



Caracterización fisicoquímica de los materiales activos presentes en pilas gastadas del tipo Ni-Cd segregadas de un lote de pilas desechadas en la ciudad de Caracas

Alberto Moccia Paradisi¹, Carlos Romero^{2*}, Raúl Orta Rodríguez¹, Pedro Delvasto^{1,3}

¹Unidad de Gestión en Materiales y Procesos Sustentables (UGEMAT). Fundación de Investigación y Desarrollo (FUNINDES). Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

²Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia
Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

³Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

(*) chromero@usb.ve

Recibido: 09/09/2014

Revisado: 22/01/2015

Aceptado: 29/01/2015

Resumen

Se presentan los resultados de un muestreo realizado a un lote de 2,5 toneladas de pilas domésticas gastadas, recogidas en la ciudad de Caracas entre 2011 y 2012. El estudio se centra en la fracción que de dicho lote representan las pilas Ni-Cd, las cuales destacan por su elevada toxicidad. La caracterización fisicoquímica arrojó que en el material catódico el elemento mayoritario es níquel (57 % m/m), principalmente en la forma de Ni y Ni(OH)₂, mientras que en el material anódico se encontró que el elemento mayoritario es el cadmio (65 % m/m), bajo la forma de Cd(OH)₂.

Palabras claves: pilas Ni-Cd; residuos de aparatos eléctricos y electrónicos; metales pesados; caracterización fisicoquímica

Abstract

In this work, a batch of 2.5 tons of spent household batteries collected in Caracas between 2011 and 2012 was studied and the results were shown. The fraction of the batch representing the Ni-Cd batteries was studied separately, due to its elevated toxicity. The physicochemical characterization of this type of batteries showed that nickel was the main element (57 % wt) in the cathodic material, under the form of Ni and Ni(OH)₂. Whereas, in the anodic material, it was found that the main element was cadmium (65 % wt), under the form of Cd(OH)₂.

Keywords: Ni-Cd batteries; e-waste; heavy metals; physicochemical characterization

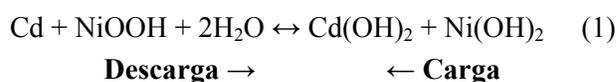
Introducción

Las pilas y baterías son dispositivos vitales para la cotidianidad del ser humano, debido a su capacidad de almacenar energía. Estos dispositivos convierten la energía química en energía eléctrica mediante una reacción electroquímica de óxido-reducción de sus electrodos (uno positivo o cátodo, y otro negativo o ánodo) en un medio electrolítico por el que circula una corriente iónica¹. Existen dos tipos de pilas: las pilas primarias, en las cuales la reacción de óxido-reducción se da en un solo sentido, lo que hace que la pila sólo pueda ser utilizada una vez; y las pilas secundarias o recargables, en las cuales la reacción puede ser revertida, lo que permite que la pila sea descargada y recargada muchas veces².

Las pilas recargables del tipo Ni-Cd, que fueron tan populares en décadas pasadas, se sustituyeron progresivamente por las pilas níquel metal hidruro (Ni-MH) en las aplicaciones

domésticas, debido al riesgo que implica la manipulación del cadmio, sin embargo en muchas aplicaciones industriales ha sido imposible la sustitución de este tipo de pilas, esto debido a su alto rendimiento³.

El material activo del cátodo en las pilas Ni-Cd está conformado por oxihidróxido de níquel, mientras que el material activo del ánodo es cadmio metálico, cuando la pila se encuentra cargada. Por su parte, el electrolito está constituido por hidróxido de potasio o de sodio, dependiendo del fabricante. Al momento de la descarga, el oxihidróxido de níquel pierde oxígeno atómico, transformándose en hidróxido de níquel, mientras que el cadmio reacciona con dicho oxígeno, para generar hidróxido de cadmio⁴. A continuación, en la ecuación 1 se muestra la reacción general de óxido-reducción de una pila Ni-Cd:



En la figura 1 se muestra la configuración típica interna de una pila Ni-Cd de uso doméstico. Toda la pila está sellada por la carcasa metálica (A) y el polo positivo. El cátodo está conformado por el material catódico activo soportado sobre una esponja micrométrica de níquel metálico (B). Estos dos componentes no pueden ser separados físicamente. El ánodo está conformado por una cinta agujereada de acero al carbono recubierta de níquel (C), sobre la cual es depositado el material anódico activo, sin embargo estos componentes sí pueden ser separados físicamente. Entre los dos electrodos, se encuentra una membrana de papel de celulosa permeable al oxígeno (D), el cual mantiene aislados los electrodos entre sí y retiene al electrolito de hidróxido de potasio⁵. Dado su elevado contenido en níquel, el cual es un metal valioso y a la vez carcinogénico, y cadmio, el cual es por mucho el elemento más tóxico en ese sistema, estas baterías del tipo Ni-Cd se convierten, posiblemente, en las más críticas desde un punto de vista ambiental al momento de su disposición final, siendo solamente superadas por aquellos tipos de pilas que contienen mercurio y plomo⁶. Debido a lo antes mencionado, y de cara al establecimiento de algún proceso de tratamiento para el encapsulamiento, neutralización o reciclaje de este tipo de residuos, resulta de gran importancia conocer la composición porcentual de los metales contenidos en los materiales activos que conforman los electrodos de este tipo de pilas, así como establecer las fases minerales presentes en los mismos.

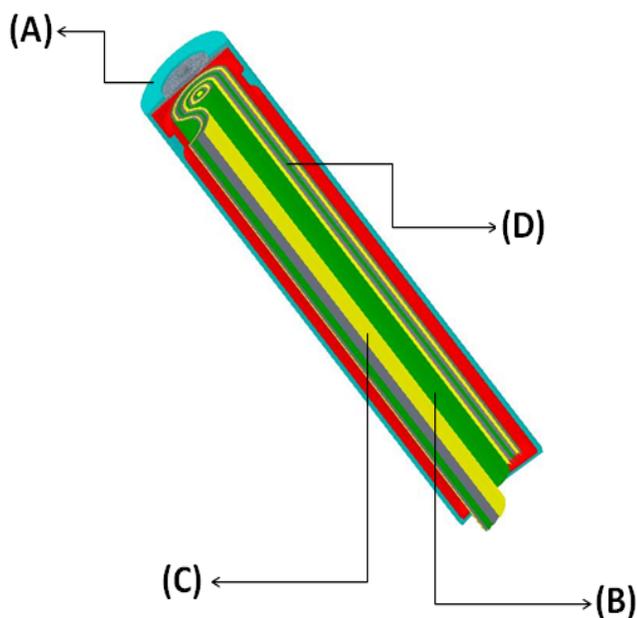


Fig. 1: Configuración interna de una pila alcalina Ni-Cd típica de uso doméstico. (A) Carcasa (acero de bajo carbono recubierta con níquel); (B) Material catódico activo rico en Ni; (C) Material anódico activo rico en Cd; (D) Separador interno de los materiales activos (papel poroso).

En Venezuela, aún no se cuenta con una información detallada acerca del inventario de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), que van a parar a nuestros vertederos de basura. Entre el universo existente de RAEE, las pilas y baterías domésticas destacan por su peligrosidad ya que, por unidad de masa, son los que contienen más metales pesados, los cuales son tóxicos para el medio ambiente y para los seres humanos⁶. Es un hecho la dificultad de establecer cuántas pilas se desechan por año en Venezuela, entre otras razones por la muy limitada o inexistente cobertura de sistemas de gestión de residuos capaces de tratar con esta clase de materiales.

En la actualidad, no existen en Venezuela empresas que manufacturen pilas o baterías de uso doméstico, siendo importada la totalidad de estos dispositivos. Para el año 2012, los datos del Instituto Nacional de Estadística de la República Bolivariana de Venezuela (<http://www.ine.gov.ve/>) indicaron que la importación de pilas y baterías domésticas, bajo el código arancelario 85.06, fue de 2.910 toneladas métricas. De ese total, 1.974 toneladas métricas correspondieron a pilas alcalinas primarias (descartables) y 936 toneladas métricas a pilas y baterías recargables, dentro de las cuales se incluyen las pilas de Ni-Cd. Ahora bien, es importante resaltar que dentro de esta estadística no se incluyen aquellas pilas o baterías de uso doméstico que vienen incorporadas dentro de equipos electrónicos, tales como juguetes, teléfonos celulares y computadoras, con lo cual es de esperar que la cantidad real de pilas que ingresa al país sea mucho mayor.

Hasta el año 2012, sólo se tiene conocimiento de iniciativas de recolección organizadas en la ciudad de Caracas por organizaciones no gubernamentales y asociaciones de vecinos, quienes a través de jornadas comunitarias de reciclaje divulgadas por las redes sociales, lograron acumular, entre 2011 y 2012, alrededor de 2,5 toneladas de pilas domésticas gastadas, almacenadas en botellas de PET de 5 litros. Los autores del presente trabajo, miembros de la Unidad de Gestión en Materiales y Procesos Sustentables de la Universidad Simón Bolívar, tuvieron acceso a dicho lote y parte de los resultados obtenidos del estudio del mismo serán reportados en los siguientes apartados.

Por lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se describe el procedimiento de muestreo de dicho lote de 2,5 toneladas de pilas y baterías domésticas gastadas recopiladas en jornadas comunitarias de reciclaje, realizadas en la ciudad de Caracas entre 2011 y 2012. De este lote, se extrajo una submuestra representativa, constituida por 110 pilas del tipo Ni-Cd (3,27 kg), de diferentes tamaños y marcas, las cuales se desensamblaron manualmente, a fin de establecer la distribución másica de cada uno de sus componentes internos de las pilas gastadas. Adicionalmente, se realizó la caracterización fisicoquímica de los materiales activos de dichas pilas, empleando las técnicas de espectroscopia atómica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de

barrido. Finalmente, se discuten las implicaciones de estos hallazgos de cara al establecimiento en Venezuela de procesos de reciclaje de pilas gastadas Ni-Cd, basados en el uso de la hidrometalurgia.

Parte experimental

Recolección de la muestra representativa del lote de 2,5 toneladas de pilas desechadas

Las pilas gastadas recolectadas en Caracas fueron almacenadas en botellas plásticas de agua de 5 L, que en total sumaron 2,5 toneladas. Para este muestreo se realizó la apertura de 60 botellas plásticas, en dos tandas aleatorizadas, en las que se extrajeron 30 botellas cada vez. Los contenidos de las botellas fueron volcados sobre un pliego de PVC de 16 m² y mezclados cuidadosamente, de manera manual, con ayuda de palas. Posteriormente, se utilizó el método de muestreo por cuarteo sucesivo manual, del tipo torta y conos, tal y como se esquematiza en la figura 2. De este proceso de cuarteo se obtuvo una muestra representativa, equivalente al 20 % del lote total, que corresponde a 500 kg de pilas, la cual fue clasificada y separada visualmente, según los siguientes tipos de pilas: Alcalina (Zn-MnO₂), ZnC, Ni-MH, Ni-Cd, Li-Polímero, Li-ion, pilas de botón y desconocidas. Una vez separado cada tipo de pilas se pesaron y se calculó el porcentaje en peso de cada tipo de pila dentro de la muestra total.

Desensamblaje de las pilas gastadas Ni-Cd y preparación de los materiales activos contenidos en éstas para su caracterización fisicoquímica.

Un sub lote constituido por 110 pilas Ni-Cd (3,27 kg) fue separado de la muestra de pilas descrita en la sección 2.1 y organizado por su configuración y/o tamaño. Posteriormente, las mismas fueron pesadas y desensambladas manualmente, utilizando herramientas como pinzas y piquetas. Al momento de desarmar una pila, todos sus componentes cuidadosamente segregados fueron pesados separadamente, para establecer, en promedio, el balance de masas de sus componentes. Adicionalmente, los materiales activos ubicados en el ánodo y el cátodo de las baterías se separaron manualmente, con la ayuda de espátulas, se pulverizaron con la ayuda de un procesador de alimentos y se secaron en estufa a 70 °C durante 24 horas. Los polvos resultantes fueron

homogeneizados para los análisis posteriores por las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica que seguidamente se describen.

Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los materiales activos catódicos y anódicos de las pilas Ni-Cd.

Para preparar las muestras para esta técnica, fue necesaria una etapa adicional de trituración en un mortero de cerámica para llevar los polvos electródicos (materiales activos) al estado más reducido posible, de tal suerte que el material pasara el equivalente a una malla Tyler80. Luego de esto, se secaron las muestras por dos horas en la estufa a 70 °C y después se almacenaron en un desecador hasta el momento de hacer el análisis. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6390, el cual se ajustó para operar a un voltaje acelerador de 20 kV. Para hacer los ensayos las muestras debieron ser colocadas en un porta muestras utilizando un adhesivo de grafito y fueron recubiertas con oro o grafito, para hacerlas conductoras. Para conocer la composición aproximada de las muestras se utilizó la función EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) que hizo un microanálisis químico semicuantitativo general de las muestras. En algunos casos, se realizaron análisis puntuales para conocer la composición diferencial de algunos granos de la muestra en particular.

Análisis químico elemental cuantitativo mediante espectroscopia atómica (EA)

Para la determinación de metales por EA, se pesó entre 300 y 400 mg de polvo de material catódico y polvo de material anódico por separado, y se disolvieron en un vaso de precipitado con una mezcla de 15 mL de HCl al 37 %, 5 mL de HNO₃ al 65 % y 4 mL de H₂O₂ al 30%, calentando por 2 horas a 80 °C, dejando reposar hasta verificar la ausencia de sólidos en la digestión. En el caso del ánodo de las pilas, se debió realizar un filtrado para remover material carbonoso y los residuos de papel separador no disuelto. La solución se enrasó con agua destilada hasta 100 mL en un balón aforado, antes de realizar el análisis de EA con un equipo marca GBC modelo SAVANTAA. Fueron medidos por espectroscopia de absorción atómica los siguientes metales: Ni, Cd, Fe, Co, Cu, Pb, Zn y Mn,

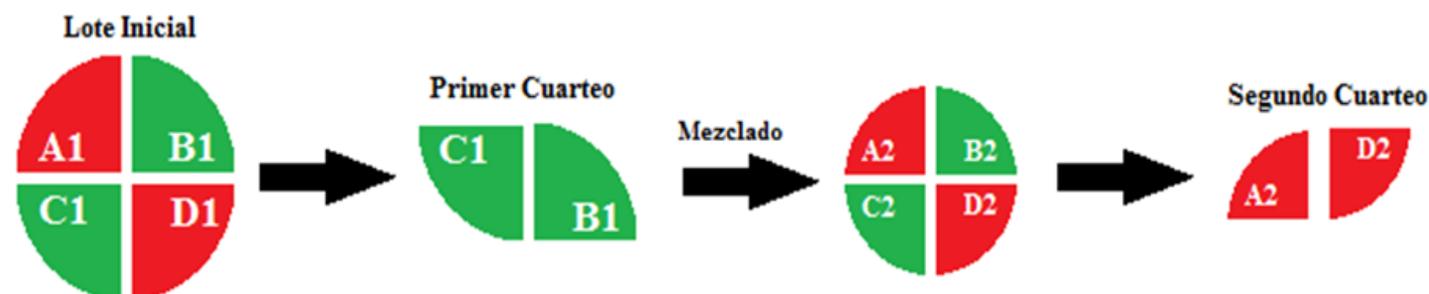


Fig. 2: Dibujo esquemático de un cuarteo sucesivo del tipo torta y conos.

mientras que por espectroscopia emisión atómica se midieron K y Na. Para determinar el carbono y azufre presente en las muestras, se utilizó un carbonómetro LECO, modelo CS 600.

Difracción de rayos X (DRX)

Por otro lado, las fases cristalinas presentes en las escorias se detectaron mediante Difracción de rayos X (DRX). El estudio se realizó en un difractómetro XPERT Pro marca Phillips, empleando como radiación incidente la del Cu ($K\alpha=1,5418 \text{ \AA}$), un rango de barrido comprendido entre $2\theta = 0^\circ$ y $2\theta = 140^\circ$, a una velocidad de barrido de $0,02^\circ/2\theta/s$, a un voltaje acelerador de 40 kV y un amperaje de 20 mA. La identificación de las fases se realizó por comparación directa con las fichas estándar correspondientes, disponibles en la base de datos PDF-ICDD (*Powder Diffraction File-International Centre for Diffraction Data*).

Resultados y discusión

Distribución de tipos de pilas desechadas en Caracas

Del muestreo realizado al lote de 2,5 toneladas de pilas recolectadas en Caracas, se hizo el estudio del porcentaje en peso de cada tipo de pila dentro de la muestra, resultados que se pueden observar en la tabla 1. Claramente el tipo de pila más abundante son las pilas alcalinas de Zn-MnO₂ con casi el 80 % en peso, seguida por las de Zn-C con aproximadamente 12 % en peso. Las pilas Ni-Cd corresponden solo al 1,2 % en peso de todas las desechadas en Caracas, esto debido a que esta tecnología se está utilizando cada vez menos debido a los peligros del cadmio.

Tabla 1: Porcentaje en peso por tipos de pilas desechadas en la ciudad de Caracas entre 2011 y 2012 que fueron muestreadas en este trabajo.

Tipo de batería	% en peso
Alcalina (Zn-MnO ₂)	79,6
Zn-C	12,4
Ni-MH	2,7
Ni-Cd	1,2
Litio-Polímero	0,4
Litio-Ion	0,4
Pilas de Botón	0,5
Desconocido	2,7

Características del lote de pilas Ni-Cd utilizado en el presente estudio

Antes de proceder al desensamblaje de las 110 pilas, estas fueron separadas y organizadas según su configuración, a saber: pilas AA, pilas C y paquetes de pilas (*Battery Pack*) de diferentes tamaños, luego fueron pesadas cada una. En la tabla 2 se encuentra la cantidad, masa y porcentaje en peso de cada tipo de pila en la muestra total. Se aprecia que el grupo que representó el mayor porcentaje en peso fue el de los

paquetes de pilas de tamaño C (36 % en peso), seguidos por los paquetes de pilas de tamaño AA (26 % en peso), los cuales representan el mayor número de pilas del lote (38 pilas). También puede apreciarse que el lote de pilas estudiado está mayoritariamente conformado por paquetes de pilas lo que sugiere que la mayoría de las pilas Ni-Cd desechadas en Caracas son paquetes de pilas.

Distribución de los componentes que conforman las pilas Ni-Cd

En la figura 3 se muestra la distribución porcentual en peso de los componentes que conforman las pilas Ni-Cd, estos resultados son el promedio del peso de cada componente de las 110 pilas desensambladas para realizar el estudio. Como se puede observar los componentes de mayor peso dentro de la pila son los electrodos, los cuales se encuentran en una proporción casi de 1:1 (30 % electrodo positivo y 32 % electrodo negativo), seguidos por la carcasa metálica (27 %). En el caso de los electrodos, los porcentajes en peso toman en cuenta las mallas metálicas sobre las que se depositan los materiales activos. El papel que separa los dos electrodos corresponde al 5 % en peso mientras que los componentes plásticos tales como empacaduras aislantes, envoltura de la pila, entre otros, corresponden al 3 %.

Tabla 2: Distribución en peso de las diferentes configuraciones de pilas Ni-Cd utilizadas en este estudio.

Tipo de pilas	Cantidad	Masa (g)	% Peso
AA	12	259	8
C	5	346	11
Battery Pack AA	38	854	26
Battery Pack C	24	1179	36
Battery Pack otros	31	634	19
Total	110	3272	100

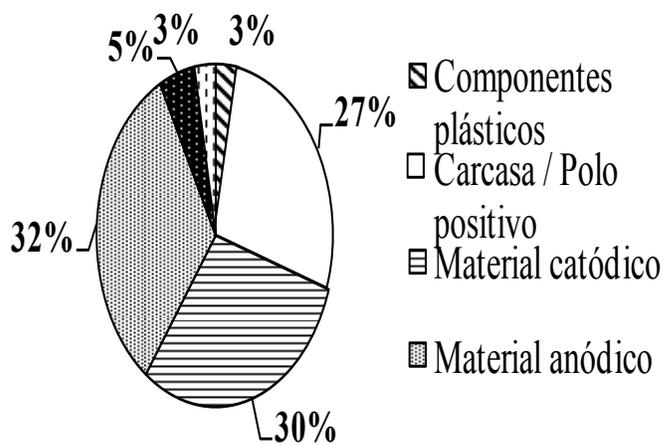


Fig. 3: Distribución porcentual promedio en peso de los componentes de las Pilas Ni-Cd, los materiales electrónicos (ánodo y cátodo) toman en cuenta la malla metálica sobre la que son depositados los materiales activos.

Otros componentes tales como empaaduras de cartón, conexiones metálicas en los paquetes de baterías y algunas pérdidas en el proceso de desensamblaje corresponden al 3 % en peso. La distribución en peso de los componentes de las pilas Ni-Cd estudiadas en el presente estudio es consistente con los resultados de mostrados por otros investigadores⁷⁻⁹, aunque, en dichas referencias, la población de pilas muestreadas no fueron necesariamente comparables a las estudiadas en el presente trabajo.

Caracterización de los materiales activos de las pilas Ni-Cd por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 4 A, correspondiente al material catódico activo de la pila Ni-Cd, se puede observar que hay partículas cuyo tamaño máximo aproximado ronda los 90 μm . En la misma figura, también se aprecian partículas irregulares cuyo tamaño medio es de aproximadamente 20 μm y partículas esféricas de cerca de 15 μm . Adicionalmente la muestra exhibe, partículas irregulares, más pequeñas, cuyos tamaños difícilmente pueden ser determinados con la magnificación de la imagen. Esta variedad de partículas da cuenta de la presencia de diferentes tipos de materiales en la muestra, como se corroborará, más adelante, en la sección 3.6 del presente trabajo. Por su parte, en la figura 4 B, correspondiente al material anódico activo de la pila Ni-Cd, se tienen partículas de tamaños mayores a 100 μm , y un gran número de partículas de tamaños medios, que van desde 20 μm hasta 80 μm , sin que se note la presencia de partículas esféricas como las vistas en el cátodo.

El análisis por EDS que se le realizó a toda el área de la zona de estudio mostrada en las figuras 4 A y 4 B, comprueba la presencia de elementos químicos cónsonos con lo predicho en la literatura para los materiales activos, catódicos y anódicos, en pilas del tipo Ni-Cd¹⁻⁵. En la tabla 3 se puede observar que

el elemento mayoritario encontrado en la muestra del material catódico fue Ni con 45,41 % en peso, seguido por oxígeno con 39,63 % en peso, indicativo de la posible presencia en la muestra de fases oxidadas de níquel, como lo predice la ecuación 1. En este mismo material catódico se identificaron mediante EDS otros metales, como el Cd, que se encontró en un 5,43 % y que podría provenir de la difusión de material anódico hacia el cátodo de la pila como consecuencia del grado de desgaste que pueden sufrir por excesivos ciclos de carga-descarga o durante el desensamblaje de la muestra. Adicionalmente, se encontraron Co, en 4,20 % y K 4,24 %. El Co se añade a los cátodos de las pilas Ni-Cd hasta en valores entre 1 y 5 % en peso, bajo la forma de óxidos o hidróxidos, para mejorar el desempeño del sistema y la conductividad del electrodo¹⁻⁵. Algo similar ocurre con el Zn, mientras que la presencia de K obedece a su presencia en el electrolito de utilizado en estas pilas, que es fundamentalmente KOH¹⁻⁵.

Tabla 3: Microanálisis químico semi-cuantitativo por EDS de las muestras en las imágenes de la figura 6, correspondientes al material catódico (A) y anódico (B).

Elemento	Material catódico (% m/m)	Material anódico (% m/m)
Ni	45,41	3,79
Cd	5,34	45,11
Co	4,2	-
Zn	1,19	-
K	4,24	4,85
O	39,63	46,25

Igualmente, se puede observar en la tabla 3 los elementos encontrados para la muestra del material anódico. Como se

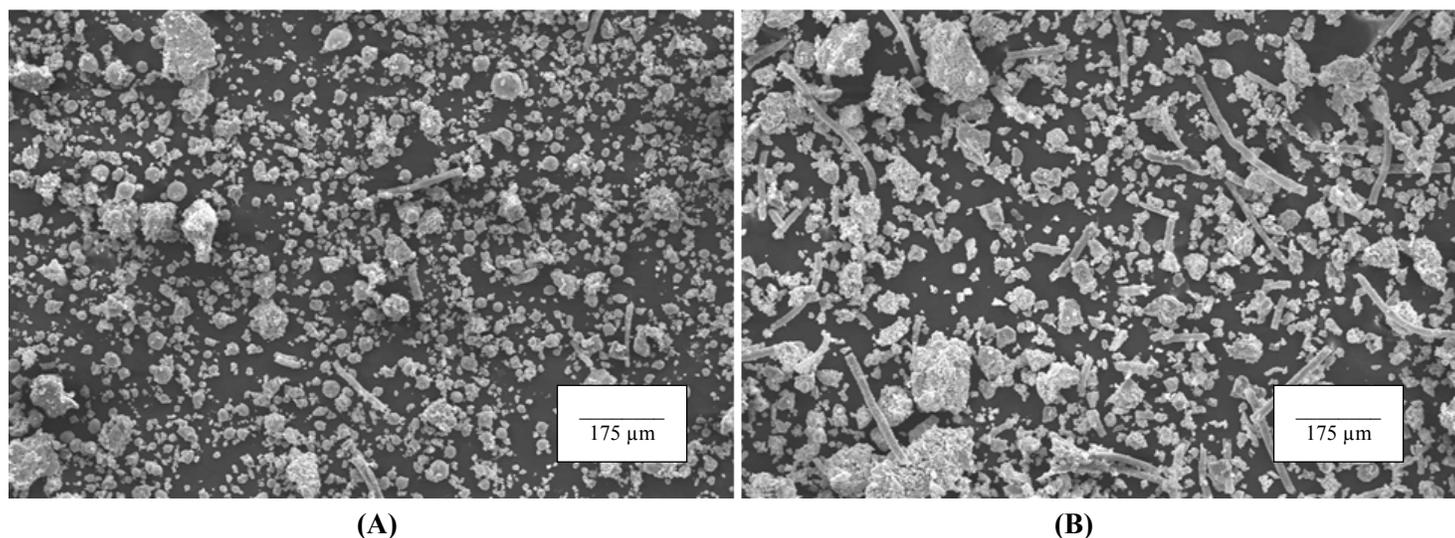


Fig. 4: Imagen MEB de electrones secundarios tomada a una magnificación original de 100X de: A) una muestra del material catódico y B) una muestra del material anódico.

puede observar, el elemento mayoritario fue el oxígeno con 46,25 % seguido por Cd con 45,11 %. La presencia de oxígeno como componente mayoritario puede indicar la presencia de hidróxidos u óxidos de cadmio en la muestra. Los otros elementos detectados fueron Ni con 3,79 % y K con 4,85 %. El Ni detectado en este electrodo puede provenir de varias fuentes, bien por contaminación durante la separación manual, por excesiva interdifusión de metales entre el ánodo y el cátodo, como consecuencia del grado de desgaste o inclusive de la propia malla de soporte del electrodo, la cual contiene este metal en forma de recubrimiento. De igual manera que en el cátodo, el potasio indica la presencia de electrolito (KOH) en la muestra.

En ambas imágenes de la figura 4 se pueden apreciar unas fibras dispersas por toda la imagen, las cuales son más numerosas en la muestra del electrodo negativo. La magnificación de dichas fibras en el ánodo de la pila se muestra en la figura 5. Estas fibras corresponderían al papel separador, que permanece adherido a los materiales activos cuando se está desarmando la pila. En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis puntual sobre la imagen de la figura 5, en diversos puntos, para establecer diferencias químicas entre las fibras y las otras partículas observadas.

Como se puede observar, el punto 1 que fue localizado justo sobre una fibra, muestra valores de carbono mucho más altos que los encontrados en el punto 2, además de no encontrarse cadmio en ellas. Todo lo anterior sugiere que esas fibras efectivamente provienen del papel separador presente entre los electrodos, ya que en la literatura^{7,8}, se señala que este papel separador está hecho generalmente de fibras poliméricas de celulosa. Adicionalmente, en el punto 2 de la figura 5, que pertenece a una muestra del material anódico, se puede observar que presenta hasta 66,16 % de cadmio, lo que indica que se trataría de un grano rico en hidróxido de cadmio.

Caracterización química de los materiales activos de las pilas Ni-Cd mediante espectroscopia atómica (EA)

El análisis químico de los materiales electródicos extraídos de las 110 pilas desensambladas se muestra en la tabla 5. Como se puede observar el componente mayoritario presente en el material catódico es el níquel (57 % en peso), seguido por el cadmio y el potasio (7 % y 3,9 % respectivamente). La presencia de cadmio en la muestra del material catódico puede deberse a una contaminación proveniente del material anódico al momento del desensamblaje de las pilas. Se observa también la presencia de cobalto (1,13 %), el cual es generalmente agregado al material catódico como un aditivo para mejorar la densidad de corriente de intercambio. Los contenidos de Ni, Co y Cd encontrados en la muestra del material catódico son similares a los reportados en trabajos anteriores⁷.

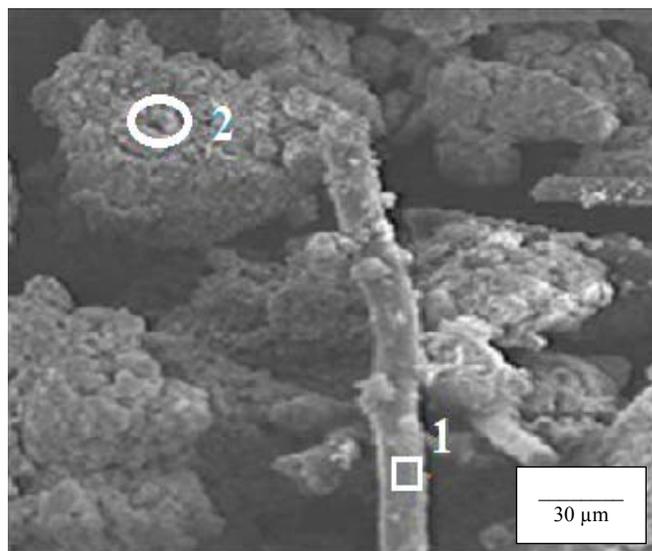


Fig. 5: Imagen MEB de electrones secundarios tomada a una magnificación original de 500X de una muestra del material anódico en la que se destaca una de las fibras de papel presentes en la muestra.

Tabla 4: Microanálisis químico semi-cuantitativo por EDS de los puntos 1 y 2 señalados en la imagen de la figura 5, correspondientes al material anódico.

Elemento	Punto 1	Punto 2
	(% m/m)	
C	90,62	24,65
O	2,01	2,13
Na	0,59	0,48
K	4,42	5,74
Ni	2,20	0,51
Cd	-	66,16

Con respecto al material anódico, el componente mayoritario es el cadmio (65 %), seguido por el níquel (11 %). El contenido de ambos metales en el material anódico difiere de los resultados obtenidos por otros autores^{7,8}, lo que muestra que la concentración de cadmio en las pilas utilizadas en el presente estudio es mayor que las pilas estudiadas por los otros autores, posiblemente debido al tamaño del lote utilizado y la diversidad del mismo en cuanto a marcas, antigüedad y configuración.

El potasio y sodio encontrados en las muestras de ambos materiales activos proviene, como ya se indicó, del electrolito comúnmente utilizado en estas pilas (KOH o NaOH). El carbono encontrado en ambos materiales electródicos generalmente es agregado como aditivo para mejorar la conductividad de los mismos¹⁻⁵. Por último, los metales restantes que fueron medidos estuvieron por debajo de 1 % en peso, estos metales son agregados dependiendo de cada fabricante como dopantes y aditivos para mejorar el rendimiento de las pilas¹⁻⁵.

Tabla 5: Composición química elemental cuantitativa (% m/m) de los materiales activos del lote de pilas estudiado determinado por espectroscopia atómica.

Elemento	Material catódico (% m/m)	Material anódico (% m/m)
Ni	57 ± 4	11 ± 2
Cd	7 ± 2	65 ± 4
Fe	0,026 ± 0,001	0,036 ± 0,004
Co	1,13 ± 0,02	0,32 ± 0,02
Cu	< 2,32x10 ⁻⁵ *	0,26 ± 0,02
Zn	0,53 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Mn	0,012 ± 0,001	0,16 ± 0,01
Pb	< 5,51x10 ⁻⁵ *	< 5,51x10 ⁻⁵ *
K	3,9 ± 0,3	3,1 ± 0,1
Na	1,5 ± 0,3	1,1 ± 0,1
C	1,43 ± 0,04	2,14 ± 0,2
S	ND**	0,002 ± 0,001

* Límite de detección para el elemento por absorción atómica bajo las condiciones del análisis. ** No determinado mediante el equipo analizador de carbono y azufre.

Caracterización mineralógica de los materiales activos de las pilas Ni-Cd mediante difracción de rayos X (DRX)

Este análisis se utilizó para conocer las fases minerales que pudieran estar presentes en los materiales activos de los electrodos. En las figuras 6 y 7, se encuentran los

difractogramas del material catódico y del material anódico, respectivamente, obtenidos mediante difracción de rayos X. La forma de ambos espectros sugiere que se trata de muestras cristalinas. En las mismas figuras, se indican las fases encontradas mediante comparación con los números de las fichas de la base de datos del ICDD.

Para el material activo catódico, se encontró que estaba formado por una combinación de Ni, Ni(OH)₂ y NiO, estos últimos dos compuestos son indicativos del grado de desgaste de las pilas analizadas, puesto que ambas son fases oxidadas de níquel. Con respecto al material activo anódico, se aprecia que las fases encontradas se corresponden con el producto de la oxidación del cadmio, Cd(OH)₂, el electrolito, KOH y NiOH₂ el cual puede provenir del desgaste de la malla de soporte de este electrodo o por difusión de los materiales catódicos hacia el ánodo de la pila como consecuencia de la degradación ambiental de las mismas o su excesiva descarga. Estos resultados son consistentes con los reportados por otros investigadores en trabajos anteriores⁷. Es importante señalar, no obstante, que no fue posible establecer comparaciones con todos los máximos los dos difractogramas obtenidos, por lo que no se debe descartar que exista presencia de otras fases cristalinas no identificadas en ambos difractogramas.

Implicaciones de estos resultados para el diseño de procesos de reciclaje de baterías gastadas en Venezuela

Se puede decir que el reciclaje de baterías y pilas gastadas de uso doméstico en Venezuela se encuentra apenas en sus inicios, a pesar de que muchos países latinoamericanos,

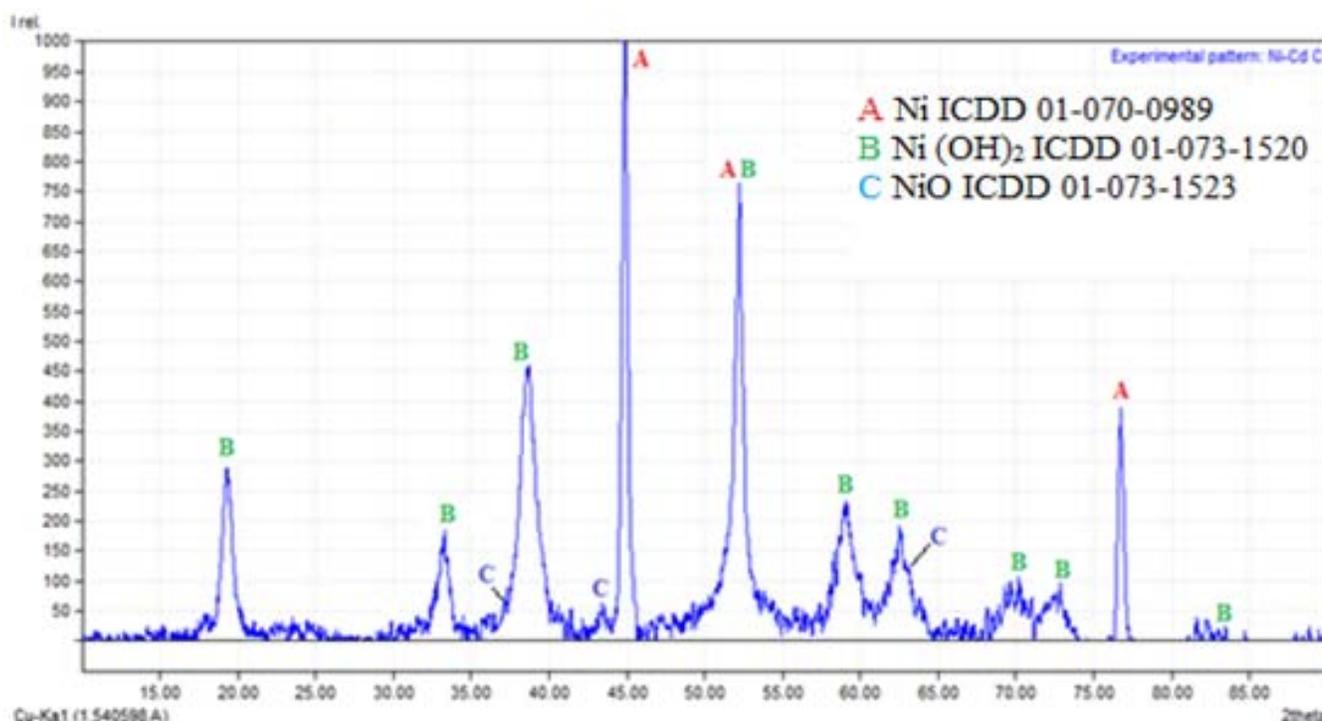


Fig. 6: Difractograma de la muestra de material catódico de las pilas Ni-Cd obtenido por DRX. Las letras de colores identifican las fases encontradas luego del análisis comparativo con las fichas del ICDD.

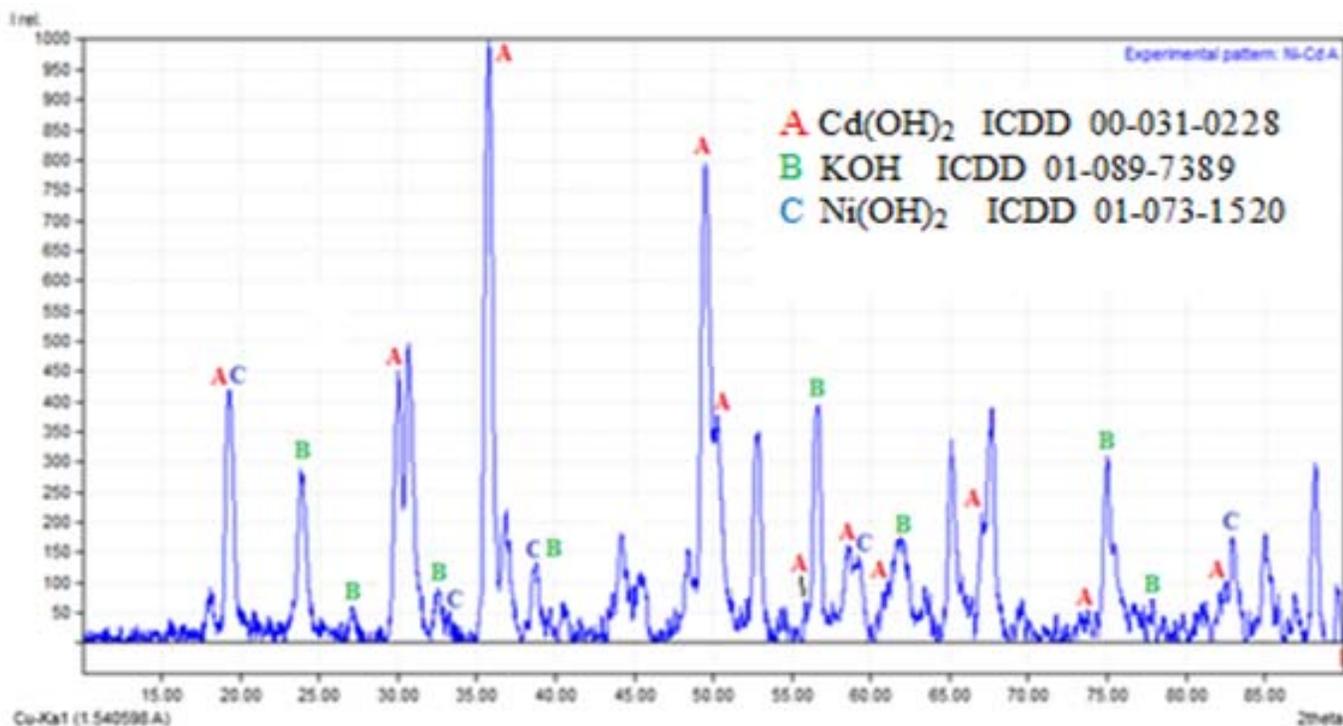


Fig. 7: Difractograma de la muestra de material anódico de las pilas Ni-Cd obtenido por DRX. Las letras de colores identifican las fases encontradas luego del análisis comparativo con las fichas del ICDD

como es el caso de México, Argentina o Brasil, ya cuentan con sistemas de gestión para esta clase de residuos tecnológicos. Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten reconocer que del universo de pilas gastadas que son acopiadas en las jornadas comunitarias de recolección en Caracas, las pilas alcalinas y sus similares representan el 92 % de lo recolectado, mientras que las pilas Ni-Cd, representan apenas el 1,2 %. Disponer de los otros tipos de pilas, es el caso de las pilas Li-ion y Ni-MH, es relativamente sencillo, ya que por lo valioso de sus componentes las mismas pueden ser comercializadas directamente a procesadores de metales secundarios a nivel mundial. Las pilas alcalinas y las pilas Ni-Cd, por su parte, no corren con esa misma suerte. En el caso de las alcalinas esto obedece a que su contenido en metal no cubre los costos de su procesamiento, mientras que en el caso de las pilas Ni-Cd, los peligros asociados al manejo del Cd hacen muy costoso su procesamiento de neutralización, a pesar de que el Ni que contienen pudiese resultar valioso. Teniendo en consideración estas realidades, cabe pensar que en Venezuela debe optarse por una tecnología capaz de procesar ambos tipos de pilas a pequeña escala, valiéndose del mismo tipo de instalación industrial. Desde el punto de vista de la ingeniería metalúrgica, la única tecnología capaz de afrontar esta situación tiene que ser la hidrometalurgia. En este tipo de procesos, las pilas y baterías gastadas son sometidas, inicialmente, a un proceso de trituración mecánica y tamizado en el que se separan los materiales activos (cátodo y ánodo) de la carcasa y los otros componentes inertes⁹. Los materiales activos, por su parte, son enviados a un reactor en

el que un agente lixivante, normalmente un ácido fuerte¹⁰, disuelve los metales, los cuales son luego recuperados de la solución mediante resinas de intercambio iónico, extracción por solventes o por precipitación química. La ventaja de un proceso tan versátil como el hidrometalúrgico subyace en el hecho de que los mismos equipos pueden emplearse, variando solamente el tipo de reactivos o de agentes extractantes, dependiendo del tipo de metales que desean recuperarse y de acuerdo al tipo de pilas que se esté procesando en un momento dado.

Por su parte, el hecho de conocer, no solamente el tenor metálico de las pilas de Ni-Cd en su conjunto, sino, además, la forma mineralógica bajo la cual se encuentran asociados dichos metales dentro de la pila gastada, resulta de vital importancia a la hora de seleccionar los agentes lixiviantes necesarios y las técnicas de puesta en contacto a ser empleadas durante la etapa de tratamiento hidrometalúrgico de las pilas Ni-Cd. Resultados como los reportados en el presente trabajo pueden utilizarse para establecer qué fases minerales resultan más solubles que otras, a fin de diseñar procesos de lixiviación selectiva que permitan extraer preferencialmente unos metales frente a otros, de modo que el proceso hidrometalúrgico permita, en una o varias etapas, separar el Cd del Ni. En este sentido, algunos resultados preliminares¹¹ indican que la lixivabilidad del Cd(OH)₂ es elevada cuando se emplean ácidos carboxílicos, lo que hace posible separar selectivamente el Cd del Ni durante el procesamiento hidrometalúrgico de este tipo de pilas. El uso de este tipo de reactivos amigables con el medio ambiente

conlleva una ventaja añadida en el ámbito Venezolano y es que en nuestro país las estrictas regulaciones antiestupefacientes y antiexplosivos hacen muy difícil el uso de ácidos fuertes como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico¹¹, los cuales son las opciones tradicionalmente elegidas para la hidrometalurgia de pilas y baterías gastadas en otras partes del mundo¹⁰. Finalmente, los datos recabados por la presente investigación permiten además al establecimiento de las corrientes de alimentación (*input*) que podría esperarse en nuestro país si se estableciese una planta a pequeña escala para el procesamiento hidrometalúrgico de pilas y baterías gastadas del tipo Ni-Cd.

Conclusiones

Del muestreo de un lote de 2,5 toneladas de pilas desechadas en Caracas, se encontró que el 80 % de las mismas son las alcalinas del tipo Zn-MnO₂, mientras que las pilas Ni-Cd, representaron el 1,2 %. Una sub-muestra extraída de este lote, constituida por 110 pilas Ni-Cd, fue desensamblada y estudiada por separado.

Se determinó que los componentes mayoritarios de las pilas Ni-Cd son sus electrodos (materiales anódicos y catódicos, ricos en metales pesados), los cuales representan el 62% en peso de la pila.

El análisis químico por EA, mostró que el material catódico contiene 57 % m/m de Ni y 7 % m/m de Cd. De igual manera, el material anódico contiene 65 % m/m de Cd y 11 % m/m de Ni. En términos globales, estos resultados indican que, en promedio, las pilas Ni-Cd presentes en el lote estudiado, contenían 20 % m/m de Ni y 22 % m/m de Cd.

Por otro lado, los análisis por DRX realizados a los materiales electródicos mostraron que el Ni del material catódico se encuentra principalmente en forma de hidróxido de níquel Ni(OH)₂ y níquel metálico, mientras que el Cd del material anódico se encuentra en forma de hidróxido de cadmio Cd(OH)₂.

Agradecimientos

El presente trabajo fue posible gracias al financiamiento otorgado por el FONACIT, bajo la modalidad de subvención, al proyecto estratégico N° 2011000401 titulado “Diseño de una planta piloto con tecnología sencilla y apropiable para el procesamiento de pilas y baterías gastadas con el objeto de reciclar níquel, cadmio y otros metales”.

Referencias

1. HA Kiehne. Battery Technology Handbook, 2° edición, Marcel Dekker, Inc. Nueva York. (2003).
2. D Linden, TB Reddy. Handbook of Batteries, 3° edición, McGraw-Hill, Estados Unidos de América, (2002).

3. CA Vincent, B Scrosati. Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources, 2° edición, Butter Worth Heinemann, Inglaterra. (2003).
4. RM Dell, DA Rand. Understanding Batteries, The Royal Society of Chemistry, Londres. (2001).
5. JO Besenhard. Handbook of Battery Materials, Wiley-CVH, Alemania. (1999).
6. E Callender. Heavy Metals in the Environment: Historical Trends, Treatise on Geochemistry, vol. 9, ISBN 0-08043751-6. Elsevier. (2003).
7. CA Nogueira, F Margaribo. Chemical and Physical Characterization of Electrode Materials of Spent Sealed Ni-Cd Batteries. **Waste Management**, **27**, 1570–1579 (2007).
8. I Vassura, L Morselli. Chemical Characterization of Spent Rechargeable Batteries. **Waste Management**, **29**, 2332–2335 (2009).
9. D Espinosa, J Tenorio. The Use of Unit Operations of Mining Treatment as the First Step of Ni-Cd Batteries Recycling. EPD Congress 2001. Edited by P.R. Taylor. TMS (The Minerals, Metals and Materials Society). 173-181 (2001).
10. Y Kim, J Kim, L Thi, T Qureshi. Recycling of Ni-Cd Batteries by Hydrometallurgical Process on Small Scale. **J. Chemical Soc. Pakistan**, **33**, 853-857 (2011).
11. A Moccia. Caracterización y Recuperación Sustentable de Materiales Contenidos en las Pilas Gastadas del Tipo Ni-Cd. Tesis de Pregrado en Ingeniería de Materiales. Coordinación de Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela (2013).