



# Las pilas y baterías domésticas usadas en España: evaluación de su riqueza potencial y diseño de un método para su recuperación (\*)

D. DE JUAN GARCÍA, V. MESEGUER ZAPATA  
A. PERALES AGÜERA, L. J. LOZANO BLANCO  
*Grupo de Investigación INQUICA, Departamento de Ingeniería Química Cartagena,  
Escuela Politécnica Superior, Universidad de Murcia.*

## INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los que nos encontramos inmersos en esta civilización de consumo estamos tan acostumbrados a las pilas y baterías de uso doméstico que no nos preguntamos ni qué son ni qué efectos puede tener su abandono, interesándonos únicamente su uso para abandonarlas, indiscriminadamente, una vez agotadas. Para introducirnos en un estudio para su recuperación comenzamos por contestar a estas interrogantes:

### ¿Qué son las pilas y las baterías domésticas?

Se denominan pilas o elementos galvánicos aquellos sistemas en los

## SUMARIO

*Se describen los distintos tipos de pilas, su uso y problemas en su abandono. Se realiza su cuantificación en el mercado español y se analizan sus componentes, encontrando que presentan un valor próximo a los 500 millones de pesetas en su reciclado.*

*Se estudian dos métodos de reciclado que utilizan una técnica mineralúrgica e hidrometalúrgica conjunta. Una de las técnicas se basa en un tratamiento ácido, y la otra, en un tratamiento básico. A partir de los resultados obtenidos se propone como técnica de reciclado el método básico.*

**Palabras clave:** Pilas, celdas eléctricas, reciclado, recuperación.

(\*) Este artículo es el resumen del trabajo presentado a la Fundación MAPFRE como resultado final de la investigación desarrollada durante el año 1994 a raíz de una beca concedida en su Convocatoria 1993/94.



promedio de una pila de cualquier tipo por mes.

Dadas las importantes aplicaciones que se están previendo para un futuro próximo no es muy difícil predecir que en los próximos años se produzca un aumento en el consumo y una mayor diversificación de los tipos de pilas y baterías domésticas existentes.

Cuando introducimos una barra metálica en agua o en una disolución de una sal, una pequeña cantidad de átomos del metal pasan a la disolución, quedando el metal cargado negativamente, deteniéndose el fenómeno una vez que se alcanza el estado de equilibrio. Cada metal tiene un punto de equilibrio distinto, lo que da lugar a que todos ellos queden con una carga negativa distinta. Si conectamos dos láminas de distintos metales sumergidas en agua o en una disolución salina, se producirá el paso de los electrones, exteriormente, del metal más cargado al menos cargado, alcanzándose un nuevo punto de equilibrio, produciéndose, un impulso eléctrico y deteniéndose el proceso.

Si queremos que éste continúe y el sistema actúe como una fuente eléctrica, deberemos cerrar el circuito, pudiendo utilizar para ello una mecha de algodón embebido en una de las disoluciones salinas, tal y como se aprecia en la figura 1. El sistema se puede simplificar o complicar para no emplear disoluciones, sino diversos materiales embebidos en estas disoluciones, con el fin de regularizar la descarga de la pila, alargar su vida o mejorar su transportabilidad o sus usos.

En un sistema teórico, tal como el que se observa en la figura 1, si se abriera el circuito exterior y se aplicara una tensión se podría recargar la pila. La diferencia entre pilas y baterías estriba en que las primeras no pueden ser recargadas, en virtud de sus componentes, mientras que las segundas sí pueden serlo.

En función de los distintos componentes que se pueden utilizar para construir las pilas tenemos los diversos tipos de pilas comerciales, las cuales se enumeran a continuación:

– **Pilas tipo leclanché o Zn/C.** Están construidas por un sistema basado en la oxidación del cinc en medio ligeramente ácido, siendo sus componentes fundamentales: cinc, cloruro amónico y bióxido de manganeso; se conocen habitualmente con el nombre de «pila seca». Actualmente se suelen comercializar en forma blindada, tal y como se observa en la figura 2, para evitar que se sulfaten cuando se perforan, lo que daría lugar al de-

que la *energía química* de una reacción es transformada en *energía eléctrica*. Entre ellas hay que distinguir dos tipos diferentes:

– **Pilas.** Son las que, una vez agotados los elementos activos, no pueden ser regeneradas; es decir, que tienen un solo ciclo de vida.

– **Baterías o acumuladores.** Son los que, una vez agotados los elementos activos, se pueden regenerar, haciendo pasar por ellos una corriente eléctrica en sentido contrario al de descarga; es decir, su vida comprende múltiples ciclos.

Aunque en su versión moderna es un descubrimiento relativamente reciente (finales del siglo XVIII), parece que eran conocidas desde muy antiguo, ya que hace unos treinta años en unas ruinas próximas a Bagdad, procedentes de una ciudad parta, pueblo que dominó la zona entre el 250 y el 224 a. d. C., Köning (1) encontró una serie de recipientes de arcilla, con láminas metálicas, que se podían hacer funcionar como pilas eléctricas. Es de resaltar que los recipientes fueron encontrados en lo que era, aparentemente, la choza del brujo del lugar.

Desde su descubrimiento, estos elementos se fueron introduciendo en las áreas de bajo consumo de energía, como fuentes móviles, y, por tanto, destinados a cubrir un campo relativamente restringido, por lo que se las podría considerar como las hermanas menores de las fuentes energéticas.

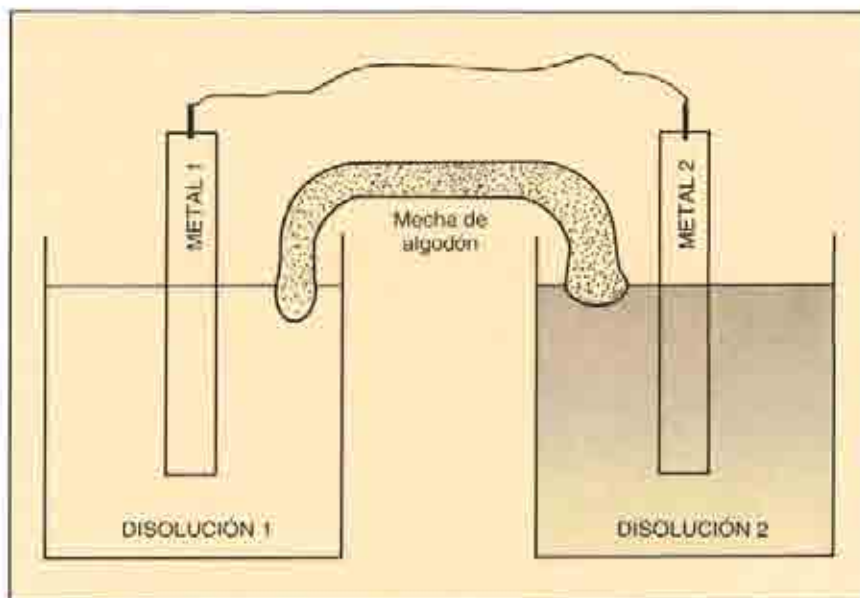
Sin embargo, en las últimas décadas se está produciendo una auténtica invasión de nuevos tipos de pilas y baterías domésticas, de distintas cla-

ses y tamaños, tensiones eléctricas y prestaciones, que hubieran sido impensables en la década de los sesenta. La fuerza motivadora de este crecimiento ha sido la miniaturización de los equipos eléctricos y electrónicos y, por tanto, la disminución de la potencia consumida por éstos.

Hoy no es raro que en una familia media se usen diversos tipos de estos elementos; por ejemplo, teniendo una máquina fotográfica Reflex, con flash, se utiliza una pila de litio; con una videocámara se usan baterías cadmio-níquel; con un reloj digital se utilizan pilas botón de mercurio, si poseen un transistor utilizarán pilas tipo Leclanché herméticas o pilas alcalinas, etc. En resumen, podemos decir que el español medio consume un

*Las pilas o elementos galvánicos son aquellos sistemas en los que la energía química de una reacción es transformada en energía eléctrica.*

FIGURA 1



tenorio del aparato en que estén colocadas. Con el fin de regularizar la descarga a lo largo de toda su vida se les suele incorporar pequeñas cantidades de mercurio.

- **Pilas alcalinas o Zn/MnO<sub>2</sub>.** Se diferencian de la pila Leclanché en que el electrolito es ahora una disolución de hidróxido potásico, en vez de cloruro amónico, y el cinc metal, en vez de ser una lámina metálica, está formado por polvo de cinc. Su forma y constitución la podemos ver en la fi-

gura 3. Posee mejores prestaciones que la pila Leclanché y, por tanto, se suele utilizar en aquellos casos en que se exigen altos rendimientos, ya que su precio es superior. Análogamente a las Leclanché incorporan mercurio para regularizar su descarga.

- **Pilas de litio.** La incorporación del litio como metal activo ha sido uno de los avances de los últimos años, permitiendo ofrecer al mercado pilas compactas con tensiones supe-

riores a tres voltios, es decir, capaz de suplir a dos pilas del tipo anterior. Aparte del alto potencial que suministran de forma individual, presentan altas densidades de energías másica y volumétrica y mejor comportamiento a altas y bajas temperaturas. Por contra, su comportamiento en alto régimen de descarga no es tan bueno como en los otros sistemas. Existe una gran variedad de sistemas de litio comercializados con diferentes electrolitos y materiales catódicos.

- **Baterías níquel-cadmio.** Están basados en el sistema hidróxido de níquel-hidróxido potásico-cadmio y, como su nombre indica, su vida útil comporta múltiples ciclos de carga y descarga, pudiendo alcanzar hasta quince años cuando ambas operaciones se realizan de forma correcta. Este tipo de acumuladores ha comenzado a ser un serio competidor de las pilas domésticas clásicas, aunque presentan el problema de su baja tensión (1,2 voltios frente a los 1,5 voltios suministrados por las pilas estándar).

#### Efectos del abandono indiscriminado de las pilas y baterías usadas

Dos factores que preocupan a la sociedad actual son:

- Deterioro creciente del medio ambiente.

FIGURA 2. Pila Zn/C blindada.

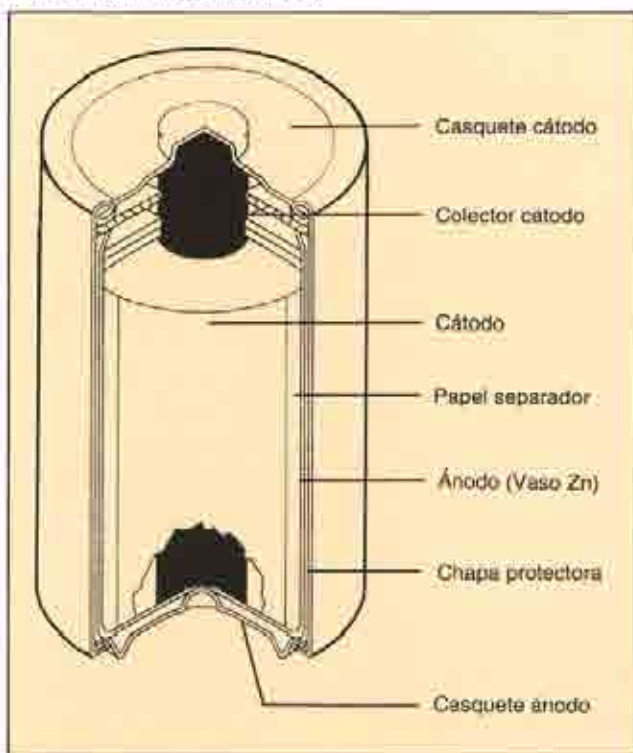


FIGURA 3. Pila Zn/MnO<sub>2</sub>.

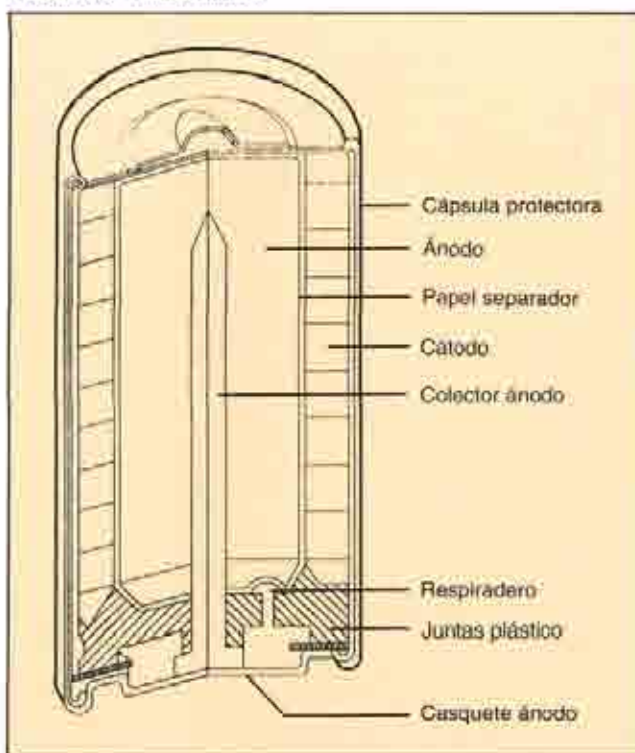


FIGURA 4. Pila Li/MnO<sub>2</sub>.

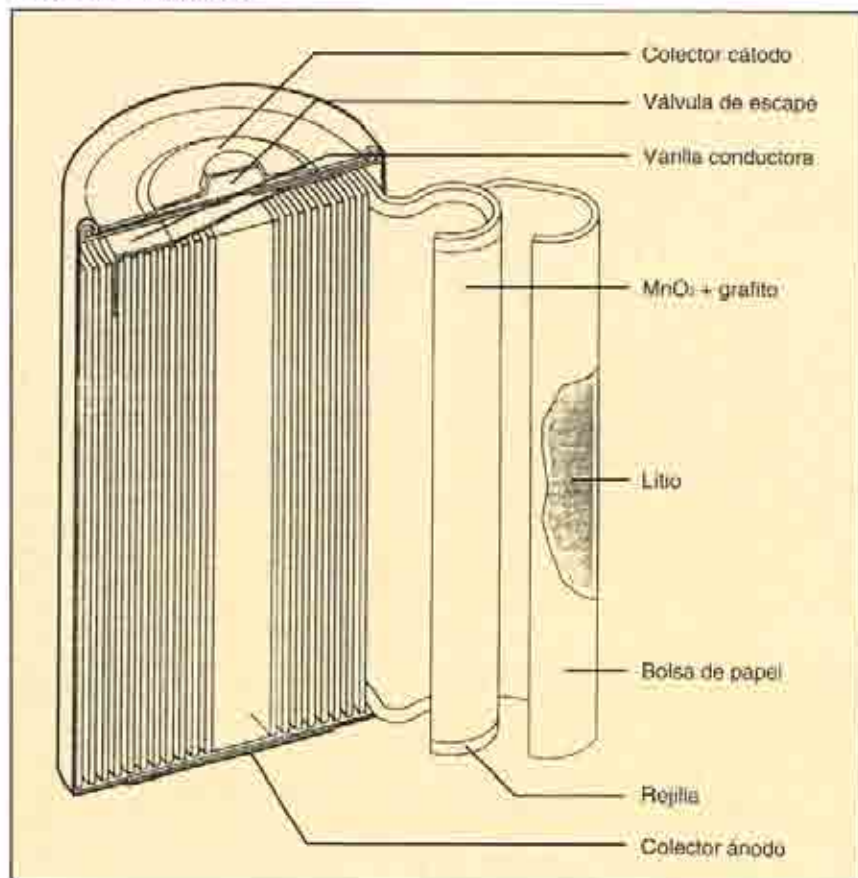
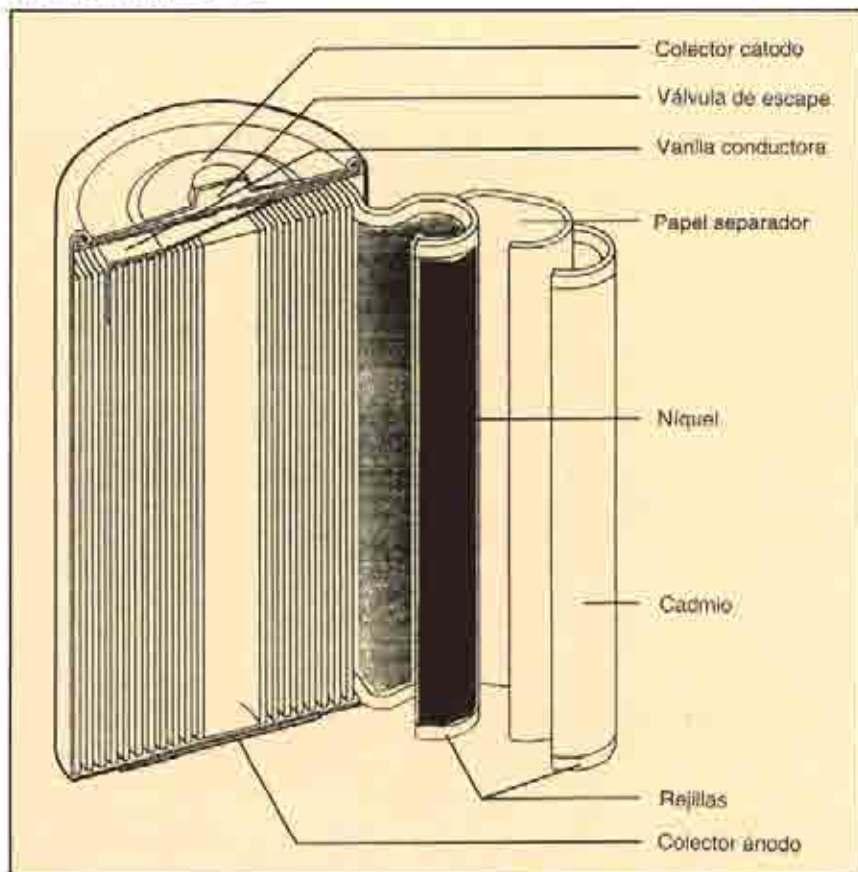


FIGURA 5. Batería Cd/Ni.



- Agotamiento progresivo de los recursos no renovables.

Dichos factores hacen que todas las Administraciones locales, regionales, nacionales e internacionales traten de arbitrar los medios para que, mediante la aplicación del principio «Quién contamina, paga», se proteja el medio ambiente y, al mismo tiempo, mediante la incentivación correspondiente, se recuperen las materias primas no renovables contenidas en los residuos generados por las diversas actividades de la sociedad.

A este respecto, las pilas y baterías agotadas tienen un efecto perturbador del medio ambiente, al mismo tiempo que presentan unos contenidos en materias primas no renovables que pueden hacer recomendable su tratamiento y reciclado. Aunque el problema medioambiental provocado por el vertido indiscriminado de estos materiales pueda parecer pequeño si se toman cifras medias (0,1 por 100 del total de los residuos sólidos urbanos generados en España), verdaderamente se ha de considerar que su abandono es puntual y que deben ser considerados como un producto tóxico y/o peligroso, en virtud de las Directivas de la Unión Europea y de la propia legislación española, en la que se considera que un vertido es tóxico y/o peligroso cuando contiene en cantidades que constituyen un riesgo para la salud o el medio ambiente, las sustancias o materiales incluidos en un listado en el que se incluyen cadmio y mercurio y compuestos de ambos.

Por otra parte, la mayor parte de los materiales contenidos en las pilas son solubles en los lixiviados que se producen en los vertederos urbanos, por lo que pasan a éstos y pueden dar lugar a contaminación de los acuíferos, tanto superficiales como subterráneos, en el caso de que no se traten los lixiviados para eliminarlos.

La peligrosidad medioambiental de las pilas y baterías usadas es, pues, doble:

- Una, intrínseca, debida a los elementos y materiales que la componen, entre otros el mercurio, lo cual está obligando a implantar una normativa comunitaria restrictiva (2) promocionando otros reguladores de descarga.

- Otra, extrínseca, debido a que su vertido se realiza de forma indiscriminada y con los residuos sólidos urbanos, que pueden colaborar a la movilización de los agentes contaminantes.

Si, por otra parte, consideramos los

materiales contenidos en estos utensilios vemos que, aproximadamente:

- El 3-4 por 100 del cinc consumido en España se destina a la fabricación de pilas y baterías.

- Entre un 50-60 por 100 del cadmio producido en el mundo se dedica a la fabricación de baterías de níquel-cadmio.

- Uno de los componentes mayoritarios de las pilas es el cinc, de cuyos minerales la Unión Europea es deficitaria.

Ambos hechos —la toxicidad y la posible riqueza— quedan perfectamente definidos en la citada Directiva comunitaria (3) en sus artículos 4 y 8. Es de destacar que en esta Directiva no sólo se contemplan estos aspectos, sino que, además, se intenta prever su recogida, aspecto importante dada su dispersión, en los artículos 6 y 7, y se introduce el concepto de fianza (art. 1) de forma similar a lo que se realiza al comprar bebidas en envases retornables.

Por otra parte, es evidente que, en el caso que contemplamos, el residuo, la pila usada, siempre va a existir y, por tanto, será necesario realizar su reciclaje, teniendo en cuenta que se debe cumplir:

#### **Beneficio económico + Beneficio ambiental $\geq$ Costes tratamiento**

Para poder desarrollar un proceso es preciso conocer primero tanto la cantidad como la calidad del material a tratar.

### **EVALUACIÓN DEL MERCADO DE PILAS Y BATERÍAS DOMÉSTICAS EN ESPAÑA**

El primer problema que nos encontramos fue que, pese a la información buscada en diversos niveles era imposible conocer el mercado potencial de estos elementos en España, puesto que no existían datos que pudieran proporcionar las bases de partida de nuestro estudio. Fue preciso, pues, realizar esta prospección antes de comenzar la valoración propiamente dicha. La prospección la efectuamos a través de una empresa de consultores y nos basamos en los datos proporcionados por su informe (4) para realizar el estudio.

Para realizar el estudio de composición de las pilas se partió de los datos suministrados por un fabricante (5) y del estudio analítico de las pilas y baterías usadas recogidas en diversas poblaciones de la región de Murcia. (La comparación entre los dos valores fueron bastante coincidentes.)



Para efectuar este análisis se agruparon las pilas y baterías recogidas por tipos y tamaños. Una vez agrupadas se procedió a desarmar varias pilas de cada tipo y tamaño en sus diversos componentes, preparando las diversas medias de blindaje, material catódico, anódico, electrolito, plásticos y papel, analizando cada una de ellas por separado, tanto en forma elemental como de compuestos. Finalmente, a partir de la composición de los valores hallados, fue preparado el valor analítico medio de cada tamaño, después de cada tipo y finalmente del global.

#### **Mercado español de pilas y baterías usadas**

Los valores obtenidos para el mercado español de pilas y baterías usadas se presentan en las gráficas de las figuras 6 y 7, donde se puede

*La mayor parte de los materiales contenidos en las pilas son solubles en los lixiviados que se producen en los vertederos urbanos, por lo que pasan a éstos y pueden dar lugar a contaminación de los acuíferos, tanto superficiales como subterráneos.*

apreciar que el mayor consumo se realiza sobre las pilas tamaño R6, tanto de las pilas Zn/C (Leclanché) como de las Zn/MnO<sub>2</sub> (alcalinas), que corresponden a las cilíndricas de tamaño medio.

El consumo global de pilas en los últimos años se puede ver en la gráfica de la figura 8, donde se observa un ligero incremento en el consumo anual, incremento que se realiza a base de aumentar el de pilas de tipo alcalino en detrimento de las tipo Leclanché.

En cuanto a las pilas de litio, es posible estimar un consumo de unas 250.000 unidades, dada su utilización específica, y para las baterías cadmio-níquel se estima que se están consumiendo unas 500.000 unidades/año, aunque este consumo está creciendo dada su posibilidad de recarga.

En nuestro estudio hemos obviado las pilas botón, ya que, aunque el número de unidades consumidas es alto, del orden de 10 millones año, su reducido tamaño y su gran variedad de composición nos ha llevado a no tenerlas en consideración.

Como resumen podemos decir que el consumo de pilas y baterías domésticas en España presenta unas cifras similares a las que se presentan en la tabla 1.

**TABLA 1**

	MM Unid./ año	%
Pilas Zn/C	218,1	70,28
Pilas Zn/MnO <sub>2</sub>	91,5	29,48
Pilas de litio	0,25	0,08
Baterías Ni/Cd	0,5	0,16
<b>TOTAL</b>	<b>310,35</b>	

Valores medios 1992-1993.

## Análisis de las pilas y baterías domésticas

Una vez conocido el mercado español, se pasó a realizar su valoración; para ello lo primero era conocer el contenido de los diversos elementos en las pilas. Esto lo realizamos siguiendo la técnica descrita en el apartado 2, obteniendo los resultados que se presentan en las tablas 2, 3 y 4.

En la tabla 2 podemos apreciar la distribución en tipos y tamaños de las pilas y baterías domésticas usadas en España. A partir de los análisis elementales obtenidos hemos confeccionado la tabla 3, donde se presenta la composición media de estos materiales. Utilizando los datos analíticos y los consumos, aplicando los precios del *Metal Bulletin*, de agosto de 1993, se ha realizado la tabla 4, donde observamos que su recuperación podía proporcionar un retorno de unos 450 millones de ptas.

## MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE LAS PILAS Y BATERÍAS DOMÉSTICAS USADAS

Se han hecho múltiples intentos para recuperar los materiales contenidos en las pilas y baterías domésticas usadas, siendo el principal problema de este reciclado el hecho de la dispersión en el consumo y, por tanto, la dificultad que presenta su recolección. Los sistemas propuestos han hecho uso de las técnicas pirometálicas, así como la mezcla de ambas.

Baronius y colaboradores (6) tratan en un horno rotatorio las pilas, previamente molidas y a las cuales se ha separado magnéticamente el hierro, recuperando el cinc en forma de óxido volátil. Koch y colaboradores (7) han propuesto un proceso mixto, con una primera etapa consistente en una tostación clorurante, para eliminar el mercurio, y posterior recuperación del resto de los metales mediante lixiviación de los cloruros. Hubweber y colaboradores (8) utilizan también un método mixto, eliminando primero el mercurio mediante una calcinación a 600 °C recuperando posteriormente el cinc mediante lixiviación ácida y electrolisis. Sugawara (9) realiza la incineración de las pilas y las baterías en un horno de diseño especial, recogiendo los humos para recuperar cinc, cadmio y mercurio. La Japan Metals and Chemicals Co. (10) realiza un proceso en el que se utiliza una doble etapa de calcinación; la primera

FIGURA 6. Distribución por tipos de las pilas Zn/C en los últimos tres años.

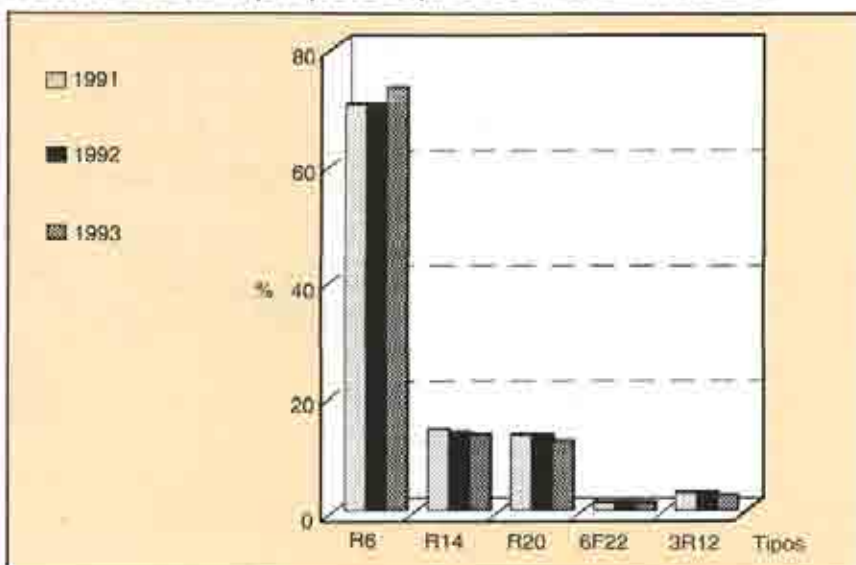


FIGURA 7. Distribución por tipos de las pilas Zn/MnO<sub>2</sub> (alcalinas) en los últimos tres años.

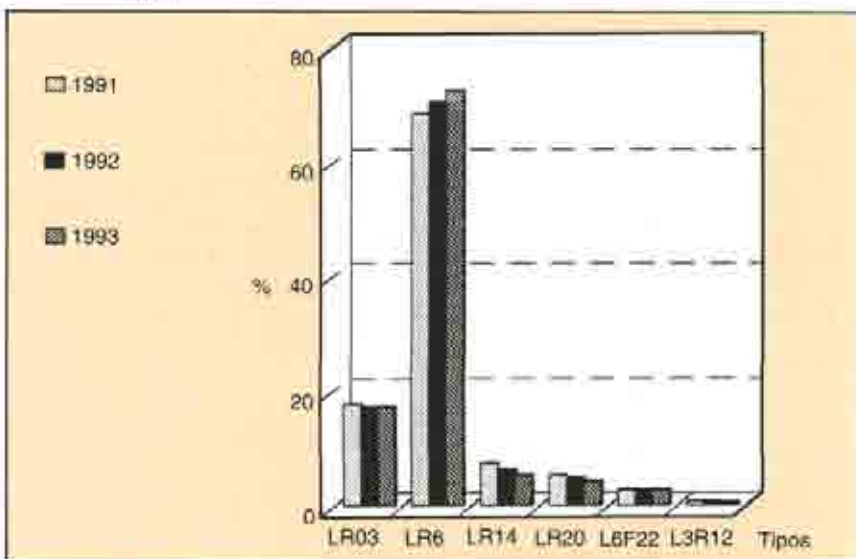
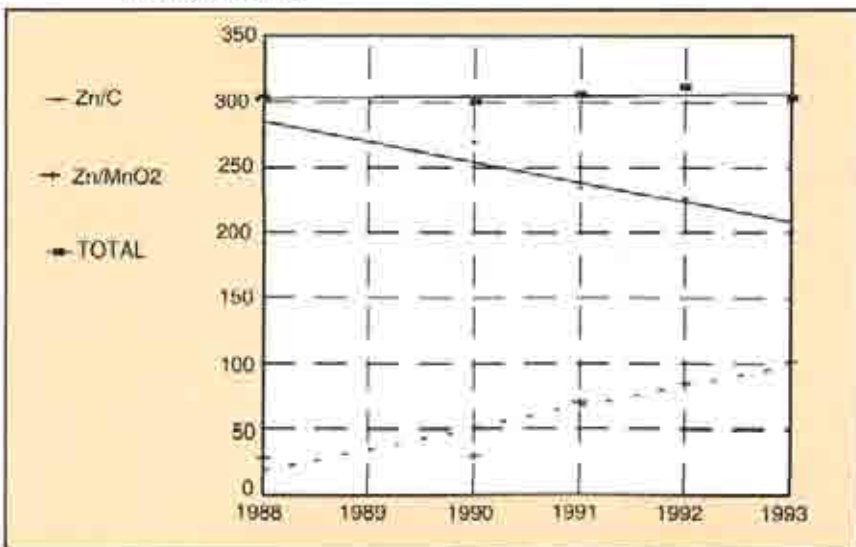


FIGURA 8. Evolución del mercado nacional de las pilas Zn/C y Zn/MnO<sub>2</sub> en los últimos tres años.



se efectúa en un horno de inducción, y la segunda se realiza calentando hasta 1.000 °C con el fin de recuperar el cinc, el hierro y el manganeso. El producto obtenido en la primera etapa se disuelve en ácido clorhídrico y la disolución se fracciona mediante intercambio iónico sobre resinas con el fin de recuperar el cinc, cadmio y mercurio. Matsuoka (11) realiza el tratamiento de las pilas en un horno especial, con tres zonas: una, oxidante; otra, reductora, y finalmente una zona de fusión; con este sistema recuperan el cinc, el mercurio y un ferromanganeso. Kaneko (12) trata las pilas mediante una calcinación a

**TABLA 2. Distribución porcentual de las pilas según su tipo y tamaño.**

Tipo	%			
	Zn/C	Zn/MnO <sub>2</sub>	Li/MnO <sub>2</sub>	Cd/Ni
R03	1,03	12,78	-	-
R6	12,43	-	100	100
R6 semi	23,94	-	-	-
R6 blindada	32,37	66,01	-	-
R14 semi	5,48	-	-	-
R14 blindada	6,47	8,82	-	-
R20	0,74	-	-	-
R20 semi	5,33	-	-	-
R20 blindada	5,33	-	-	-
3R12	3,92	-	-	-
6F22	3,40	3,17	-	-
Peso medio (g)	31,18	35,72	15,51	34,45

**TABLA 3. Tabla resumen de pilas y acumuladores comerciales.**

Nombre técnico	Consumo MM	(%)	Peso medio	H <sub>2</sub> O (%)	C (%)	Fe (%)	Zn (%)	MnO <sub>2</sub> (%)	Cl (%)	K (%)	Hg (%)	Cu (%)	Li (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cd (%)	P + P' (%)
Zn/C	218,04	70,28	31,18	10,22	10,19	11,29	28,19	21,13	6,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,36
Zn/MnO <sub>2</sub>	91,47	29,48	35,72	7,48	4,20	20,02	16,08	38,22	0,00	4,40	0,07	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	3,38
Li/MnO <sub>2</sub>	0,25	0,08	15,51	4,31	3,12	39,59	0,00	40,53	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,06	2,62	0,00	6,52
Cd/Ni	0,50	0,16	24,25	1,20	1,71	36,63	0,00	0,00	0,00	1,60	0,00	0,00	0,07	0,00	22,85	21,99	4,35
T. media	310,26	100	32,49	9,39	8,40	13,93	24,55	26,15	4,53	1,30	0,021	0,086	0,002	0,001	0,039	0,035	5,48

Nota: Los datos referentes al consumo en millones de las pilas Zn/C y Zn/MnO<sub>2</sub> corresponden a la media de los años 1992 y 1993.

Los correspondientes a las pilas de Li/MnO<sub>2</sub> y acumuladores de Cd/Ni corresponden al año 1993.

\* P + P' = Papeles + plásticos.

1.000 °C; el cinc se distribuye entre los humos y la escoria, mientras que el hierro y el manganeso quedan en esta última.

Siendo el mercurio contenido en las pilas y baterías domésticas uno de los elementos que más contribuyen al impacto ambiental causado por el abandono de estos materiales, no es de extrañar que se hayan hecho diversos intentos para realizar la desmercurización de estos residuos, y así tenemos los estudios de Fujii (13) y Saito (14). Para realizar la recuperación del mercurio, cinc y hierro, Hirayama (15) ha desarrollado un proceso térmico, presentando una planta piloto. Zschage (16) separa, primero, el hierro (con un separador magnético) y, después, realiza un tratamiento reductor a 1.300 °C. En la fase gas se recuperan el cinc y el mercurio, mientras que el manganeso permanece en la escoria. Heng (17) realiza un tratamiento triple: primero, separa el mercurio, mediante calcinación a 600 °C; de la escoria de esta etapa molida se separa magnéticamente el hierro, y finalmente, se recupera el cinc mediante reducción en horno rotatorio y posterior fusión en horno de arco, recuperando cinc y níquel mediante la volatilización selectiva de mercurio (en horno de cuba a 750 °C) y de cinc (en horno de arco a 1.500 °C). Sumitomo realiza el tratamiento de estos materiales en una planta piloto. En este

**TABLA 4. Valoración de los metales obtenidos en las pilas.**

Material	Peso T/año	Precio ptas./unidad	Total ptas.
Chatarra hierro	1.404.144	10.000	14.041.440
Zn	2.474.640	130.000	321.703.200
Cd	3.568	110.000	392.515
Ni	3.921	652.800	2.559.707
C	846.720	-	-
Cu	8.618	265.000	2.283.876
Hg	2.076	900.000	1.868.832
K	131.040	-	-
* Li	0.151	1.542.000	233.150
NH <sub>3</sub>	173.376	-	-
MnO <sub>2</sub>	235.920	40.000	105.436.800
Papel + plásticos	552.384	-	-
TOTAL	10.080	-	448.519.521

\* 36.000 ptas./T en mineral con el 5 por 100 de Li<sub>2</sub>O.

Los precios han sido obtenidos del Metal Bulletin (agosto 1993) con 1\$ = 136 ptas.

mismo sentido se opera con los procesos desarrollados por Recytec y Atech.

Un método mixto-piro e hidrometalúrgico es lo que utiliza Aoki (19); mediante la primera técnica realiza la desmercurización; posteriormente en el material desmercurizado se recupera el hierro magnéticamente, se eliminan los cloruros por lavado, y finalmente se recupera el cinc por lixiviación ácida. Las posibilidades de separación que ofrecen los métodos hidrometalúrgicos han sido aprovechadas por Franke (20), el cual realiza una doble etapa de lixiviación: ácida y alcalina, lo que le permite recuperar

cinc y manganeso por electrólisis. El uso del ácido clorhídrico ha permitido a Calu (21) la recuperación de los metales contenidos en las pilas y baterías domésticas utilizadas. Kikuta (22) utiliza la disolución sulfúrica de las pilas, de las que previamente se han eliminado el hierro, mediante separación magnética, y el papel y el plástico, mediante cribado, para recuperar el cinc. Basados en el mismo sistema descrito por Kikuta, se han desarrollado otros dos procesos (23, 24).

En todos los casos ha sido prioritaria la intención detoxificadora, es decir, tomar muy en cuenta la elimina-



bles recursos y de las técnicas de separación de la mineralurgia, despreocupándonos inicialmente del problema del mercurio, aunque es evidente que para realizar la valoración global del proceso habrá que tenerlo en cuenta.

### Diseño de un método para el procesamiento de las pilas usadas

Hemos pensado en un método que, combinando las técnicas de separación mineralúrgica y las de disolución y separación metalúrgicas, proporciona un proceso para el tratamiento de recuperación de las pilas. El esquema básico de este proceso lo podemos ver en la figura 9.

Es necesario escoger cuál va a ser el agente lixivante a utilizar para realizar la separación de tipo químico, lo cual dependerá de las especies a solubilizar. El medio más universal, en la actualidad, es el ácido sulfúrico diluido, si se va a ensayar un proceso ácido. En el caso de ir a un proceso de tipo básico se pueden utilizar diversos medios, tales como el  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , etc. En nuestro caso vamos a utilizar el medio carbonato amónico/amoniaco, que ya ha sido utilizado por nuestro grupo de investigación en otros casos (25). Como método de recuperar los metales disueltos, tenemos la extracción por disolventes orgánicos, en el caso de utilizar agente ácido, y la precipitación hidrotermal de los carbonatos básicos de los metales disueltos, en el caso de utilizar la lixiviación tipo alcalina.

### Método operativo

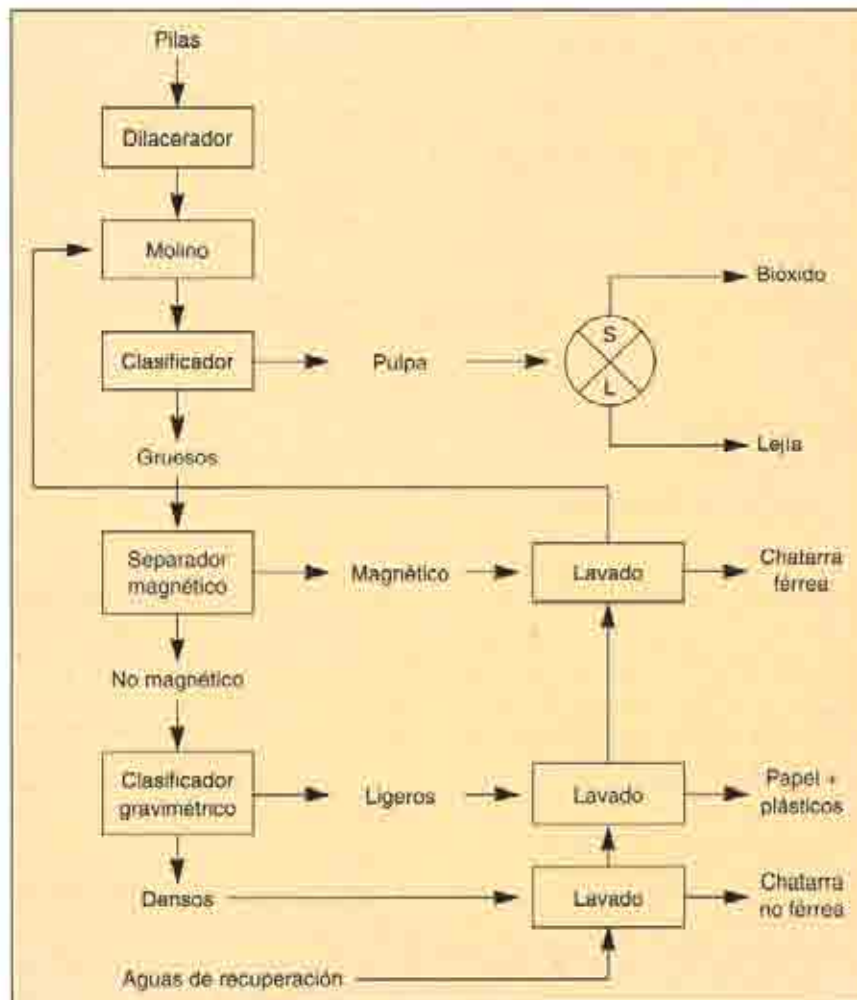
El método operativo tanto en el ensayo con agente ácido (disolución de ácido sulfúrico a pH constante de 2) como con agente básico (disolución de carbonato amónico de 240 g/l a pH 10,2 por adición de hidróxido amónico al 25 por 100) ha sido el siguiente:

Las pilas y baterías domésticas se rompen en un dilacerador y se tratan con parte de la disolución de ataque (en el caso de emplear el método ácido se mantiene el pH constante mediante adición de ácido sulfúrico). Estabilizado el pH se separan los gruesos de la pulpa mediante cribado a través de una tela de 4 mm de luz de malla. Los gruesos se lavan con parte de la disolución de lixiviación sobre la propia cuba, uniendo todas las suspensiones que resultan, y se obtienen dos fracciones:

ción del mercurio frente al proceso de recuperación de los otros componentes. Debemos resaltar que, en el caso de ir a un proceso pirometalúrgico, el problema planteado por el mercurio es mucho más significativo que en el

caso de ir a un proceso hidrometalúrgico, dada su volatilidad y difícil recuperación por condensación. Esto nos ha inducido a pensar en un método de tratamiento por vía hidrometalúrgica, haciendo uso de todos sus posi-

FIGURA 9. Esquema básico del método para el procesamiento de pilas domésticas usadas.





**TABLA 5. Análisis elemental de los productos obtenidos en el método de lixiviación ácida.**

	Peso	Perd. Calc.	Zn	Fe	Cu	Cd	Ni	Mn	MnO <sub>2</sub>	K	Li	Hg	Cl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Lejía 1	15,25		101,6	0,58	0,08	0,81	0,85	24,50		4,63	0,15	0,044	22,0	9,0
Lejía 2	30,35		18,80	0,012	0,02	0,133	0,351	7,60		2,20	0,042	0,053	4,40	1,90
Bióxido 1	2.603	41,84	6,93	3,80	0,015	0,05	0,085	23,93	28,92	0,80	0,002	0,049		
Bióxido 2	1.199	36,32	7,32	4,01	0,06	0,09	0,08	13,77	18,41	0,82	0,001	0,081		
Férreos	1.819	00,00	2,31	85,89	0,025	0,085	0,17	1,32	0,00	0,047	0,002	0,01		
Plásticos	745	70,14	5,47	1,81	0,04	0,09	0,11	3,75	3,08	0,15	0,003	0,042		
No férreos	836,1	41,45	20,52	3,00	2,12	0,14	0,31	7,60	8,39	0,26	0,01	0,02		

**TABLA 6. Análisis elemental de los productos obtenidos en el método de lixiviación básica.**

	Peso	Perd. Calc.	Zn	Fe	Cu	Cd	Ni	Mn	MnO <sub>2</sub>	K	Li	Hg	Cl
Lejía 1	37,78		48,10	0,06	0,68	0,102	0,434	0,005		1,95	0,006	10 <sup>-7</sup>	3,98
Lejía 2	11,60		3,50	0,07	0,14	0,010	0,04	0,001		0,36	0,002	10 <sup>-7</sup>	0,52
Bióxido 1	3.531	29,48	18,34	3,10	0,10	0,240	0,10	33,80	24,05	0,31	0,02	0,029	0,33
Bióxido 2	734,0	32,08	9,27	6,06	0,13	0,17	0,25	24,70	20,75	0,15	0,04	0,045	0,16
Férreos	1.566		1,43	85,71	0,13	0,43	0,81	3,30	0,67	0,04	0,012	0,002	0,04
Plásticos	961,0		5,98	2,05	0,13	0,07	0,12	12,36	4,03	0,23	0,026	0,001	0,24
No férreos	452,0		1,67	0,73	0,48	0,02	0,06	5,23	6,74	0,08	0,021	0,011	0,10

- Lejía 1.
- Bióxido 1.

De los gruesos lavados se separa la fracción magnética mediante rastro con un imán, obteniéndose dos fracciones:

- No magnética.
- Magnética (chatarra férrea).

La fracción no magnética se trata de un medio de densidad 1,5 y se separan dos fracciones:

- Lejía 2.
- Bióxido 2.

En resumen, se han fraccionado las pilas en los siguientes productos:

- Lejía 1.
- Lejía 2.
- Bióxido 1.
- Bióxido 2.
- Chatarra férrea.
- Chatarra no férrea.
- Papel + plásticos.

Todos los productos obtenidos se han caracterizado mediante análisis elemental, calcinación y ensayos de solubilidad, con el fin de poder estudiar tanto su posible toxicidad como su aplicación o necesidad de retratamiento.

**Resultados obtenidos**

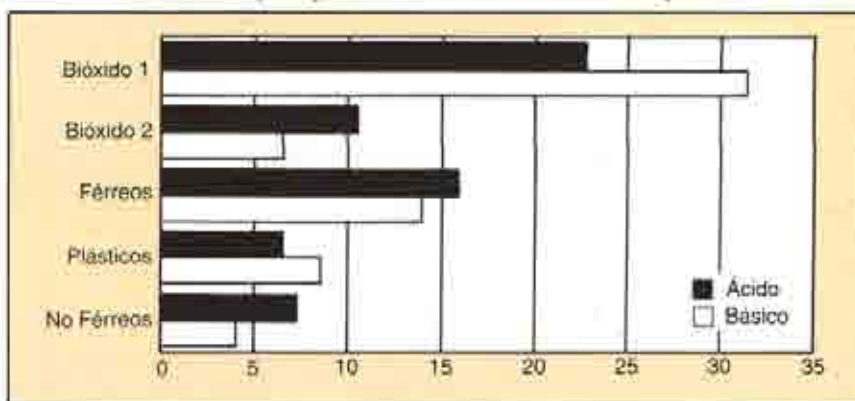
Los resultados obtenidos en el análisis elemental se muestran en las tablas 5 y 6.

A partir de estos resultados se han preparado las gráficas de las figuras 10 a 15 que nos proporcionan la comparación entre ambos procesos. En la figura 10 podemos apreciar que se

obtiene un poco más de recuperación en peso de bióxido (suma de los bióxidos 1 y 2), en el caso del método básico, mientras que el resto de las fracciones presentan una distribución similar. En la figura 11 se puede observar que se alcanza una mayor recuperación en cinc en las lejías, en el caso de utilizar un ataque ácido, ya

que parte del cinc (del orden del 20 por 100) permanece en el bióxido y sólo es soluble en medio ácido. De todas maneras se alcanzan, en el peor de los pasos, recuperaciones del orden del 70 por 100 para este metal, que podrían ser mejoradas en el caso de utilizar los bióxidos en una hidrometalurgia del cinc.

**FIGURA 10. Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en peso.**



**FIGURA 11. Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en cinc.**

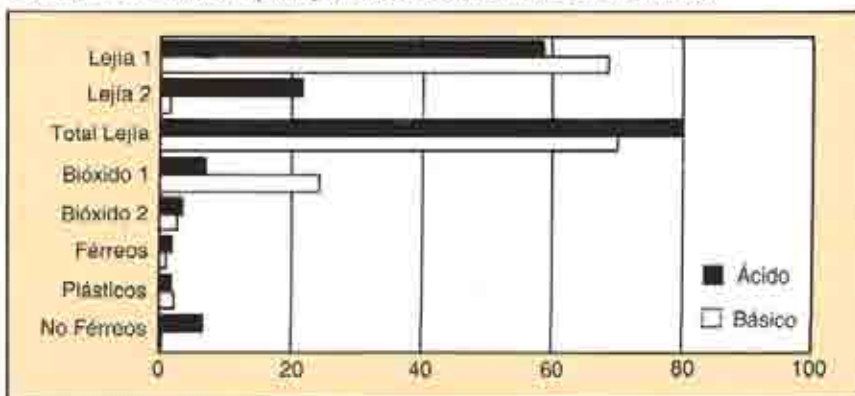


FIGURA 12. Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en hierro.

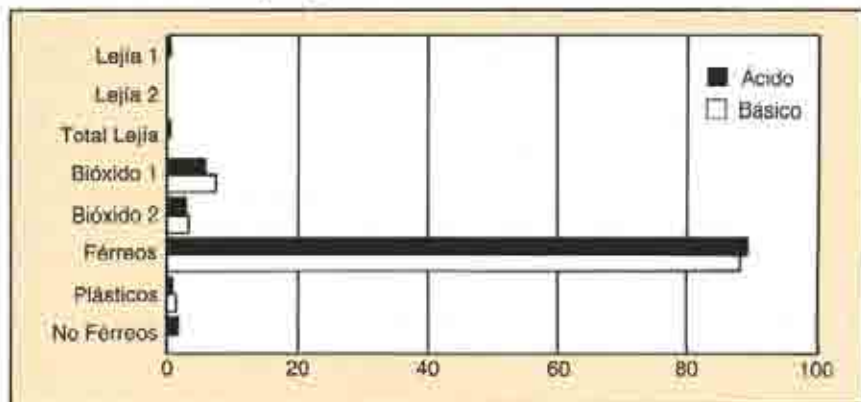


FIGURA 13. Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en cobre.

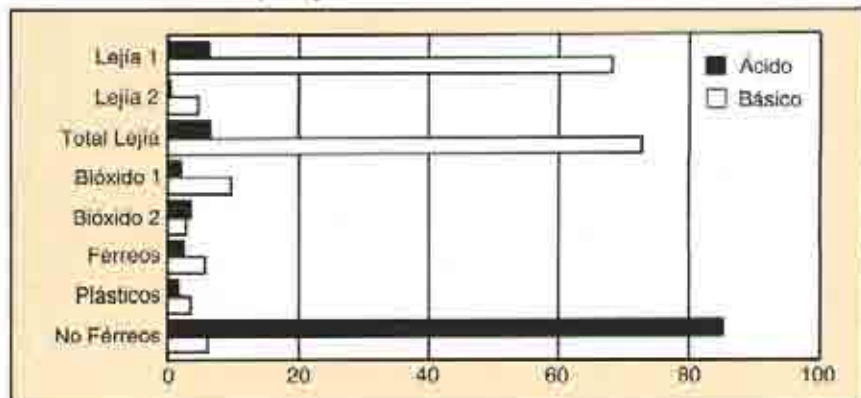


FIGURA 14. Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en bióxido de manganeso.

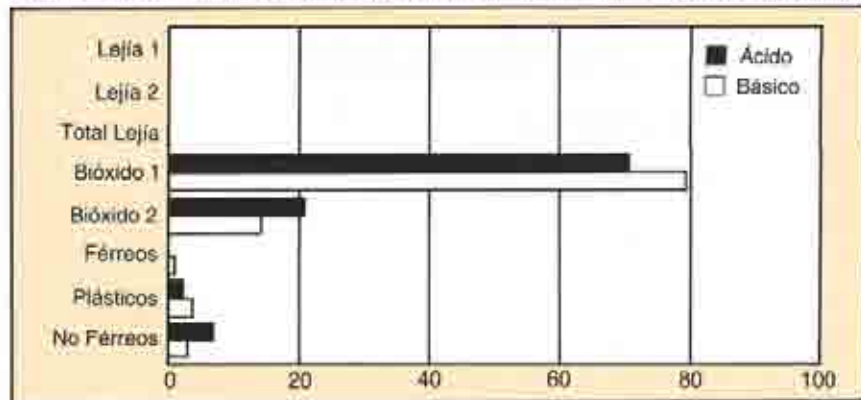
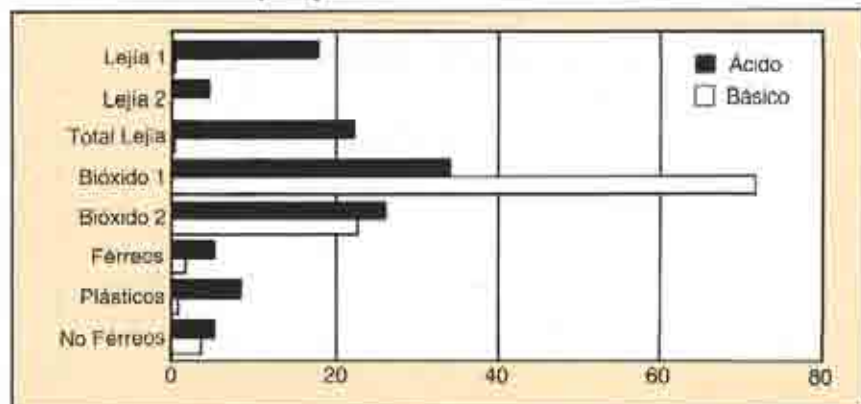


FIGURA 15. Análisis de pilas y baterías usadas. Distribución en mercurio.



El hierro, tal y como se aprecia en la figura 12, se recupera en su práctica totalidad en la chatarra férrea, tanto en el método ácido como en el básico. En el primer caso se recupera en la chatarra no férrea, mientras que en el segundo se realiza esta recuperación en la lejía. El bióxido de manganeso se recupera en ambos procesos, aunque en los dos casos presenta una baja ley, al encontrarse mezclado con el grafito en polvo (figura 14 y tablas 5 y 6).

Finalmente, el mercurio se distribuye de forma totalmente distinta según se trate de uno u otro proceso (Fig. 15). En el proceso ácido el mercurio se distribuye entre la lejía y el bióxido de manganeso, pasando una pequeña cantidad al resto de los productos. En el proceso básico el mercurio permanece en su casi práctica totalidad en el bióxido de manganeso.

### Comentarios finales

#### Valorización del bióxido

La baja ley en bióxido de manganeso en ambos procesos no permite discriminar entre ellos y condiciona la utilización de este producto. En estas condiciones podría ser utilizado como oxidante en una metalurgia clásica del cinc, lo que permitiría, además, recuperar el cinc en su práctica totalidad. Como el proceso de tratamiento de las pilas y baterías usadas debería, en el caso de ir a una hidrometalurgia, integrarse en una planta de cinc de tipo electrolítico, no sería un grave problema el utilizar el bióxido recuperado como un reactivo de la propia hidrometalurgia del cinc.

#### Adopción de un método de tratamiento

Dado que ninguno de los parámetros citados, excepto la distribución de mercurio que indica como mejor el método básico, aconseja como preferible uno u otro método, se deben buscar otros que nos permitan realizar la elección. El más claro es el contenido en manganeso de las lejías, que es nulo en el caso del proceso básico y del orden del 20 al 45 por 100 del contenido en cinc en el método ácido. Esto parece indicar que, en el primer caso no supone ningún problema en el proceso posterior de recuperación de los metales solubilizados, mientras en el segundo sería necesario encontrar un método para eliminar el manganeso disuelto, que se

iría concentrando a través de las sucesivas reciclaciones, pudiendo dificultar la recuperación de los otros metales disueltos.

Por esta razón se puede abogar por realizar el tratamiento de las pilas y baterías domésticas usadas mediante el proceso básico, que permitiría realizar la recuperación de los metales minoritarios por cementación, y la del cinc, mediante una precipitación hidrotermal al estado de carbonato básico de cinc de alta pureza.

### Efecto ambiental

En el caso supuesto (tratamiento básico) se obtendrían como resultado los siguientes productos:

- **Lejía**, en la que se encuentran disueltos diversos materiales, siendo recuperados los minoritarios, como cemento metálico, y el cinc, como un carbonato básico, además de una lejía agotada que se reciclaría al proceso.

- **Cemento metálico**, el cual sería absorbido por una metalurgia Cd/Cu/Ni, con nulo impacto ambiental.

- **Carbonato básico de cinc**, absorbible por el mercado o por una metalurgia clásica de cinc (nulo impacto ambiental).

- **Chatarra férrea**, absorbible por una planta siderúrgica (nulo impacto).

- **Chatarra férrea + plásticos**, con un peso del orden del 10-12 por 100, que dado su bajo contenido en mercurio, podría incinerarse sin mayor problema con el fin de conseguir recuperar los metales contenidos en la escoria y generar energía.

- **Bióxido de manganeso**, que, aunque presenta un alto contenido en mercurio, se ha observado su práctica inertidad y podría utilizarse como oxidante en una metalurgia clásica de cinc.

De esta manera se conseguirá el reciclaje prácticamente total de los materiales contenidos en las pilas y baterías domésticas usadas, obviando el problema de la toxicidad del mercurio y eliminando el problema del vertido.

### NOTAS FINALES

Está claro que para conseguir reciclar este material es preciso, primero, recolectarlo y enviarlo al lugar del posible tratamiento, al mismo tiempo que habrá que premiar de alguna manera el efecto beneficioso que sobre el medio ambiente posee la técnica utilizada. No tenemos noticia de nin-

*Se han hecho múltiples intentos para recuperar los materiales contenidos en las pilas y baterías domésticas usadas, siendo el principal problema de este reciclado el hecho de la dispersión en el consumo y, por tanto, la dificultad que presenta su recolección.*

gún programa en este sentido fuera de las recomendaciones y directivas para reducir el contenido en cadmio y mercurio de estos materiales (26, 27), excepto para las pilas botón.

Para calcular la prima que se debería abonar por el tratamiento de estos materiales (coste de recolección, transporte y tratamiento) se pueden sentar las siguientes premisas:

- En Europa se abonan de 160 a 200 dólares por tonelada en el caso de vertido de los residuos tóxicos y peligrosos en vertedero controlado o para proceder a su retratamiento.

- El coste del transporte en carretera suele oscilar entre las 6-8 ptas. por tonelada y kilómetro en España.

- Las distancias medias en nuestro país no suelen exceder los 500 km.

- Es preciso organizar un sistema de recogida y transporte de tipo piramidal.

Si consideramos esta prima de tratamiento y unos costes medios de transporte, se tendría un costo total de 26.900 ptas. por tonelada. Como en una tonelada de pilas existen unas 30.000 unidades medias, quiere decir que se produciría un sobrecoste de una peseta por pila, es decir, el sobrecoste por la recogida, transporte y tratamiento es prácticamente despreciable frente al coste medio de una pila. Este sobrepeso se puede cargar en el precio de venta, recayendo en el último usuario, y la tasa correspondiente recaer en un ente u organismo de la Administración que se encargaría de su distribución y reparto entre los agentes que realizan la recogida, el transporte y el tratamiento final.

### BIBLIOGRAFÍA

- (1) OTON, J. M.; OJEDA, I., y MARTÍN PEREDA, J. A.: «Pilas y acumuladores comerciales (I): Sistemas primarios», *Mundo electrónico*, n.º 146, pp. 153-160, 1984.
- (2) CONSEJO DE EUROPA: Directiva 91/157 de 18 de marzo de 1991.
- (3) YATES, E. M.: «The world needs cadmium. A miners view point». The 7th Int. Cadmium Conference, New Orleans, 1992.
- (4) NIELSEN COMPANY: *Estadística sobre consumo de pilas y acumuladores en España*, consulta privada, 1993.
- (5) VARTA BATTERIE, A. G.: *Especificaciones de composición de las pilas y baterías Silver Sanz*, S. A., Comunicación privada.
- (6) BARONIUS, W., y cols.: DDR Patent, n.º 214365, 1984.
- (7) KOCH, W., y cols.: Ger. Offen. D. E. Patent, n.º 3402196, 1985.
- (8) HUBWEBER, G., y cols.: Europ. Patent Appl., EP158627, 1985.
- (9) SUGAWARA, K.: Jap. Patent, n.º 60179124, 1985.
- (10) JAPAN METALS AND CHEMICAL Co. Ltd.: Jap. Patent, n.º 6096734, 1985.
- (11) MATSUOKA, T., y KUROZU, S.: Jap. Patent, n.º 60255190, 1985.
- (12) KANEKO, Y.: Jap. Patent, número 6118487, 1987.
- (13) FUJII, T.: Jap. Patent, n.º 51130485, 1986.
- (14) SAITO, T.: Jap. Patent, n.º 6128711, 1986.
- (15) HIRAYAMA, N., y cols.: «Recovery of mercury and other metals from used dry battery cells, the CJC demonstration plant in Hokkaido», *Jap. Conserv. Recycl.*, n.º 10, pp. 237-241, 1987.
- (16) ZSCHAGE, H., y cols.: DDR Patent, n.º 252004, 1987.
- (17) HENG, R., y cols.: Ger Offen. D. E. Patent, n.º 3709697, 1988.
- (18) FRENAY, J., y cols.: «Minerallurgical and metallurgical process for the recycling of used domestic batteries. Proceed of Second Int. Conf. on the Recycling of metals ASM Int., Amsterdam, 1994.
- (19) AOKI, H., y cols.: Jap. Patent, n.º 61261443, 1986.
- (20) FRANKE, L., y cols.: DDR Patent, n.º 210819, 1984.
- (21) CALU, N., y cols.: Rom. Patent, n.º 87476.
- (22) KIKUTA, K., y cols.: Jap. Patent, n.º 6174692, 1986.
- (23) VOEST-ALPINE, A. G.: Jap. Patent, n.º 6324560, 1988.
- (24) ZHONG, Z., y cols.: CN Patent, n.º 87102008, 1988.
- (25) DE JUAN, D.; PERALES, A., y COLLADOS, F.: «Una contribución al tratamiento de las materias primas secundarias de cinc: La lixiviación amoniacal», IX Congreso Internacional de Minería y Metalurgia, tomo 4, pp. 167-180, León, 1984.
- (26) JOHNSON, R., y HIRTH, C.: «Collecting Household Batteries», *Waste Age*, pp. 48-52, junio 1990.
- (27) CONSEJO DE EUROPA: Directiva de 18 de marzo de 1991. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, n.º L78/38 del 26/03/91.