voltaje menor a uno mayor muestra una respuesta de oxidación (donde se esperarían señales de una sustancia anódica), cuando se realiza de manera inversa de un voltaje mayor a uno inferior se muestra una respuesta de reducción (donde se esperarían señales de una sustancia catódica) (Andrienko, 2008).

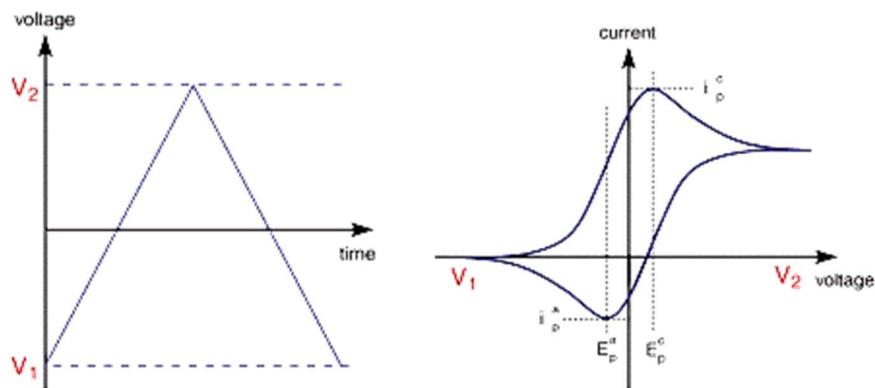


Figura 1.8. Voltamograma cíclico (Andrienko, 2008).

Voltametría de Pulso Diferencial

La voltametría de pulso diferencial cuenta con una mayor discriminación de las corrientes farádicas (transferencia de electrones desde y hacia un electrodo). La perturbación del potencial consiste en pequeños pulsos que se superponen en una forma de onda de escalera (Scott, 2016). Un voltamograma de pulso diferencial típico se muestra en la Figura 1.9.

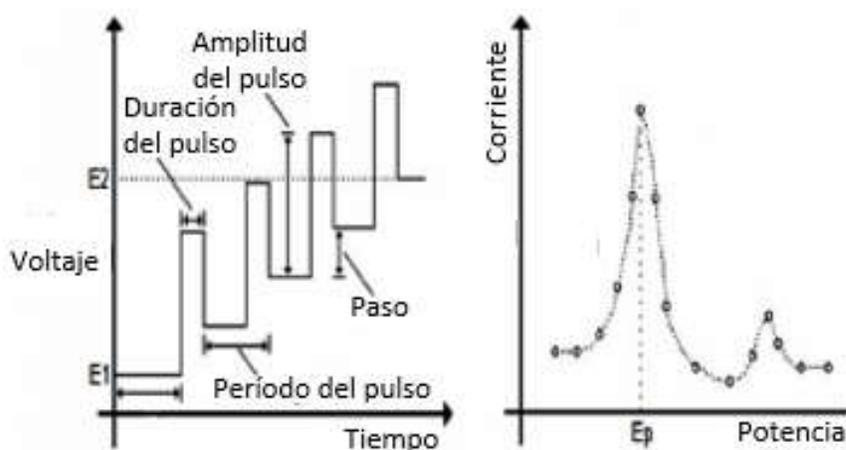


Figura 1.9. Voltamograma de pulso diferencial (Amin, Isa, Sidek, & Azah, 2015).

1.7. Microanálisis por Sonda de Electrones

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis característico de microestructuras de sólidos. El SEM cuenta con una resolución de 20 Å a 50 Å y un foco de gran profundidad (de entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación). El equipo utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X (Curia, 2010).

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías, la de dispersiones elásticas con cambios de dirección de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección y la interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo que dan lugar al espectro de rayos X de líneas características de los electrones presentes en la muestra (Curia, 2010).

1.7.1. Capacidad analítica del microscopio

Al incorporar un detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónica de barrido cuenta con la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia en energía dispersiva EDS (por sus siglas en inglés de Energy Disperse Spectroscopy). La técnica utiliza un bombardeo de electrones que generan rayos X con señales características que pueden ser utilizadas para identificar los elementos presentes en la muestra (Curia, 2010).

El análisis de rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. El detector de rayos X se coloca antes del sistema dispersivo en energías con el objetivo de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. La señal de los rayos X provenientes del detector se analiza por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente (Curia, 2010).

1.8. Técnicas para la disposición de residuos peligrosos en Costa Rica

1.8.1. Proceso de cementación

La situación actual del país en el tema de desechos peligrosos es preocupante por la poca información que existe acerca de los desechos peligrosos que se generan (solo existen datos aislados de algunos desechos e importaciones o generación de productos que dan lugar a desechos peligrosos). Desafortunadamente los desechos peligrosos en la mayoría de los casos se manejan de manera inadecuada y se mezclan con la basura tradicional, en otros casos, son dispuestos en botaderos, lotes baldíos, ríos o lagos (Vargas & Romero, 2006).

Los desechos peligrosos en muchos casos son de especial manejo porque contienen metales pesados, existe cierta controversia acerca de la definición de los metales pesados ya que, algunos autores consideran que solo ciertos metales deberían ser considerados como metales pesados, mientras que otros consideran que más elementos entran en esta clasificación.

Para este proyecto se definen como metales pesados aquellos elementos cuya densidad es superior a 4 g/cm^3 , tienen masa y peso atómico por encima de 20 y son tóxicos aun en bajas concentraciones. Dentro de los metales pesados se encuentran aluminio (Al), bario (Ba), berilio (Be), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plata (Ag), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (Va), oro (Au) y zinc (Zn) (Londoño, Londoño, & Muñoz, 2016). En el país no existe una planta de tratamiento de desechos especiales ni rellenos de seguridad. Una posibilidad para solucionar el problema es buscar una tecnología de disposición de desechos peligrosos, entre ellas existen, la descomposición térmica, fusión en plasma, inmovilización y relleno sanitario controlado. Todas las alternativas mencionadas, excepto inmovilización, requieren de una inversión alta para construir la infraestructura necesaria para llevar a cabo el tratamiento (Vargas & Romero, 2006).

La inmovilización requiere únicamente de una mezcladora de cemento como infraestructura principal, este tratamiento se puede aplicar para desechos con metales pesados, especies inorgánicas y en algunas sustancias orgánicas. Además, esta técnica tiene la ventaja que el producto final puede tener un uso posterior (Vargas & Romero, 2006).

El proceso de inmovilización busca que los potenciales agentes contaminantes sean inmovilizados en una estructura de residuos estabilizados o solidificados y aislados del medio ambiente, evitando la lixiviación. La lixiviación es el proceso donde los contaminantes se transfieren de una matriz estabilizada a un medio líquido como el agua.

El proceso de solidificación consiste en la mezcla del desecho peligroso pulverizado, reactivos químicos y cemento. La mezcla producida no es peligrosa y se puede usar en materiales para la ingeniería civil (Vargas & Romero, 2006).

1.8.2. Fitorremediación

Las técnicas de fitorremediación se caracterizan por ser una práctica limpia, que aprovecha la capacidad de las plantas y la energía solar para el tratamiento de contaminantes. A partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a el sistema de sus raíces se puede disminuir la concentración de contaminantes, estos procesos

conducen a la disminución, mineralización, degradación, volatilización y estabilización de diversos contaminantes (Aguilar & Aguilar, 2017).

Tipos de fitorremediación

a. Fitoextracción

La fitoextracción consiste en la absorción de metales contaminantes en las raíces de las plantas y su acumulación en los tallos y hojas. Una vez completado el proceso de desarrollo de la planta, el siguiente paso es cortarla y proceder a su incineración y traslado de las cenizas a un vertedero de seguridad (Aguilar & Aguilar, 2017).

b. Fitovolatilización

Algunas especies de plantas pueden volatilizar sustancias contaminantes. Los contaminantes son absorbidos, metabolizados, transportados desde la raíz a las partes superiores de la planta y liberados a la atmósfera en forma menos tóxica o relativamente menos peligrosa (Aguilar & Aguilar, 2017).

c. Fitodegradación

Es una técnica basada en el uso de plantas para degradar o transformar en sustancias menos tóxicas diversos contaminantes (Aguilar & Aguilar, 2017).

d. Fitoestimulación

La fitoestimulación consiste en la degradación microbiana de los contaminantes. Como parte de las actividades metabólicas y fisiológicas de las plantas, se liberan azúcares simples, aminoácidos, nutrientes, enzimas y oxígeno, que se transportan desde sus partes superiores hasta sus raíces, lo que favorece el desarrollo de microorganismos, cuya actividad metabólica causa la mineralización de los contaminantes (Aguilar & Aguilar, 2017).

e. Fitoestabilización

La técnica consiste en utilizar plantas que desarrollan un sistema denso en la raíz, para disminuir la biodisponibilidad de metales y otros contaminantes en el ambiente por mecanismos de secuestro, lignificación o humidificación. Los metales se fijan

fuertemente en las raíces de las plantas o materia orgánica de los suelos, limitando su biodisponibilidad y migración vertical hacia los mantos freáticos (Aguilar & Aguilar, 2017).

f. Rizofiltración

La rizofiltración radica en la adsorción o precipitación de contaminantes en las raíces de las plantas (Aguilar & Aguilar, 2017).

1.9. Formas de acopio de las baterías en distintos países

La recolección de baterías a nivel mundial se ha dado de distintas maneras y con distintas formas de propaganda. Europa tiene una de las principales redes de recolección de baterías en el mundo, para lograrlo cuenta con una asociación llamada Eucobat, la cual es la asociación europea de organizaciones nacionales de recolección de baterías en Europa. Esta asociación creó una aplicación móvil que permite la localización de puntos de recolección de baterías usadas, cuenta con una sección de preguntas y respuestas con explicaciones y consejos sobre recolección y reciclaje, así como también detalles de contacto de organizaciones nacionales en diferentes países. Además, se han llevado a cabo diversas acciones y eventos en todo el continente para educar a las personas sobre la necesidad de la recolección y reciclaje de baterías de desecho (Eucobat, 2018).

Eucobat realizó en el 2018 una semana europea del reciclaje de baterías. En esta semana se dieron varias campañas con concursos de recolección en las escuelas, presencia de puestos en lugares concurridos, anuncios televisivos, etc. Ellos señalan que la importancia de la recolección de baterías es que contienen materiales cada vez más escasos y valiosos que pueden recibir una nueva aplicación. Los puntos de recolección de baterías se encuentran en Bélgica, Francia, Países Bajos, Luxemburgo, España, Italia y Turquía, pero se espera crear más puntos de recolección en otros países europeos (Eucobat, 2018). Los dispositivos utilizados para recolectar las baterías por esta asociación son como el que se muestra en la Figura 1.10.



Figura 1.10. Recolector de baterías de Ecobat (Comunicación Cogersa, 2013).

Por otro lado, China es uno de los principales gestores de residuos en el mundo, reciclando en promedio 7,5 mil millones de toneladas al año. Por la crisis de escasez de recursos naturales, el gobierno chino encontró la importancia de importar los residuos y realizar su reciclaje (Congreso Nacional de Chile, 2018).

En el 2016 el gobierno chino a través del Ministerio de Comercio creó las Unidades Piloto de Economía Circular Nacional, estas se ubican en distintas partes del país con el fin de promover la construcción de un sistema de reciclaje de desechos, fortalecer sus reglamentos y normalizar los estándares de reciclaje (Congreso Nacional de Chile, 2018).

En México, la Dirección de Educación Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente capitalina realizó el programa “Ponte Pilas con tu Ciudad”, como una opción ambiental para el correcto manejo y reciclaje de las baterías usadas. Existen 400 columnas de acopio disponibles en distintos sitios de la Ciudad de México, como el que se muestra en la Figura 1.11 (De la Rosa, 2016).

En la página de Sedema se pueden encontrar las columnas de acopio más cercanas a la zona donde los ciudadanos se encuentren. Una vez recolectadas las baterías agotadas, la empresa Sitrasa las recicla utilizando las carcasas para la fabricación de alambres, llaves, etc. Recupera ciertos metales para darles un segundo uso en otro proceso y los componentes que no se pueden recuperar los utilizan como estabilizador de residuos peligrosos dentro de la misma empresa (De la Rosa, 2016).



Figura 1.11. Recolector de baterías usadas de la Ciudad de México (De la Rosa, 2016).

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo principal de esta investigación corresponde a proponer un método de reciclaje de las baterías zinc-dióxido de manganeso tipo AAA, AA y D y evaluar la rentabilidad económica de este proceso. Para cumplir dicho propósito, se procede con la recolección de las baterías agotadas en el país, para analizar cuáles pilas se consumen en el país y en que proporciones. Luego, se toman las cuatro marcas más consumidas y se analizan en tres niveles: por su marca, estado (recién agotadas o agotada hace tiempo) y tipo, estos niveles se comparan con los resultados para una batería nueva que sirve como referencia de cuáles son los mejores resultados que se pueden obtener. El proyecto comprende cinco partes que son: separación de los componentes, análisis de la pasta catódica, análisis de las láminas de zinc, plan de acopio y disposición de residuos y análisis económico.

2.1 MATERIALES Y EQUIPO

En el Cuadro 2.1 se presentan las sustancias necesarias para poder realizar el proyecto de reciclaje de las pilas.

Cuadro 2.1. Propiedades de las sustancias y manejo de residuos.

Sustancia	Fórmula Molecular	MM (g/mol)	P _{fus} (°C)	P _{eb} (°C)	Densidad, ρ/(g/cm ³)	Peligrosidad /Toxicidad
Ácido Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	176,13	192	553	1,05	Tos, enrojecimiento, en ingesta prolongada vómitos y diarrea.
Ácido Clorhídrico	HCl	36,46	-74	85	1,30	Puede causar irritación y quemaduras. Puede causar perforación del intestino y esófago.
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	98	21,1	158	1,69	Corrosivo. Puede causar diarrea, dificultad respiratoria colapso e incluso la muerte.

Continuación Cuadro 2.1. Propiedades de las sustancias y manejo de residuos.

Sustancia	Fórmula Molecular	MM (g/mol)	P _{fus} (°C)	P _{eb} (°C)	Densidad, ρ /(g/cm ³)	Peligrosidad /Toxicidad
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,1	10	340	1,80	Corrosivo. Puede causar enrojecimiento de piel y ojos. Por ingestión puede causar colapso.
Agua	H ₂ O	18,015	0	100	1,00	No tóxico, se puede desechar por el desagüe.
Carbón	C	12,01	3550	4827	1,50	Puede causar irritación y enrojecimiento. Nocivo de baja toxicidad.
Cloruro de amonio	NH ₄ Cl	53,49	338	520	1,53	Irritación. Por ingestión en grandes cantidades puede provocar pérdida del conocimiento.
Dióxido de manganeso	MnO ₂	86,94	808,15	2235	5,03	Puede ser nocivo en caso de ingestión y provocar daños en los órganos.
Hidróxido de sodio	NaOH	39,99	318	1390	2,13	Corrosivo e irritante severo. La ingestión puede causar la muerte.
Óxido de zinc	ZnO	81,39	1970	2360	5,61	Puede causar irritaciones mucosas o trastornos gastro-intestinal.
Zinc	Zn	65,4	419	907	7,14	Piel seca, dolor abdominal, náuseas y vómito.

En el Cuadro 2.2 se presenta la disposición correcta para los desechos de las sustancias utilizadas en el proyecto.

Cuadro 2.2. Materiales utilizados en el experimento y su forma de descarte.

Sustancia	Disposición
Ácido Ascórbico	Neutralizar, diluir y descartar en el alcantarillado.
Ácido Clorhídrico	Neutralizar con bicarbonato de sodio, diluir y descartar por el alcantarillado.
Ácido fosfórico	Neutralizar con bicarbonato de calcio, filtrar, cementar el precipitado, diluir el filtrado y descartar en la pila.
Ácido Sulfúrico	Neutralizar con NaOH, diluir y descartar en el alcantarillado.
Agua	Descartar en el alcantarillado.
Carbón	Desechar en contenedores de basura ordinaria.
Cloruro de amonio	Neutralizar, diluir y descartar en el alcantarillado.
Dióxido de manganeso	Cementar
Hidróxido de sodio	Neutralizar con H_2SO_4 , diluir y descartar por el alcantarillado.
Óxido de zinc	Cementar
Zinc	Cementar

A continuación, se presentan los instrumentos utilizados para realizar la caracterización de los componentes internos de las pilas.

Cuadro 2.3. Equipo empleado en el proyecto.

Foto	Equipo e instrumentos	Fabricante	Modelo	Ámbito	Incertidumbre
	Balanza analítica	OHAUS	Adventurer	(0-210) g	$\pm 0,0001$ g
	Esmeriladora	Bosch	GWS 6-115	-	-

Continuación Cuadro 2.3. Equipo empleado en el proyecto.

Foto	Equipo e instrumentos	Fabricante	Modelo	Ámbito	Incertidumbre
	Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X	Bruker	S2 RANGER	(0-100) %	$\pm 0,01$
	Multímetro	L&H	DMM-41	-	-
	Triturador	Taskmaster	TM8500	-	-
	Potenciostato	Metrohm AUTOLAB	663 VA Stand	-	$\pm 0,01$
	Microscopio electrónico	Hitachi	S-3700N	-	$\pm 0,001$

2.2 SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA BATERÍA

En primer lugar, se midió el voltaje y masa que presentan todas las baterías. Luego, se abrieron 51 baterías con ayuda de la esmeriladora y la prensa mecánica del laboratorio de Ingeniería Química, en donde se cortaron los extremos y cada batería longitudinalmente. Seguidamente, de forma manual se separaron los componentes y se introdujo la pasta catódica de las baterías en unos viales. Se midió la masa de cada componente de la batería para comparar la suma de estos con la masa inicial de la batería y determinar el porcentaje de materia que se recuperó por cada batería.

2.3 ANÁLISIS DE LA PASTA CATÓDICA

La pasta catódica se analizó con cinco técnicas que son espectrofotometría de fluorescencia de rayos X, un ensayo de batería abierta, voltametría, ensayo de batería semi-abierta y ensayo de batería cerrada.

2.3.1 Espectrofotometría de fluorescencia de rayos X

La espectrofotometría de fluorescencia de rayos X se realizó en el CELEQ, esta técnica realiza un análisis semi-cuantitativo de la composición química. El cual se utilizó para determinar si las diferentes marcas de baterías que se comercializan en el país presentan componentes peligrosos para el medio ambiente.

2.3.2 Ensayo de batería abierta

El ensayo de batería abierta en el cual se utiliza una lámina de Zn de una batería nueva, una lámina de cartón en buen estado, una barra de grafito, distintas pastas catódicas y un multímetro, se crean baterías de forma abierta y se mide el voltaje de cada una.

2.3.3 Voltametría

La técnica de voltametría se realizó con ayuda del potenciómetro del CELEQ y el fin de esa prueba fue analizar la respuesta electroquímica de las muestras y comparar las respuestas de una batería nueva y una agotada para observar la influencia que puede tener el agotamiento de los materiales.

2.3.4 Ensayo de batería semi-abierta

El ensayo de batería semi-abierta se realizó con la utilización de baterías nuevas, se abrieron por la parte superior y se les retiró más de la mitad de la pasta catódica y se le sustituyó con las pastas catódicas de estudio. El fin de esta prueba fue analizar si las pastas catódicas agotadas se podrían reutilizar en el proceso de producción de una batería nueva.

2.3.5 Ensayo de batería nueva

En este ensayo se utilizaron los kits escolares de la empresa Panasonic para armar baterías de forma manual lo más similar posible de cómo se generan de manera industrial. En esta

prueba se compara los resultados que se pueden obtener con pasta catódica nueva y con una mezcla de pasta catódica de una batería recién agotada y pasta catódica nueva (mezcla de 50 % de cada pasta catódica). Esta prueba se realiza para confirmar si la pasta catódica de una batería recién agotada se puede reutilizar.

2.4 ANÁLISIS DE LAS LÁMINAS DE ZINC

Las láminas de zinc se analizaron mediante dos pruebas: la fundición de la lámina y la prueba de espectroscopia en energía dispersiva(EDS).

2.4.1 Fundición de la lámina de zinc

Las láminas de zinc se funden a una temperatura mayor de 419 °C con el objetivo de obtener un lingote que pudiera ser reutilizado en otra aplicación.

2.4.2 Prueba de espectroscopia en energía dispersiva

Las láminas de zinc pasan por un pretratamiento en el cual se limpian los óxidos contaminantes o pasan por un tratamiento químico en donde se transforman a óxido de zinc. Los productos de estos tratamientos se analizan mediante la técnica de espectroscopia en energía dispersiva.

2.5 PLAN DE ACOPIO Y DISPOSICIÓN DE RESIDUOS

Además, se buscó y planteó una forma de acopio para poder recoger las baterías agotadas que se encuentran en el país. Y una forma para disponer todos los residuos que se generan en el proceso planteado.

2.6 ANÁLISIS ECONÓMICO

Por otro lado, se realizó una evaluación económica para corroborar si el proceso que se plantea para el reciclaje de baterías es viable económicamente en comparación al proceso actual recomendado para tratar estos residuos. Para ello, se realizaron entrevistas a los

encargados de distintas empresas como la Panasonic, Metalco, Producol S.A. y Recicladora Hernández Cartín.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

El objetivo principal de este proyecto es obtener un proceso de reciclaje de baterías zinc-dióxido de manganeso. Para lograr cumplir ese objetivo, lo primero que se debe conocer es el producto (que en este caso es un residuo) con el que se quiere trabajar. Es por esto que la primera parte del proyecto consistió en analizar el consumo de baterías en nuestro país y por ende la generación de baterías agotadas, y cuáles son las marcas que se prefieren en el mercado. Es importante conocer las marcas que se consumen, porque dependiendo de la marca se pueden tener diferentes composiciones y componentes que afectarían a la hora de plantear un proceso de reciclaje.

3.1 CONSUMO DE BATERÍAS EN EL PAÍS

El consumo de baterías en el país es difícil de determinar debido a que no se tiene una clara referencia, únicamente se tienen los datos de importaciones de baterías al país por diferentes países proporcionado por el INEC. Por esta razón, como parte inicial del proyecto se desea tener una muestra estadística representativa del consumo de baterías en el país, que permita estimar cómo se distribuye el consumo de baterías. Para obtener de qué tamaño debe ser la muestra estadística se utilizó la siguiente fórmula (Mora, 2013):

$$\text{Tamaño de muestra} = \frac{\frac{z^2 \cdot p(1-p)}{e^2}}{1 + \frac{z^2 \cdot p(1-p)}{e^2 N}}$$

Donde,

z : puntuación según el nivel de confianza, adim

p : variabilidad (se escoge la máxima 50%), adim

e : margen de error (porcentaje expresado con decimales), adim

N : tamaño de la población, adim

Por lo tanto, como se observa en la fórmula anterior se debe tener el tamaño de la población, es decir, saber la cantidad total de baterías que se consumen en el país, pero como se mencionó anteriormente, no se cuenta con la información suficiente, por lo que se realiza una aproximación, en la cual se considera que los datos de importaciones del INEC que aparecen en el Cuadro 1.1, son la población total de consumo de baterías en Costa Rica. Esta población se va a multiplicar por 30,5 % debido a que este es el porcentaje específico que representa el consumo de baterías zinc-manganeso (Sayilgn, y otros, 2009) La población del Cuadro 1.1 se pasa a unidades tomando los kilogramos totales entre el valor promedio de la masa de una batería.

De esta manera, se obtiene que la muestra que se debe recolectar con un 95 % de confianza y un margen de error del 6 %, es de 267 baterías (la recolección de baterías agotadas se realiza con colaboración de los estudiantes de la Universidad de Costa Rica, amigos y familiares). Una vez que se obtiene la muestra, se estima la distribución de consumo por tipo de batería, dividiendo la cantidad de baterías recolectadas de cada tipo (AAA, AA o D) entre la cantidad total de baterías recolectadas. La distribución de consumo fue de 74 % para las baterías AA, 14 % para las baterías AAA y 11 % para las baterías D.

3.2 PRUEBA PRELIMINAR

La literatura (Madrigal, 2013) respalda un proceso de reciclaje hidrometalúrgico, por lo que en esta investigación se realiza una prueba preliminar, en la que se trituran parte de las baterías recolectadas en el triturador que se encuentra en Lanname. A la muestra triturada, se le separan los componentes ferromagnéticos, con ayuda de un imán. Cabe destacar que, en esta parte del proceso, se pudo apreciar que debido a la trituración todos los componentes quedaron mezclados y contaminados. Por ejemplo, los componentes ferromagnéticos, aunque se separaron, quedaron llenos de la pasta catódica de las baterías, esto demandaría tener que realizar varios lavados para poder reciclarlos.

Luego, se utilizaron 5 gramos de la muestra y se incorporaron en agua en una relación solido-líquido de 20 mL/g para intentar separar el plástico, pero no fue posible por la presencia de trozos de lámina de zinc que evitan que el plástico flote (ver Figura 3.1).



Figura 3.1. Muestra de baterías trituradas mezclada con agua.

Se decidió diluir el zinc y el manganeso presente en la muestra con la adición de ácido sulfúrico en una concentración de 0,5 mol/L y 1 g de ácido ascórbico, debido a que la disolución utilizada fue de 100 mL (relación 10 g/L). La mezcla se agitó cada 30 min por 2 horas. Seguidamente se filtró, el líquido filtrado se muestra en la Figura 3.2. El sólido retenido en el filtro se separó y se observó que tenía varios componentes que pueden estar contaminados con residuos de la pasta catódica, que contiene metales pesados, los cuales aún en pequeñas concentraciones son muy tóxicos. Por lo que, la única solución sería cementarlo, para evitar que de alguna manera puedan entrar en contacto con el ambiente y generar un efecto perjudicial en el mismo.



Figura 3.2. Filtrado de la disolución de las baterías.

Lo siguiente que se hizo fue la precipitación de hidróxido de manganeso e hidróxido de zinc que según la literatura se da a pH 13 y 10, respectivamente. Para lograr esta precipitación selectiva, primero se precipitó el hidróxido de manganeso con hidróxido de sodio. Sin embargo, el resultado no fue lo que se esperaba porque como se observa en la Figura 3.3, el precipitado fue de un color anaranjado y tenía una consistencia espesa, lo que denota que tiene muchos contaminantes que, para lograr separarlos, demandaría la utilización de mucha más agua que al final del proceso quedaría contaminada.



Figura 3.3. Disolución de los componentes internos de las baterías.

La conclusión de esta prueba es que el utilizar agua para un proceso de reciclaje de baterías solo expande el volumen de contaminación. Por lo tanto, al final de esta prueba preliminar, no se considera viable este proceso de reciclaje para las baterías (ver Figura 3.4).

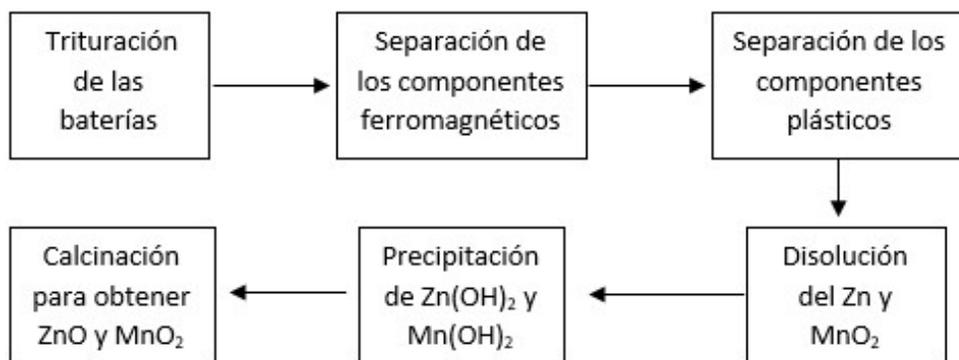


Figura 3.4. Procedimiento para realizar el reciclaje de las baterías por la ruta hidrometalúrgica (Elaboración propia).

3.3 SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL

Al no ser viable la ruta hidrometalurgia, se buscó realizar un diseño experimental con una metodología diferente. Para esta etapa se toma en cuenta la información estadística que se obtuvo anteriormente, en donde se obtienen las distintas marcas de consumo a nivel nacional, las cuales son en total 26 marcas y se detallan en el Anexo 1. La distribución de consumo de cada marca se puede observar en el gráfico de la Figura 3.5.

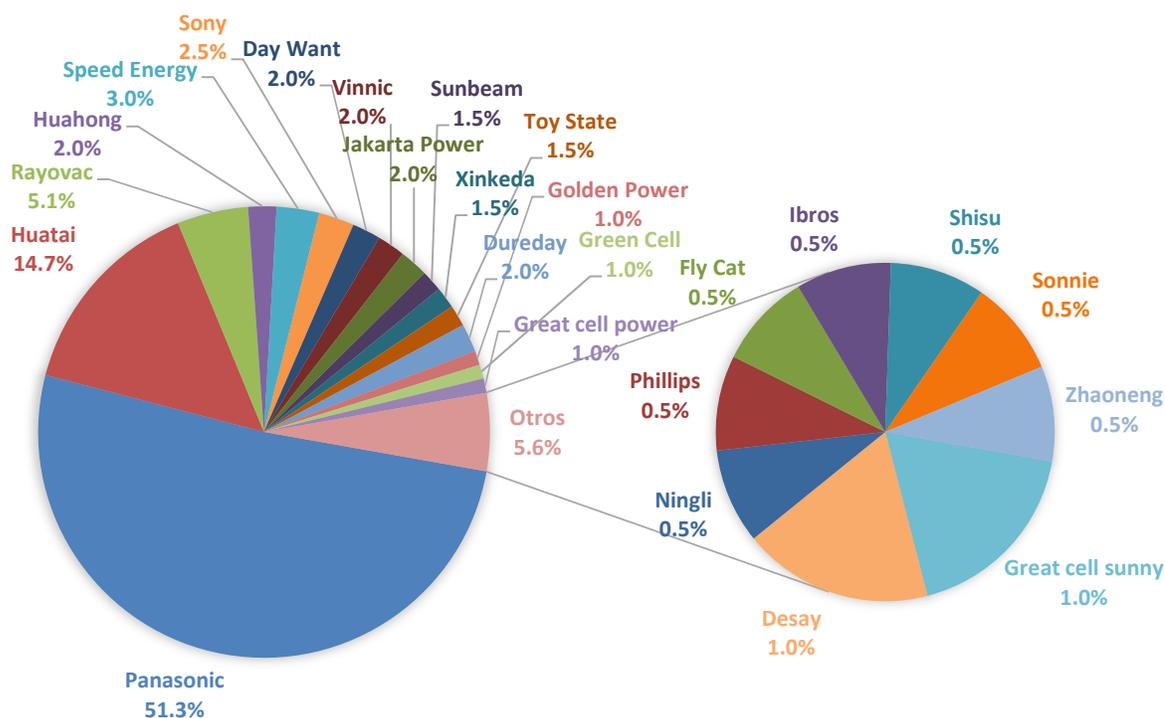


Figura 3.5. Distribución de consumo de las baterías en el país según su marca (Elaboración propia).

En el gráfico se observa que las marcas de mayor consumo en nuestro país son Panasonic con un 51,3 %, Huatai con un 14,7 %, Rayovac con un 5,1 % y Speed Energy con un 3 %. Por lo que en la siguiente parte del proyecto se procederá con un estudio de las baterías a varios niveles: por la marca, según el tipo de batería (AAA, AA, D) y según su estado (recién agotada o agotada hace tiempo), este último factor se determina de manera visual según el estado de la cobertura de la batería, se estima para las baterías viejas, un tiempo de

almacenamiento posterior a su agotamiento superior a un año. Cabe destacar que todos los niveles de estudio se comparan con los resultados para una batería nueva que sirven como referencia de cuáles son los mejores resultados que se pueden obtener, y para analizar la influencia por el tipo de la batería se mantiene constante la marca, la cual es Panasonic por ser la de mayor consumo (Ver detalle de las baterías escogidas en Anexo 2). La idea de estos factores de estudio escogidos es determinar si la mayoría de baterías agotadas que se encuentran en el país son candidatas para ser parte de un proceso de reciclaje.

3.4 ANÁLISIS DE LOS COMPONENTES DE LAS BATERÍAS

El análisis de los componentes de las baterías se inició midiendo el voltaje y masa de las baterías, como se observa en el Cuadro A.1, el voltaje de las baterías nuevas, aunque el fabricante menciona que es de 1,5 V, es un poco mayor por lo que se considera un factor de seguridad. El voltaje para las pilas agotadas recientemente está en la mayoría de los casos en valores superiores a 1,0 V, únicamente las pilas agotadas hace más de un año (viejas) no presentan voltaje en algunos casos.

Luego, se abren las baterías con ayuda de un esmerilador, cortando los extremos y de forma longitudinal. De manera manual se procede a abrir y separar cada componente de las baterías los cuales también se pesan, los datos se muestran en los Cuadro A.2 y A.3 (se separan los componentes de manera manual para evitar su contaminación).

Los porcentajes de recuperación por batería, sumando la masa obtenida de cada componente, se observan en el Cuadro B.1. Estos porcentajes se encuentran bastante altos (> 84 %) y se puede ver que no tienen alguna relación con el hecho de que la batería sea nueva o agotada, tiene que ver más con el proceso y la manipulación de las baterías a la hora de abrirlas. En la Figura 3.6 se observa cada componente de las baterías Panasonic, esta batería se analiza de forma independiente porque es la única que tiene una cobertura externa metálica y una interna de plástico.

La medición de la masa de cada componente permite obtener un porcentaje m/m que representa cada componente, se toma en cuenta solo los valores de las muestras de baterías nuevas para aproximar el porcentaje máximo que estos pueden representar. En el caso de las chapas metálicas y el tapón de plástico se analizan como un solo componente que se considera extremos de las baterías, y el cartón que divide el zinc de la pasta catódica, así como el que divide la pasta catódica del tapón plástico también se considera un solo componente y se reporta una masa global. Los porcentajes m/m serían 15,65 % de la cobertura de hierro, 11,96 % de los extremos, 12,01 % de la lámina de zinc, 1,24 % de la cobertura plástica, 2,49 % del cartón, 5,71 % de la barra de grafito, y 50,93 % de la pasta catódica.

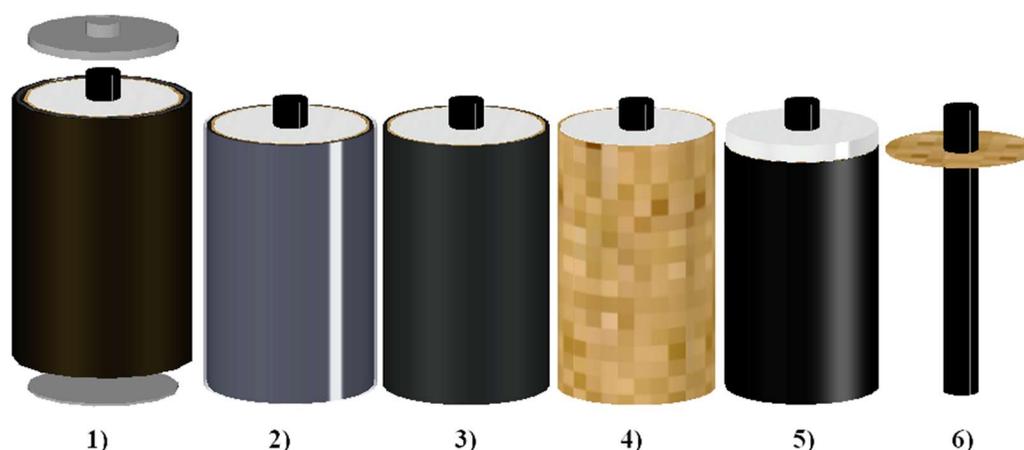


Figura 3.6. Componentes de las baterías Panasonic: 1) chapas metálicas y cobertura de hierro, 2) cobertura de plástico transparente, 3) lámina de Zn, 4) cartón, 5) pasta catódica y tapón plástico y 6) barra de grafito y cartón divisorio (Elaboración propia).

Las baterías de las otras marcas (Huatai, Rayovac y Speed Energy) tienen una ligera diferencia en sus componentes debido a que no tienen cobertura de hierro ni la cobertura interna de plástico, los componentes de las demás baterías se ilustran en la Figura 3.7. El porcentaje m/m de cada componente sería 1,04 % de la cobertura plástica externa, 15,64 % de los extremos, 14,10 % de la lámina de zinc, 3,49 % del cartón, 7,66 % de la barra de grafito y 58,08 % de la pasta catódica.

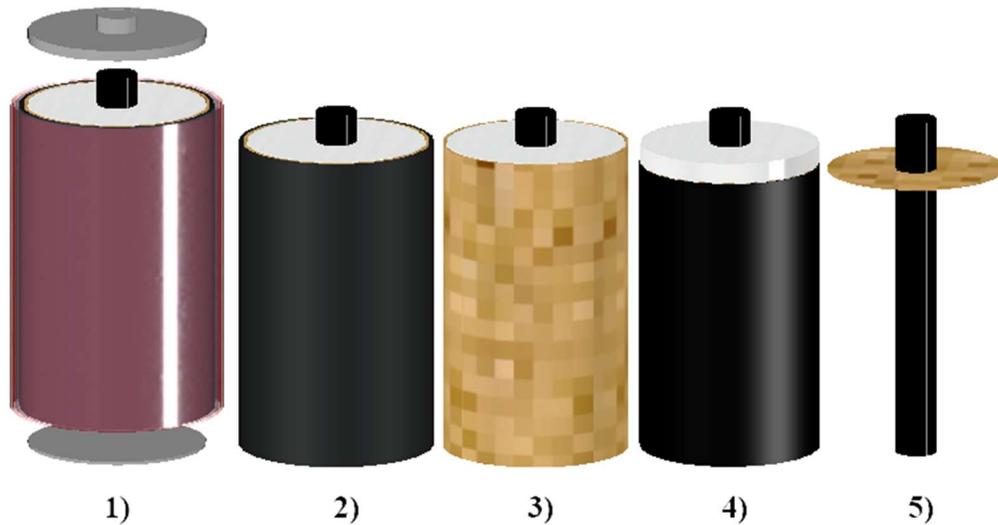


Figura 3.7. Componentes de una batería de cobertura plástica: 1) chapas metálicas y cobertura de plástico, 2) lámina de Zn, 3) cartón, 4) pasta catódica y tapón plástico y 5) barra de grafito y cartón divisorio (Elaboración propia).

En el Cuadro A.3 se aprecia que el componente que tiene mayor variación es el valor recuperado de la lámina de zinc. El valor de la masa obtenida para las láminas de zinc de las baterías agotadas se compara con la masa de las láminas de zinc de las baterías nuevas que representan el máximo valor que se puede obtener a la hora de abrir las baterías con una esmeriladora. En el Cuadro 3.1 se presenta la comparación de la masa que se logró recuperar de la lámina de zinc con las baterías agotadas y la que se esperaba que corresponde a la masa de las láminas de zinc de las baterías nuevas.

Cuadro 3.1. Comparación de la recuperación de la masa esperadas con la que se logra obtener de las láminas de zinc al abrir las baterías con una esmeriladora, tomando en cuenta el tipo de batería.

Tipo de batería	Recuperación esperada (g)	Recuperación lograda (g)
AAA	1,1307	0,5468
AA	1,8007	1,1814
D	4,8414	0,0000

En cuanto a la recuperación de la lámina de zinc según la marca de la batería, la recuperación promedio para la lámina de zinc de la batería Panasonic, Huatai, Rayovac y Speed Energy se muestra en el Cuadro 3.2.

Cuadro 3.2. Comparación de la recuperación de la masa esperadas con la que se logra obtener de las láminas de zinc al abrir las baterías con una esmeriladora, tomando en cuenta la marca de la batería.

Marca de batería	Recuperación esperada (g)	Recuperación lograda (g)
Panasonic	1,8007	1,2825
Huatai	1,8259	1,4562
Rayovac	2,3814	0,6426
Speed Energy	0,9926	0,1318

Al analizar estos resultados y la experiencia al abrir las baterías, se observa que el principal componente que sufre una transformación física es la lámina de Zinc (Ver Figura 3.8). El Zinc es la parte anódica de la batería, por esa razón su agotamiento se produce cuando este componente se comienza a oxidar. En el momento que esta oxidación crea pequeños agujeros en la lámina, proporcionalmente decae la eficiencia de transferencia de electrones del ánodo al cátodo y por ende el voltaje de la batería (Arán, y otros, 2013).



Figura 3.8. Láminas de Zinc correspondientes a las baterías agotadas.

3.5 ANÁLISIS DE LA PASTA CATÓDICA

El segundo foco de estudio de esta investigación es analizar la pasta catódica. La pasta catódica se analizó con cinco técnicas que son espectrofotometría de fluorescencia de rayos X, un ensayo de batería abierta, voltimetría, ensayo de batería semi-abierta y ensayo de batería cerrada.

3.5.1 Prueba de espectrofotometría de fluorescencia de rayos X

La masa de la pasta catódica se observa en el Cuadro A.2, esta pasta se somete a un análisis semi-cuantitativo con el equipo de espectrofotometría de fluorescencia de rayos X del CELEQ.

El objetivo del análisis fue determinar posibles diferencias en la presencia de metales pesados. Los fabricantes de baterías incorporan metales pesados en la formulación de las baterías para evitar las reacciones paralelas, que ocurren durante el almacenamiento y el periodo en que existe reposo entre las distintas descargas, con lo que se puede generar fugas (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000). Los metales pesados se enlistaron en el marco teórico y se analizan debido a su toxicidad y efectos en el ambiente. Los resultados se reportan en los Cuadros del A.4 al A.20.

En el Cuadro 3.3 se observa un resumen de los resultados obtenidos para todas las marcas, utilizando el promedio de las tres muestras analizadas (batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo). En este estudio se analiza la presencia de metales pesados en las distintas baterías, por el hecho de que estos podrían ser un desafío en un futuro proceso de reciclaje (sustancias altamente contaminantes).

Cuadro 3.3. Elementos pesados presentes a nivel promedio en baterías de distintas marcas.

Componentes	Panasonic / (%m/m)	Rayovac/ (%m/m)	Huatai / (%m/m)	Speed Energy / (%m/m)
MgO	4.767	1.633	3.900	3.800
Al ₂ O ₃	4.753	3.320	4.463	4.380
SiO ₂	6.723	7.450	11.087	11.107
P ₂ O ₅	2.293	1.657	2.093	1.740
SO ₃	2.963	2.523	2.680	2.013

Continuación Cuadro 3.3. Elementos pesados presentes a nivel promedio en baterías de distintas marcas.

Componentes	Panasonic / (%m/m)	Rayovac / (%m/m)	Huatai / (%m/m)	Speed Energy / (%m/m)
Cl	22.020	14.097	23.187	17.247
K ₂ O	2.667	3.347	2.123	1.903
CaO	0.927	1.857	0.653	0.377
TiO ₂	0.430	0.670	0.483	0.510
V ₂ O ₅	0.563	0.757	0.440	0.413
Cr ₂ O ₃	0.500	0.667	0.387	0.330
MnO	11.740	13.113	9.847	8.333
Fe ₂ O ₃	4.917	8.007	8.993	11.390
NiO	0.020	0.017	0.033	0.033
CuO	0.063	0.063	0.053	0.067
ZnO	34.563	40.700	29.520	36.247
Br	0.010	0.007	0.010	0.000
SrO	0.007	0.003	0.013	0.023
ZrO ₂	0.027	0.043	0.013	0.000
CdO	0.003	0.003	0.003	0.007
PbO	0.023	0.047	0.010	0.073

Las muestras de diferentes estados y nuevas, aunque por razones de agotamiento de los materiales pudiesen ser un poco diferentes, el análisis del promedio de estas muestras es pertinente debido a que sería una situación similar con la que se tendría que enfrentar un proceso de reciclaje dado que llegarían baterías en todos los estados.

Para este estudio se comienza analizando las baterías por marcas en estado recién agotada o agotada hace tiempo. El análisis de las baterías Panasonic se encuentran en los Cuadros A.4, A.5 y A.6. Pero para facilitar el análisis de esta prueba, en el Cuadro 3.4 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para estas muestras.

Las muestras de las baterías Panasonic tienen un potencial contaminante con metales como el aluminio, hierro, manganeso, vanadio, cromo, níquel, zinc, cadmio, cobre y plomo. En el

caso del plomo y cadmio, las muestras para esta marca reportan concentraciones m/m muy bajas (0,01 %), incluso para las muestras de las baterías agotadas ya no se reporta cadmio. Pero se debe tomar en cuenta que estos son unos de los metales más contaminantes, aunque sea en pequeñas concentraciones.

Cuadro 3.4. Metales pesados presentes en las muestras de baterías Panasonic.

Componentes	Nueva / (%m/m)	Recién Agotada / (%m/m)	Agotada hace tiempo / (%m/m)
MgO	3,10	7,60	3,60
Al ₂ O ₃	4,27	5,75	4,24
SiO ₂	7,48	8,88	3,81
P ₂ O ₅	2,06	2,69	2,13
SO ₃	2,91	3,12	2,86
Cl	22,96	23,47	19,63
K ₂ O	3,32	0,00	4,68
CaO	2,61	0,17	0,00
TiO ₂	0,77	0,21	0,31
V ₂ O ₅	0,75	0,45	0,49
Cr ₂ O ₃	0,62	0,42	0,46
MnO	13,20	11,39	10,63
Fe ₂ O ₃	6,21	5,61	2,93
NiO	0,05	0,01	0,00
CuO	0,06	0,05	0,08
ZnO	29,46	30,19	44,04
Br	0,02	0,01	0,00
SrO	0,02	0,00	0,00
ZrO ₂	0,08	0,00	0,00
CdO	0,01	0,00	0,00
PbO	0,01	0,01	0,05

Por ejemplo, en el Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales se establecen límites máximos permitidos de metales tóxicos en las aguas de vertido (ver Figura 3.9), y el plomo y cadmio son unos de los metales con límites más bajos permitidos, si bien el desecho a

analizar es un sólido, se debe considerar las posibles lixiviaciones y contaminaciones de mantos acuíferos, por lo que este reglamento y estos parámetros son pertinentes. El hecho de que exista la presencia de plomo y cadmio ya evita que esta pasta catódica pueda ser dispuesta en la basura convencional.

Parámetro	Límite Máximo
- Materia flotante	Ausente
- Mercurio	0,01 mg/L
- Aluminio	5 mg/L
- Arsénico	0,1 mg/L
- Bario	5 mg/L
- Boro	3 mg/L
- Cadmio	0,1 mg/L
- Cloro residual	1 mg/L
- Color (pureza) ¹	15%
- Cromo	1,5 mg/L
- Cianuro total	1 mg/L
- Cianuro libre	0,1 mg/L
- Cianuro libre en el cuerpo receptor, fuera del área de mezcla	0,005 mg/L
- Cianuro disociable en ácido débil	0,5 mg/L
- Cobre	0,5 mg/L
- Plomo	0,5 mg/L
- Estaño	2 mg/L
- Fenoles	1 mg/L
Parámetro	Límite Máximo
- Fosfatos	25 mg/L
- Nitrógeno total	50 mg/L
- Níquel	1 mg/L
- Zinc	5 mg/L
- Plata	1 mg/L
- Selenio	0,05 mg/L
- Sulfitos	1 mg/L
- Sulfuros	25 mg/L
- Fluoruros	10 mg/L
- Hidrocarburos	10 mg/L

Figura 3.9. Límites máximos permitidos para parámetros complementarios de aguas residuales vertidas en un cuerpo receptor (Poder Ejecutivo, 2007).

Además, cuenta con concentraciones altas de manganeso (parte esencial de la batería ya que el cátodo es dióxido de manganeso), aluminio, hierro y zinc, este último componente incluso es mayor al tratarse de una muestra de batería agotada, esto es debido a que al abrir la batería se puede ir cierta cantidad del ánodo oxidado (Zn) en la pasta catódica.

Por último, se encuentran reportes bajos de níquel, vanadio, cobre y cromo, pero siguen siendo un problema al trabajar con grandes cantidades de baterías para reciclar y disponer los desechos.

En cuanto a la marca Rayovac, los resultados de los análisis se observan en los Cuadros A.7, A.8 y A.9, se aprecia que los metales presentes en la muestra, que son de cuidado por su toxicidad en el ambiente, son: aluminio, hierro, manganeso, vanadio, cromo, zinc, cadmio, plomo, níquel y cobre. La diferencia con la marca Panasonic es que la concentración de plomo a nivel promedio entre las tres muestras es 0,03% mayor, como se dijo anteriormente, este es uno de los metales que provoca más problemas al ambiente, aunque sea en bajas concentraciones.

El manganeso, aluminio, hierro y el zinc siguen estando en grandes concentraciones pues son parte esencial de la batería. El cromo, vanadio, níquel y cobre están en esta marca también en bajas concentraciones, pero igual serían un problema a la hora de disponer el residuo.

Los resultados de la marca Huatai están en los tres cuadros siguientes (A.10, A.11 y A.12), los metales contaminantes de esta muestra son aluminio, hierro, manganeso, vanadio, cromo, níquel, cobre, zinc y plomo. La diferencia con las marcas anteriores es que ésta no presenta cadmio, no obstante, sí contiene plomo. Con respecto a los demás metales el comportamiento se mantiene.

La última marca es Speed Energy, los Cuadros A.13, A.14 y A.15 muestran los resultados de esta marca. Los metales contaminantes de esta marca son aluminio, hierro, manganeso, vanadio, cromo, níquel, cobre, zinc, cadmio y plomo. Cabe destacar que esta marca, aunque sigue teniendo concentraciones bajas de plomo, es la que tiene la mayor concentración en comparación a las otras marcas, y al tratarse de uno de los metales más contaminantes cada diferencia en la concentración es importante, aunque sea muy pequeña. Los demás metales tóxicos presentan el mismo comportamiento que el de las demás marcas estudiadas.

La presencia de todos los metales tóxicos evita que las baterías se puedan disponer de forma convencional. Pero para comprender mejor la diferencia entre marcas y el grado de

contaminación que se puede dar al tener cantidades considerables de baterías agotadas se analiza el gráfico de la Figura 3.10. En este gráfico se analizan los metales más tóxicos presentes a nivel promedio en las distintas muestras, se puede ver que, la marca Huatai es la que presenta niveles más bajos de cadmio y plomo con un 0,00 % y 0,01 %, respectivamente. Mientras que la marca Speed Energy es la que presenta niveles más altos de cadmio y plomo con un 0,007 % y 0,07 %, para ambos metales.

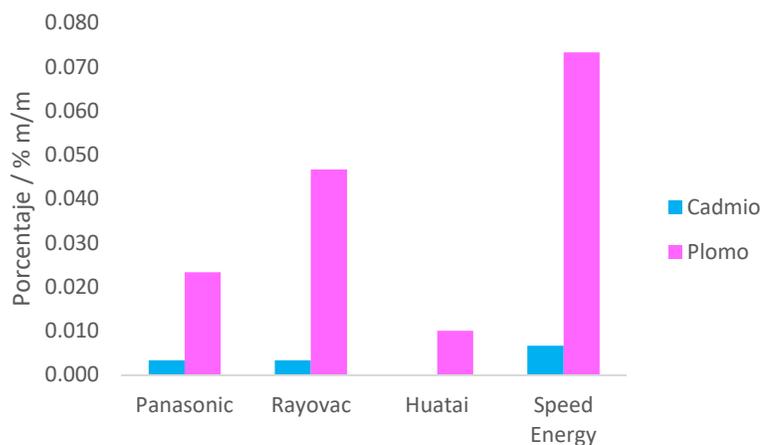


Figura 3.10. Porcentaje promedio de cadmio y plomo presente en las distintas marcas de baterías.

El análisis también se realiza para estudiar si existen algunas diferencias al trabajar con distintos tipos de batería, pero la marca se mantiene fija (Panasonic). Como se puede apreciar en los Cuadros A.16 a A.20, los metales tóxicos presentes en las muestras son los mismos que se comentaron anteriormente para esta marca, a excepción de las baterías AAA donde se reportan bajas concentraciones de molibdeno, y no se aprecia la presencia de plomo. Para los demás metales pesados, se cumple el comportamiento que se analizó anteriormente, sin importar el tipo de las baterías.

En general, para todas las marcas y tipos de baterías, la diferencia más notable entre baterías nuevas y agotadas es el aumento en la concentración de óxido de zinc. Aunque se esperaban diferencias en cuanto al agotamiento de los materiales entre una batería nueva y una vieja, en este análisis no se aprecia porque al ser un análisis semi cuantitativo, el equipo reporta por ejemplo MnO_2 , que es un componente que se esperaba reaccionará y

pasará de dióxido de manganeso (MnO_2) a hidroxymanganeso (MnOOH) (Bocchi, Ferracin, & Biaggio, 2000), pero el equipo reporta ambos compuestos como un óxido de manganeso. Sin embargo, el estudio es valioso para el análisis de metales pesados.

Por la experiencia de abrir las baterías agotadas se observa que cuando las baterías están muy viejas la pasta catódica se encuentra compacta y parecía haber perdido contacto con la barra de grafito. Entonces surge la duda si la pasta catódica sufre algún agotamiento o se podría reutilizar en otras baterías con ánodos nuevos y al ser morterizada.

3.5.2 Experimento de batería abierta

En esta parte del proyecto se plantea un experimento para determinar la diferencia entre los compuestos de la pasta catódica de una batería nueva y una batería agotada, con el fin de saber si se puede reintegrar la cantidad del principal compuesto agotado en este componente y necesario para que se dé la reacción de transferencia de electrones (MnO_2). El experimento que resultó pertinente para este caso fue realizar una batería casera en la que se utilizara una lámina de zinc de una batería nueva, un cartón y barra de grafito en buen estado, y las distintas pastas catódicas de las baterías, tanto de las distintas marcas como estado (recién agotadas o agotadas hace tiempo) y tipo (AAA, AA, D). La colocación de los componentes se realizó colocando primero la lámina de zinc, luego el cartón, encima la pasta catódica y finalmente la barra de grafito, y realizando la conexión del multímetro como se muestra en la Figura 3.11, donde fue importante realizar una pequeña presión en la barra de grafito para asegurar el contacto de los componentes y hacer la lectura del voltaje por medio de un multímetro.

Los resultados del experimento se muestran en el Cuadro A.21, donde se comparan los voltajes obtenidos con los que generaron las baterías (correspondientes a cada pasta catódica utilizada) inicialmente cuando se encontraban cerradas. Los resultados muestran que en este experimento se pierde eficiencia en la generación de voltaje de las baterías nuevas, en contraste las baterías agotadas muestran voltajes superiores a los que se habían leído al estar la batería cerrada. Esto es alentador al considerar que un componente

limitante es la lámina de zinc o lo seca que se ponga la pasta catódica lo que la hace perder contacto con la barra de grafito (en el caso de las baterías muy viejas), pero en el momento que se abren y morterizan se reestablece el potencial para volver a utilizarla.

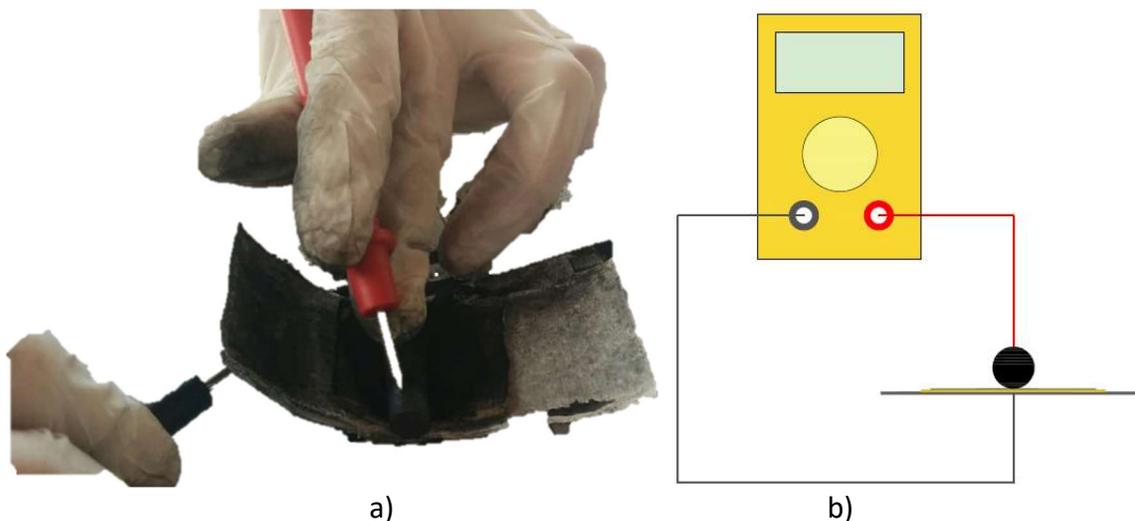


Figura 3.11. Experimento de batería casera: a) Ilustración real de la batería abierta, b) Dibujo de la distribución de los componentes necesarios para la batería abierta.

Por esa razón se decide realizar un experimento más en el cual las pastas catódicas de las baterías se modifican con la adición de MnO_2 que, al ser parte fundamental de la reacción de transferencia de electrones de las baterías, fuera el componente necesario para llegar a un voltaje de 1,5 V o superior, que es el voltaje esperado en una batería nueva.

El experimento se realiza con los mismos componentes que los mencionados anteriormente, solo que en este caso la masa de la pasta catódica se fija en 2 gramos. Se realiza varias adiciones de MnO_2 en un valor de 0,5 gramos y por cada vez que se agrega este compuesto se toma una lectura del voltaje. El experimento se realiza tres veces, pero variando la marca con la que se trabaja, el comportamiento de cada muestra se grafica como se observa en la Figura 3.12.

Los resultados demuestran que las baterías en algunos casos como en la Panasonic y las Rayovac al agregar dióxido de manganeso en un momento decrecen, pero si se adiciona un poco más de MnO_2 vuelve a aumentar. Por otro lado, sin importar la marca, ninguna batería

logra llegar a un voltaje superior a 1,5 V, a pesar de que se haya agregado la misma cantidad de MnO_2 que de muestra de pasta catódica.

Por lo que se tienen varias conclusiones de este experimento, la adición de dióxido de manganeso no es suficiente para lograr aumentar significativamente el voltaje que puede generarse con una pasta catódica reciclada. Además, se debe considerar el estado agotado del electrolito que es el otro componente esencial en la reacción de las baterías.

Sin embargo, se cree que el problema por el cual no se puede llegar a voltajes altos como los que se tenían en las baterías nuevas es por el hecho de estar la batería abierta y la pasta catódica no rodea completamente la barra de grafito. Incluso puede que la mezcla no fuera completamente homogénea y no se favoreciera el contacto del MnO_2 con el medio conductor (grafito).

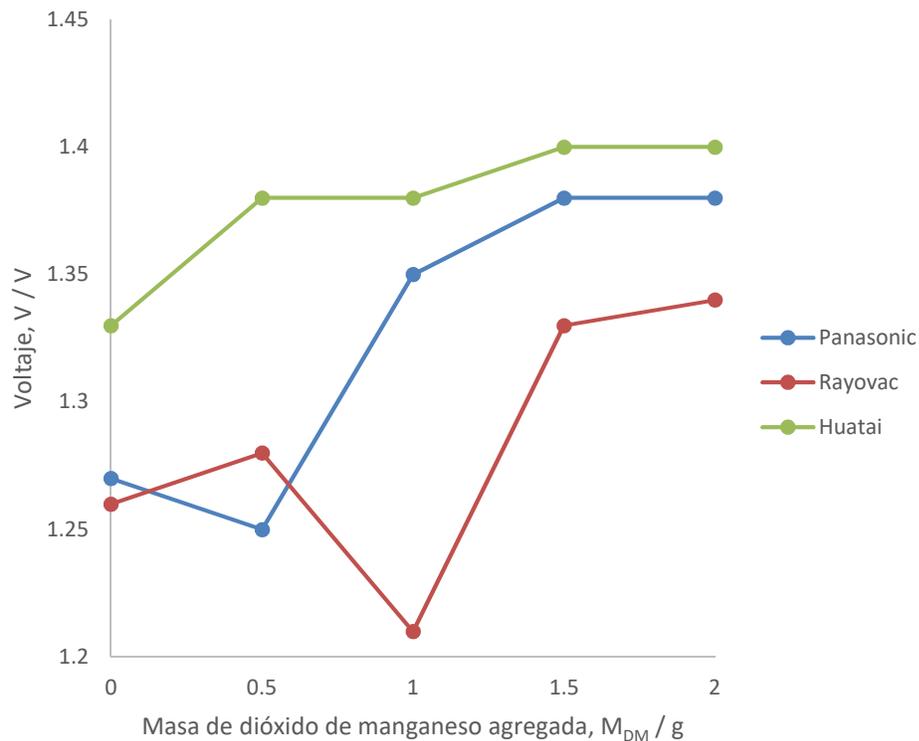


Figura 3.12. Voltajes obtenidos al agregar MnO_2 a pastas catódicas de distintas baterías.

3.5.3 Prueba de voltametría

La pasta catódica se somete a otra prueba para comprobar si su respuesta electroquímica permitiría encontrar una aplicación para ella, aunque ya haya sido utilizada. La prueba que se realiza se denomina voltametría, la cual como se mencionó en la sección de marco teórico puede realizarse de varias maneras, para este estudio se utiliza la voltametría cíclica y la de pulso diferencial.

El electrodo de trabajo fue un electrodo de copa invertida en el que se colocaba el material de la pasta catódica ligeramente humedecido con disolución de 0.1 mol/L de NH_4Cl , el electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) y el contra electrodo fue una barra de carbón vítreo. Se utilizó una disolución 0.1 mol/L de NH_4Cl como electrolito soporte, el mismo tipo de electrolito utilizado en las baterías.

En la Figura 3.13 se observan los voltamogramas cíclicos obtenidos para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo, donde sus extremos de voltaje son -2,0 V y 1,5 V, se escogen estos extremos de voltaje porque después de estos, se generan burbujas de hidrógeno que crean interferencia en la medición de la corriente.

La respuesta de la corriente con respecto al voltaje aplicado revela que, en el mejor de los casos que sería cuando se trabaja con la pasta catódica de una batería nueva, los extremos de corriente son -4,34 mA y 2,69 mA. La parte de oxidación de la gráfica, es decir, la parte anódica muestra una reacción electroquímica en -1,05 V que se mantiene para una batería recién agotada solo que un poco trasladada a -0,89 V y para el caso de la batería agotada hace tiempo ya no se aprecia de manera clara este comportamiento.

En general, el comportamiento electroquímico de una batería recién agotada es muy similar al de una batería nueva, sin embargo, se aprecia el agotamiento de los compuestos internos al trasladarse las señales máximas de corriente y la reacción en la parte anódica. Los límites de corrientes a los que llega esta muestra son - 3,45 mA y 1,99 mA.

En la batería agotada hace tiempo debe generarse un agotamiento bastante significativo de los compuestos presentes en ella, puesto que su comportamiento electroquímico difiere de

manera muy apreciable con respecto al de una batería nueva. Los límites máximos de corriente que esta muestra puede alcanzar son $-1,39 \text{ mA}$ y $0,69 \text{ mA}$.

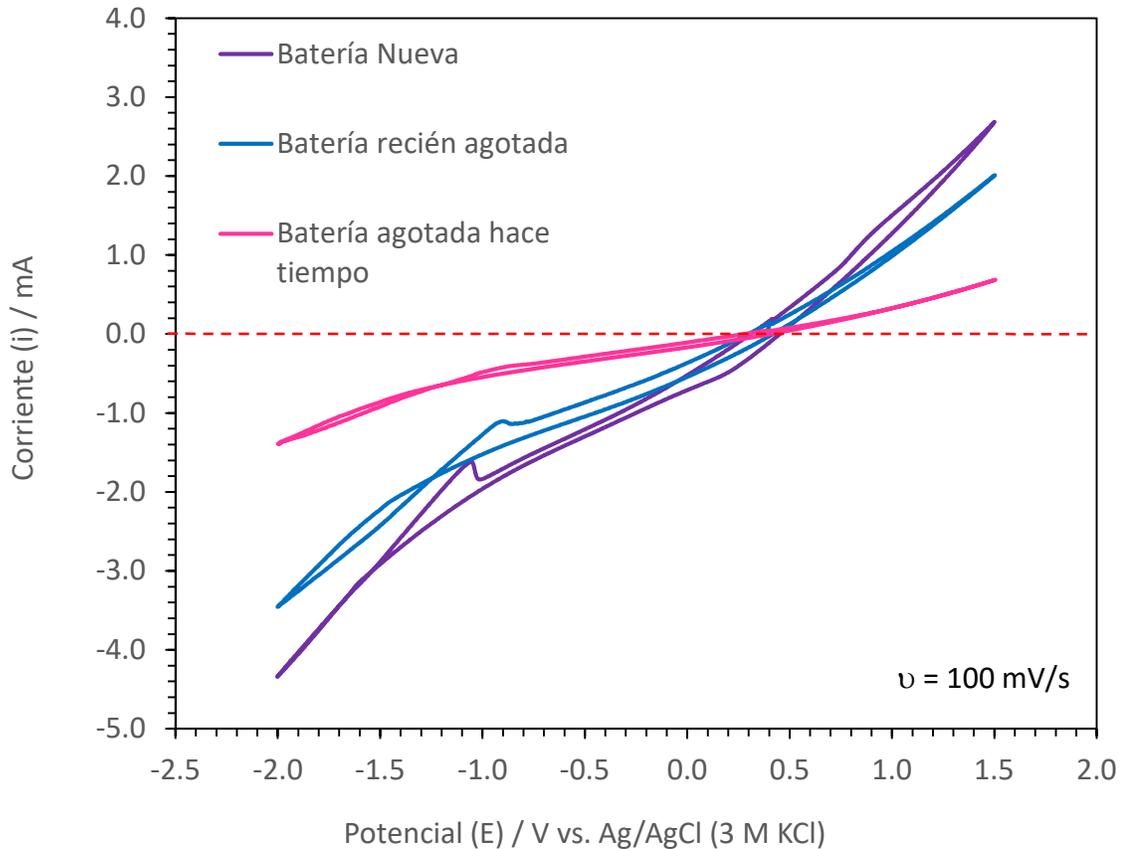


Figura 3.13. Voltamograma cíclico para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo.

La técnica de voltametría de pulso diferencial es una técnica mucho más sensible que la voltametría cíclica y permite detallar mejor las señales de las muestras en la parte de reducción o de oxidación. En la Figura 3.14 se muestra el caso de la zona de reducción que corresponde también a la zona catódica, el voltaje se lleva de $1,5 \text{ V}$ a $-2,5 \text{ V}$. En una batería nueva se puede apreciar una clara respuesta electroquímica de aproximadamente $-1,04 \text{ V}$ a $0,34 \text{ V}$, en una batería recién agotada todavía se observa un comportamiento similar pero ligeramente corrida, yendo de $-1,50 \text{ V}$ a $0,28 \text{ V}$, pero en una batería agotada hace tiempo este comportamiento está casi perdido por completo.

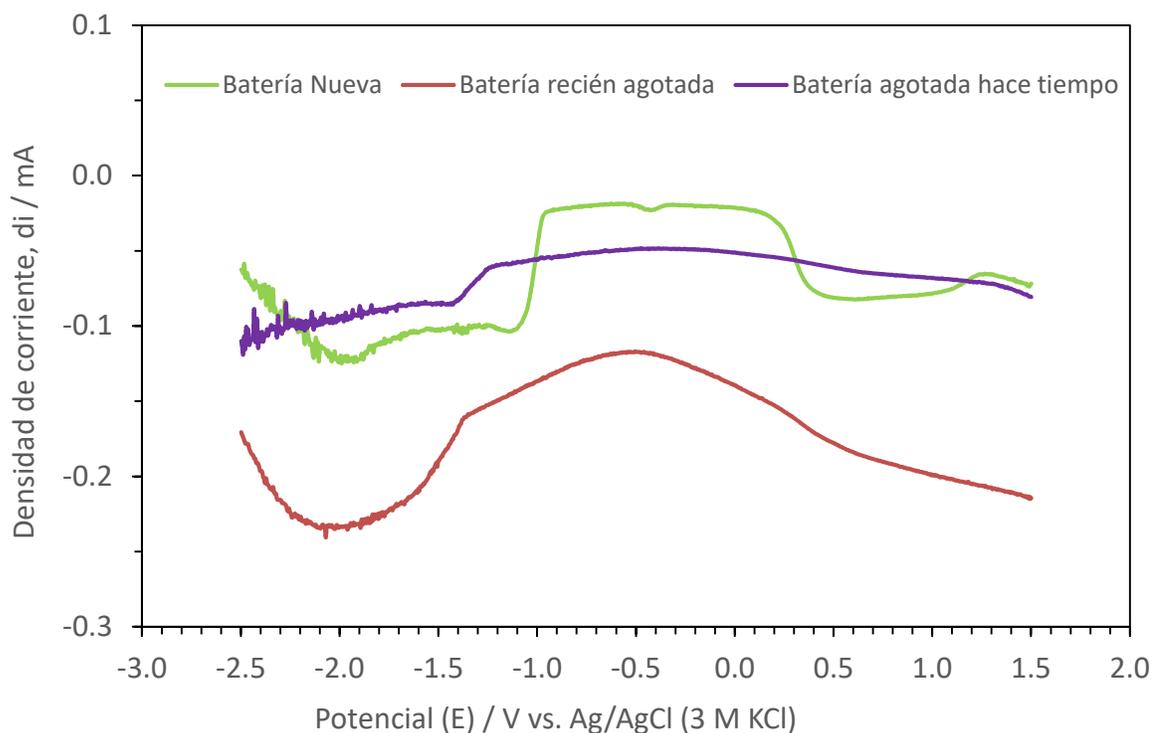


Figura 3.14. Voltamograma catódico de pulso diferencial para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo.

En la Figura 3.15 se muestra el voltamograma para la zona de oxidación o anódica, realizando la prueba de un voltaje de -2,5 V a 1,5 V. El inicio de la prueba tiene algo de ruido producto de que está en un límite en el cual el voltaje administrado ya no solo genera interacción entre la muestra, el electrolito y los electrodos, sino que se da la formación de burbujas de hidrogeno vía reducción del agua.

Las muestras de una batería nueva y una recién agotada muestran un comportamiento similar, aunque nuevamente las señales de la batería recién agotada están un poco corridas y son de menor intensidad. La muestra de la batería nueva tiene una señal en -0,81 V esa misma señal en la batería recién agotada es más difícil de apreciar por toda la interferencia inicial, pero aparece alrededor de -1,15 V, luego hay un deceso de corriente para ambas muestras y se vuelve a apreciar un aumento de corriente en aproximadamente 0,77 V para la muestra de la batería nueva y en 0,86 V para la batería recién agotada. En el caso de la

batería agotada hace tiempo se pierde el comportamiento electroquímico que se observa para los casos anteriores.

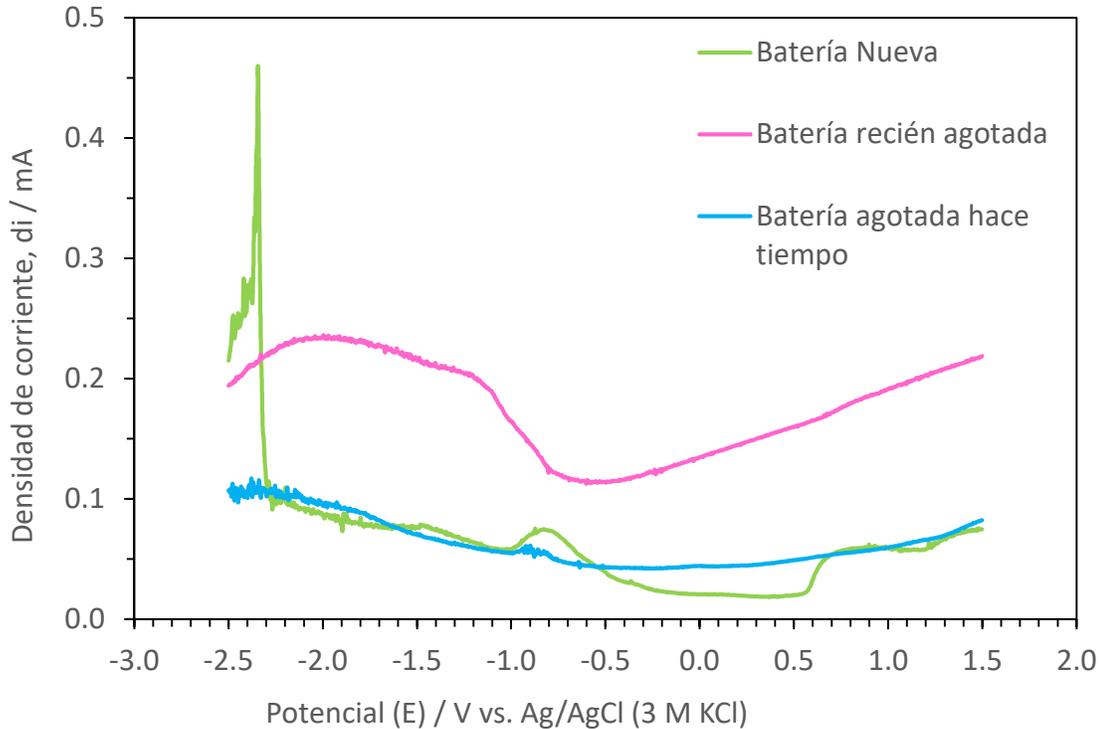


Figura 3.15. Voltamograma anódico de pulso diferencial para una batería nueva, recién agotada y agotada hace tiempo.

Los análisis electroquímicos se realizan nuevamente, pero esta vez para las especies que se espera en la muestra tengan el papel principal en respuesta electroquímica, es decir, para el dióxido de manganeso y el grafito. El objetivo de realizar el estudio para estos compuestos es analizar las señales características de los mismos y así entender la influencia que pueden tener en las diferencias electroquímicas a la hora de comparar una batería nueva con una agotada.

El primer análisis es una voltametría cíclica para una muestra de dióxido de manganeso, como se muestra en la Figura 3.16. Este análisis no muestra una respuesta electroquímica que se pueda asemejar al de las muestras de baterías. Además, se puede apreciar que para el caso de dióxido de manganeso los límites de corriente son inferiores a los que se esperaría en una batería nueva, estos extremos son -0,018 mA y 0,020 mA.

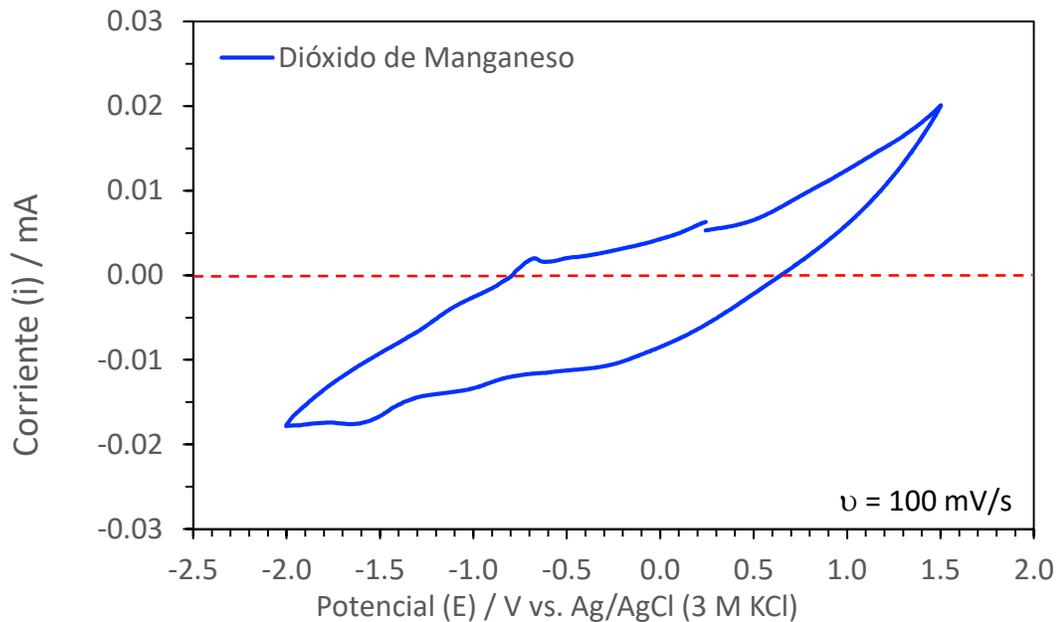


Figura 3.16. Voltamograma cíclico para una muestra de dióxido de manganeso.

En el caso del grafito, como se observa en la Figura 3.17, tampoco tiene un comportamiento semejante al de las muestras de la pasta catódica de las baterías, pero los extremos de corrientes son -3,39 mA y 2,92 mA, los cuales están más cercanos a las que se esperan en una muestra de una batería nueva.

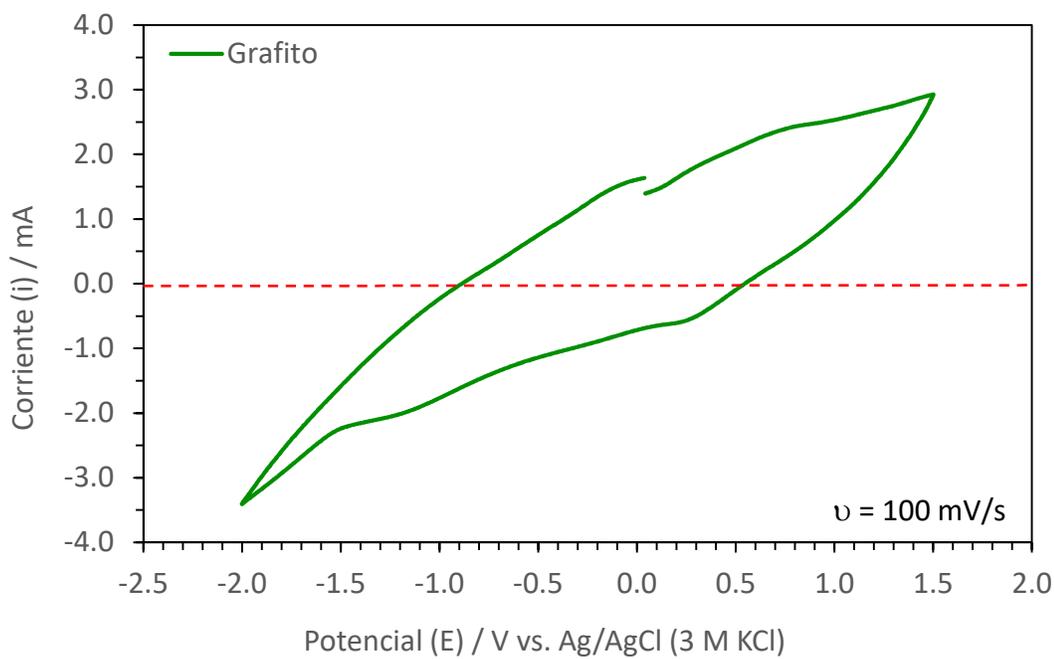


Figura 3.17. Voltamograma cíclico para muestra de grafito.

El análisis de estas sustancias se profundiza con una voltametría de pulso diferencial. En la Figura 3.18 se muestra el voltamograma catódico de la muestra de dióxido de manganeso, el cual tiene dos señales bastante marcadas que van de -1,42 V a 0,049 V, esta señal tiene una similitud con la señal que se observaba en el voltamograma catódico de la muestra de la batería nueva, solo que para el caso de la muestra de la batería nueva se encuentra traslapada con otras señales.

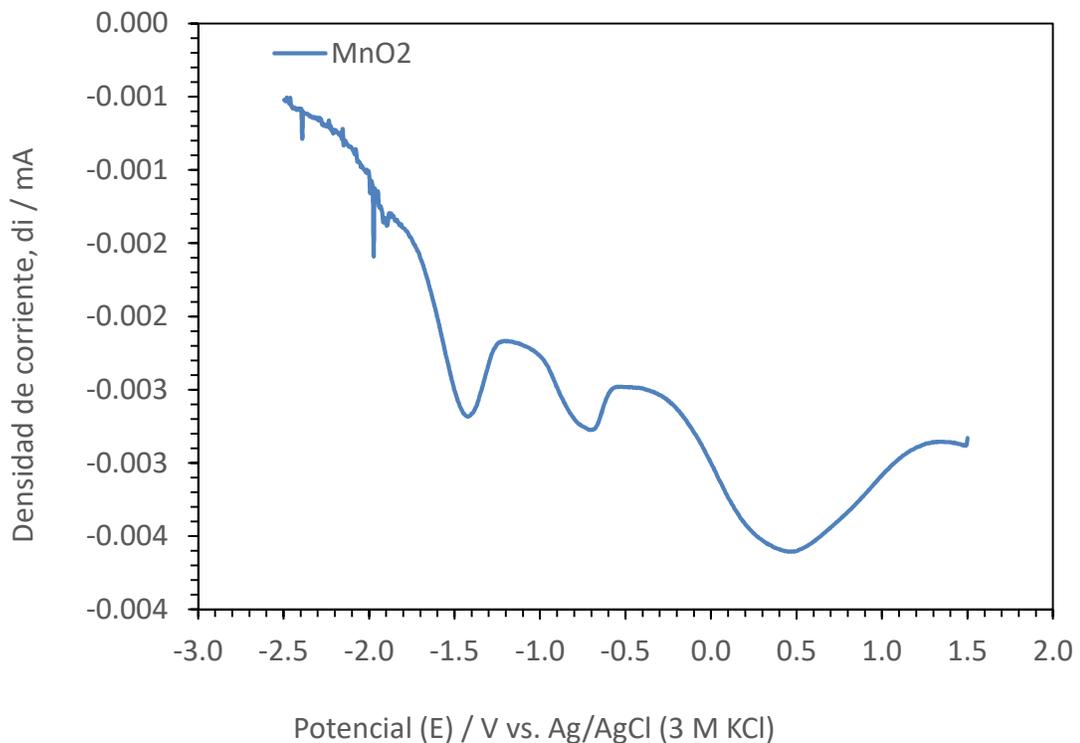


Figura 3.18. Voltamograma catódico de pulso diferencial para muestra de dióxido de manganeso.

En el caso del voltamograma anódico del dióxido de manganeso, que se observa en la Figura 3.19, no se observa ninguna similitud con el de las muestras de la pasta catódica de las baterías estudiadas. Lo cual era de esperar porque la función del dióxido de manganeso en la batería junto con el grafito es realizar el papel de cátodo.

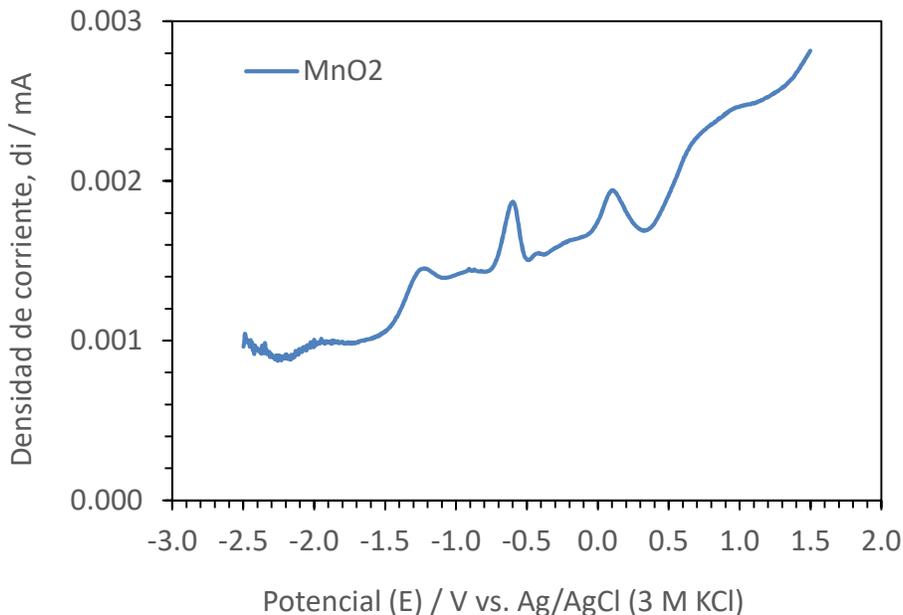


Figura 3.19. Voltamograma anódico de pulso diferencial para muestra de dióxido de manganeso.

En el caso de la muestra de grafito, en la Figura 3.20 se muestra el análisis de voltametría de pulso diferencial catódico, se muestra también una señal importante que va de -1.29 V a 0,040 V. Esto explica que en el voltamograma de las muestras de las baterías se vea una señal trasladada, ya que se aprecia que varios compuestos tienen una reacción en esta zona.

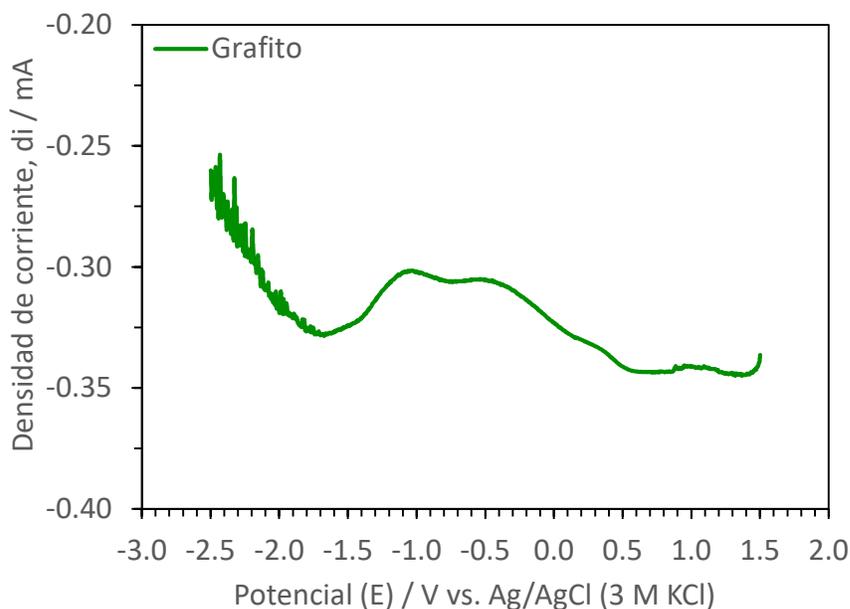


Figura 3.20. Voltamograma catódico de pulso diferencial para muestra de grafito.

En el caso del análisis de voltametría de pulso diferencial para la zona anódica para el grafito, no se encuentra alguna similitud apreciable que se pueda comparar con el de las muestras de las baterías estudiadas, como se observa en la Figura 3.21.

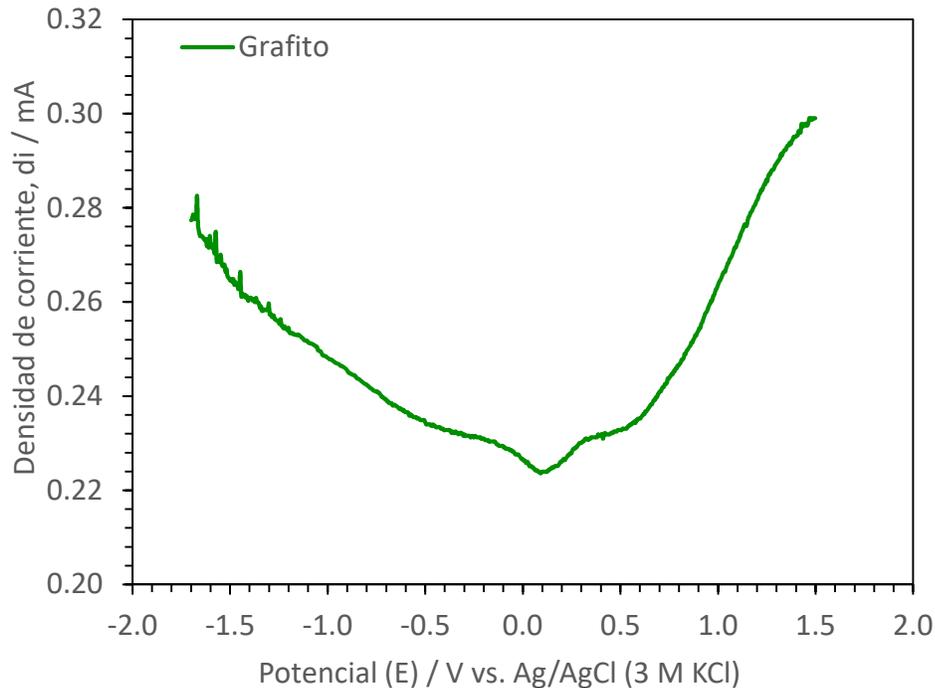


Figura 3.21. Voltamograma anódico de pulso diferencial para muestra de grafito.

Se conoce que las muestras de las pastas catódicas de las baterías son una mezcla de muchos componentes, pero donde la parte catódica se adjudica al dióxido de manganeso y el carbón. Por esta razón se realiza una muestra de estas sustancias, en donde se escoge arbitrariamente una relación 30:70 dióxido de manganeso-carbón. Sin embargo, los voltamogramas no revelaron información que pudiese utilizar para compararse con los voltamogramas de las baterías en estudio, ver Anexos 3, 4 y 5.

3.5.4 Prueba de batería semi-abierta

La prueba de voltametría revela que las pastas catódicas de las baterías recién agotadas todavía presentan un comportamiento similar al de la pasta nueva de una batería, únicamente se observa el agotamiento parcial de los componentes. Por esta razón, se realiza una prueba más en la cual se busca trabajar con la pasta catódica de una batería

nueva, una recién agotada y una recién agotada modificada con la adición de dióxido de manganeso (75:25), en baterías semiabiertas como la que se muestra en la Figura 3.22. En esta prueba la pasta catódica rodea completamente la barra de grafito por lo que se mejoran las condiciones con las que se trabajó en la prueba de batería abierta.



Figura 3.22. Vista superior de la prueba de batería semiabierta.

Los resultados de esta prueba se presentan en el Cuadro A.22, el experimento comienza midiendo el voltaje y la corriente inicial de las baterías nuevas, luego se procede a abrir de forma manual y retirar la mayor cantidad de pasta catódica, en este punto, se vuelve a medir la corriente y el voltaje, seguidamente, se introduce la pasta catódica a estudiar y se vuelve a medir el voltaje y corriente. En el experimento se observó que la compactación de la pasta catódica no era muy buena, debido a que, al estar la pasta catódica de manera granular, se podía estar generando ciertos espacios internos y diminutos entre un grano y otro. Estos espacios a su vez se encontrarían cerca del contacto de la pasta catódica con la barra de grafito.

Para solucionar el problema de compactación y unión de la pasta catódica con la barra de grafito se decide agregar aproximadamente 1 mL de agua (este componente es parte de la composición de la parta catódica según la composición que reporta la empresa Panasonic y que se adjunta en el Anexo 6) a la pasta catódica para generar una mezcla pastosa lo que favoreció que la pasta catódica se pudiera introducir más uniformemente alrededor de la barra de grafito, y se analiza el impacto en la corriente y el voltaje.

Los resultados del experimento revelan que, sí existe un efecto por trabajar con la pasta catódica sin compactar, debido a que, ni en el caso en el que se trabajó con una pasta catódica nueva se logró alcanzar un voltaje o corriente similar a la inicial de una batería cerrada. Sin embargo, la muestra que presenta los mejores resultados es la que corresponde a la pasta catódica modificada con dióxido de manganeso en una relación 75:25, respectivamente. En este caso, la pasta catódica sí tiene una influencia electroquímica, debido a que la medición de la corriente y voltaje es superior que cuando la batería estaba abierta y parcialmente sin pasta catódica.

3.5.5 Prueba de batería nueva

La prueba de batería nueva se realiza utilizando el kit escolar de la empresa Panasonic, el cual se muestra en la Figura 3.23, lo que ellos mencionan como polvo negro es la pasta catódica de la batería. Este kit permite armar de forma manual una batería lo más similar que como se arma una batería de forma automatizada en una empresa productora de baterías.



Figura 3.23. Componentes del kit escolar de la empresa Panasonic.

El experimento se realiza siguiendo el siguiente procedimiento que contiene el kit escolar y que se especifica en la Figura 3.24.



Figura 3.24. Procedimiento del kit escolar de la empresa Panasonic (Panasonic, 2019).

El experimento se realizó para únicamente dos pastas catódicas debido a que la empresa solo facilitó ese número de kits. Sin embargo, gracias a las pruebas antes realizadas se tiene claro que la pasta catódica que podría ser reutilizada es la de una batería recién agotada y modificada con dióxido de manganeso (relación 75% pasta catódica y 25 % dióxido de manganeso), que es el componente principal que pertenece a la pasta catódica y participa en la reacción de agotamiento de la batería. Además, tratando de llegar a una mezcla funcional de pasta catódica de una batería reciclada se utiliza 50 % de pasta catódica recién agotada y modificada y 50 % de pasta catódica nueva.

Por lo tanto, el experimento se realizó con una pasta catódica de una batería recién agotada y con una pasta catódica de una batería nueva. La razón de que se utilice la pasta catódica de una batería nueva es para que sirva como referencia de la máxima tensión y corriente que se puede obtener al armar una batería de esta manera. Las baterías obtenidas de los dos kits utilizados se muestran en la Figura 3.25.



Figura 3.25. Baterías obtenidas de los kits escolares de la empresa Panasonic.

Los resultados obtenidos revelan que para una batería armada con pasta catódica nueva el voltaje obtenido es de 1,64 V y una corriente de 0,52 A. Mientras que para una batería con pasta catódica reciclada la tensión fue de 1,54 V y la corriente de 0,10 A en el primer instante que se armó la batería, pero al realizar una segunda medición del voltaje para la batería que fue armada con pasta catódica nueva se encontraba en 1,60 V y para la batería con pasta catódica reciclada en 1,48 V.

La razón de que el voltaje disminuyera es producto de que se midió la corriente y para medir la corriente el multímetro simula un circuito abierto utilizando una resistencia muy pequeña con lo que se mide la máxima corriente que genera el dispositivo, pero con esto se descarga ligeramente.

En la prueba se puede ver que la corriente se encuentra mucho más baja que para una batería nueva realizada de forma industrial (alrededor de 7,30 A), como se ve en el Cuadro A.22 en la segunda columna. Por esta razón ambas baterías se encuentran con menos electrones circulantes para realizar la transferencia entre sustancias, pero la batería de pasta catódica reciclada, aun cuando se utiliza una mezcla con la mitad de pasta catódica nueva, tiene un valor 4 veces menor que la de la batería con pasta catódica nueva. De ahí se puede ver que la descarga para la batería con pasta catódica reciclada es más significativa. De esta manera se comprueba que únicamente modificando la pasta catódica con dióxido de manganeso no es posible alcanzar un voltaje similar al que tienen las baterías nuevas por lo que la solución para este componente sería reutilizarlo en aplicaciones que demanden menos tensión ($< 1,50$ V) o realizarle su correcta disposición como desecho.

3.6 ANÁLISIS DE LAS LÁMINAS DE ZINC

Las láminas de Zinc son otro componente de las baterías que se desea reutilizar en otra aplicación, pero por su agotamiento en la descarga de la batería (al ser el ánodo) se debe analizar. El primer experimento que se plantea para analizar si es posible reutilizar las láminas de las baterías agotadas es fundirlas con el objetivo de generar lingotes que se puedan utilizar en otros productos y esperando que en el momento de fundirlas las impurezas (óxidos) tiendan a acomodarse en la superficie del lingote con lo que sería sencillo retirarlas cortando esa parte una vez que el lingote estuviera seco.

El experimento se realizó en el laboratorio de Ingeniería Química colocando las láminas en una capsula de porcelana y subiendo la temperatura a un valor mayor de 419 °C que es la temperatura de fundición del zinc. El resultado se muestra en la Figura 3.26 donde fue

imposible obtener un lingote dado que la cantidad de óxido que tiene la lámina lo impide (es mayor la cantidad de óxido que de zinc puro).



Figura 3.26. Resultado al fundir: a) una lámina de zinc de una batería agotada, b) zinc puro.

El resultado obtenido por fundir las láminas de zinc fue desconcertante por lo que se desea comprobar si al realizar una limpieza con algún proceso de tratamiento va a ser suficiente para que estas láminas queden listas para ser reutilizadas. Los procesos de tratamientos que se plantean en este proceso para las láminas son la limpieza con dos anticorrosivos denominados ácido clorhídrico diluido al 28 % y DESOX 1000 que es una mezcla de ácido fosfórico y ácido clorhídrico. La limpieza se realiza por 1 hora y media y al final de este tiempo las láminas se retiran de la disolución y se secan. No se lavan con agua para prevenir que se dé nuevamente el proceso de oxidación (Ver Figura 3.27).

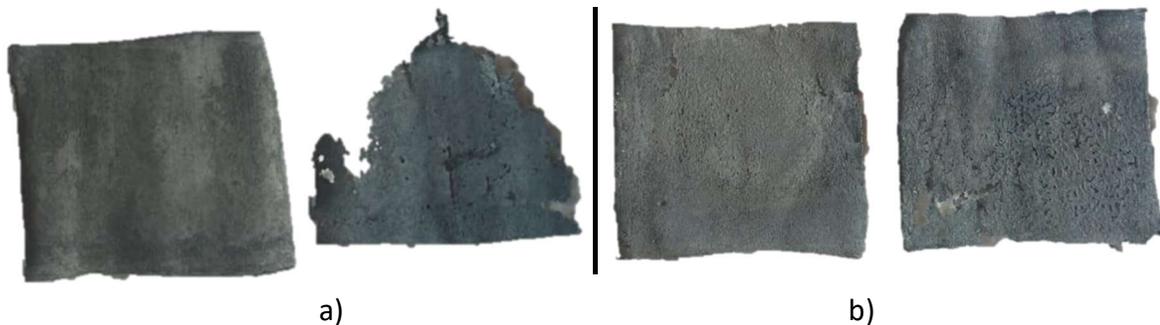


Figura 3.27. Láminas de zinc de baterías después de un tratamiento con: a) DESOX 1000, b) Ácido clorhídrico.

En la imagen anterior se aprecia que las láminas pierden cierta cantidad de masa, pasando de una masa promedio de 1,1814 g a una masa promedio de 0,6195 al utilizar DESOX 1000 y a una masa de 0,7768 g al utilizar ácido clorhídrico. Por lo tanto, las láminas tratadas equivalen al 52,43 % y 65,75 %, de la lámina inicial, al utilizar DESOX y ácido clorhídrico, respectivamente.

Por otro lado, se plantea un experimento en el cual se trituran las láminas para reducir su tamaño, se diluye con H_2SO_4 a una concentración de 0,5 mol/L, en una relación sólido-liquido de 20 ml/g y por dos horas con agitación cada 30 min, se precipita con NaOH a un pH de 10 y el precipitado se calcina a una temperatura de 150 °C por 3 horas. El producto resultante esperado es un polvo de óxido de zinc puro.

Las muestras preparadas anteriormente se analizan por la técnica de EDS (Energy Disperse Spectroscopy), en donde se obtiene los porcentajes elementales que constituyen a cada muestra. La prueba se realiza por triplicado o cuadruplicado en diferentes zonas de las muestras. Los resultados para la muestra de óxido de zinc se observan en el Cuadro A.23, las imágenes de las zonas y de los gráficos obtenidos se observan en el Anexo 7 al 12. La prueba revela que la muestra está compuesta en promedio por 22,388 % m/m de oxígeno, 6,428 % m/m de azufre y 71,184 % m/m de zinc. La razón de que en esta muestra exista un 6,428 % de azufre es producto de que al utilizar H_2SO_4 y NaOH se genera Na_2SO_4 que queda impregnado en el precipitado, pero si se realizarán algunos lavados con agua se podría obtener el precipitado puro. Este precipitado se desea reintegrar en el proceso de elaboración de pinturas anticorrosivas, que según la ingeniería de la empresa Pintuco, María Gabriela Rodríguez Fonseca, se utiliza óxido de zinc de alta pureza para evitar interacciones indeseadas en la formulación de las pinturas.

Los resultados obtenidos para la muestra de la lámina de zinc tratada con ácido clorhídrico se encuentran en el Cuadro A.24, las imágenes de las zonas y de los gráficos obtenidos se observan en el Anexo 13 al 20. Esta muestra está compuesta de manera promedio de 23,394 % m/m de oxígeno, 4,841 % m/m de cloro y 71,766 % m/m de zinc. El porcentaje correspondiente al cloro se adjudica a un remanente del ácido que haya podido quedar en

la lámina, el cual se puede evitar con un proceso de lavado y secado que evita el remanente de ácido, pero trabaje en condiciones que no se favorezca la oxidación. El verdadero inconveniente de esta muestra es el 23,394 % m/m de oxígeno, porque la idea era tener una muestra de zinc puro, se podría intentar obtener una muestra más pura al dejar la muestra por un tiempo mayor.

Los resultados obtenidos para la muestra de la lámina de zinc tratada con Desox 1000 se encuentran en el Cuadro A.25, las imágenes de las zonas y de los gráficos obtenidos se observan en el Anexo 21 al 28. Esta muestra está compuesta de manera promedio de 17,818 % m/m de oxígeno, 6,138 % m/m de fósforo y 76,045 % m/m de zinc. El porcentaje correspondiente al fósforo nuevamente se adjudica al remanente del antioxidante que fue utilizado, el cual se podría evitar perfeccionando el método de tratamiento. El porcentaje de oxígeno que se esperaba fuera insignificante está en 17,818 % m/m un poco menor que para el caso en el que se trató con HCl, pero se deben considerar costos y los riesgos de seguridad que implican cada líquido anticorrosivo para llegar a porcentajes de óxido similares.

Por lo tanto, para los últimos dos casos estudiados, se debe realizar un estudio del tiempo o condición necesaria en el que se debe dejar la muestra en el ácido para llegar a un punto en el que la cantidad de óxido sea insignificante y no sea inconveniente para la nueva aplicación que se le desea dar.

Para estos casos se tienen dos nuevas aplicaciones que se le pueden dar a estas láminas. Una es como recubierta de las láminas de acero como lo realizan en la empresa Metalco, según el Ingeniero Carlos Carranza Pacheco. Sin embargo, se debe hacer un estudio de cómo se modificarían las láminas de manera positiva o negativa debido a que las láminas de acero deben cumplir ciertas normas de calidad. La otra aplicación sería en la elaboración de baterías, donde se funde zinc para crear los cilindros que corresponden al ánodo. Para este caso es fundamental que no exista óxido para evitar la aceleración del agotamiento de ese componente. Pero de igual manera debido a que las láminas de zinc están muy oxidadas se podrían moler y utilizar en elaboración de pinturas.

3.7 DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS

Por consiguiente, el proceso de reciclaje que se plantea es el de recolección de las baterías, separarlas por tipo de manera que se tengan únicamente las baterías de Zinc/ dióxido de manganeso. Luego, realizar el corte de los extremos y la parte longitudinal de las baterías para así poder realizar la separación de los componentes. Con los componentes separados se puede recuperar las láminas de zinc, las barras de grafito, las coberturas, el plástico transparente PVC y parte de la pasta catódica. El diagrama simplificado del proceso se muestra en la Figura 3.28.

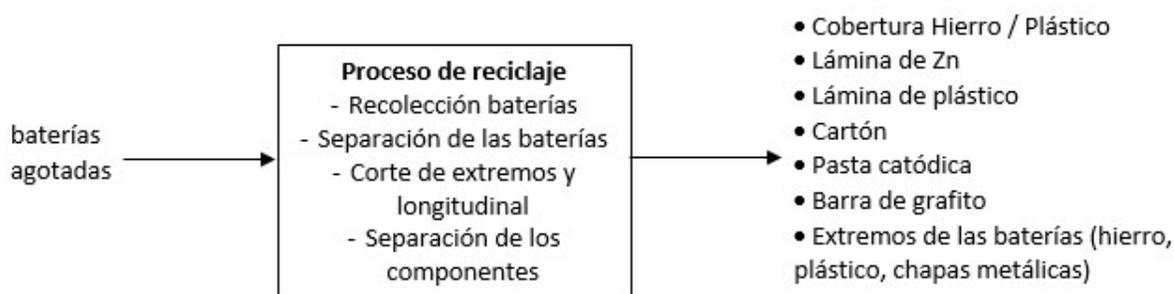


Figura 3.28. Diagrama simplificado del proceso de reciclaje de baterías propuesto.

Por lo tanto, el proceso propuesto de reciclaje cuenta con ciertos componentes que no se logran reciclar o reintegrar en otro proceso para una segunda utilización. Estos residuos se deben disponer correctamente, dado que en el país no existe una planta de tratamiento de residuos especiales, se propone la técnica de cementación la cual no necesita equipos especializados ni condiciones difíciles de alcanzar.

Los residuos de las baterías que se deben cementar son parte de la pasta catódica (con componentes totalmente agotados), cartón y los extremos de la batería. El proceso para lograr encapsular estos componentes y evitar que lleguen al medio ambiente es mediante la trituración de los componentes, la molienda y una mezcla de cemento con 5 % de polvo de componentes de batería (ver Figura 3.29). El hecho de que se mezclen los componentes molinos (partículas pequeñas) y en una composición de 5 %, asegura que al estar en contacto con el ambiente o incluso si ocurriera una fractura del producto final no se daría lixiviaciones.

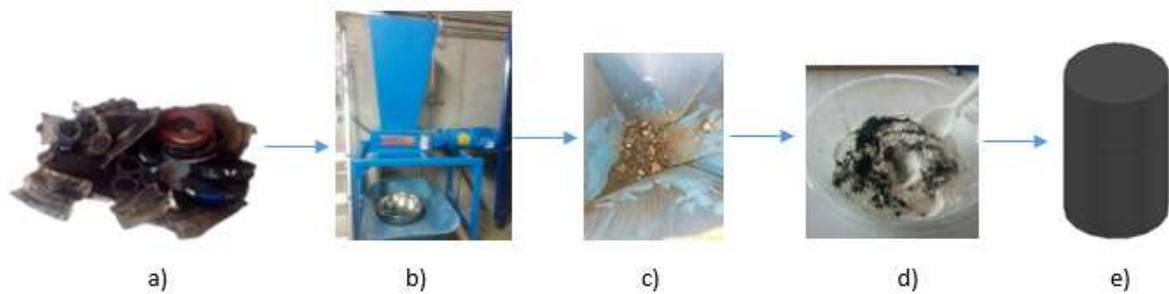


Figura 3.29. Procedimiento para la cementación de los residuos del proceso de reciclaje de las baterías: a) residuo de las baterías, b) trituración, c) molienda, d) mezcla cemento-polvo de batería, e) producto final.

3.8 ALTERNATIVAS DE ACOPIO DE BATERÍAS

Cabe destacar que, este proceso no será exitoso hasta analizar las alternativas de acopio de las baterías, como se vio en la teoría, varios han desarrollado estrategias para controlar y recoger este residuo especial. En Costa Rica, se han generado varias iniciativas de recolección de baterías, sin embargo, ninguna ha tenido la suficiente fuerza para controlar este tipo de residuo y evitar que llegue a los rellenos sanitarios.

Las empresas que cuentan con gestión de residuos y conciencia ambiental recolectan sus baterías agotadas y pagan por su correcta disposición a empresas como Solirsa. La señorita Adriana Walsh, asistente de gerencia de esta empresa, afirma que buscan recolectar cierta cantidad de baterías para luego gestionar su exportación a China para que ahí le den el correcto tratamiento. La empresa Geep Global compra las baterías agotadas a \$ 0,03/kg, y una vez recolectadas las exportan a su casa matriz en Canadá para ser recicladas.

Por otro lado, se crean campañas de recolección temporales en ciertas comunidades. Un ejemplo es los Ecolupanos, lo cual es una iniciativa de la comunidad de Guadalupe, Goicochea. En esta campaña de recolección se busca recolectar desechos reciclables y especiales, los cuales los entregan a la recicladora Detea y esta a su vez las traslada a una chatarrera en San Francisco de Dos Ríos.

La empresa publicitaria JCDecaux brinda la oportunidad de recolectar las baterías agotadas en distintas partes del país y lo anuncia a través de sus vallas publicitarias, como se observa

en la Figura 3.30. No obstante esta campaña no ha sido anunciada ni existe suficiente información para que sea de dominio público.



Figura 3.30. Campaña de recolección de baterías agotadas de la empresa JCDecaux.

La empresa Panasonic, ubicada en San Antonio de Belén, está obligada por la ley a recolectar sus baterías agotadas y darle una correcta disposición. Sin embargo, actualmente no tiene campañas de recolección, solo aceptan las baterías de sus marcas que las personas desean llevar directamente a su empresa.

A raíz de esta ineficiencia en la recolección de baterías agotadas en el país, se propone un método de acopio el cual se basa en una extensión de lo que establece la ley actual de gestión integral de residuos. La ley establece que cada ente generador o importador de un residuo como las baterías, tiene la responsabilidad del producto durante todo el ciclo de vida de este, contemplando las fases posindustrial y posconsumo. Por lo tanto, apoyándose de las iniciativas internacionales, se plantea poner recipientes especiales como los que se muestran en la Figura 1.8 en cada establecimiento que venda baterías. De manera que, cuando lleguen los proveedores puedan recolectar su producto agotado o si es que el establecimiento lo importa contemplen la disposición de su producto.

La idea sería que ni siquiera fuera necesaria la publicidad de la ubicación de los centros de acopio y se estaría responsabilizando a cada participante en el consumo de las baterías en una cadena de responsabilidades, como se muestra en la Figura 3.31. Además, se podría

pensar en poner un precio superior a las personas que no devuelvan las baterías agotadas como sucede con los envases retornables.

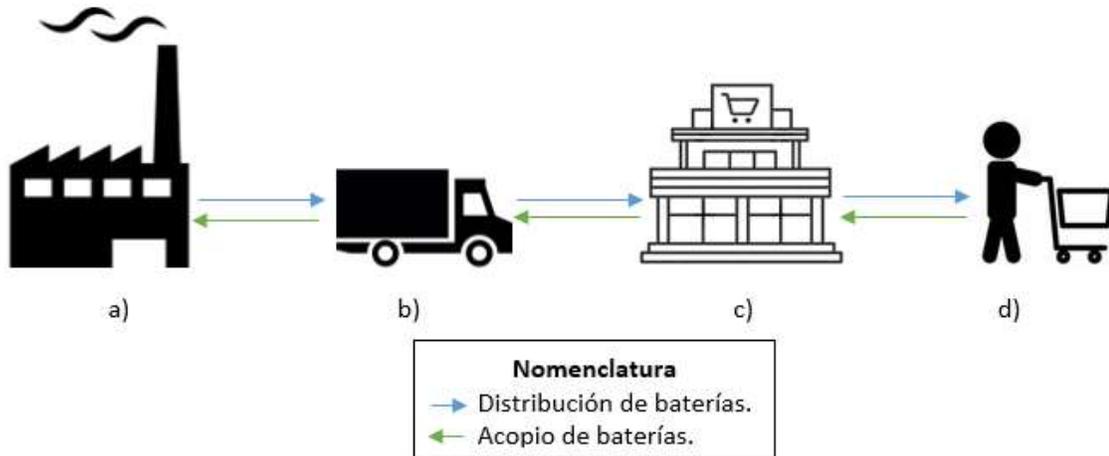


Figura 3.31. Cadena de distribución y acopio de las baterías: a) Fábrica productora, b) Transporte, c) Centro de venta, d) Consumidor (Elaboración propia).

Sin embargo, sería valioso realizar charlas educativas del por qué reciclar baterías es importante, y el sistema de acopio se puede fortalecer con campañas como la de la empresa JCDcaux, siempre que haya más información para los habitantes del país.

3.9 ANÁLISIS ECONÓMICO

Por último, es importante analizar los costos y ganancias que conllevará este proceso de reciclaje. El análisis económico se realiza considerando un periodo de un año y se toman en cuenta dos flujos, uno en el que se trabaja únicamente con baterías de cobertura metálica y otro en el que se trabaja con baterías de cobertura plástica. La metodología a seguir fue calcular el valor total de ganancia que se obtiene al tener cada componente por separado e integrarlo en otro proceso y el valor de pérdida en el caso que el componente no se puede reutilizar y más bien se debe disponer de él de manera adecuada. Las variables involucradas en los cálculos fueron: porcentaje de baterías con cobertura de hierro o plástico, porcentaje de baterías según el tipo (AAA, AA, D), costo de pretratamiento, cantidad de kilogramos o unidades de baterías zinc-manganeso importadas al país y costo por disposición o remuneración por reutilización del componente.

En el Cuadro 3.5 se observa los resultados obtenidos del análisis económico para las baterías de cobertura metálica, donde se detalla la ganancia o el costo que representa cada componente en el proceso de reciclaje.

Cuadro 3.5. Análisis económico anual de las baterías de cobertura metálica.

Componente		Valor / ¢
Cobertura	Hierro AAA	185 677,81
	Hierro AA	750 512,83
	Hierro D	63 504,93
	Extremos	- 28 375 229,51
	Lámina de Zn	25 638 884,20
	Plástico	110 559,66
	Cartón	- 4 105 270,95
Barra de Grafito	Batería AAA	0
	Batería AA	271 843,25
	Baterías D	155 427,12
	Pasta Catódica	0
Total		- 5 304 090,66

En el caso de las baterías de cobertura metálica se tiene que la cobertura (hierro) se recupera con la recicladora de Hernández Cartín ubicada en La Lima de Cartago, la cual compra este material a ¢ 70 el kilogramo. Las láminas de zinc se podrían reutilizar en el proceso de elaboración de pinturas, ya que las láminas de zinc de las baterías agotadas son aproximadamente 50 % zinc y 50 % óxido. Este dato se obtiene de la prueba con las láminas de zinc en donde después de la limpieza con ácido clorhídrico se pierde aproximadamente el 34,25 % de la masa y según la prueba de EDS todavía habría que retirar 15,38 % de la lámina inicial (se escala cuanto representa 23,394 % de óxido en la lámina, antes de perder 34,25 % de masa por la limpieza). Sin embargo, aunque se aproveche la lámina completa, estas tendrían que pasar previamente por un proceso de limpieza con el ácido para eliminar

posibles contaminantes o suciedades que tengan las láminas a raíz del proceso de abrir las baterías. El ácido lo venden en EPA a ₡ 2 995 el galón, lo que reduce la ganancia por este componente, pero como solo es una limpieza superficial no se ocupa tanto ácido por lámina.

El plástico transparente lo compra la empresa Producol para la elaboración de madera plástica a un valor de ₡ 80 colones por kilogramo. Las barras de grafito como únicamente pierden una sección se proponen para ser reutilizadas en el proceso de elaboración de las baterías realizando la fundición de todo el grafito y colocándolo en los moldes con los que trabajan según sea el tipo de batería que van a producir. Para saber el valor de recuperación de este compuesto se utiliza el valor de compra de este componente para la empresa Panasonic, no obstante, se considera que se pierde un 10 % de la ganancia por el hecho de tener que adicionar un segmento a la barra. El caso de la barra para una batería AAA es diferente debido a que ese tipo de batería no se produce aquí por la empresa Panasonic, entonces se considera que podría ser utilizada por esta empresa para realizar nuevas, aunque sea de otro tipo, pero entonces no tendría un valor de recuperación, pero tampoco de pérdida por disposición.

La pasta catódica tampoco se considera que tenga un valor de ganancia o pérdida debido a que, a pesar de que no se pudo reintegrar en el mismo proceso de elaboración de baterías, se podría generar un nuevo proceso en el cual se genere una batería de menor tensión para aplicaciones en las que no se necesite estrictamente 1,5 V. Sin embargo, eventualmente se agotarían completamente los materiales y la disposición correcta sería cementación.

En el caso del cartón y los extremos de las baterías, no existe oportunidad de recuperación por lo contaminado que se encuentran los materiales por lo que la única alternativa es realizar la disposición correcta, la cual sería cementación. El resultado final del análisis es negativo, por lo que, más bien el proceso tendría un costo anual de 5,30 millones de colones.

El otro análisis económico es para las baterías que tienen cobertura plástica. De igual manera, en el Cuadro 3.6 se presentan los resultados obtenidos para el análisis económico

de las baterías de cobertura plástica, donde se detalla la ganancia o el costo que representa cada componente en el proceso de reciclaje.

Cuadro 3.6. Análisis económico anual de las baterías de cobertura plástica.

Componente		Valor / ₡
Cobertura	Plástico AAA	4 533,06
	Plástico AA	23 960,47
	Plástico D	3 561,69
	Extremos	- 16 370 639,76
	Lámina de Zn	22 007 259,30
	Cartón	- 2 866 996,29
Barra de Grafito	Batería AAA	0
	Batería AA	189 847,05
	Baterías D	155 427,13
	Pasta catódica	0
Total		3 146 952,65

En este caso la cobertura plástica es reciclado por la empresa Producol para hacer madera plástica a ₡ 40 el kilogramo, los demás componentes serían reutilizados o dispuestos de la misma manera que para el caso de las baterías de cobertura metálica. La principal diferencia entre los dos análisis económicos y por ende el resultado final es el porcentaje que representa cada componente en la batería. El resultado final del análisis económico para las baterías de cobertura plástica también representa una cifra positiva, por lo que este proceso tendría un beneficio anual de 3,15 millones de colones.

El hecho de que el objetivo de este proyecto fuera encontrar un proceso de reciclaje que fuera lo más rentable posible, pero sin dejar de lado la responsabilidad social y ambiental refleja que definitivamente se debe pagar un precio por cuidar el planeta.

3.10 PROPUESTA DE PROCESO DE RECICLAJE

El proceso que se plantea para este proyecto es el que se observa en la Figura 3.32. Con este proceso se puede reciclar el 85,55 % de la batería de cobertura metálica y 80,87 % de la batería de cobertura plástica.

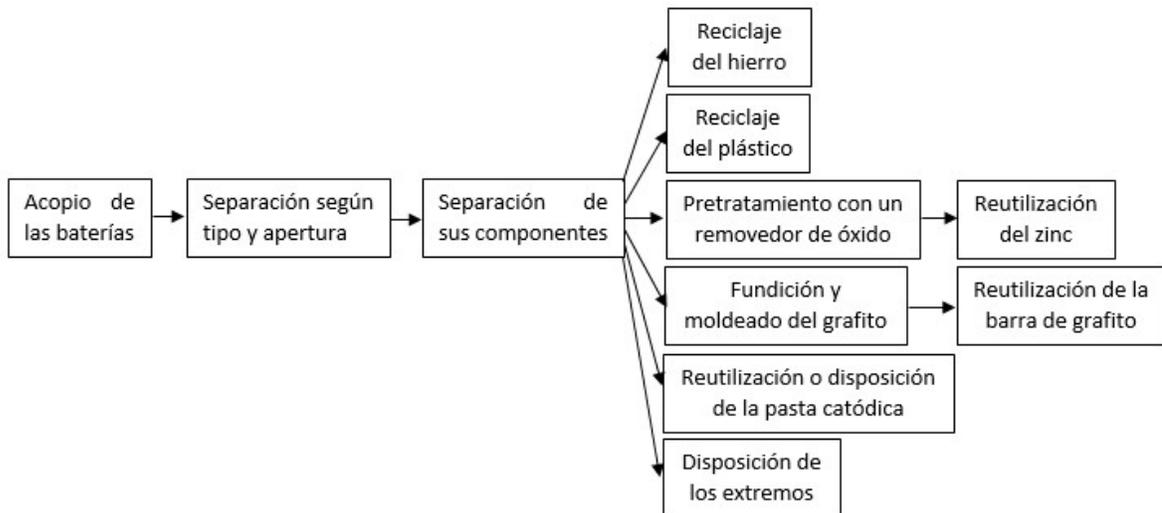


Figura 3.32. Procedimiento para el reciclaje de las baterías Zinc-Manganeso planteado en este proyecto.

Los residuos en este proceso de reciclaje planteado se deben disponer mediante la cementación, y es una de las mejores soluciones que se ha establecido para los desechos especiales. Sin embargo, se sabe que la producción de baterías es masiva, solo en nuestro país en el 2018 se importaron 8 706 065 unidades, por lo tanto, la creación de probetas con el 5 % de este residuo se podría volver insostenible, y colocar el cemento con metales pesados en otra aplicación como edificios o viviendas es difícil en este momento porque no es algo que realmente este siendo aceptado por la sociedad.

Por lo tanto, como una propuesta alternativa de estudio también se podría considerar realizar la fitorremediación con plantas como *Cortaderia selloana* (Pasto de pampas) y *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua), en las cuales se puede concentrar los metales pesados de la muestra de estudio, al ser absorbidos por estas plantas y encapsulados, con lo que luego solo se tendría que retirar las plantas cargadas de metales pesados y cementarlas (Aguilar & Aguilar, 2017). El bloque que se realizaría sería de mayor riesgo, por

lo que habría que colocarlo en un lugar adecuado para residuos peligrosos el cual contemple las medidas necesarias para evitar el contacto de estos residuos con el ambiente, pero por año se estarían realizando una cantidad mucho menor de bloques.

Como conclusión final para que el proceso de reciclaje sea rentable se debe comenzar por sustituir las materias primas utilizadas, en donde se evite la utilización de metales pesados, esto posiblemente conlleve a incurrir en gastos superiores de producción y por ende del producto, pero es un precio que todo consumidor debería estar dispuesto a pagar al considerar las consecuencias posteriores que puede tener la mala disposición que se está dando a este residuo especial.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- La muestra que se debe recolectar para representar el consumo nacional de las baterías es de 267 baterías, con un 95 % de confianza y un margen de error del 6 %.
- La distribución de consumo por tipo de batería es de 74 % baterías AA, 14 % baterías AAA y 11 % baterías D.
- Las marcas de mayor consumo en nuestro país son Panasonic con un 51,3 %, Huatai con un 14,7 %, Rayovac con un 5,1 % y Speed Energy con un 3 %.
- El método hidrometalúrgico no se considera un proceso viable para reciclar las baterías debido a que expande el volumen de contaminación.
- Los porcentajes m/m de cada componente de una batería de cobertura metálica son 15,65 % de la cobertura de hierro, 11,96 % de los extremos, 12,01 % de la lámina de zinc, 1,24 % de la cobertura plástica, 2,49 % del cartón, 5,71 % de la barra de grafito, 50,93 % de la pasta catódica.
- Los porcentajes m/m de cada componente de una batería de cobertura plástica son 1,04 % de la cobertura plástica, 15,64 % de los extremos, 14,10 % de la lámina de zinc, 3,49 % del cartón, 7,66 % de la barra de grafito y 58,08 % de la pasta catódica.
- El componente que tiene mayor variación es el valor recuperado de la lámina de Zinc. A nivel promedio, para una batería AAA se espera una recuperación de 12,83 % (batería nueva) y el valor obtenido es de 6,20 %, para una batería AA el máximo valor esperado es de 10,59 % y se obtiene 6,95 %, y para una batería D se espera 5,51 % y no se obtiene ninguna masa recuperada en este caso.
- La recuperación promedio para la lámina de zinc de la Panasonic se esperaba de 10,59 % y se obtuvo de 6,95 %, para la batería Huatai se esperaba recuperar 14,36% y se obtuvo 11,45, para la batería Rayovac el máximo valor esperado es de 14,90 %

y se obtuvo 4,02 % y para la batería Speed Energy se esperaba 7,55 % y se obtuvo 1,00 %.

- Las muestras poseen una composición que los catalogaría como contaminantes con metales como el aluminio, hierro, manganeso, vanadio, cromo, níquel, zinc, cadmio, cobre y plomo.
- La marca Huatai es la que presenta niveles más bajos de cadmio y plomo con un 0,00 % y 0,01 %, respectivamente. Mientras que la marca Speed Energy es la que presenta niveles más altos de cadmio y plomo con un 0,007 % y 0,07 %, respectivamente.
- El comportamiento electroquímico de una batería recién agotada es muy similar al de una batería nueva, sin embargo, se aprecia el agotamiento de los compuestos internos.
- El comportamiento electroquímico de una batería agotada hace mucho tiempo refleja un agotamiento significativo de los materiales.
- Se observa que existen señales electroquímicas traslapadas de la pasta catódica nueva en el voltamograma de pulso diferencial catódico que tienen similitudes con las señales en el voltamograma del MnO_2 y grafito.
- La generación de energía eléctrica de una batería no solo depende de sus componentes, sino también de su forma de colocación y su compactación.
- Existe opciones de reutilización de la pasta catódica de las baterías recién agotadas, realizando una nueva prueba de compactación y batería cerrada o en una nueva batería para aplicaciones con voltajes más bajos.
- Las láminas de zinc necesitan un pretratamiento para poder ser utilizadas en otra aplicación.
- Las láminas de zinc al pasar por un pretratamiento con un removedor de óxido pierden de 47,56 % a 34,25 % de su masa.

- El proceso de reciclaje que se plantea es el de recolección de las baterías, separarlas por tipo, corte de los extremos y longitudinal y la separación de los componentes.
- Con los componentes separados se puede recuperar las láminas de zinc, las barras de grafito, las coberturas, el plástico transparente PVC y parte de la pasta catódica.
- Los residuos de las baterías que se deben cementar con parte de la pasta catódica (con componentes totalmente agotados), cartón y los extremos de la batería.
- El procedimiento para la cementación de los residuos del proceso de reciclaje de las baterías es la trituración de los residuos, molienda, mezcla cemento-polvo de batería (95:5) y realización de la probeta.
- El sistema de acopio de las baterías propuesto es colocar envases de recolección en cada centro de venta de baterías de manera que en el momento que los proveedores traigan el producto nuevo, recojan el agotado.
- El costo anual del proceso de reciclaje de las baterías de cobertura metálica es de 5,30 millones de colones.
- La remuneración anual del proceso de reciclaje de las baterías de cobertura plástica es 3,15 millones de colones.
- El componente que demanda una mayor inversión para la disposición es los extremos de la batería con un valor de 28,3 millones de colones y 16,3 millones de colones para el caso de baterías de cobertura metálica y plástica, respectivamente.
- El proceso de reciclaje propuesto recicla el 85,55 % de la batería de cobertura metálica y 80,87 % de la batería de cobertura plástica.

RECOMENDACIONES

- Realizar la recolección de baterías contemplando diferentes zonas del país para lograr que sea más representativa.
- Realizar una prueba en la cual se utilice pastas catódicas recién agotadas y modificadas con MnO_2 y los demás componentes nuevos, para realizar un

ensamblaje con los equipos especializados para este proceso y medir la corriente y voltaje.

- Realizar un análisis cuantitativo de los componentes de las baterías nuevas y agotadas.
- Realizar un proceso de cementación apoyado del proceso de fitorremediación para concentrar la muestra de metales pesados y disponer las probetas producidas en un lugar específico de disposición de residuos peligrosos.
- Realizar el análisis económico del proceso considerando la fitorremediación.
- Analizar la posibilidad de apertura de las baterías sin necesidad de cortar los extremos para lograr separar más componentes sin contaminación.
- Ensamblar una batería nueva con una pasta catódica recién agotada y comprobar la aplicación de está en electrodomésticos que no demanden una tensión de 1,5 V.
- Analizar la similitud de este proceso en baterías de otro tipo como alcalinas o de litio.
- Proponer la eliminación definitiva de los metales pesados en las baterías.

5 BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, A., & Aguilar, H. (2017). *Sistema piloto de fitorremediación para el tratamiento de aguas ácidas de los pasivos ambientales mineros de la quebrada Mesa de Plata*. Cajamarca: Universidad Privada Antonio Guillermo Urrelo.
- Amin, M., Isa, M., Sidek, R., & Azah, N. (2015). An Embedded Processing of Differential Pulse Voltammetry (DPV) Data Using ARM processor (LPC1768). *IEEE International Circuits and Systems Symposium (ICSyS)*, 80-84.
- Andrienko, D. (2008). *Cyclic Voltammetry*. Alemania: Max Planck Institut.
- Arán, R., Busó, C., Chumillas, S., Climent, V., Herrero, E., Aldaz, A., & Feliu, J. (2013). *Un nuevo enfoque didáctico para acercar la Electroquímica al alumnado a través de experiencias cotidianas*. Alicante: Instituto Universitario de Electroquímica.
- Asamblea Legislativa. (2010). *Ley para la Gestión Integral de Residuos N° 8839*. San José: La Gaceta.
- Benamburg, J. (23 de Enero de 2019). Consultas para proyecto de graduación del reciclaje de pilas Zn-C. (G. Durán, Entrevistador)
- Bocchi, N., Ferracin, L., & Biaggio, S. (2000). Pilas y Baterías: Funcionamiento e Impacto Ambiental. *Química e Sociedade*, 3-9.
- Chen, W.-S., Liao, C.-T., & Lin, K.-Y. (2017). Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. *ELSERVIER*, 167-174.
- Comunicación Cogersa. (24 de julio de 2013). *recopilador - Hogares Residuo Cero*. Recuperado el 03 de marzo de 2019, de <https://www.hogaresresiduocero.es/asturias-a-la-cabeza-del-reciclaje-de-pilas/recopilador/>
- Congreso Nacional de Chile. (18 de Mayo de 2018). *El sistema de reciclaje en China que potencia el rol de los gestores de residuos - Programa Asia Pacifico*. Recuperado el 3 de Marzo de 2019, de

<https://www.bcn.cl/observatorio/asiapacifico/noticias/sistema-reciclaje-china-gestores-residuos>

De la Rosa, Z. (5 de Marzo de 2016). *Dile adiós a tus pilas usadas, aquí te decimos qué hacer con ellas - Más por más*. Recuperado el 9 de Marzo de 2019, de <https://www.maspormas.com/cdmx/dile-adios-a-tus-pilas-usadas-aqui-te-decimos-que-hacer-con-ellas/>

Eucobat. (01 de Setiembre de 2018). *Eucobat launches geolocalisation app at the European Battery Recycling Week | Eucobat*. Recuperado el 3 de Marzo de 2019, de <https://www.eucobat.eu/news/eucobat-launches-geolocalisation-app-european-battery-recycling-week>

Instituto Nacional de Estadística y Censos. (2017). Reporte de total de dólares y kilos por inciso arancelario y país de origen. San José: INEC.

Londoño, L., Londoño, P., & Muñoz, F. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Scielo*, 145-153.

Madrigal, J. (2013). *Separación y reciclaje de baterías en el relleno industria de Blumenau, Brasil. Comparación con la situación de Costa Rica*. Cartago: Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Mora, M. (2013). *Fórmulas y tablas estadísticas*. San Pedro: Editorial UCR.

Panasonic. (2019). *Procedimiento del kit escolar*. Belén.

Poder Ejecutivo. (2007). *Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales*. San José: La Gaceta.

Sayilgn, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., & Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Elsevier*, 158-166.

Scott, K. (2016). *Microbial Electrochemical and Fuel Cells*. Cambridge: Elsevier, 29-66.

Vargas Camareno, M., & Romero Esquivel, L. (2006). Tecnología de inmovilización de desechos peligrosos en Costa Rica. *Tecnología en Marcha*, 19, 3-8.rnau

6 NOMENCLATURA

<i>C</i>	Valor de recuperación o cementación del componente de la batería, ¢
<i>Cd</i>	Tipo de cambio del dólar, ¢/\$
<i>Co</i>	Costo, ¢
<i>H</i>	Batería Huatai, adim
<i>M</i>	Masa, g
	tamaño de la población, adim
<i>N</i>	Número de baterías, adim
	Batería Panasonic, adim
<i>P</i>	Porcentaje, %
	Batería Rayovac, adim
<i>R</i>	Renumeración por kilogramo del componente, ¢
<i>S</i>	Batería Speed Energy, adim
<i>T</i>	Baterías Panasonic de tipo AAA, AA y D, adim
<i>V</i>	Voltaje, V
<i>di</i>	Densidad de corriente, mA
<i>e</i>	Margen de error (porcentaje expresado con decimales), adim
<i>f</i>	Factor de conversión de la masa al 95 % correspondiente al cemento, ¢
<i>n</i>	Número de repeticiones bajo las mismas condiciones por componentes, adim
<i>p</i>	Variabilidad, adim
\bar{x}	Valor promedio del componente interno de las baterías, g
<i>x</i>	Valor del componente medido bajo las mismas condiciones, g
<i>z</i>	Puntuación según el nivel de confianza, adim

Subíndice

- 1-15* Se refiere al número de muestras realizadas por marca o tamaño de batería
- B* Se refiere a batería
- BL* Se refiere a baterías limpiadas
- Ca* Se refiere al componente cartón
- Co* Se refiere al componente cobertura externa
- DM* Se refiere a dióxido de manganeso
- E* Se refiere a los extremos de las baterías
- G* Se refiere al componente barra de grafito
- L* Se refiere limpiador
- N* Se refiere al componente de pasta catódica
- P* Se refiere al componente de plástico
- R* Se refiere a recuperación
- T* Se refiere a total
- TC* Se refiere a valor total del componente
- V* Se refiere a vial
- VN* Se refiere a vial junto con pasta catódica
- X* Se refiere a un componente
- Z* Se refiere a lámina de zinc

APÉNDICES

APÉNDICE A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A. 1. Voltaje y masa de las baterías a estudiar.

Marca	Código	Voltaje, V / V	Masa, M _B / g
Panasonic nueva	P ₁	1.57	17,496
Panasonic nueva	P ₂	1.62	16,695
Panasonic nueva	P ₃	1.63	16,825
Panasonic joven	P ₄	1.42	16,791
Panasonic joven	P ₅	1.43	17,128
Panasonic joven	P ₆	1.41	17,012
Panasonic vieja	P ₇	1.45	17,808
Panasonic vieja	P ₈	0.00	16,708
Panasonic vieja	P ₉	0.00	16,182
Rayovac nueva	R ₁	1,64	15,799
Rayovac nueva	R ₂	1,64	15,910
Rayovac nueva	R ₃	1,64	16,238
Rayovac joven	R ₄	1.38	16,130
Rayovac joven	R ₅	1.19	16,188
Rayovac joven	R ₆	1.18	16,103
Rayovac vieja	R ₇	0.16	15,702
Rayovac vieja	R ₈	0.08	16,041
Rayovac vieja	R ₉	0.03	15,446

Continuación Cuadro A. 1. Voltaje y masa de las baterías a estudiar.

Marca	Código	Voltaje, V / V	Masa, M_B / g
Huatai nueva	H ₁	1.62	12,630
Huatai nueva	H ₂	1.63	12,795
Huatai nueva	H ₃	1.62	12,721
Huatai joven	H ₄	1.49	13,694
Huatai joven	H ₅	1.49	13,695
Huatai joven	H ₆	0,24	13,733
Huatai vieja	H ₇	0.02	12,848
Huatai vieja	H ₈	0.40	13,077
Huatai vieja	H ₉	1.39	13,566
Speed energy nueva	S ₁	1,62	13,125
Speed energy nueva	S ₂	1,62	12,939
Speed energy nueva	S ₃	1,62	13,390
Speed energy joven	S ₄	0,95	13,223
Speed energy joven	S ₅	1,05	13,268
Speed energy joven	S ₆	0,87	13,101
Speed energy vieja	S ₇	0.04	12,425
Speed energy vieja	S ₈	0.09	11,799
Pila AAA nueva	T ₁	1.65	8,864
Pila AAA nueva	T ₂	1.65	8,825
Pila AAA nueva	T ₃	1.65	8,756
Pila D nueva	T ₄	1.57	88,036
Pila D nueva	T ₅	1.57	87,957

Continuación Cuadro A. 1. Voltaje y masa de las baterías a estudiar.

Marca	Código	Voltaje, V / V	Masa, M_B / g
Pila D nueva	T ₆	1.57	87,597
Pila AAA	T ₇	1.43	8,844
Pila AAA	T ₈	1.36	9,111
Pila AAA	T ₉	0	8,713
Pila AA	T ₁₀	1.42	17,363
Pila AA	T ₁₁	1.42	16,617
Pila AA	T ₁₂	0.94	17,152
Pila D	T ₁₃	0.76	87,452
Pila D	T ₁₄	0.80	89,048
Pila D	T ₁₅	0.70	88,982

Cuadro A. 2. Masas para el cálculo por diferencia de la pasta catódica de las baterías.

Código	Masa del vial, M_v / g	Masa del vial + pasta catódica, M_{vN} / g
P ₁	12,7333	20,3968
P ₂	12,5960	20,2412
P ₃	12,5129	20,105
P ₄	12,8449	20,2854
P ₅	12,6805	20,0105
P ₆	12,5739	19,5534
P ₇	12,8717	19,4968
P ₈	12,6327	21,9804
P ₉	12,6884	21,9100

Continuación Cuadro A. 2. Masas para el cálculo por diferencia de la pasta catódica de las baterías.

Código	Masa del vial, M_v / g	Masa del vial + pasta catódica, M_{vN} / g
R ₁	12,7252	21,3509
R ₂	12,8030	20,7415
R ₃	12,9893	19,945
R ₄	12,4123	20,7428
R ₅	12,6350	20,0442
R ₆	12,7142	20,5127
R ₇	12,6753	20,9906
R ₈	12,7221	23,3799
R ₉	12,7016	21,9691
H ₁	12,8481	18,9655
H ₂	13,1082	19,2504
H ₃	12,6666	18,7041
H ₄	12,5139	19,0951
H ₅	12,9686	19,1294
H ₆	12,7617	19,9754
H ₇	12,8313	21,5297
H ₈	12,8109	20,5562
H ₉	12,7100	18,9910
S ₁	12,5827	18,5709
S ₂	12,3301	20,2054
S ₃	12,9414	20,8363

Continuación Cuadro A. 2. Masas para el cálculo por diferencia de la pasta catódica de las baterías.

Código	Masa del vial, M_v / g	Masa del vial + pasta catódica, M_{vN} / g
S ₄	12,5064	21,0259
S ₅	12,7269	20,7359
S ₆	12,8022	21,0851
S ₇	12,6535	19,4123
S ₈	12,6918	18,7101
T ₁	12,8617	15,9009
T ₂	12,6311	15,9292
T ₃	12,4249	15,8436
T ₄	25,1842	71,7743
T ₅	25,2681	75,1040
T ₆	24,9595	72,7448
T ₇	12,7766	16,0824
T ₈	12,6709	17,5518
T ₉	12,7678	16,4051
T ₁₀	12,5987	20,0403
T ₁₁	12,6221	20,4250
T ₁₂	12,7762	21,8613
T ₁₃	23,7053	76,5708
T ₁₄	29,5958	81,1188
T ₁₅	23,3281	79,6546

Cuadro A. 3. Masa de los componentes internos de las pilas.

Código	Masa cobertura, M_{Co} / g	Masa extremos, M_E / g	Masa lámina de Zn, M_Z / g	Masa plástico, M_P / g	Masa cartón, M_{Ca} / g	Masa barra grafito, M_G / g
P ₁	2,9023	0,5321	2,3021	0,2412	0,4198	0,8906
P ₂	1,9178	2,6601	1,5347	0,1467	0,3504	0,8080
P ₃	2,2180	2,1861	1,5652	0,1715	0,3508	0,8698
P ₄	2,1590	2,8029	1,3445	0,1773	0,3304	0,9037
P ₅	2,1489	3,0724	1,6124	0,1751	0,2091	0,8769
P ₆	2,2189	2,5133	1,8491	0,1702	0,3619	1,2477
P ₇	2,1589	3,3815	2,5139	0,1681	0,2353	1,0957
P ₈	2,2534	2,4890	-	0,1868	0,2233	0,8589
P ₉	2,3988	1,5455	0,3748	0,1670	0,2678	0,8851
R ₁	0,1378	2,0943	1,6096	-	0,3596	0,9056
R ₂	0,1513	1,9649	2,2821	-	0,2444	0,8085
R ₃	0,1576	2,3363	3,2526	-	0,2763	0,9772
R ₄	0,1887	2,6608	1,4062	-	0,2571	0,9453
R ₅	0,1619	2,7632	1,2344	-	1,1688	0,8955
R ₆	0,2094	2,6501	0,8162	-	1,4392	0,9177
R ₇	1,2389	3,0475	-	-	0,3602	0,8360
R ₈	0,3006	2,5530	-	-	0,1103	0,9229
R ₉	0,2569	3,0426	0,3985	-	0,2173	0,8318
H ₁	0,1251	2,0835	1,2835	-	0,4475	0,9444
H ₂	0,1421	1,1221	2,231	-	0,4607	1,0195
H ₃	0,1345	1,8567	1,9631	-	0,2843	1,0227

Continuación Cuadro A. 3. Masa de los componentes internos de las pilas.

Código	Masa cobertura, M_{Co} / g	Masa extremos, M_E / g	Masa lámina de Zn, M_Z / g	Masa plástico, M_P / g	Masa cartón, M_{Ca} / g	Masa barra grafito, M_G / g
H ₄	0,1089	1,6101	2,5771	-	0,2970	1,1115
H ₅	0,1172	1,9962	2,1708	-	0,3177	1,0588
H ₆	0,1073	2,0568	1,7903	-	0,4064	0,9448
H ₇	0,1312	1,7295	-	-	-	1,0456
H ₈	0,1928	2,1414	-	-	0,6198	0,9011
H ₉	0,0981	2,0712	2,1991	-	0,3686	1,0061
S ₁	0,0999	2,3775	1,5914	-	0,5577	0,8102
S ₂	0,0922	1,6630	-	-	0,8949	0,8554
S ₃	0,0946	1,6212	1,3864	-	0,2143	0,9549
S ₄	0,1170	1,5396	0,2928	-	0,4979	0,9126
S ₅	0,1183	1,6598	0,3032	-	0,4054	0,7908
S ₆	0,0992	1,9747	0,0630	-	0,5349	0,8969
S ₇	0,1250	2,0707	-	-	1,1019	0,8691
S ₈	0,1264	2,2535	-	-	1,2269	0,9739
T ₁	1,3850	1,2989	1,1791	0,1330	0,1815	0,4243
T ₂	1,6073	0,7339	1,2841	0,1265	0,1989	0,4608
T ₃	1,4662	0,8741	0,9288	0,1251	0,2703	0,4538
T ₄	5,8955	13,945	6,7243	0,5748	0,6424	4,5471
T ₅	6,8722	12,3454	3,7318	0,5662	1,3506	4,4889
T ₆	6,1680	15,5124	4,0681	0,5328	0,6283	4,9673

Continuación Cuadro A. 3. Masa de los componentes internos de las pilas.

Código	Masa cobertura, M_{Co} / g	Masa extremos, M_E / g	Masa lámina de Zn, M_Z / g	Masa plástico, M_P / g	Masa cartón, M_{Ca} / g	Masa barra grafito, M_G / g
T ₇	1,5992	0,6886	1,3427	0,1217	0,2147	0,5565
T ₈	1,6192	0,7234		0,1378	0,2438	0,1923
T ₉	1,5417	1,498	0,2976	0,1325	0,2449	0,3516
T ₁₀	2,1234	2,8713	1,7773	0,1663	0,3501	1,0260
T ₁₁	2,1159	2,7034	1,6177	0,1777	0,2508	0,8364
T ₁₂	2,2425	2,7499	0,1493	0,2365	0,2106	0,8067
T ₁₃	6,6619	14,6433		0,5970	0,6170	3,8529
T ₁₄	6,4555	17,1808		0,5708	0,6704	3,8151
T ₁₅	7,1272	11,3112		0,6318	1,4434	4,2027

Cuadro A.4. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Panasonic nueva.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	3,1
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	4,27
Óxido de silicio	SiO ₂	7,48
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,06
Trióxido de azufre	SO ₃	2,91
Cloro	Cl	22,96
Óxido de potasio	K ₂ O	3,32
Óxido de calcio	CaO	2,61
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,77
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,75
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,62
Óxido de manganeso	MnO	13,20
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	6,21
Óxido de níquel	NiO	0,05
Óxido de cobre	CuO	0,06
Óxido de zinc	ZnO	29,46
Bromo	Br	0,02
Óxido de estroncio	SrO	0,02
Óxido de zirconia	ZrO ₂	0,08
Óxido de cadmio	CdO	0,01
Monóxido de plomo	PbO	0,01

Cuadro A.5. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Panasonic agotada recientemente (joven).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	7,6
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	5,75
Óxido de silicio	SiO ₂	8,88
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,69
Trióxido de azufre	SO ₃	3,12
Cloro	Cl	23,47
Óxido de calcio	CaO	0,17
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,21
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,45
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,42
Óxido de manganeso	MnO	11,39
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	5,61
Óxido de níquel	NiO	0,01
Óxido de cobre	CuO	0,05
Óxido de zinc	ZnO	30,19
Bromo	Br	0,01
Monóxido de plomo	PbO	0,01

Cuadro A.6. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Panasonic agotada hace tiempo (vieja).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	3,6
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	4,24
Óxido de silicio	SiO ₂	3,81
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,13
Trióxido de azufre	SO ₃	2,86
Cloro	Cl	19,63
Óxido de potasio	K ₂ O	4,68
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,31
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,49
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,46
Óxido de manganeso	MnO	10,63
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	2,93
Óxido de cobre	CuO	0,08
Óxido de zinc	ZnO	44,04
Monóxido de plomo	PbO	0,05

Cuadro A.7. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Rayovac nueva.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	2,6
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	3,83
Óxido de silicio	SiO ₂	8,14
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,80
Trióxido de azufre	SO ₃	2,68
Cloro	Cl	16,06
Óxido de potasio	K ₂ O	3,25
Óxido de calcio	CaO	3,07
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,79
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,82
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,66
Óxido de manganeso	MnO	14,70
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	10,98
Óxido de cobre	CuO	0,04
Óxido de zinc	ZnO	30,48
Óxido de estroncio	SrO	0,01
Óxido de zirconia	ZrO ₂	0,07
Óxido de cadmio	CdO	0,01
Monóxido de plomo	PbO	0,04

Cuadro A.8. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Rayovac agotada recientemente (joven).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	1,3
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	3,12
Óxido de silicio	SiO ₂	7,33
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,59
Trióxido de azufre	SO ₃	2,56
Cloro	Cl	13,51
Óxido de potasio	K ₂ O	2,77
Óxido de calcio	CaO	1,42
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,65
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,76
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,68
Óxido de manganeso	MnO	13,43
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	7,06
Óxido de níquel	NiO	0,02
Óxido de cobre	CuO	0,07
Óxido de zinc	ZnO	43,55
Bromo	Br	0,02
Óxido de zirconia	ZrO ₂	0,04
Monóxido de plomo	PbO	0,06

Cuadro A.9. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Rayovac agotada hace tiempo (vieja).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	1,0
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	3,01
Óxido de silicio	SiO ₂	6,88
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,58
Trióxido de azufre	SO ₃	2,33
Cloro	Cl	12,72
Óxido de potasio	K ₂ O	4,02
Óxido de calcio	CaO	1,08
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,57
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,69
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,66
Óxido de manganeso	MnO	11,21
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	5,98
Óxido de níquel	NiO	0,03
Óxido de cobre	CuO	0,08
Óxido de zinc	ZnO	48,07
Óxido de zirconia	ZrO ₂	0,02
Monóxido de plomo	PbO	0,04

Cuadro A.10. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Huatai nueva.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	3,3
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	4,28
Óxido de silicio	SiO ₂	11,92
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,19
Trióxido de azufre	SO ₃	2,71
Cloro	Cl	23,99
Óxido de potasio	K ₂ O	2,40
Óxido de calcio	CaO	1,29
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,74
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,57
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,47
Óxido de manganeso	MnO	10,25
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	11,92
Óxido de níquel	NiO	0,04
Óxido de cobre	CuO	0,05
Óxido de zinc	ZnO	23,73
Bromo	Br	0,03
Óxido de estroncio	SrO	0,02
Óxido de zirconia	ZrO ₂	0,04
Óxido de antimonio	Sb ₂ O ₃	0,01
Monóxido de plomo	PbO	0,01

Cuadro A.11. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Huatai agotada recientemente (joven).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	5,4
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	5,41
Óxido de silicio	SiO ₂	9,32
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,28
Trióxido de azufre	SO ₃	2,78
Cloro	Cl	26,03
Óxido de potasio	K ₂ O	1,70
Óxido de calcio	CaO	0,47
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,40
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,35
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,34
Óxido de manganeso	MnO	10,00
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	7,81
Óxido de níquel	NiO	0,03
Óxido de cobre	CuO	0,05
Óxido de zinc	ZnO	27,64
Óxido de estroncio	SrO	0,02

Cuadro A.12. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Huatai agotada hace tiempo (vieja).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	3,0
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	3,70
Óxido de silicio	SiO ₂	12,02
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,81
Trióxido de azufre	SO ₃	2,55
Cloro	Cl	19,54
Óxido de potasio	K ₂ O	2,27
Óxido de calcio	CaO	0,20
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,31
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,40
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,35
Óxido de manganeso	MnO	9,29
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	7,25
Óxido de níquel	NiO	0,03
Óxido de cobre	CuO	0,06
Óxido de zinc	ZnO	37,19
Monóxido de plomo	PbO	0,02

Cuadro A.13. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Speed Energy nueva.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	5,3
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	5,22
Óxido de silicio	SiO ₂	11,00
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,10
Trióxido de azufre	SO ₃	2,46
Cloro	Cl	21,96
Óxido de potasio	K ₂ O	1,91
Óxido de calcio	CaO	0,72
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,52
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,47
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,35
Óxido de manganeso	MnO	10,34
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	10,61
Óxido de níquel	NiO	0,03
Óxido de cobre	CuO	0,05
Óxido de zinc	ZnO	26,91
Óxido de estroncio	SrO	0,02
Óxido de cadmio	CdO	0,01
Monóxido de plomo	PbO	0,05

Cuadro A.14. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Speed Energy agotada recientemente (joven).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	3,0
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	3,87
Óxido de silicio	SiO ₂	8,85
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,62
Trióxido de azufre	SO ₃	2,18
Cloro	Cl	18,92
Óxido de potasio	K ₂ O	2,16
Óxido de calcio	CaO	0,31
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,37
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,38
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,36
Óxido de manganeso	MnO	8,70
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	8,61
Óxido de níquel	NiO	0,03
Óxido de cobre	CuO	0,08
Óxido de zinc	ZnO	40,40
Óxido de estroncio	SrO	0,02
Óxido de cadmio	CdO	0,01
Monóxido de plomo	PbO	0,12

Cuadro A.15. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería Speed Energy agotada hace tiempo (vieja).

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	3,1
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	4,05
Óxido de silicio	SiO ₂	13,47
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,50
Trióxido de azufre	SO ₃	1,40
Cloro	Cl	10,86
Óxido de potasio	K ₂ O	1,64
Óxido de calcio	CaO	0,10
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,64
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,39
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,28
Óxido de manganeso	MnO	5,96
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	14,95
Óxido de níquel	NiO	0,04
Óxido de cobre	CuO	0,07
Óxido de zinc	ZnO	41,43
Óxido de estroncio	SrO	0,03
Monóxido de plomo	PbO	0,05

Cuadro A.16. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería AAA nueva.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	2,7
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	5,03
Óxido de silicio	SiO ₂	9,52
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,01
Trióxido de azufre	SO ₃	3,65
Cloro	Cl	24,84
Óxido de potasio	K ₂ O	4,10
Óxido de calcio	CaO	2,87
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,58
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,79
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,67
Óxido de manganeso	MnO	16,99
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	2,71
Óxido de níquel	NiO	0,04
Óxido de cobre	CuO	0,05
Óxido de zinc	ZnO	23,43
Óxido de germanio (IV)	GeO ₂	0,02
Óxido de estroncio	SrO	0,02
Óxido de molibdeno (VI)	MoO ₃	0,02
Óxido de cadmio	CdO	0,02

Cuadro A.17. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería D nueva.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	3,44
Óxido de silicio	SiO ₂	6,53
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,73
Trióxido de azufre	SO ₃	2,25
Cloro	Cl	26,90
Óxido de potasio	K ₂ O	1,59
Óxido de calcio	CaO	3,35
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,29
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,33
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,30
Óxido de manganeso	MnO	9,74
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	11,11
Óxido de níquel	NiO	0,02
Óxido de cobre	CuO	0,06
Óxido de zinc	ZnO	32,32
Óxido de estroncio	SrO	0,06

Cuadro A.18. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería AAA agotada.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	2,25
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	4,10
Óxido de silicio	SiO ₂	6,74
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	1,82
Trióxido de azufre	SO ₃	3,36
Cloro	Cl	18,83
Óxido de potasio	K ₂ O	3,31
Óxido de calcio	CaO	1,62
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,44
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,60
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,61
Óxido de manganeso	MnO	13,32
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	2,58
Óxido de níquel	NiO	0,04
Óxido de cobre	CuO	0,07
Óxido de zinc	ZnO	40,00
Óxido de germanio (IV)	GeO ₂	0,01
Bromo	Br	0,02
Óxido de molibdeno (VI)	MoO ₃	0,01
Óxido de cadmio	CdO	0,01

Cuadro A.19. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería AA agotada.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	6,2
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	4,93
Óxido de silicio	SiO ₂	7,75
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,29
Trióxido de azufre	SO ₃	2,90
Cloro	Cl	22,61
Óxido de potasio	K ₂ O	1,10
Óxido de calcio	CaO	0,21
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,16
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,36
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,38
Óxido de manganeso	MnO	10,55
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	5,27
Óxido de cobre	CuO	0,05
Óxido de zinc	ZnO	35,15

Cuadro A.20. Componentes presentes en la pasta catódica de una batería D agotada.

Componente	Fórmula	Valor / (%m/m)
Óxido de magnesio	MgO	4,6
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	5,06
Óxido de silicio	SiO ₂	4,96
Pentaóxido de difósforo	P ₂ O ₅	2,18
Trióxido de azufre	SO ₃	2,60
Cloro	Cl	27,94
Óxido de potasio	K ₂ O	2,88
Dióxido de titanio	TiO ₂	0,34
Pentaóxido de vanadio	V ₂ O ₅	0,28
Óxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	0,27
Óxido de manganeso	MnO	9,58
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	4,53
Óxido de níquel	NiO	0,04
Óxido de cobre	CuO	0,08
Óxido de zinc	ZnO	34,55
Monóxido de plomo	PbO	0,04

Cuadro A.21. Voltajes reportados en el experimento de batería abierta comparados con los de la batería inicial.

Tipo de pila	Voltaje batería / V	Voltaje batería abierta / V
Panasonic nueva	1,61	1,40
Panasonic agotada joven	1,42	1,37
Panasonic agotada vieja	0,48	1,28
Rayovac nueva	1,64	1,30
Rayovac agotada joven	1,25	1,30
Rayovac agotada vieja	0,09	1,33
Huatai nueva	1,62	1,33
Huatai agotada nueva	1,07	1,35
Huatai agotada vieja	0,60	1,33
Speed energy nueva	1,62	1,33
Speed energy agotada joven	0,96	1,27
Speed energy agotada vieja	0,07	1,30
Panasonic AAA nueva	1,65	1,20
Panasonic D nueva	1,57	1,35
Panasonic AAA agotada	0,93	1,38
Panasonic AA agotada	1,26	1,36
Panasonic D agotada	0,75	1,15

Cuadro A.22. Voltajes y corrientes reportados en el experimento de batería semi-abierta comparados con los de la batería inicial.

Muestra	Batería cerrada		Batería con		Batería con		Batería con	
	Nueva		menos pasta		pasta catódica		pasta catódica	
	V/V	I/A	V/V	I/A	V/V	I/A	V/V	I/A
Pasta catódica nueva	1,59	7,29	1,20	0,83	1,20	0,80	1,30	1,69
Pasta catódica recién agotada	1,60	7,57	1,40	1,63	1,32	2,05	1,34	2,14
Pasta catódica + MnO ₂	1,54	6,98	1,42	1,53	1,41	1,64	1,35	2,41

Cuadro A.23. Componentes presentes en una muestra de óxido de zinc analizada por la técnica de EDS.

Componente	Muestra 1 / (%m/m)	Muestra 2 / (%m/m)	Muestra 3 / (%m/m)
O	23.179	20.949	23.035
S	6.917	6.274	6.093
Zn	69.904	72.776	70.872

Cuadro A.24. Componentes presentes en una lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico y analizada por la técnica de EDS.

Componente	Muestra 1 / (%m/m)	Muestra 2 / (%m/m)	Muestra 3 / (%m/m)	Muestra 4 / (%m/m)
O	24.034	22.83	23.211	23.501
Cl	5.097	4.968	4.414	4.883
Zn	70.869	72.202	72.376	71.616

Cuadro A.25. Componentes presentes en una lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 y analizada por la técnica de EDS.

Componente	Muestra 1 / (%m/m)	Muestra 2 / (%m/m)	Muestra 3 / (%m/m)	Muestra 4 / (%m/m)
O	12.282	23.59	16.544	18.854
P	3.487	8.707	5.978	6.381
Zn	84.231	67.703	77.478	74.766

APÉNDICE B. RESULTADOS INTERMEDIOS

Cuadro B. 1. Porcentaje de recuperación de los componentes y pasta catódica de las baterías.

Código	Masa total comp. Internos, M_{TC} / g	Masa de pasta catódica, M_N / g	Masa de total recuperada, M_T / g	Porcentaje recuperación, P_R / %
P ₁	7,2881	7,6635	14,9516	85,4572
P ₂	7,4177	7,6452	15,0629	90,2240
P ₃	7,3614	7,5921	14,9535	88,8767
P ₄	7,7178	7,4405	15,1583	90,2763
P ₅	8,0948	7,3300	15,4248	90,0560
P ₆	8,3611	6,9795	15,3406	90,1752
P ₇	9,5534	6,6251	16,1785	90,8496
P ₈	6,0114	9,3477	15,3591	91,9266
P ₉	5,6390	9,2216	14,8606	91,8341
R ₁	5,1069	8,6257	13,7326	86,9207
R ₂	5,4512	7,9385	13,3897	84,1590
R ₃	7,0000	6,9557	13,9557	85,9447
R ₄	5,4581	8,3305	13,7886	85,4842
R ₅	6,2238	7,4092	13,6330	84,2167
R ₆	6,0326	7,7985	13,8311	85,8914
R ₇	5,4826	8,3153	13,7979	87,8735
R ₈	3,8868	10,6578	14,5446	90,6714
R ₉	4,7471	9,2675	14,0146	90,7329

Continuación Cuadro B. 1. Porcentaje de recuperación de los componentes y pasta catódica de las baterías.

Código	Masa total comp. Internos, M_{Tc} / g	Masa de pasta catódica, M_N / g	Masa de total recuperada, M_T / g	Porcentaje recuperación, P_R / (%m/m)
H ₁	4,8840	6,1174	11,0014	87,1053
H ₂	4,9754	6,1422	11,1176	86,8902
H ₃	5,2613	6,0375	11,2988	88,8201
H ₄	5,7046	6,5812	12,2858	89,7167
H ₅	5,6607	6,1608	11,8215	86,3198
H ₆	5,3056	7,2137	12,5193	91,1622
H ₇	2,9063	8,6984	11,6047	90,3230
H ₈	3,8551	7,7453	11,6004	88,7084
H ₉	5,7431	6,281	12,0241	88,6341
S ₁	5,4367	5,9882	11,4249	87,0469
S ₂	3,5055	7,8753	11,3808	87,9573
S ₃	4,2714	7,8949	12,1663	90,8611
S ₄	3,3599	8,5195	11,8794	89,8389
S ₅	3,2775	8,009	11,2865	85,0656
S ₆	3,5687	8,2829	11,8516	90,4633
S ₇	4,1667	6,7588	10,9255	87,9316
S ₈	4,5807	6,0183	10,5990	89,8296
T ₁	4,6018	3,0392	7,6410	86,2026
T ₂	4,4115	3,2981	7,7096	87,3609
T ₃	4,1183	3,4187	7,5370	86,0781

Continuación Cuadro B. 1. Porcentaje de recuperación de los componentes y pasta catódica de las baterías.

Código	Masa total comp. Internos, M_{Tc} / g	Masa de pasta catódica, M_N / g	Masa de total recuperada, M_T / g	Porcentaje recuperación, P_R / (%m/m)
T ₄	32,3291	46,5901	78,9192	89,6442
T ₅	29,3551	49,8359	79,1910	90,0338
T ₆	31,8769	47,7853	79,6622	90,9417
T ₇	4,5234	3,3058	7,8292	88,5256
T ₈	2,9165	4,8809	7,7974	85,5823
T ₉	4,0663	3,6373	7,7036	88,4150
T ₁₀	8,3144	7,4416	15,7560	90,7447
T ₁₁	7,7019	7,8029	15,5048	93,3069
T ₁₂	6,3955	9,0851	15,4806	90,2554
T ₁₃	26,3721	52,8655	79,2376	90,6070
T ₁₄	28,6926	51,523	80,2156	90,0813
T ₁₅	24,7163	56,3265	81,0428	91,0777

Cuadro B. 2. Valor promedio de los componentes de las baterías.

Marcas de las baterías		Masa cobertura, M_{Co} / g	Masa extremos, M_E / g	Masa lámina de Zn, M_Z / g	Masa plástico, M_P / g	Masa cartón, M_{Ca} / g	Masa barrita grafito, M_G / g
Panasonic nueva		2.3460	1.7928	1.8007	0.1865	0.3737	0.8561
Panasonic agotada	Reciente	2.1756	2.7962	1.6020	0.1742	0.3005	1.0094
	Hace tiempo	2.2704	2.4720	1.4444	0.1740	0.2421	0.9466
Rayovac nueva		0.1489	2.1318	2.3814	-	0.2934	0.8971
Rayovac agotada	Reciente	0.1867	2.6914	1.1523	-	0.9550	0.9195
	Hace tiempo	0.5988	2.8810	0.3985	-	0.2293	0.8636
Huatai nueva		0.1339	1.6874	1.8259	-	0.3975	0.9955
Huatai agotada	Reciente	0.1111	1.8877	2.1794	-	0.3404	1.0384
	Hace tiempo	0.1407	1.9807	2.1991	-	0.4942	0.9843
Speed nueva		0.0956	1.8872	1.4889	-	0.5556	0.8735
Speed agotada	Reciente	0.1115	1.7247	0.2197	-	0.4794	0.8668
	Hace tiempo	0.1257	2.1621	-	-	1.1644	0.9215
Panasonic AAA	Nueva	1.4862	0.9690	1.1307	0.1282	0.2169	0.4463
	Agotada	1.5867	0.9700	0.8202	0.1307	0.2345	0.3668
Panasonic AA	Nueva	2.3460	1.7928	1.8007	0.1865	0.3737	0.8561
	Agotada	2.1606	2.7749	1.1814	0.1935	0.2705	0.8897
Panasonic D	Nueva	6.3119	13.9343	4.8414	0.5579	0.8738	4.6678
	Agotada	6.7482	14.3784	-	0.5999	0.9103	3.9569

Cuadro B. 3. Análisis económico anual de las baterías de cobertura metálica.

Componente		Valor / ¢
Cobertura	Hierro AAA	185 677,81
	Hierro AA	750 512,83
	Hierro D	63 504,93
Extremos		- 28 375 229,51
Lámina de Zn		25 638 884,2
Plástico		110 559,66
Cartón		- 4 105 270,95
Barra de Grafito	Batería AAA	0
	Batería AA	271 843,25
	Baterías D	155 427,12
Pasta Catódica		0
Total		- 5 304 090,66

Cuadro B. 4. Análisis económico anual de las baterías de cobertura plástica.

Componente		Valor / ¢
Cobertura	Plástico AAA	4 533,06
	Plástico AA	23 960,47
	Plástico D	3 561,69
Extremos		- 16 370 639,76
Lámina de Zn		22 007 259,3
Cartón		- 2 866 996,29
Barra de Grafito	Batería AAA	0
	Batería AA	189 847,05
	Baterías D	155 427,13
Pasta catódica		0
Total		3 146 952,65

Cuadro B. 5. Porcentaje promedio que representa cada componente de las baterías.

Marcas de las baterías	Cobertura / (%m/m)	Extremos /(%m/m)	Lámina de Zn / (%m/m)	Plástico/ (%m/m)	Cartón/ (%m/m)	Barrita grafito / (%m/m)	Pasta catódica/ (%m/m)
Panasonic nueva	15.65	11.96	12.01	1.24	2.49	5.71	50.93
Rayovac nueva	1.09	15.57	17.39	0.00	2.14	6.55	57.26
Huatai nueva	1.20	15.15	16.39	0.00	3.57	8.94	54.75
Speed nueva	0.82	16.19	8.51	0.00	4.77	7.49	62.22
Prom. marcas cobertura plást.	1.04	15.64	14.10	0.00	3.49	7.66	58.08

APÉNDICE C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE LA MUESTRA DE LAS BATERÍAS A RECOLECTAR

Mediante la siguiente fórmula se determina el tamaño de la muestra que represente la población de las baterías en estudio:

$$Tamaño\ de\ muestra = \frac{\frac{z^2 \cdot p(1-p)}{e^2}}{1 + \frac{z^2 \cdot p(1-p)}{e^2 N}} \quad C.1$$

Donde,

z : puntuación según el nivel de confianza, adim

p : variabilidad (se escoge la máxima 50%), adim

e : margen de error (porcentaje expresado con decimales), adim

N : tamaño de la población, adim

La población total de baterías consumidas en el país se aproxima con el dato de exportación del INEC, el margen de error se escoge a 6 % y dado que el nivel de confianza es 95 % el valor de la puntuación es 1,96, con lo que se tiene:

$$Tamaño\ de\ muestra = \frac{\frac{1,96^2 \cdot 0,50(1 - 0,50)}{0,06^2}}{1 + \frac{1,96^2 \cdot 0,50(1 - 0,50)}{0,06^2 \cdot 8706065}}$$

$$Tamaño\ de\ muestra = 267$$

C.2. CÁLCULO DE LA MASA TOTAL DE LOS COMPONENTES INTERNOS DE LAS BATERÍAS

Mediante la siguiente fórmula se determina la masa total de los componentes internos de las baterías en estudio:

$$M_{TC} = \sum M_i \quad \text{C.2}$$

$$M_{TC} = M_{Co} + M_E + M_Z + M_P + M_{Ca} + M_G \quad \text{C.3}$$

Donde,

M_i : masa de cada componente interno de las baterías, g

M_{Co} : masa de la cobertura externas de las baterías, g

M_E : masa de los extremos de las baterías, g

M_Z : masa de la lámina de zinc de las baterías, g

M_P : masa de la cobertura de plástico de las baterías, g

M_{Ca} : masa de la cobertura de caartón de las baterías, g

M_G : masa de la barra de grafito de las baterías, g

M_{TC} : masa total de los componentes internos de las baterías, g

Del Cuadro A.3, columna de la 2 a la 7, fila 2 se tiene que:

$$M_{TC} = 2,9023 + 0,5321 + 2,3021 + 0,2412 + 0,4198 + 0,8906$$

$$M_{TC} = 7,2881 \text{ g}$$

El resultado se reporta en el Cuadro B.1, columna 2, fila 2. Se procede a calcular las demás masas totales de los componentes internos de la misma forma.

C.2. CÁLCULO DE LA MASA POR DIFERENCIA DE LA PASTA CATÓDICA

La masa de la pasta catódica de las baterías se calcula por diferencia de la siguiente manera:

$$M_N = M_{VN} - M_V \quad \text{C.4}$$

Donde,

M_{VN} : masa del vial junto con la masa de la pasta catódica de las baterías, g

M_V : masa del vial, g

M_N : masa de la pasta catódica de las baterías, g

Con los datos presentes en el Cuadro A.2, se procedió a calcular la masa por diferencia de la pasta catódica de las baterías, con ayuda de los datos de la fila 2, columnas 2 y 3, obteniendo como resultado lo siguiente:

$$M_N = 20,3968 - 12.7333 = 7,6635 \text{ g}$$

El resultado se encuentra en el Cuadro B.1, en la columna 3, fila 2. Se procede a realizar el mismo procedimiento para el cálculo de las demás masas de la pasta catódica de las baterías.

C.3. CÁLCULO DE LA MASA TOTAL RECUPERADA DE LAS BATERÍAS

La masa total recuperada de las baterías se determina mediante la siguiente formula:

$$M_T = M_{TC} + M_N \quad \text{C.5}$$

Donde,

M_{TC} : masa total de los componentes internos de las baterías, g

M_N : masa de la pasta catódica de las baterías, g

M_T : masa total recuperada de las baterías, g

Con los datos del Cuadro B.1, columna 1 y 2, fila 2, se determina la masa total recuperada de las baterías.

$$M_T = 7,2881 + 7,6635 = 14,9516 \text{ g}$$

El resultado se reporte en el Cuadro B.1, columna 3, fila 2. Todas las masas totales recuperadas se calculan de la misma manera.

C.4. CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

El porcentaje de recuperación de las baterías se determina mediante la siguiente formula:

$$P_R = \frac{M_T}{M_B} \cdot 100 \quad \text{C.6}$$

Donde,

M_T : masa total recuperada de las baterías, g

M_B : masa de las baterías, g

P_R : porcentaje de recuperación de las baterías, %

Con los valores del Cuadro A.1 presentes en las columnas 4 y 5, fila 1 y el valor presente en el Cuadro B.3 fila 1, columna 8, se calculó el porcentaje de recuperación:

$$P_R = \frac{14,9516}{17,4960} \cdot 100 = 85,4572\%$$

El resultado se reporta en el Cuadro B.1, columna 5, fila 2. Los siguientes porcentajes de recuperación de las baterías se calculan de la misma manera.

C.5. CÁLCULO DEL VALOR PROMEDIO DE LA MASA DE LOS COMPONENTES INTERNOS DE LAS BATERÍAS

El valor promedio de la masa de los componentes internos de las baterías se determina mediante la siguiente formula:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad \text{C.7}$$

Donde,

n : número de repeticiones bajo las mismas condiciones por componentes, adim

x : valor del componente interno medido bajo las mismas condiciones, g

\bar{x} : valor promedio del componente interno de las baterías, g

Mediante los valores presentes en el Cuadro A.3, columna 2, filas 1, 2 y 3 se tiene que:

$$M_{Co} = \frac{2,90238 + 1,9178 + 2,2180}{3} = 2,3460 \text{ g}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.2, columna 2, fila 2. Todos los valores promedio de ese Cuadro se calculan de la misma manera que con el caso anterior.

C.6. CÁLCULO DEL VALOR DE RECUPERACIÓN DE LAS LÁMINAS DE HIERRO

El valor de recuperación de las láminas de hierro se calcula de la siguiente manera:

$$C_{Co} = P_B \cdot P_X \cdot M_T \cdot P_{Co} \cdot R$$

Donde,

C_{Co} : valor de recuperación del componente cobertura metálica (hierro), %

P_B : porcentaje de baterías según su clasificación por tipo (AAA, AA y D), %

P_X : porcentaje de la batería que corresponde al componente, %

M_T : masa total de baterías importadas al país, kg

P_{Co} : porcentaje de baterías con cobertura de hierro o plástico, %

R : remuneración por kilogramo del componente, ¢

Mediante los valores obtenidos por el INEC de importación de baterías, el análisis estadístico realizado al recolectar las baterías y los valores del Cuadro B.5 fila 2, columna 2, se tiene que:

$$C_H = 0,14 \cdot 0,17 \cdot 189285,44 \cdot 0,5888 \cdot 70$$

$$C_H = 185\,677,81 \text{ colones}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.3, columna 2, fila 2. El cálculo para los demás tipos de batería se realiza de la misma manera.

C.7. CÁLCULO DEL VALOR DE RECUPERACIÓN DE LAS LÁMINAS DE ZINC

El valor de recuperación de las láminas de zinc se calcula de la siguiente manera:

$$C_Z = P_X \cdot M_T \cdot R \cdot Cd \cdot P_{Co} - N_{Ba} \cdot \frac{1 L}{N_{BL}} \cdot Co_L \cdot P_{Co}$$

Donde,

C_Z : valor de recuperación de la lámina de zinc, ¢

P_R : porcentaje de recuperación del componente después de realizar la limpieza, %

P_{Co} : porcentaje de baterías con cobertura de hierro o plástico, %

Cd : tipo de cambio del dólar del 6 junio de 2019, ¢/\$

N_{BL} : número de baterías limpiadas, *adim*

Co_L : costo de un litro de limpiador, ¢

Mediante los valores obtenidos por el INEC de importación de baterías, el análisis estadístico realizado al recolectar las baterías, la estimación de que solo se recupera el 50 % de la lámina después de la limpieza y el promedio de la masa medida de todas las láminas de zinc de las baterías de estudio, se tiene que:

$$C_{Zn} = 0,1201 \cdot 189285,44 \cdot 4,3 \cdot 586,4 \cdot 0,5888 - (8706065 \cdot \frac{1}{300}) \cdot 791,28 \cdot 0,5888$$

$$C_{Zn} = 25\,638\,884,20 \text{ colones}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.3, columna 2, fila 5.

C.8. CÁLCULO DEL VALOR DE RECUPERACIÓN DE LAS LÁMINAS DE PLÁSTICO

El valor de recuperación de las láminas de plástico se calcula de la siguiente manera:

$$C_P = P_X \cdot M_T \cdot P_{Co} \cdot R$$

Donde,

C_P : valor de recuperación de la lámina de plástico, $\$$

Mediante los valores obtenidos por el INEC de importación de baterías, el análisis estadístico realizado al recolectar las baterías y Cuadro B.5, fila 2, columna 5, se tiene que:

$$C_P = 0,0124 \cdot 189285,44 \cdot 0,5888 \cdot 80$$

$$C_P = 110\,559,66 \text{ colones}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.3, columna 2, fila 6.

C.9. CÁLCULO DEL VALOR DE RECUPERACIÓN DE LAS BARRAS DE GRAFITO

El valor de recuperación de las barras de grafito se calcula de la siguiente manera:

$$C_G = P_B \cdot P_X \cdot N_B \cdot P_{Co} \cdot R$$

Donde,

C_G : valor de recuperación de las barras de grafito, $\$$

N_B : número de baterías, *adi*

Mediante los valores obtenidos por el INEC de importación de baterías, el análisis estadístico realizado al recolectar las baterías y Cuadro B.5, fila 2, columna 7, se tiene que:

$$C_G = 0,0571 \cdot 0,74 \cdot 8706065 \cdot 0,5888 \cdot 1,3945$$

$$C_G = 5\,289\,808,44 \text{ colones}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.3, columna 2, fila 9. El cálculo se realiza de igual manera para la batería D.

C.10. CÁLCULO DEL VALOR DE CEMENTACIÓN DE LAS LÁMINAS DE CARTÓN

El valor de recuperación de las láminas de cartón se calcula de la siguiente manera:

$$C_{Ca} = \sum (P_B \cdot M_X) \cdot N_B \cdot f \cdot P_{Co} \cdot Co_C$$

Donde,

C_{Ca} : valor de cementación de las láminas de cartón, ₡

M_X : masa del componente según el tipo de la batería, kg

f : factor de conversión de la masa al 95 % correspondiente al cemento, adim

Co_C : costo de un kilogramo de cemento, ₡

Mediante los valores obtenidos por el INEC de importación de baterías, el análisis estadístico realizado al recolectar las baterías, el costo del cemento de la ferretería Alberto Aguilar (₡ 6010 por 50 kg) y el promedio de la masa medida de todas las láminas de cartón de las baterías de estudio, se tiene que:

$$C_C = - (0,2705 \cdot 0,74 + 0,2345 \cdot 0,14 + 0,9103 \cdot 0,11) \cdot 0,001 \cdot 8706065 \cdot 20 \cdot 0,5888 \cdot 120,2$$

$$C_C = - 4\ 105\ 270,95 \text{ colones}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.3, columna 2, fila 7.

C.11. CÁLCULO DEL VALOR DE CEMENTACIÓN DE LOS EXTREMOS DE LA BATERÍA

El valor de recuperación de los extremos de la batería se calcula de la siguiente manera:

$$C_E = \sum (P_B \cdot M_X) \cdot N_B \cdot f \cdot P_{Co} \cdot Co_C$$

Donde,

C_E : valor de cementación de los extremos de la batería, ₡

Mediante los valores obtenidos por el INEC de importación de baterías, el análisis estadístico realizado al recolectar las baterías, el costo del cemento de la ferretería Alberto Aguilar (₡ 6010 por 50 kg) y el promedio de la masa medida de todas las láminas de cartón de las baterías de estudio, se tiene que:

$$C_C = - (2,7749 \cdot 0,74 + 0,9700 \cdot 0,14 + 14,9784 \cdot 0,11) \cdot 0,001 \cdot 8706065 \cdot 20 \cdot 0,5888 \cdot 120,2$$

$$C_C = -28\ 375\ 229,51 \text{ colones}$$

El valor se reporta en el Cuadro B.3, columna 2, fila 4.

ANEXOS

Anexo 1. Nombre y foto de las baterías Zn-C más consumidas en el país.

Foto	Nombre
	Day want
	Desay
	Dureday
	Eveready
	FlyCat
	Golden Power
	Greatcell Power
	Greatcell Sunny

Continuación Anexo 1. Nombre y foto de las baterías Zn-C más consumidas en el país.

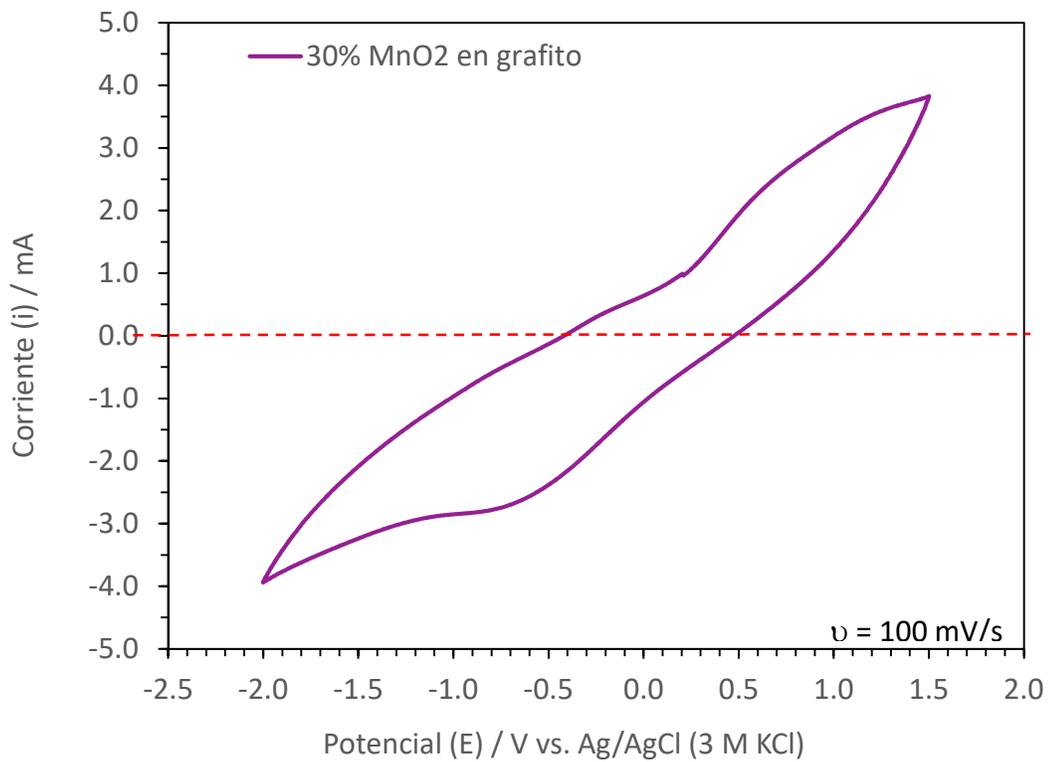
Foto	Nombre
	Greencell
	Huahong
	Huatai
	IBROS
	Jakarta Power
	Ningli
	Panasonic
	Philips
	Rayovac

Continuación Anexo 1. Nombre y foto de las baterías Zn-C más consumidas en el país.

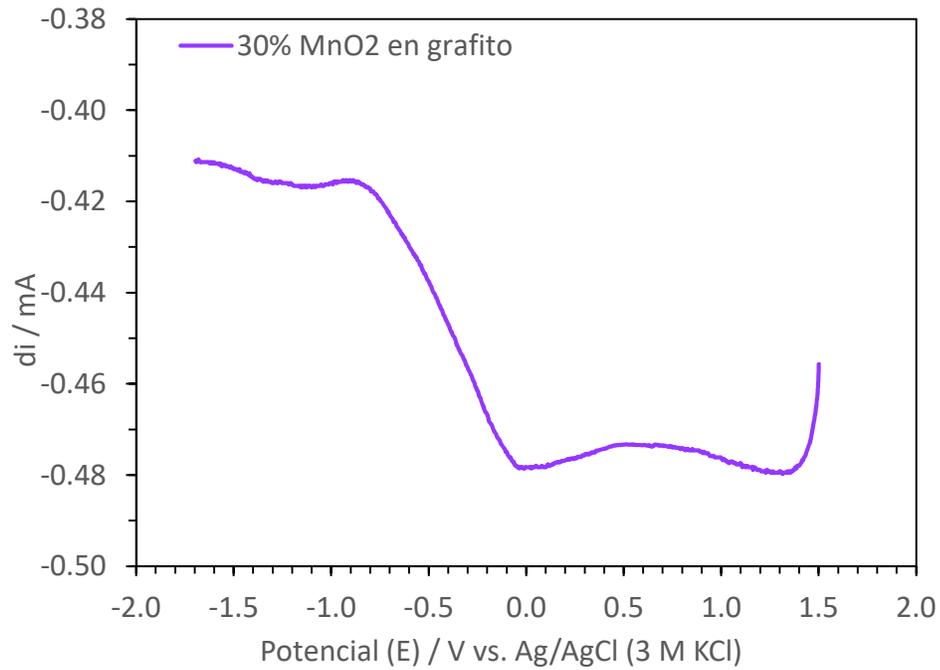
Foto	Nombre
	Shisu
	Sonnie
	Sony
	Speed Energy
	Sunbeam
	Toy State
	Vinnic
	Xinkeda
	Zhaoneng

Anexos 2. Tipos y cantidad de baterías a estudiar según su estado, edad o tipo.

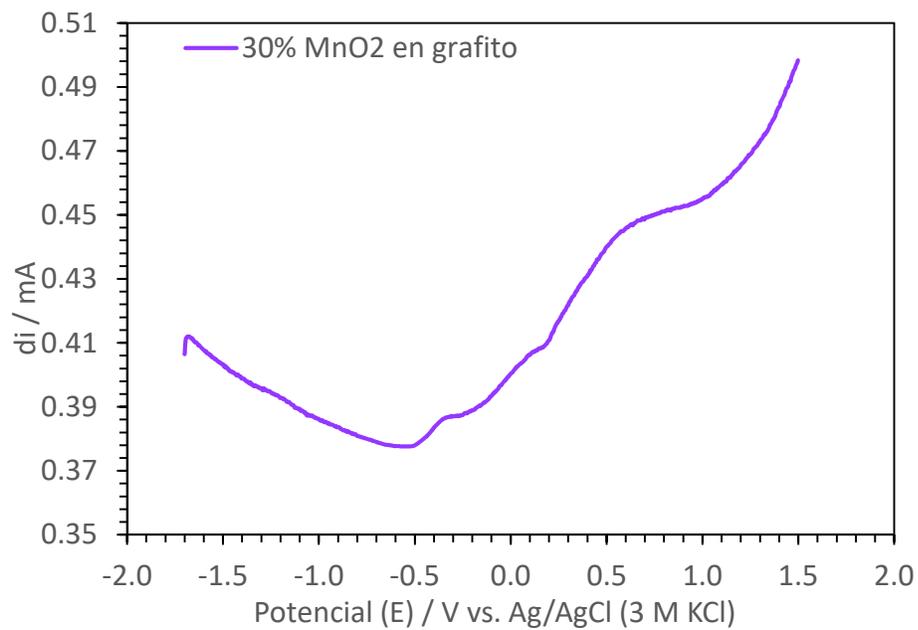
Foto	Marca	Tipo de pila	Cantidad / unidades		
			Agotada		Nueva
			Vieja	Reciente	
	Panasonic	AAA	-	1	1
	Panasonic	AA	1	2	1
	Panasonic	D	-	1	1
	Rayovac	AA	1	1	1
	Huatai	AA	1	1	1
	Speed	AA	1	1	1
Total			16		



Anexo 3. Voltamograma cíclico para una mezcla de 30:70 de dióxido de manganeso y grafito.



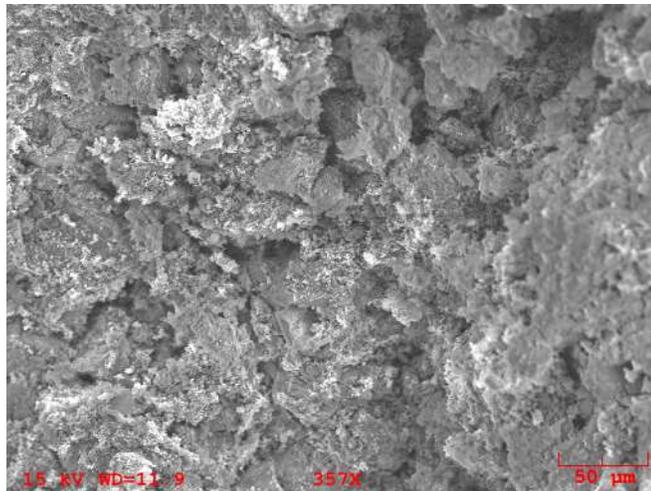
Anexo 4. Voltamograma catódico de pulso diferencial para mezcla 30:70 de dióxido de manganeso y grafito.



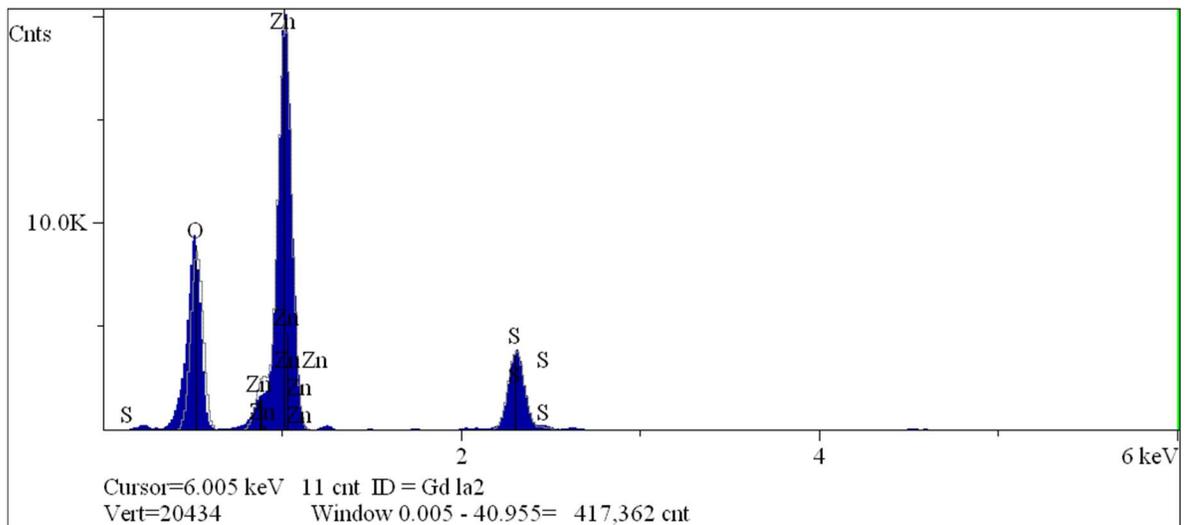
Anexo 5. Voltamograma anódico de pulso diferencial para mezcla 30:70 de dióxido de manganeso y grafito.

Material
GME (EMD)
GMT (NMD)
SN2A (GCA)
ZnO (GZO)
Sol. No130 (Its)
with Surfactant
NH4Cl
ZnCl2
LTC-35A
H2O

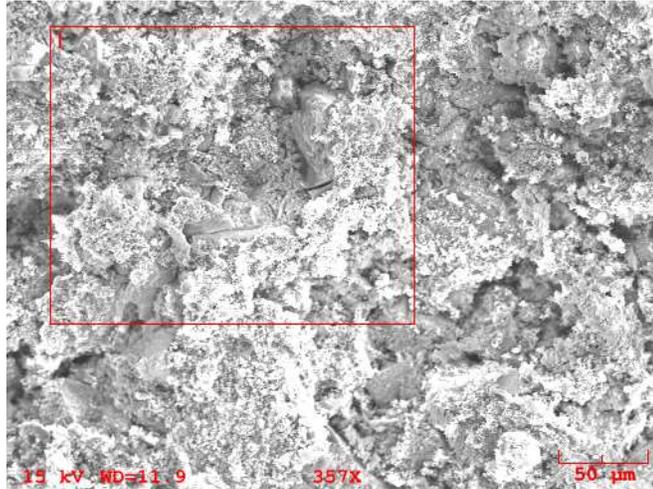
Anexo 6. Composición de la pasta catódica de una batería Panasonic (Benamburg, 2019).



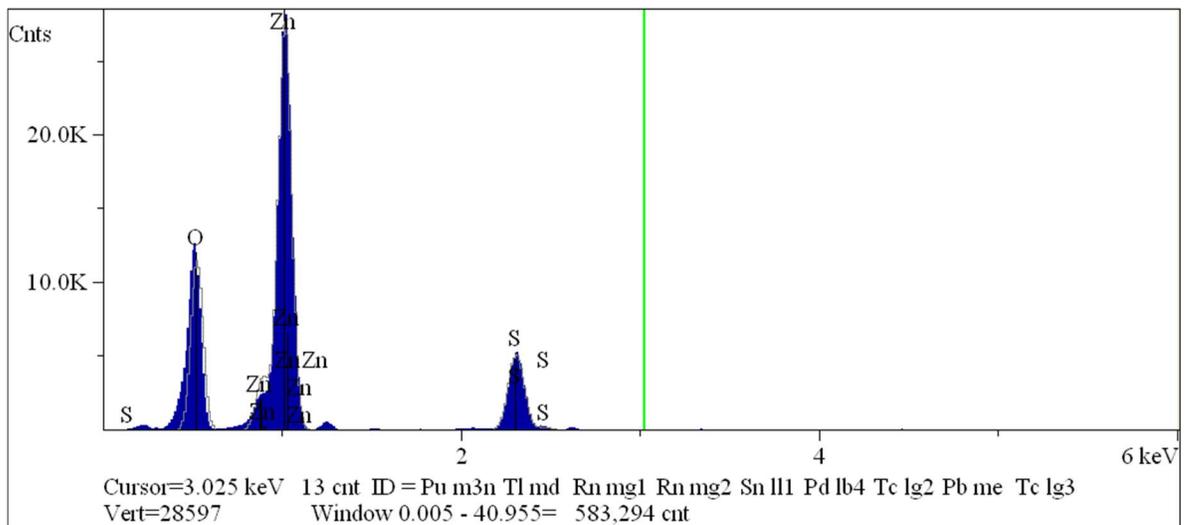
Anexo 7. Imagen de la zona de la primera muestra de la pastilla de ZnO analizada con EDS.



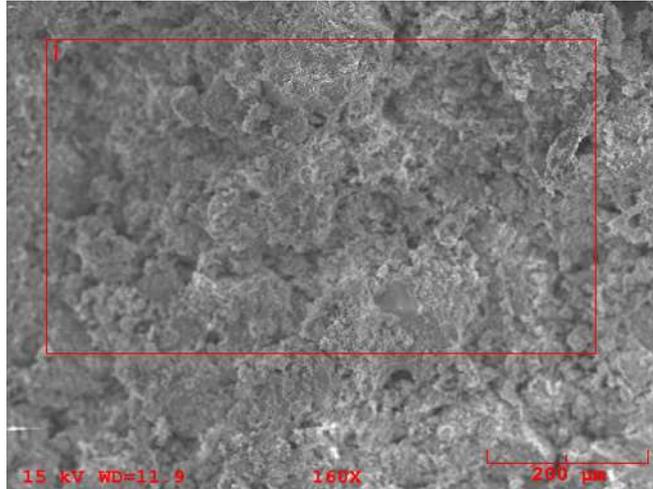
Anexo 8. Gráfico de la composición de la primera muestra de la pastilla de ZnO analizada con EDS.



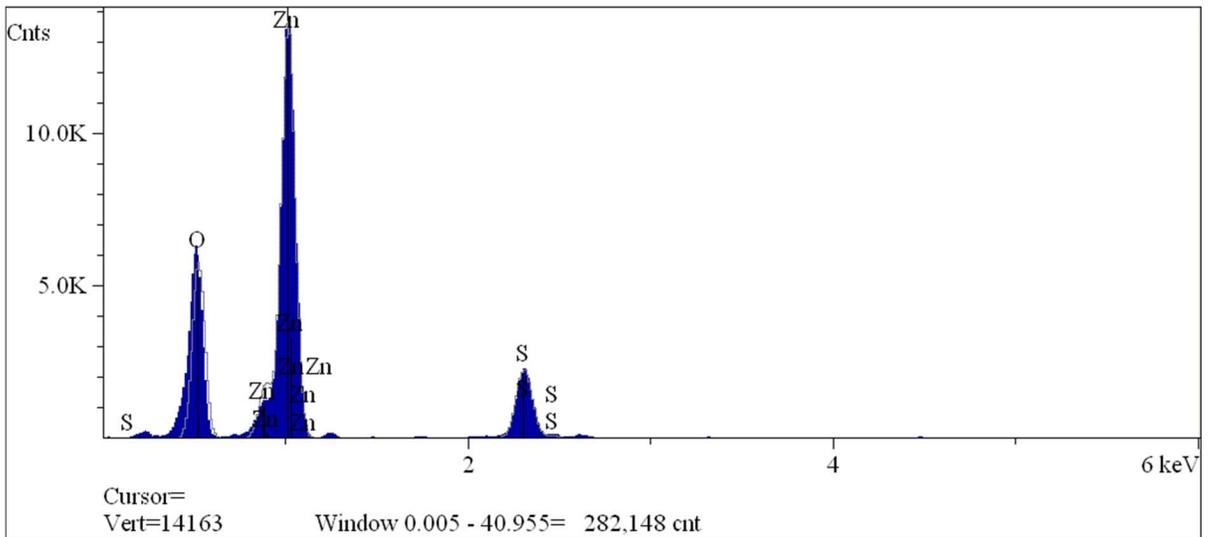
Anexo 9. Imagen de la zona de la segunda muestra de la pastilla de ZnO analizada con EDS.



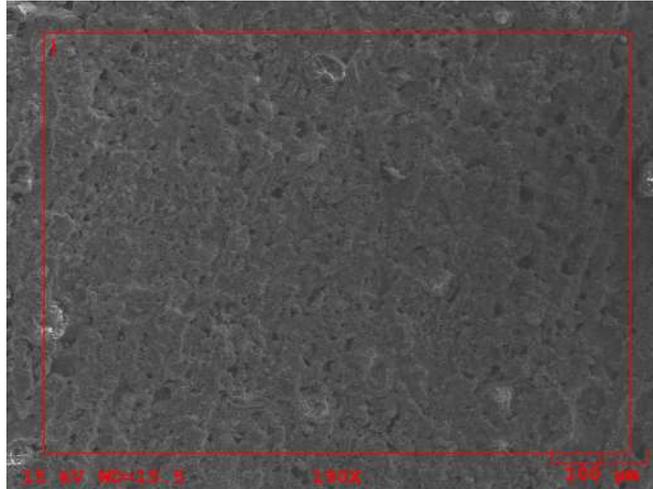
Anexo 10. Gráfico de la composición de la segunda muestra de la pastilla de ZnO analizada con EDS.



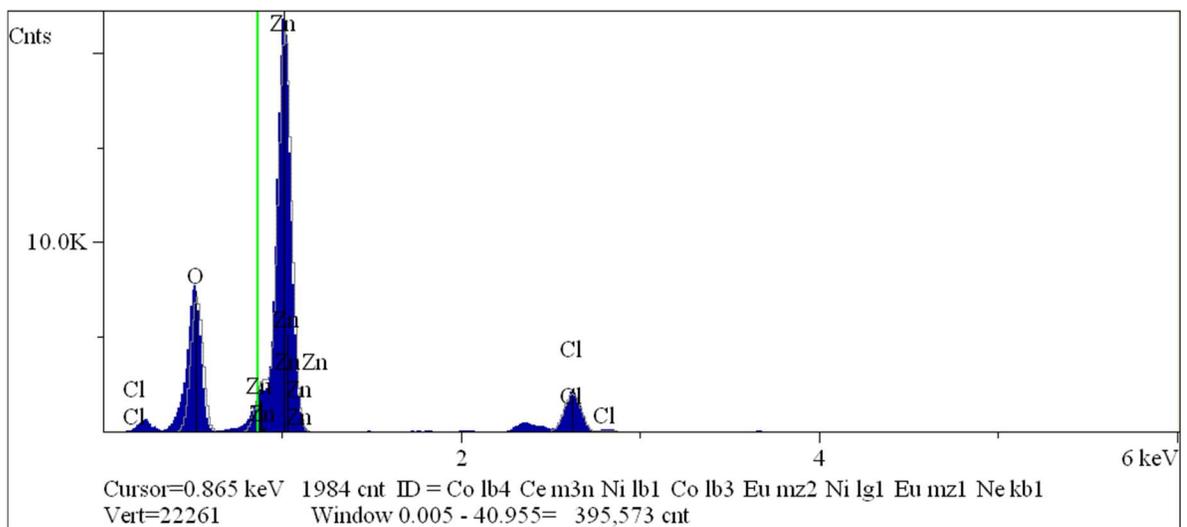
Anexo 11. Imagen de la zona de la tercera muestra de la pastilla de ZnO analizada con EDS.



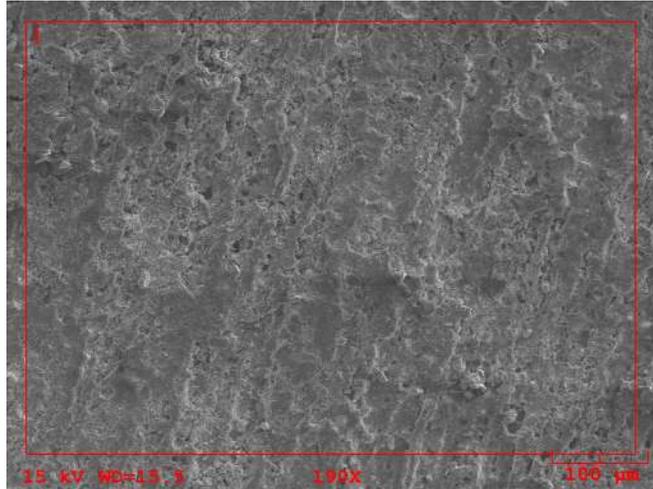
Anexo 12. Gráfico de la composición de la tercera muestra de la pastilla de ZnO analizada con EDS.



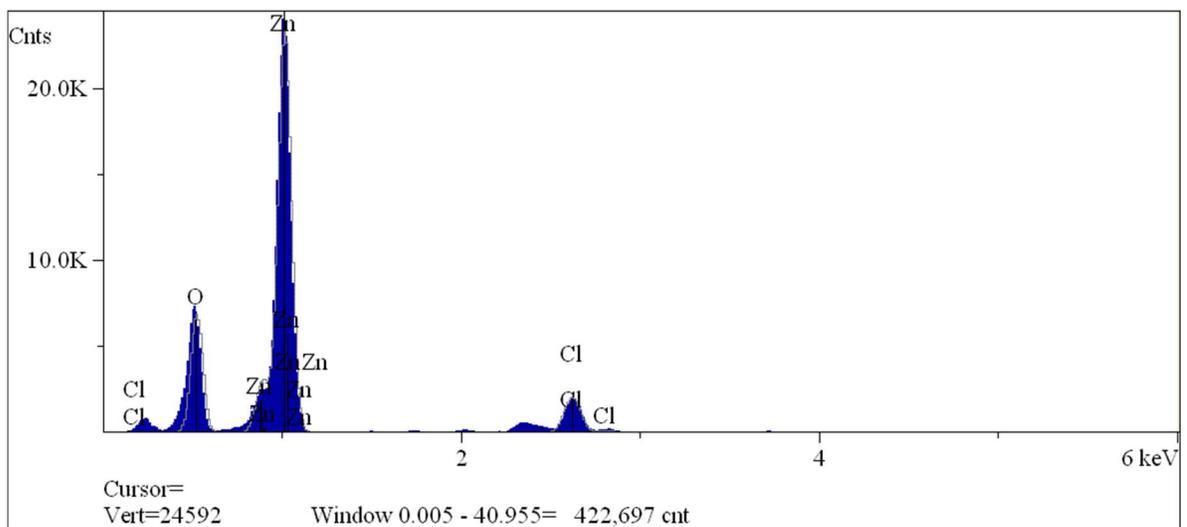
Anexo 13. Imagen de la zona de la primera muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



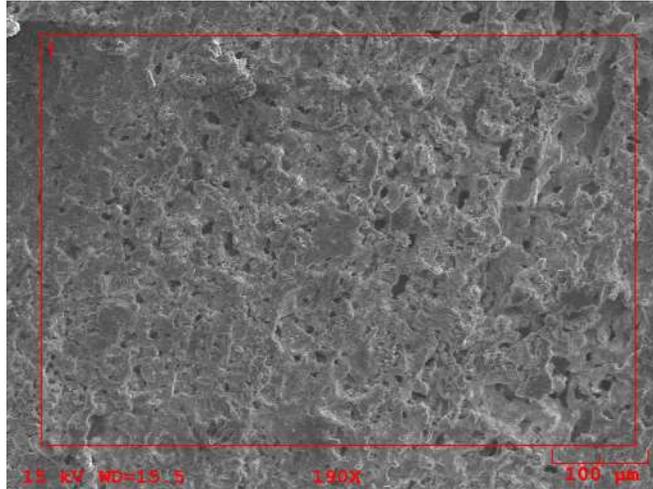
Anexo 14. Gráfico de la composición de la primera muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



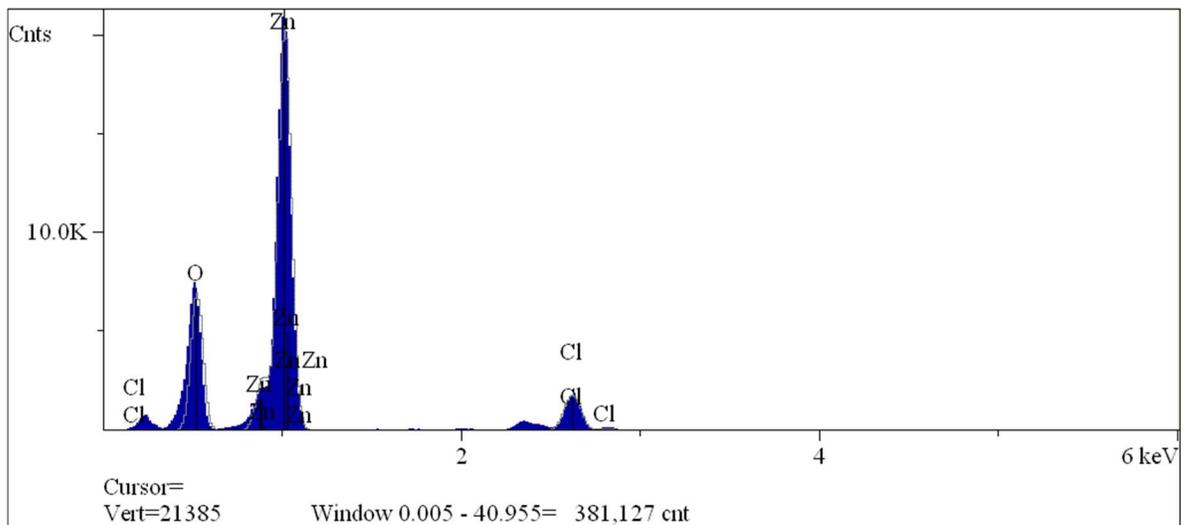
Anexo 15. Imagen de la zona de la segunda muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



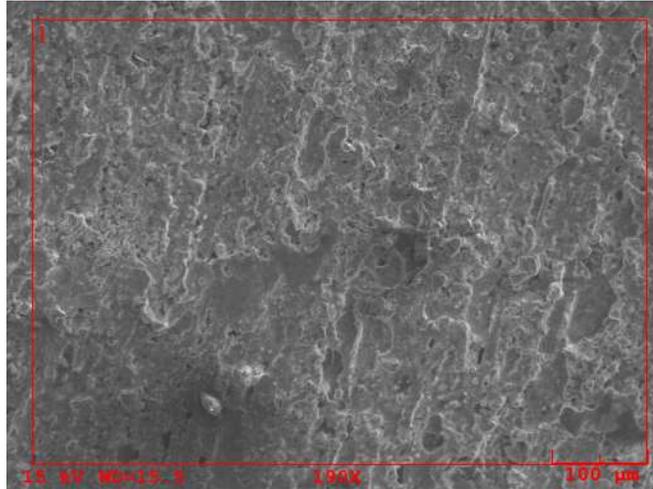
Anexo 16. Gráfico de la composición de la segunda muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



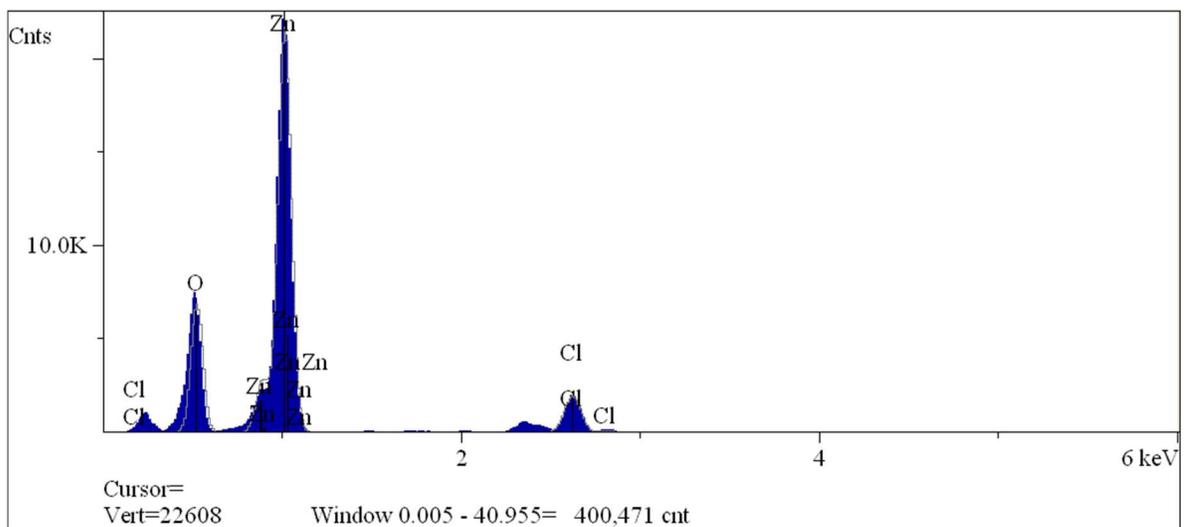
Anexo 17. Imagen de la zona de la tercera muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



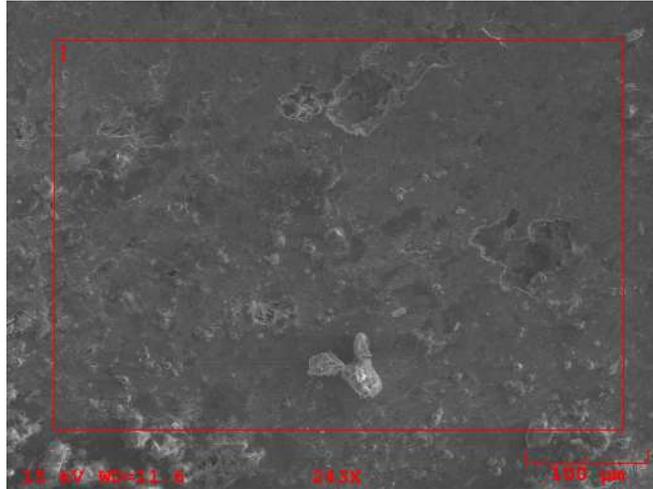
Anexo 18. Gráfico de la composición de la tercera muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



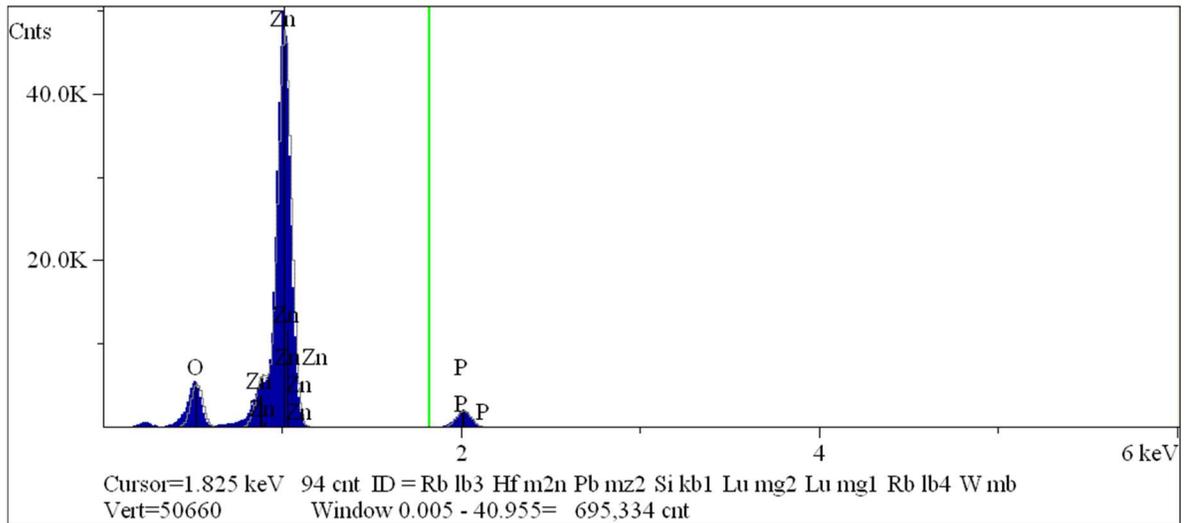
Anexo 19. Imagen de la zona de la cuarta muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



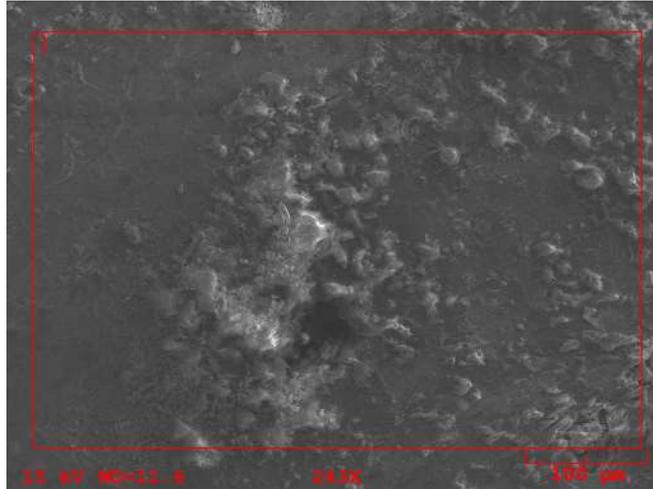
Anexo 20. Gráfico de la composición de la cuarta muestra de la lámina de zinc pretratada con ácido clorhídrico analizada con EDS.



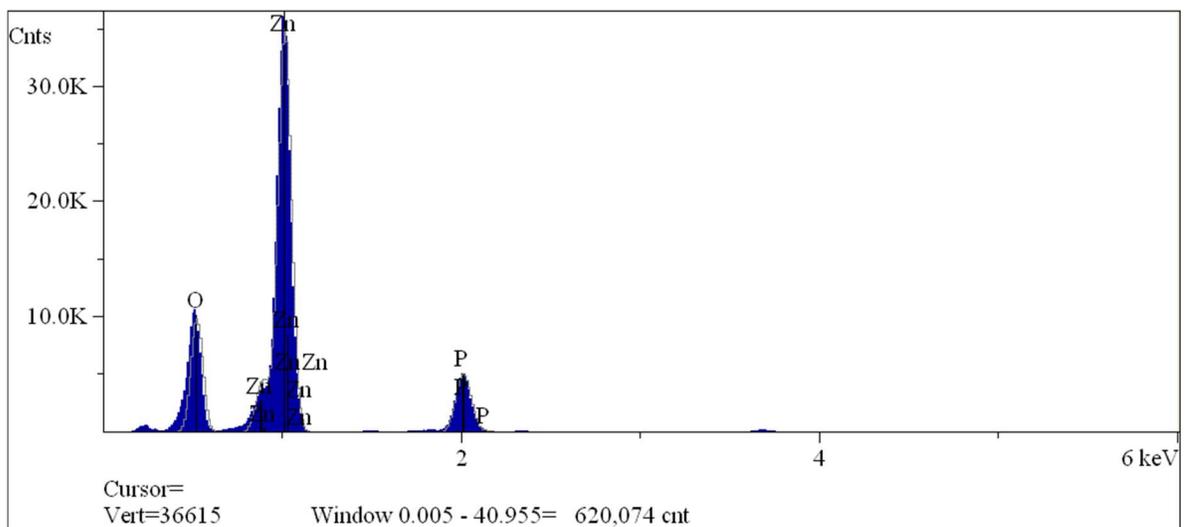
Anexo 21. Imagen de la zona de la primera muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



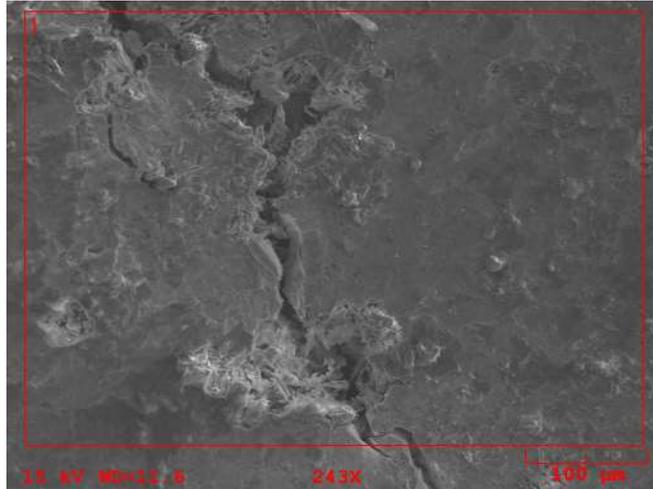
Anexo 22. Gráfico de la composición de la primera muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



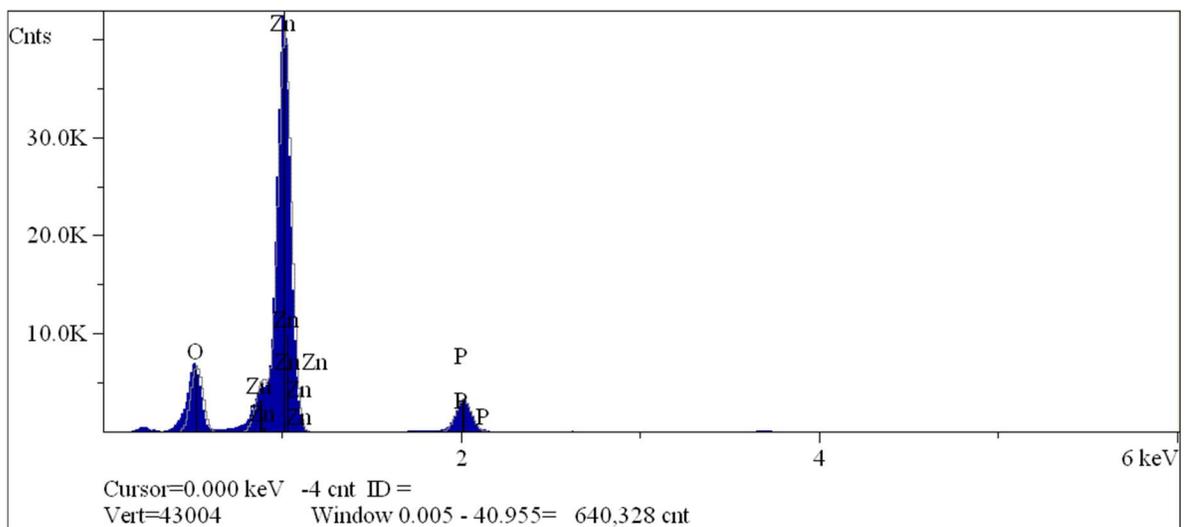
Anexo 23. Imagen de la zona de la segunda muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



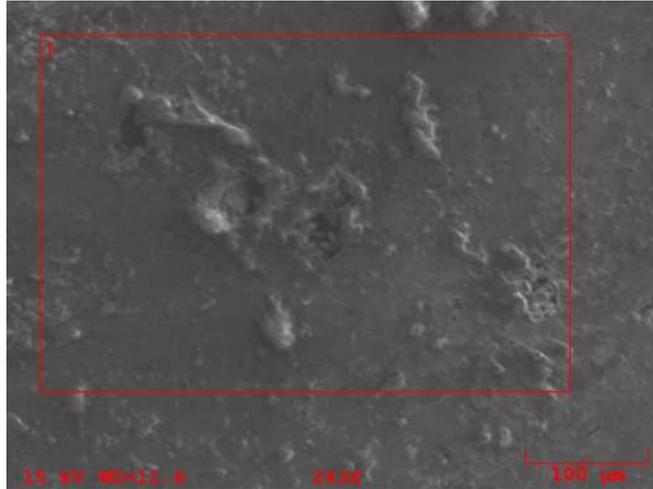
Anexo 24. Gráfico de la composición de la segunda muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



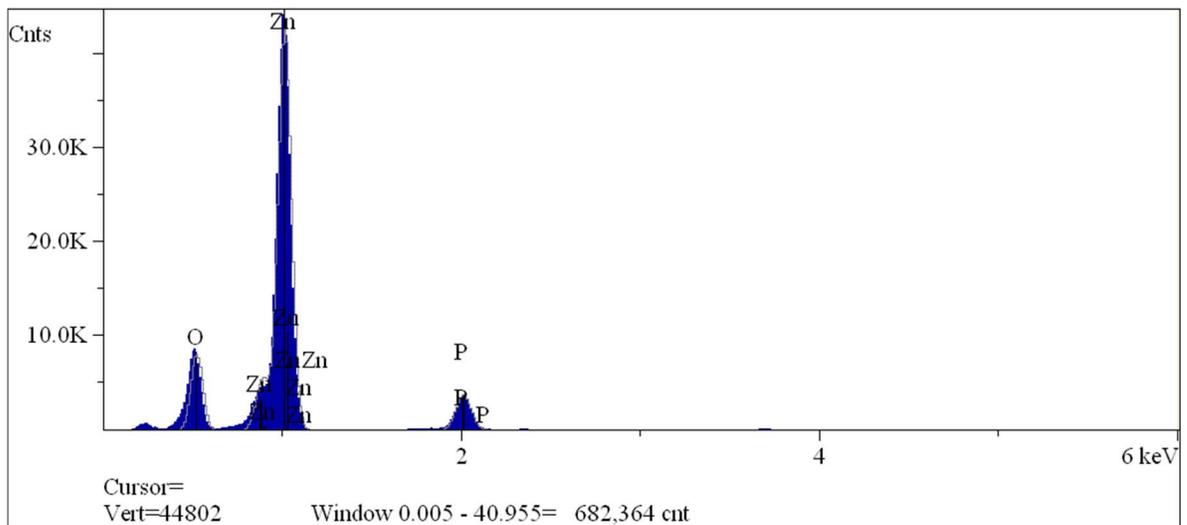
Anexo 25. Imagen de la zona de la tercera muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



Anexo 26. Gráfico de la composición de la tercera muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



Anexo 27. Imagen de la zona de la cuarta muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.



Anexo 28. Gráfico de la composición de la cuarta muestra de la lámina de zinc pretratada con DESOX 1000 analizada con EDS.