



2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origen de las baterías

Desde la fabricación de la primera batería en 1800 por Alessandro Volta, hecha de cobre y zinc, la tecnología en la producción de baterías ha avanzado formando su propia industria, la cual promueve el desarrollo e innovación de nuevas baterías para satisfacer la demanda del mercado.

En 1802 un físico alemán: Johann Ritter, conduciendo investigaciones sobre electricidad, descubre la posibilidad del desarrollo de baterías recargables. La investigación continúa y en 1859 el físico francés Raymond Gaston Planté, inventa la primera batería secundaria de plomo ácido (RBRC, 2004). Finalmente en 1899 el científico Sueco Waldmar Junger inventa la batería de almacenaje de Níquel - Cadmio (Ni-Cd). En los siguientes cincuenta años el desarrollo de las baterías fue muy lento, hasta que en 1950 científicos europeos desarrollan una nueva forma de batería de Ni-Cd que permite sellar las baterías (RBRC, 2004).

Desde la creación de esta batería hasta la fecha el desarrollo de la industria de las baterías ha sido tal, que ha permitido la creación de varias clases de baterías con los componentes más diversos que permiten satisfacer requerimientos especiales y específicos de una amplia gama de actividades y equipos demandantes de energía para su operación.

Algunas de las industrias de producción de baterías recargables a nivel mundial en la actualidad son:

Alcatel, Aros Security, Atofina, Battery of Korea, Bain & Cie Inc, Bollore, Bourns, Bouygues Telecom, BYD, Carbone, Lorraine, Celgard, Cogema, Dialog Semiconductor, Duracell, EDF, Motorola, Nitech, Philips, Roída NTK Powerdex, Rayovac, SAFT, Panasonic, SANYO Energy, Sony, Sainic, Tyco, Uniross y Varta Batteries (Pillot, 2004) (RBRC, 2004)

2.2 Baterías Portátiles

Las baterías son los dispositivos electroquímicos que contienen una o más pilas conectadas eléctricamente, para convertir la energía química en electricidad (RBRC, 2004), las baterías portátiles que almacenan energía electroquímica pueden ser de dos tipos: recargables y no recargables.

Las pilas no recargables se conocen como primarias o secas, se trata de un sistema que permite la conversión de energía química que se encuentra almacenada en un recipiente cerrado, a energía eléctrica (Spahrber, 1989).

Las pilas recargables se conocen como secundarias o acumuladores, al igual que todas las baterías son almacenes de energía y convertidores de la misma, que liberan energía eléctrica al irse descargando. Las baterías secundarias se caracterizan por poder convertir reversiblemente la energía: de energía química a energía eléctrica en ambos sentidos (Kiehne, 1989).

Hay gran variedad de sistemas electroquímicos que difieren entre sí por las sustancias activas que los componen, por el electrolito y por su construcción, y se clasifican de acuerdo a esas características (Spahrber, 1989).

En las baterías, cada pila es un almacén de energía química, todas consisten de cuatro partes principales: (RBRC, 2004).

- 🔋 Electrodo Positivo- Material activo que permite la generación de corriente eléctrica.
- 🔋 Electrodo Negativo- El material activo que permite que se genere la corriente eléctrica.
- 🔋 Electrolito- una sustancia que puede ser una solución o un sólido, que contiene partículas cargadas que se pueden mover o conducir una corriente eléctrica.
- 🔋 Separador- material que proporciona separación y aislamiento



2.3 Desarrollo técnico de las baterías.

Las baterías han evolucionado a través del tiempo, el objetivo principal de los usuarios es encontrar las baterías de más alta duración al mejor precio, es por esto que los productores se esfuerzan en tener nuevas opciones para los consumidores, para lograr pilas de alta duración se deben considerar diversos aspectos técnicos, para que proporcionen la máxima densidad de energía (Rydh, 2001).

Idealmente, el par de electrodos debe proporcionar potencial alto, densidades de carga altas, una tasa de auto-descarga baja y muchos ciclos de carga y descarga. El electrolito no debe reaccionar espontáneamente con los electrodos y debe tener conductividad eléctrica alta. Las características operacionales incluyen consideraciones del voltaje térmico, voltaje corriente, características de la descarga, reacciones de sobrecarga, eficiencia de energía y ciclo máximo de vida (Rydh, 2001). También la seguridad es un aspecto importante a considerar, a mayores densidades energéticas aumentan los requerimientos de seguridad.

Por otro lado, al haber consumidores más informados, y legislación ambiental más estricta, en la actualidad además se requiere que los materiales sean ambientalmente aceptables y disponibles a un precio razonable. Ya que en las baterías pueden encontrarse presentes metales pesados, ya sea como el material activo, como aditivos formando parte de las aleaciones o como trazas o impurezas en los metales.

El enfoque de la sociedad por el grave daño provocado especialmente por los metales Mercurio (Hg), Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) en las últimas décadas ha aumentado la demanda por tecnologías alternativas en la producción de baterías (Rydh & Svärd, 2003). Las compañías japonesas buscaron alternativas al Cd a partir de la década de los 80's, esta búsqueda se atribuye al envenenamiento crónico sufrido en Japón, por consumir la cosecha de una zona agrícola con altos



índices de contaminación por Cd en el agua de los cultivos de arroz (Ramírez, 2002).

Así las compañías japonesas han sustituido la producción de baterías de Ni-Cd por baterías de Níquel - Hidróxido de Metal (Ni-MH) y baterías ión-Litio (ión-Li) (Noreus, 2000). Sin embargo la producción global de baterías de Ni-Cd ha decaído muy poco ya que la producción de baterías de este tipo por parte de compañías chinas ha aumentado (Rydh, 2001)

Otro factor que ha favorecido el desarrollo tecnológico de las baterías son las restricciones medioambientales en la legislación, por ejemplo la comunidad europea prohibió la venta de baterías primarias alcalinas de magnesio con contenido de Hg mayor a 250 ppm (EC, 1991). El contenido de Hg en las baterías alcalinas de manganeso disminuyó de 1.5 % masa en 1989 a cantidades indetectables en 1992 (Rydh ,1999). La amalgamación con Hg se usa para reducir la corrosión del Zn en el electrodo negativo, en la actualidad su empleo se ha sustituido por aditivos orgánicos (Vincent and Scrosati, 1997). Para enero del año 2000 se prohibió la venta de baterías alcalinas de manganeso con un contenido de Hg mayor a 5ppm (EC, 1998).

El desarrollo técnico también ha contribuido al desarrollo de nuevas aleaciones. En las baterías primarias de zinc- carbón se usaban aleaciones de zinc con metales pesados (Pb y Cd) para mejorar las propiedades de las aleaciones. Actualmente la aleación de zinc que se usa en estas baterías contiene zinc al 99.99%, con el desarrollo de nuevas tecnologías ha disminuido el contenido de estos metales de 1% masa a menos del 0.1 % para Cd y 0.3% para el Pb, en la década de los 90's se sustituyó el uso de Pb y Cd por Mn. (Rydh, 2001) desde 1992 las baterías de Zinc-carbón ya no contienen mercurio (RBCR, 2004)

A partir de 1977 se empezaron a comercializar las baterías primarias de litio, pero hasta 1993 fueron comercialmente viables las baterías recargables de litio (RBCR, 2004). Las primeras baterías de litio estaban compuestas por cátodos



de óxidos de metal o sulfuros de metal que tenían la habilidad de intercalar reversiblemente iones de litio durante los procesos de carga y descarga de la batería. Los electrodos negativos (ánodos) en las baterías antiguas eran de litio metálico, que se disolvía en la descarga de la batería y se formaba la placa metálica nuevamente cuando se recargaba (Pastor & Gómez, 1996). “El más serio obstáculo para la comercialización de baterías de litio recargables se derivó de la gran reactividad del litio metálico que podría representar problemas de seguridad; el uso del metal como ánodo se vio asociado a problemas de crecimiento dendrítico del litio durante los procesos de recarga continuados” (Pastor & Gómez, 1996). Es por esto que se introdujeron variantes a esta tecnología, y se desarrollaron las baterías de Ion-litio (Ion-Li)

El electrodo positivo de las baterías Ion-Li es de dióxido de litio cobalto, y el electrodo negativo es de grafito, la conductancia del electrolito no es tan buena como en las baterías Ni-Cd y NiMH, por esta razón se usan solventes orgánicos y sales conductivas (Recharge, 2004). En comparación con las baterías Ni-Cd y NiMH los costos de las baterías de Ion-Li son considerables, aunque presentan la ventaja de una densidad energética más alta con respecto a peso y volumen, una sola batería de Ion-Li puede remplazar tres de Ni-Cd o NiMH (Recharge, 2004).

En 1989 se introdujeron las baterías de NiMH para sustituir a las de Ni-Cd (RBRC, 2004). El electrodo positivo de estas baterías es de hidróxido de níquel (NiOOH) y el electrodo negativo es una aleación de metales que almacena hidrógeno (MH) tal como un electrolito negativo (Recharge, 2004). Las baterías de NiMH proporcionan mayor densidad energética, siendo del doble del suministrado por el electrodo de Cd (Noréus, 2000). La sustitución de las baterías de Ni-Cd por las de NiMH es principalmente para crear una imagen positiva por la eliminación del metal pesado, pero con el reciclaje la sustitución no proporciona beneficios duraderos (Recharge, 2004).

2.4 Baterías de Ni-Cd

Estas baterías están basadas en un sistema formado por hidróxido de níquel, hidróxido de potasio y cadmio metálico. El electrodo positivo esta compuesto por hidróxido de níquel (NiOOH) y el electrodo negativo por Cd metálico, el electrolito normalmente es de hidróxido de potasio. La selección del material del separador (nylon o propileno) y el electrolito (KOH, LiOH, NaOH) es de gran importancia ya que estos influyen en las condiciones de voltaje en caso de una fuerte descarga de corriente, también influyen en el tiempo de vida útil y en la capacidad de la pila a resistir sobrecarga (Recharge, 2004).

En caso de uso inadecuado de la batería, la presión puede elevarse rápidamente por lo que se requiere de una válvula de seguridad, tienen una vida de servicio larga, dependiendo de la aplicación y el tipo de cargador pueden soportar hasta 2000 ciclos.

En la figura 2.1 y 2.2 se muestran las partes de una pila de Ni-Cd: cátodo de hidróxido de níquel, y ánodo de hidróxido de cadmio, el separador y el electrolito, la cubierta de metal con una la placa selladora equipada con una válvula de seguridad. Los electrodos positivo y negativo, están aislados uno del otro por medio del separador, y se encuentran enredados en espiral dentro de la pila.

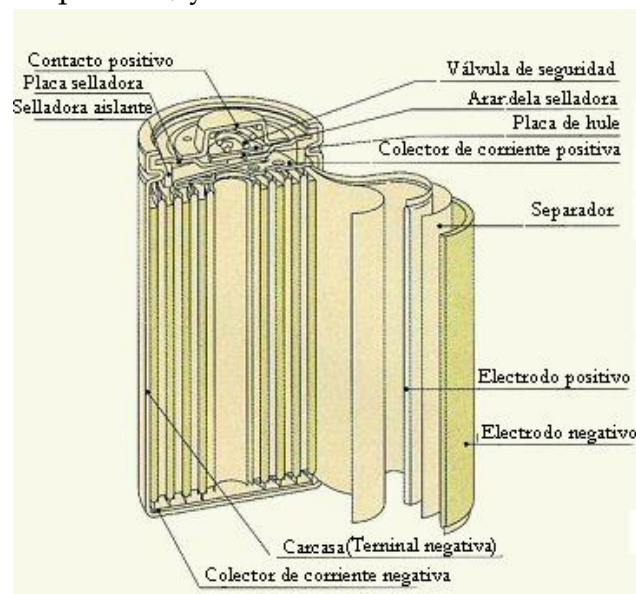


Figura 2.1 Estructura de las baterías Ni-Cd. (<http://www.rechargebatteries.org/html/recharge-knowledge-nicd.html>)

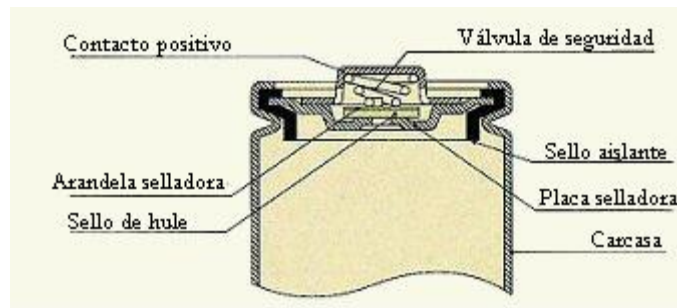


Figura 2.2 Estructura de las baterías de la parte superior de las baterías Ni-Cd.
(<http://www.rechargebatteries.org/html/recharge-knowledge-nicd.html>)

Las baterías de Ni-Cd de electrodos sintetizados fueron desarrolladas por la empresa SAFT en la década de los 50's. Las baterías de Ni-Cd de electrodos de fibra fueron desarrollados por la empresa DAUG en Alemania en la década de los 70's. La empresa General Electric así como Gulton Union recibieron la licencia de SAFT para producción de estas baterías en Estados Unidos. SAFT también otorgó la licencia para producción a la empresa Storage Battery en Japón. Por su parte la empresa Sueca NIFE junger otorgó licencia para la producción de baterías de Ni-Cd de tipo industrial a la empresa japonesa Honda Denki (Nilsson, 2000).

Las características principales de estas pilas que han hecho que se difunda tanto su uso, y sean aplicables a tantos aparatos electrónicos son: el no necesitar mantenimiento de ningún tipo, y que su funcionamiento es continuo sin importar su posición (Sprengel, 1989).

2.4.1 Proceso Electroquímico

En las baterías recargables tienen lugar tres reacciones electroquímicas diferentes:

- 🍷 La reacción de descarga que proporciona potencia eléctrica al dispositivo al que se encuentra conectado la pila.

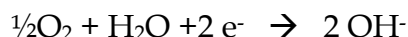




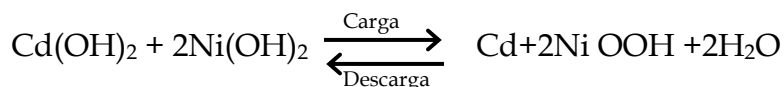
La reacción de carga que restablece la potencia eléctrica perdida y



La reacción en la que se genera gas oxígeno, como resultado de la electrólisis del agua en el electrodo positivo al completarse el proceso de carga, es decir la sobrecarga. El oxígeno se consume en el electrodo negativo como se muestra en la siguiente reacción, con lo cual se mantiene la presión interna en el rango permisible (2-10 bares).



La reacción total es la siguiente:



Los acumuladores abiertos de Ni-Cd presentan producción de gas en la reacción de sobrecarga (H_2 en el electrodo negativo); los acumuladores sellados de Ni-Cd, están diseñadas de tal manera que la capacidad del electrodo negativo es mayor que la del positivo, así que sólo el electrodo positivo produce O_2 cuando se sobre carga. Entonces el O_2 generado en el electrodo positivo se consume en la parte sin reaccionar del electrodo negativo, de esta manera la batería puede estar completamente sellada (Sprenzel, 1989).

Cuando una pila se sobre-descarga, el electrodo negativo produce oxígeno, el cual podría en caso de gran presión escaparse por la válvula de alivio la cual abre en un rango de presión de 120 a 150 psia. A fin de evitar escape a tan altas presiones por ser peligroso, se han tomado precauciones de seguridad mediante la Masa Antipolar "APM" ($\text{Cd}/\text{Cd(OH)}_2$) ubicado en el electrodo positivo, la cual estabiliza el potencial del electrodo positivo (invertido) consumiendo el oxígeno ahora generado en electrodo negativo sin desarrollo de H_2 (Sprenzel, 1989).

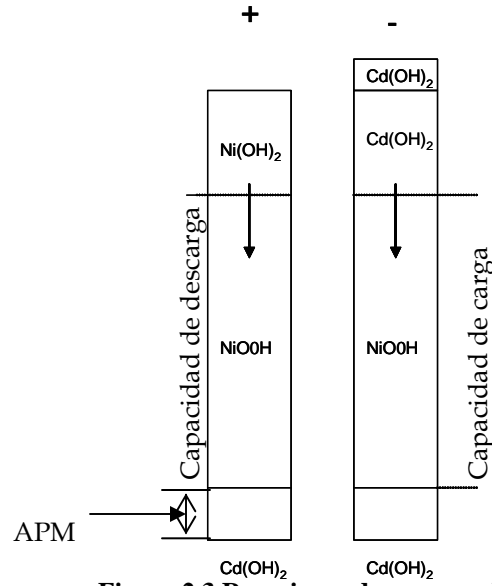


Figura 2.3 Reacciones de carga en las pilas Ni/Cd

2.4.2 Mercado de las baterías de Ni-Cd

Cuando se tienen aparatos de lento consumo de energía se prefiere usar baterías primarias, en cambio para dispositivos que consumen niveles de energía altos, la mejor opción son baterías secundarias como las de Níquel-Cadmio (Sprengel, 1989) ; ya que éstas se caracterizan por ser fáciles de manejar y la atractiva capacidad de recargarse. En la figura 2.4 se muestran los datos disponibles de ventas globales de distintos tipos de baterías recargables que abarca desde el año 1993 hasta 2003.

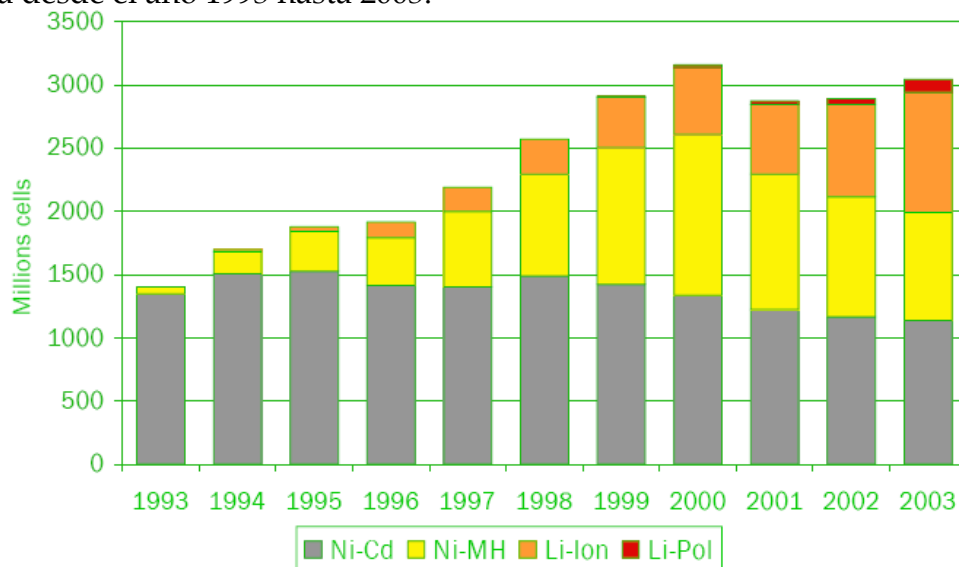


Figure 2.4 Información de ventas a nivel mundial de distintos tipos de baterías (Pillot, 2004)

La producción global de baterías esta en aumento, ya que su producción esta ligada al desarrollo tecnológico, en los datos disponibles se observa la producción creciente de las baterías de Ni-Cd en los primeros años, hacia el final del periodo mostrado permaneció casi constante dicha producción, con tendencia decreciente en comparación con la venta de baterías de Ni-Mh y Li-Ion cuya tendencia es creciente. En la figura 2.5 se muestra la predicción hecha en la producción global de baterías basados en la información de los 10 años anteriores.

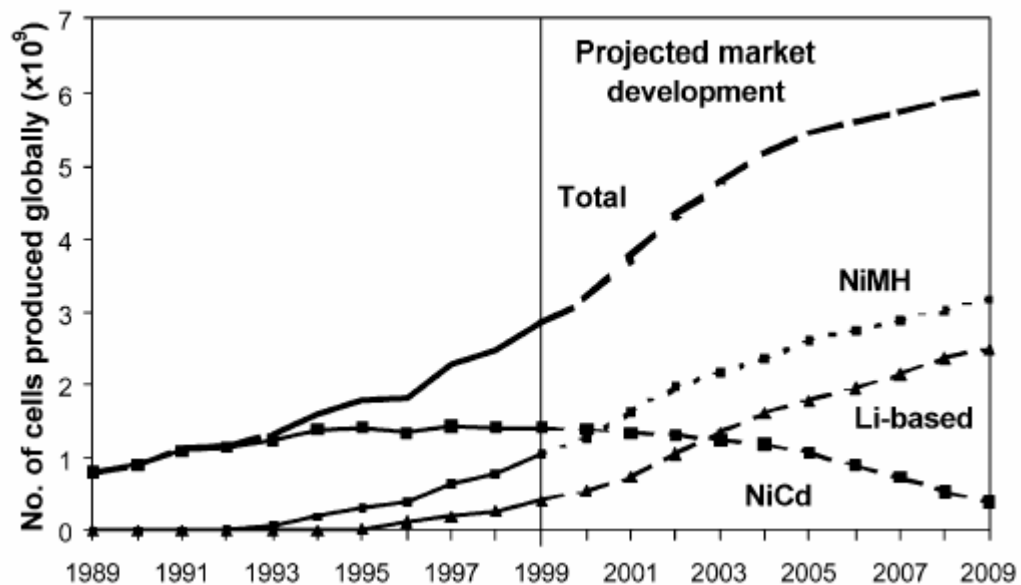


Figura 2.5 Pronostico de producción de baterías a nivel global (Rydh, 2001)

La estimación mostrada se basa en la sustitución de las baterías de Ni-Cd por las baterías de Ni-MH, según esta predicción se espera una disminución del 73% en la producción de las baterías de Ni-Cd a nivel global. Sin embargo este pronóstico se basa en la información del reporte Noreus, el cuál es de gran importancia para la comunidad europea, sin embargo es polémico ya que en opinión de expertos este reporte no considera las desventajas del las baterías de Ni-MH, ni tampoco las aplicaciones en las que las baterías de Ni-Cd no pueden ser sustituidas.

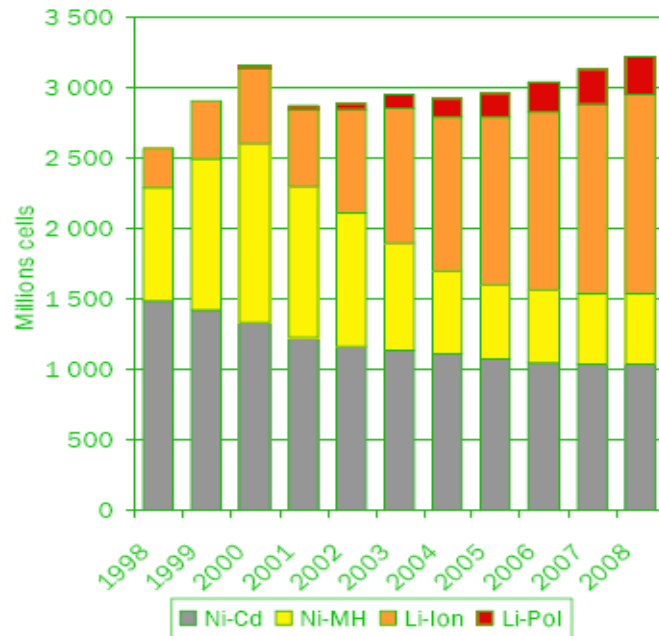


Figura 2.6 Pronostico de ventas de baterías de distintos tipos hasta el año 2008 (Pillot, 2004)

En el pronóstico hecho por la corporación Avicenne que se muestra en la figura 2.6, se observa un consumo casi constante de las baterías de Ni-Cd para los próximos años, este estudio es a nivel mundial y se basa en información de más de 60 empresas, es una fuente altamente confiable para la comunidad europea. Las baterías de Ni-Cd hasta la fecha mantienen su mercado gracias a sus aplicaciones específicas e irremplazables en la industria. El estudio de esta empresa considera además de las baterías mostradas en las gráficas, algunas que son prototipos ahora como las micro pilas de combustible, por lo tanto es un estudio muy completo.

Las baterías de Ni-Cd en aplicaciones industriales han resultado altamente eficientes por lo cual han sustituido en este mercado a las baterías acidas de plomo, ya que proporcionan densidades energéticas altas, larga vida útil y resistencia a operación en altas temperaturas. Por lo tanto la empresa SAFT en el año 2000 planeó la construcción de una planta productora de baterías de Ni-Cd para satisfacer la demanda en este mercado, cuya producción anual esperada será de 100 millones de Amper -hora (Nilsson, 2000).



Por otro lado la producción de baterías portátiles de Ni-Cd (no industriales) por parte de compañías chinas como (Hebei Renyuam group), ha hecho que la producción global se mantenga (Rydh, 2001).

Las baterías de Ni-MH han aumentado su mercado, sustituyendo a las baterías de Ni-Cd en diversas aplicaciones tales como: en computadoras personales portátiles, computadoras de bolsillo y sobre todo en teléfonos celulares. Las baterías de NI-MH pueden sustituir sin problemas a las de Ni-Cd en dispositivos que demandan densidades volumétricas de energía altas y tasas de descarga bajas, en operaciones que ocurren a temperaturas muy cercanas a las estándar (25°C) (Nilsson, 2000)

Las baterías de Ni-Cd han mantenido su mercado gracias a su aplicación en procesos de alta demanda de potencia, en las que las baterías están expuestas a temperaturas extremas, ciclos severos y abuso mecánico, es decir las baterías de Ni-Cd mantienen su mercado gracias a la confiabilidad y larga vida que proporciona en aplicaciones Industriales (Nilsson, 2000)

Además en aplicaciones en las que legalmente se requieren procesos de verificación e investigaciones largos, tales como plantas de energía eléctrica de emergencia para hospitales y aplicaciones aeronáuticas, la sustitución de las baterías de Ni-Cd por otras tomará un mucho tiempo (Noreus, 2000)

Las baterías de Li-Ion y Litio -polímero, representan competencia en las aplicaciones en las que actualmente las baterías de Ni-MH han ganado terreno sobre las de Ni-Cd, pero no así en las aplicaciones en las que las baterías de Ni-Cd se requieren por sus características particulares, por lo tanto se espera que continúen con una presencia fuerte en el mercado industrial.

2.5 Ciclo de Vida.

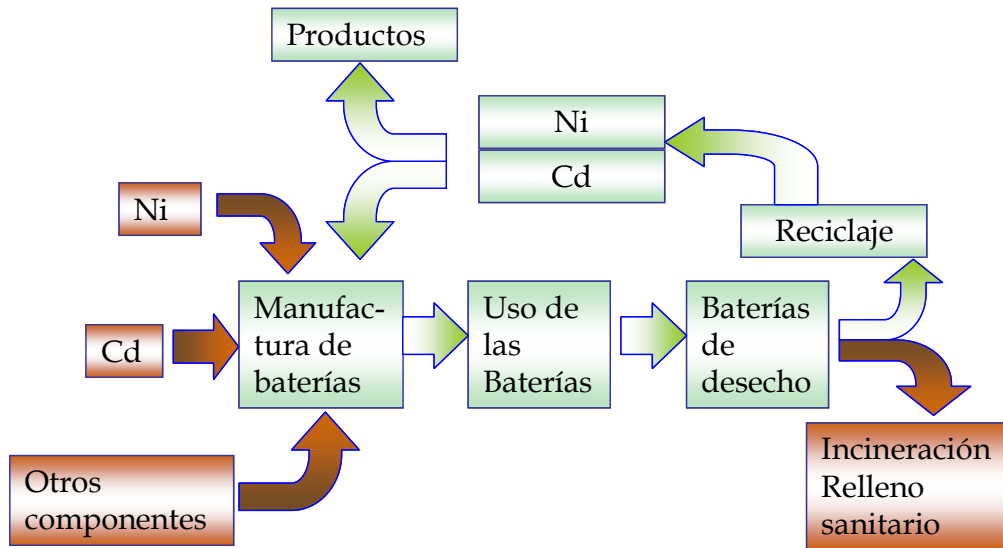


Figura 2.7 Ciclo de vida de las baterías de Ni-Cd

Las baterías de Ni-Cd se producen con metales extraídos por procesos de minería, después de la manufactura, viene la vida útil de la batería para luego ser desechada. Cuando se desecha puede seguir los siguientes caminos

- 🗑️ Disposición final: en tiraderos, rellenos sanitarios o incineración,
- 🗑️ Reciclaje de sus componentes.

Los componentes reciclados pueden usarse en la manufactura de nuevas baterías, o en otras aplicaciones industriales.

En México las baterías de Ni-Cd no son recicladas, por lo tanto el final de su vida útil siempre es en algún tipo de disposición final, por desgracia generalmente en rellenos sanitarios (REMEXMAR, 2001)

La legislación ambiental en México con respecto a las pilas esta comprendida específicamente en el anexo 2 de la Norma oficial mexicana: Nom-052-Semarnat 1993. Esta norma enlista los residuos que puedan generarse, es decir, los líquidos que contienen las baterías tales como ácidos de plomo, zinc-



carbono, pilas alcalinas. De esta manera, tanto pilas, baterías o acumuladores que incluyan estos compuestos se consideran como residuos peligrosos, sin embargo no hay una norma que aborde el tema de la disposición y manejo específico de éstos.

Las tecnologías de reciclaje en México para baterías de Ni-Cd se encuentran a nivel laboratorio, se han desarrollado algunas iniciativas para el acopio de baterías para ser enviadas a Pensilvania (donde existe una planta de reciclaje para este tipo de baterías) para su reciclaje, o simplemente para realizar su confinamiento al norte del país. Las iniciativas de acopio si han tenido respuesta por parte de la sociedad, por ejemplo el programa “ponte las pilas no las tires” desarrollado en Cuatlitlán Izcalli, que logro coleccionar 8 toneladas de pilas de diversos tipos (REMEXMAR, 2001)

El desarrollo de una tecnología de reciclaje en México es de gran importancia ya que no existe, pero a la par del desarrollo de la industria del reciclaje, se requieren herramientas o iniciativas adecuadas para el acopio, ya que la materia prima como en todo proceso es vital para que subsista la operación. Con la respuesta a iniciativas del pasado, no se puede simplemente menospreciar a la sociedad de nuestro país, ya que con la adecuada difusión existirá la respuesta de la sociedad, ante un problema ambiental preocupante para todos.

A nivel mundial si existe la industria del reciclaje, en muchos casos los materiales recuperados se ocupan nuevamente en la manufactura de baterías de Ni-Cd, ya que los realizan las mismas empresas productoras de baterías, en esos casos se trata de un ciclo de vida cerrado, y no sólo se recuperan los metales activos sino también sus otros componentes como plásticos y metales férricos. No obstante los metales activos son importantes para la industria y pueden ser usados de igual manera en la fabricación de otros productos.



2.6 Tecnologías para el reciclaje de las baterías recargables.

Los procesos de reciclaje de baterías pueden usar tres líneas distintas, operaciones de tratamiento mineral, pirometalurgia e hidrometalurgia (Tenorio, 2002). En los procesos de reciclaje la mayor parte de las veces las pilas de Ni-Cd se tratan por separado, por dos razones principales; la primera es la presencia del Cd y la dificultad de separar a este del Hg y el Zn por destilación, y la segunda es la dificultad para separar el hierro del níquel. (Tenorio 2002).

Los procesos que se usan actualmente para el reciclaje de pilas en países desarrollados como Estados Unidos (INMETCO¹, 2005), Japón (JRBC², 2005), y Europa (SNAM³, 2005) consisten en técnicas pirometalúrgicas.

Las cuales se basan en la destilación de los metales que tienen los puntos de ebullición bajos, como el cadmio, el cual se recupera después de la destilación en forma de metal, o en forma de óxido, dependiendo de la tecnología usada. Los procesos pirometalúrgicos son relativamente simples pero no versátiles y consumen grandes cantidades de energía en comparación con las técnicas hidrometalúrgicas (Nogueira, 2003).

Un ejemplo de una tecnología pirometalúrgica en el reciclaje, es el proceso realizado por una importante industria mundial de manufactura de pilas (SAFT), que las recicla cuando se agotan para hacer nuevas de las mismas características.

En este proceso primero se realiza el desensamblaje manual de las baterías, y se

¹INMETCO: INTERNATIONAL METALS RECLAMATION COMPANY, el proceso de reciclaje concite en la reducción de cadmio con carbón seguida de su vaporización y condensación se obtiene una pureza del 99.5%, y el producto se usa en manufactura de nuevas baterías, producción de recubrimientos resistentes a la corrosión y mejora en la pigmentación.

² JRBC: Japan Portable Rechargeable Battery Recycling Center.

³ SNAM: Société Nouvelle D'affinage des Métaux. Cuyo proceso es mediante destilación del Cd y el producto se usa en fabricación de nuevas baterías

destilan los metales después de ser tratados a altas temperaturas, en la figura 2.8 se muestra el proceso de reciclaje para baterías industriales, éstas en primer lugar son desmanteladas (manualmente), se obtienen así las placas de níquel que se usan en la producción de acero, por otro lado se separa el plástico, y el electrodo restante junto con los electrodos de las pilas portátiles se somete al proceso de destilación, en el que se obtiene el cadmio prácticamente puro por un lado, y como residuo níquel y acero, éstos últimos también son enviados a la industria del acero para la producción del mismo. En el proceso de desmantelamiento el agua utilizada es tratada para evitar al máximo el impacto ambiental nocivo. Las pilas portátiles también se someten al proceso de destilación, pero antes se lleva a cabo un tratamiento pirolítico, el cadmio obtenido del procesado de ambos tipos de baterías (industriales y portátiles) se utiliza para fabricar nuevas baterías del tipo industrial.

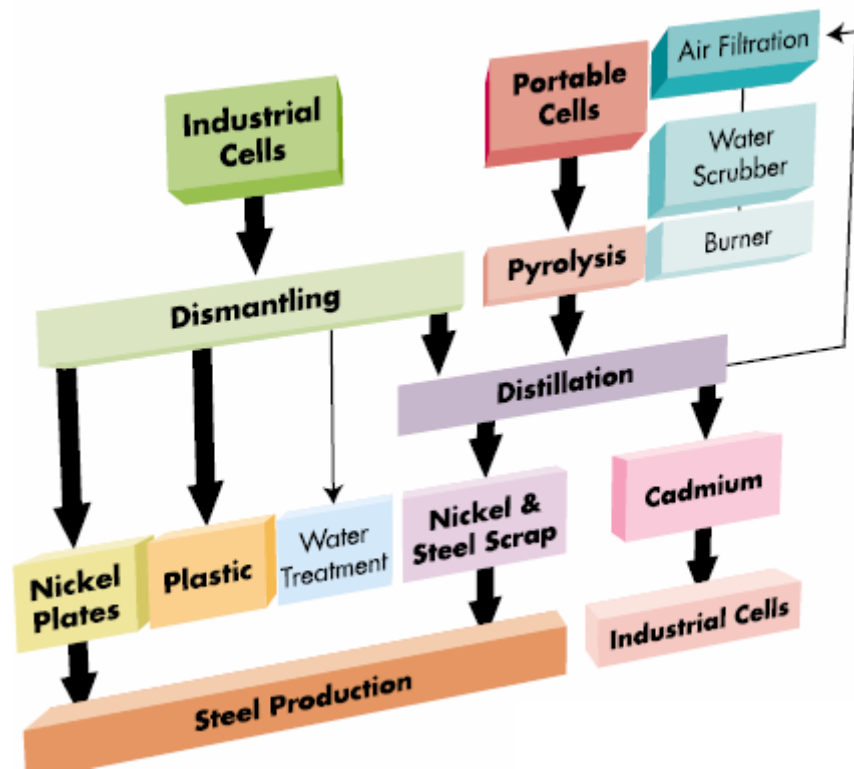


Figura 2.8 Proceso de reciclaje de baterías de Ni-Cd (SAFT, Recycling of industrial Ni- Cd batteries http://www.saft.info/020-MS_Aviation/PDF/recycl.pdf)

El ciclo de vida de las baterías industriales y portátiles, de acuerdo al proceso SAFT difiere un poco, por la dificultad de la recolección de las baterías portátiles, y la diferencia en materiales que las componen, pero es esencialmente el mismo, logrando en ambos casos la reutilización de la mayoría de sus componentes, ambos ciclos se muestran a continuación.

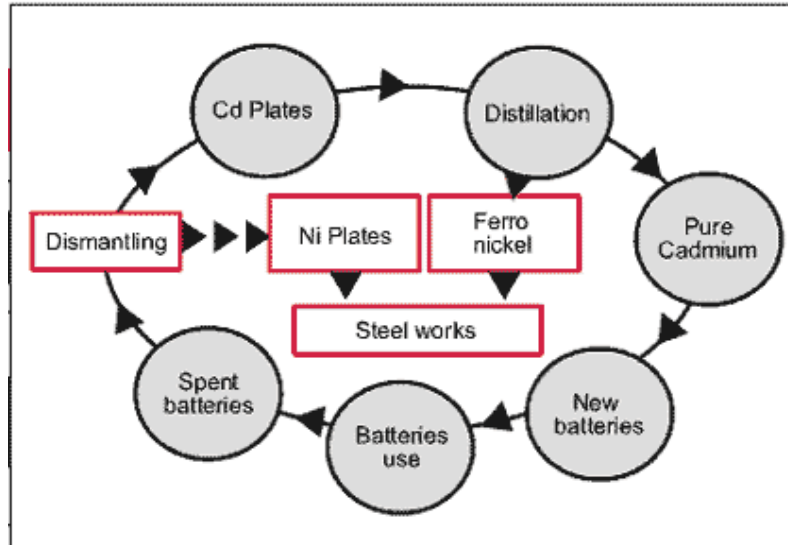


Figura 2.9 Ciclo de vida de las baterías industriales de Níquel Cadmio de acuerdo al proceso SAFT (http://www.saftbatteries.com/140-General/20-61_life_cycle.asp#)

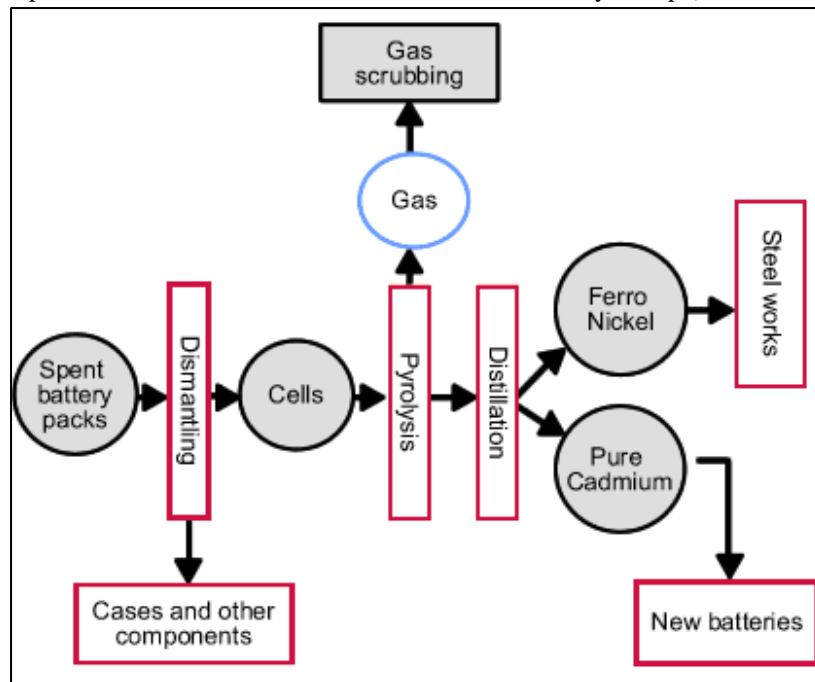


Figura 2.10 Ciclo de vida de las baterías portátiles de Níquel Cadmio de acuerdo al proceso SAFT (http://www.saftbatteries.com/140-General/20-61_life_cycle.asp#)



Estas tecnologías requieren gran cantidad de energía, lo cual deriva en altos costos y no ha resultado económicamente favorable para países en desarrollo como México. En la actualidad se hacen investigaciones para proponer nuevas tecnologías más accesibles para el reciclaje de los componentes de las baterías de níquel cadmio.

2.7 Investigaciones de tecnologías alternativas para el reciclaje de baterías de Ni-Cd

Se han conducido investigaciones en países como China, para utilizar la hidrometalurgia, como opción en el reciclaje de baterías. Realizándose pruebas con diferentes tipos de baterías, ácidos, agentes extractivos selectivos y condiciones de operación.

2.7.1 Utilización de Síntesis de Ferrita para el reciclaje.

Una investigación que demuestra la factibilidad técnica del reciclaje por un método alternativo, es el estudio de una tecnología para el reciclaje de baterías y desechos electrónicos, que combina reprocesado metalúrgico al vacío y proceso de síntesis de ferrita. El reprocesado al vacío puede utilizarse para recuperar el Cd en las baterías Ni-Cd. El proceso de síntesis de ferrita recupera los otros metales pesados, mediante la síntesis de ferrita en una fase líquida. El efluente del proceso también se recicla para minimizar la descarga, se logra que la concentración de metales en el efluente se integre a la descarga de aguas residuales y la concentración alcanzada satisfaga los reglamentos propuestos por el país en el que se realiza la investigación (China⁴). Este proceso además de estabilizar los metales pesados, puede recuperar materiales útiles provenientes de los desechos. (Yu-quiring, 2004)

⁴ China se caracteriza por una legislación ambiental poco severa, y los límites máximos permisibles de metales pesados son superiores a los establecidos por la legislación mexicana.



2.7.2 Lixiviación con ácido sulfúrico

Ya que el cadmio proveniente de las baterías es una de las principales fuentes de la contaminación por cadmio en el ambiente, además de que los otros metales contenidos en el electrodo son de gran interés comercial, aunado a que los métodos pirometalúrgicos existentes tienen problemas para recuperar metales en mezclas complejas. Un proceso integral basado en operaciones físicas e hidrometalúrgicas parece ser más eficiente, ya que es posible recuperar los tres metales presentes en este tipo de baterías: Ni, Cd y Co (Nogueira, 2004). En las investigaciones realizadas se explora una fase de este tratamiento integral: lixiviación de los electrodos agotados de níquel-cadmio con ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Los materiales de los electrodos se solubilizaron pobremente en concentraciones bajas de ácido (pH~1) a temperatura ambiente. Con valores más altos la solubilización de los hidróxidos metálicos fue ineficiente, excepto a tiempos largos de residencia. La lixiviación del níquel presente en forma metálica en el electrodo, fue aún más difícil. Aplicando temperaturas de 95°C y concentraciones de ácido H₂SO₄ 2.5M se obtuvieron conversiones aceptables. (Nogueira 2004)

2.7.3 Biolixiviación

En China se realizan investigaciones, para implementar técnicas de biolixiviación para recuperar los metales provenientes de las baterías de desecho.

El principio de este proceso es la producción microbiana de ácido sulfúrico, con la lixiviación simultánea de los metales. El sistema propuesto consiste de un biorreactor, tanque de sedimentación y reactor de lixiviación. La bacteria usada es *Idigenous thiobacilli*, la cual se hizo proliferar mediante el uso, de los nutrientes encontrados en aguas residuales y azufre elemental como sustratos, para la producción de ácido sulfúrico, el efluente del biorreactor se



conduce al tanque de sedimentación. El sobrenadante de este tanque se conduce al reactor de lixiviación, el cual contiene los electrodos positivo y negativo provenientes de las baterías de desecho. Los resultados de este estudio fueron que el sistema es válido para lograr la lixiviación de los metales, y que el lodo obtenido del tanque de sedimentación pudo satisfacer los requerimientos ambientales para uso en agricultura (Zhu, 2003). Se debe recordar que esta investigación se hizo en China, país cuya legislación ambiental no es tan estricta.

2.7.4 Electrometalurgia.

Otra técnica en investigación, para la separación del Cadmio y el Níquel, provenientes de las pilas gastadas de Ni-Cd, es la deposición potencioestática y métodos de precipitación respectivamente.

En una investigación realizada también en China, se usaron los siguientes ácidos a diferentes concentraciones: HCl, H₂SO₄ y HNO₃ como agentes lixiviantes. Según los resultados experimentales obtenidos, la mejor capacidad lixiviante se obtiene con HCl 4M. El compuesto que resultó ser el mejor buffer fue el citrato de sodio, la relación óptima de ión metálico: citrato encontrado fue 1:1. El procedimiento usado para la recuperación de Cd es mediante electro-deposición, en un electrolito con citrato de sodio. El potencial óptimo para la recuperación de Cd se encuentra en el rango de 1,100 a 1,120 M, las eficiencias de recuperación se encuentran entre el 70% y el 90% y depende de los parámetros del proceso: temperatura, concentración, potencial aplicado, tipo de agentes acomplejantes, relación molar y coeficiente de transferencia de masa. (Yang, 2003)

El reciclaje de las baterías Ni-MH también se considera como una opción de interés comercial, aplicando un método alternativo al pirometalúrgico. Se encontró una fracción significativa de níquel en las pilas (37%). El proceso propuesto comprende: trituración con martillos, separación magnética,



trituration con cuchillos, separación magnética. En un estudio similar al anterior, la tasa de recuperación de metal fue del orden de 86% (Tenorio, 2002)

2.7.5 Extracción selectiva de los metales.

En una investigación se estudió la técnica para recuperar cadmio, níquel y cobalto de las pilas desgastadas mediante extracción selectiva de los metales, en forma de sulfatos comerciables. Con este proceso se obtienen cantidades equivalentes a las que se obtendrían mediante el tratamiento con ácido sulfúrico

En este proceso los metales se separan en dos circuitos extractivos; la separación del Cadmio se hace mediante ácido órgano fosfórico DEHPA (1M) que se usa como agente extractivo, y el circuito de extracción del cobalto que se hace mediante el ácido organofosfínico Cyanex 272 (0.5M). Los dos agentes utilizados mostraron ser los más eficientes en cuanto a selectividad. A las condiciones óptimas se obtuvo el 99.7% de cadmio en el circuito para el Cd. Posteriormente se usa una solución de cadmio puro para purificar la solución de cadmio obtenida en el proceso anterior. La solución del otro circuito después de haberse extraído el Co se envía al circuito de Cd para su extracción, la solución de cobalto también se purifica. Finalmente se obtuvieron dos soluciones con las siguientes características: 195g/l Cd, .014 g/l Co y 0.04 g/l Ni, y 126 g/l Co, 0.07g/l Ni y 0.05g/l Cd. (Preston, 1994)

Otro estudio para extraer selectivamente el cadmio propone el uso de sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS) en ácido 3,5-diisopropilsalisílico (DIPSA), los cuales hacen un gran efecto sinérgico que extrae selectivamente el Cd en presencia de otros metales como: zinc, plomo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, calcio y manganeso. Usando una solución de 5g/l Cd y 24 g/l Ni en forma de sulfatos, con un procesos batch usando TIBPS 0.50M y DIPSA 0.50M en xileno, en tres etapas de extracción se recupero el 99.8% de cadmio y más del 99.99% de níquel (Preston, 1994)

2.7.6 Hidrometalúrgia.

El empleo de técnicas hidrometalúrgicas para el reciclaje de baterías de Ni-Cd, es un opción atractiva para países en desarrollo, y se ha estudiado su viabilidad técnica, con resultados alentadores (Preston, 1994) (Galán, 1998) (Tenorio, 2002) (Zhu, 2003) (Yang, 2003) (Yu-quiring, 2004)

La hidrometalúrgia es un método bien establecido y eficiente para recuperar metales de materias primas (Fröhlich, 1995), los beneficios de la hidrometalúrgia son:

- 🏆 Logra la recuperación casi completa de los metales.
- 🏆 Se obtienen productos de elevada pureza
- 🏆 Requiere relativamente poca energía
- 🏆 Se evita la emisión de efluentes.

Existen procesos tecnológicos que emplean técnicas hidrometalúrgicas, combinadas con otros procesos para el reciclaje de los componentes de las baterías desgastadas. Tal es el caso del proceso BATINTREC y el proceso BATNEUS, los cuales tratan varios tipos de baterías. El proceso BATINTREC, incluye metalurgia al vacío la cual es mas limpia y consume menos energía. (Yue-qing, 2003)

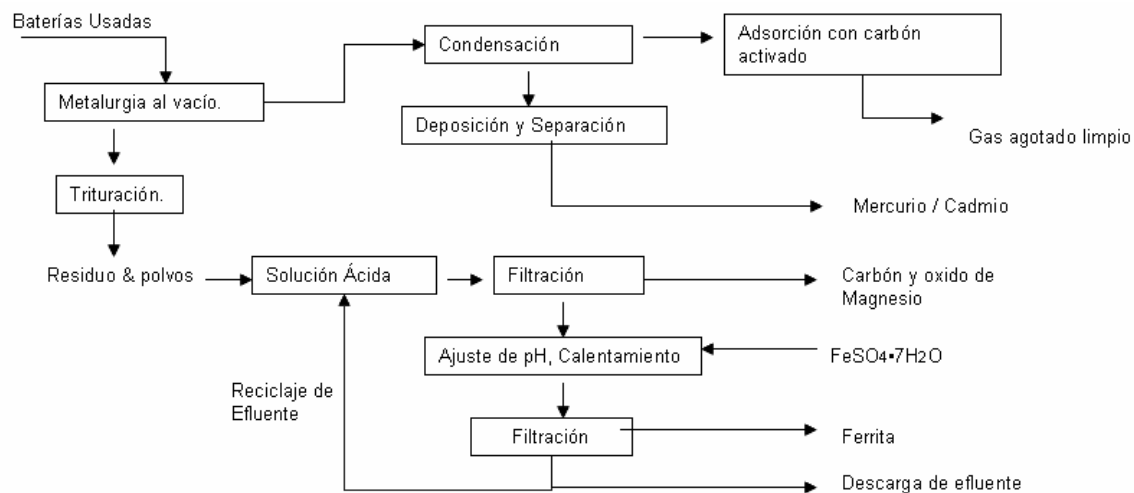


Figura 2.11 Proceso BATINTREC



Esta tecnología se emplea en el reciclaje de diversos tipos de baterías, además de las de níquel - cadmio, de mercurio y carbón zinc. La metalurgia al vacío se usa para obtener el cadmio y el mercurio, metales con puntos de ebullición relativamente bajos. La reacción con ácido se usa para luego llevar a cabo la síntesis de ferrita, proceso que atrapa los metales pesados restantes, de puntos de ebullición más altos.

El proceso BATENUS (figura 2.12), es otra tecnología que se usa para reciclar mezclas de diferentes clases de baterías. Este proceso utiliza la combinación de operaciones hidrometalúrgicas (extracción ácida sólido-líquido), intercambio iónico selectivo, osmosis inversa y electro-diálisis con membranas bipolares. Este proceso consiste en las siguientes etapas:

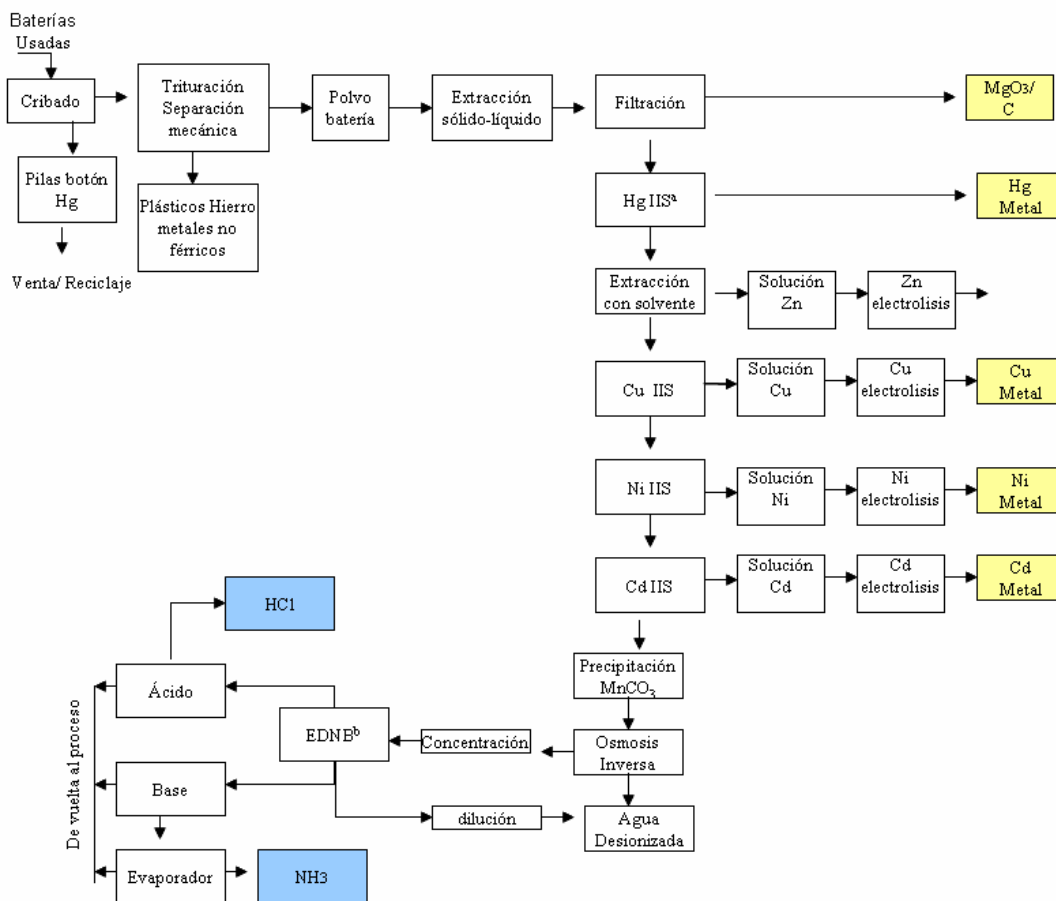
Proceso mecánico: cribado para separa las pilas de botón (de mercurio), las cuales se envían a una compañía de recuperación de mercurio. El resto de las baterías se trituran, a la salida de la trituración los restos férricos se recuperan con imanes, después del lavado de este residuo se vende a compradores de chatarra. Posteriormente el papel, plásticos y metales no ferrosos se separan del contenido de la batería con ayuda de Cribas. El siguiente proceso de separación deja al papel-plástico por un lado y la porción de metales no ferrosos por otro.

Proceso de trituración: el contenido de las baterías se tritura hasta obtener polvo el cual se envía a la unidad hidrometalúrgica. En este último se lleva a cabo la lixiviación en ácido sulfúrico diluido, cualquier gas de emisión se limpia en un absorbedor. La suspensión del lixiviado se filtra, el residuo del filtrado contiene principalmente carbono y manganeso, éste residuo se lava y se seca, el producto se vende a un productor de ferro-manganeso.

El filtrado recibe diversos tratamientos para extraer los diferentes metales que se encuentran en él. En primer lugar se eliminan las trazas de mercurio por medio de un proceso de intercambiador de iónico selectivo. Luego por medio de un proceso de extracción multi-etapas se obtiene el Zn.

Por sucesión de intercambiadores iónicos selectivos se extrae el cobre, el níquel y el cadmio. Las resinas utilizadas se regeneran con ácido sulfúrico, con lo cual se obtiene la sal del sulfato correspondiente. Los metales puros se recuperan por electrólisis. El metal alcalino remanente en la solución de sulfato se concentra por medio de osmosis inversa, subsecuentemente el concentrado se separa en ácido y base por medio de electro diálisis con membranas bipolares (EDBM).

El ácido sulfúrico con un poco de clorhídrico se usa como agente lixiviante para el polvo de las baterías. Una porción del ácido y la base se concentran mediante evaporación, el ácido se usa nuevamente en el proceso, y la base también se usa como agente neutralizante en el proceso.



^a IIS: Intercambio iónico selectivo.

^b Electro diálisis con membranas bipolares.

Figura 2.12 Procesos BATENUS.



El proceso descrito anteriormente, es muy eficiente ya que las emisiones o efluentes contaminados son mínimos, y recicla todos los componentes de las baterías, permitiendo el tratamiento de diversos tipos al mismo tiempo. El éxito del proceso BATENUS, para el reciclaje de baterías, es una base importante para el diseño de la planta piloto para el reciclaje de los componentes de las baterías Ni-Cd aquí propuesto.

2.8 Experimentación a nivel laboratorio.

Los resultados experimentales que se requieren para el diseño de la planta piloto son:

- 🍷 determinación de materiales presentes en las baterías,
- 🍷 composición de las mismas,
- 🍷 eficiencia de extracción para determinar el ácido a usarse, la concentración del mismo,
- 🍷 el tiempo de residencia, y
- 🍷 temperatura de reacción.
- 🍷 Pruebas de eficiencia de la resina para llevar a cabo el intercambio iónico selectivo.

En las tesis de licenciatura realizadas por Laura T. Morales y Denise Choussy, se realizó lo siguiente:

- 🍷 La determinación de los materiales de la batería, lo cuál se logró desarmando las baterías clasificando cada uno de sus componentes y los materiales, pesando cada una de sus partes.
- 🍷 La definición del ácido que se usará, lo cual se hizo mediante una serie de reacciones con diferentes ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl y CH_3COOH) para extraer los metales presentes en las baterías, y determinando con cuál se obtienen las concentraciones más altas de metales (Absorción Atómica), en esta determinación también se toman en cuenta factores económicos y de seguridad.



- El tiempo de residencia, será el que tiene los mejores resultados con el ácido seleccionado, éste se determinó en la serie de reacciones del ácido y el metal, midiendo en cuánto tiempo se logra la cantidad máxima de metal extraída, que no exceda de una hora
- La eficiencia máxima de extracción se obtiene determinado cuál es la cantidad de metal extraída en el tiempo de residencia establecido por la mejor extracción, en comparación con el metal presente en la pila.
- Se realizaron diversas reacciones con diferentes concentraciones del ácido seleccionado, para determinar con qué concentración se obtienen los mejores resultados.

Los componentes de estas baterías son: electrodos positivo y negativo, electrolito, cubierta metálica, válvula, separador, colector de corriente, y etiqueta. Y los materiales que las conforman son: hierro, níquel, cadmio, KOH y partes plásticas. En la tabla 2.1 se muestran los materiales requeridos para 1Wh de baterías portátiles, esto equivale a aproximadamente una pila AA, cuyo voltaje es 1.2 V con capacidad de entre 0.6 y 0.8 Ah. El hierro es el metal más abundante porque se encuentra tanto en el interior como en la cubierta de las pilas, se realizó experimentación para determinar los componentes de los electrodos de las pilas, y los resultados obtenidos coinciden con los reportados en la literatura. Las proporciones de estos materiales se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Componentes para 1Wh de baterías portátiles de níquel-cadmio (g).

Componentes	Materiales											
	Hierro	Níquel	Cadmio	Hidróxidos	H ₂ O	KOH (30%)	PA	PVC	Co	Plástico	Total	%Peso
Electrodo Negativo	0.77	1.16	3.88	0.29							6.1	24.41%
Electrodo Positivo	1.65	2.93	0.21	1.74					0.12		6.65	26.61%
Electrolito					2	0.86					2.86	11.44%
Separador							0.53				0.53	2.12%
Cubierta metálica	7.38									0.06	7.44	29.77%
Válvula											0	0.00%
Colector de corriente	1.02										1.02	4.08%
Etiqueta								0.26			0.26	1.04%
Junta							0.13				0.13	0.52%
Total	10.82	4.09	4.09	2.03	2	0.86	0.66	0.26	0.12	0.06	24.99	100.00%
%Peso	43.30%	16.37%	16.37%	8.12%	8.00%	3.44%	2.64%	1.04%	0.48%	0.24%	100%	