



CCADET

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Reciclaje de pilas y extracción de metales

Oscar Eduardo Hernández Hernández

Elizalde Torres Josefina

Proyecto interno CCADET

Noviembre 2015

Reciclaje de pilas y extracción de metales

Oscar Eduardo Hernández Hernández
Josefina Elizalde Torres

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Resumen

La reducida vida de productos electrónicos debido al desarrollo de nuevas tecnologías y el reemplazamiento de equipos viejos, resulta en la generación de desperdicio de componentes tales como las pilas y baterías. Debido a su consumo excesivo las pilas representan uno de los mayores problemas en los residuos sólidos peligrosos domésticos, ya que la pila es un elemento que contiene diferentes metales en su composición como mercurio (pilas alcalinas) o cadmio (pilas recargables), que son metales que dañan al medio ambiente, aunque no todas las pilas son iguales ni tienen la misma peligrosidad, toda pila que tiene alta concentración de metales tiene que ser considerada como elemento de cuidado. En este trabajo se presenta un estudio sobre la obtención de carbonato de litio, hidróxido de Zinc e hidróxido de manganeso a partir de pilas alcalinas y de litio, mediante procedimientos hidrometalúrgico que incluye etapas de separación física del material electródico, lixiviación con ácido sulfúrico concentrado, filtrado y precipitación en diferentes intervalos de pH; las variables analizadas fueron tipo de pila, agente precipitante y pH. Los análisis químicos de muestras sólidas molidas se llevaron a cabo por espectroscopia de Raman y Difracción de Rayos X, por esta última técnica es posible cuantificar la cantidad de metal recuperado en forma de sales así mismo por cálculos estequiométricos y los pesos registrados por pila reciclada, se obtuvo un promedio del 80% de recuperación en metales lo que indica que partir de estas pruebas se pueden desarrollar los diferentes procesos para cada tipo de pila. Estos procesos recuperan los componentes mayoritarios y de valor comercial contenidos dentro de los diferentes tipos de pila, bajo un proceso que no es caro, ya que muchos de los reactivos utilizados en el proceso son de fácil adquisición y algunos de estos reactivos pueden ser recuperados y reutilizados, disminuyendo de esta manera los costos de proceso.

Índice

1 Pilas	4
1.1 Celda Galvánica	4
1.2 Pilas Alcalinas	4
1.3 Pilas ion-Li	5
2 Desarrollo	6
2.1 Baterías primarias (alcalinas)	7
2.1.1 Desmantelamiento, pila alcalina	7
2.1.2 Separación del electrolito, pila alcalina	8
2.1.3 Lixiviación del contenido con ácido, pila alcalina	9
2.1.4 Obtención de Zn^{2+} y Mn^{2+} , pila alcalina	9
2.2 Baterías ion-Li	11
2.2.1 Desmantelamiento, pila ion-Li	11
2.2.2 Separación del Electrolito, pila ion-Li	12
2.2.3 Lixiviación del contenido con ácido, pila ion-Li	13
2.2.4 Obtención de Co^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , pila ion-Li	13
3 Resultados y discusión	15
3.1 Caracterización	15
3.2 Cuantificación	23
Conclusiones	26
Bibliografía	27

Introducción

Se pretende estudiar y desarrollar una variante del proceso hidrometalúrgico con el uso de técnicas simples y de bajo costo para el reciclaje de pilas desechables de tipo alcalinas y recargables de tipo ion-Li y la recuperación de metales de interés en base a efectividad para la recuperación de Zinc, Manganeseo y Li a partir de pilas alcalinas de diversas marcas, así como la recuperación de Litio a partir de baterías de celular, enfocándose en los resultados de viabilidad económica, como solución a los problemas de contaminación derivados del desecho de dichas pilas, considerando como variante el uso de ácido sulfúrico en diferentes concentraciones, el uso de diferentes marcas de pilas y el control de pH para la precipitación.

La pila galvánica o celda voltaica es un dispositivo que utiliza las reacciones redox para convertir la energía química en energía eléctrica. La reacción química utilizada es siempre espontánea y en el caso de las pilas primarias la reacción es irreversible y en el caso de las pilas secundarias la reacción es reversible aplicando un potencial contrario al desprendido (Richard J. Fowler, 1994). Los componentes diversos de una pila la vuelven un contaminante tóxico para el ambiente, conteniendo metales pesados como Cadmio, Manganeseo, Cobalto, Zinc, además de soluciones alcalinas, todos estos contaminan los mantos freáticos si no se le da el debido tratamiento a las pilas desechadas, dichos contaminantes en su mayoría metales pesados son nocivos causantes de daños en el sistema nervioso central.

Actualmente hay 400 columnas de acopio distribuidas en diferentes zonas de la Ciudad donde los ciudadanos pueden acudir con las pilas que ya no utilizan y depositarlas en estos dispositivos conformados por un contenedor interno para la recolección de pilas de todo tipo, para posteriormente ser enviadas a la única planta de reciclaje en el país de la empresa SITRASA ubicada en Irapuato Guanajuato.(informe 121/2015 GDF)

La Ciudad de México es la única a nivel nacional que realiza un programa de este tipo, que ofrece una alternativa ambientalmente sustentable para el manejo y reciclaje de pilas, coordinando esfuerzos del Gobierno local con la iniciativa privada y la sociedad civil para reducir la contaminación, así como fomentar hábitos de separación, reciclaje y manejo responsable de este tipo de residuos.

1 Pilas

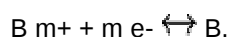
Se denomina pila a aquel sistema o dispositivo que transforma la energía producida en una reacción química, en energía eléctrica.

1.1 Celda Galvánica

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

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

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

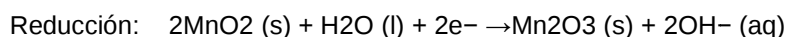
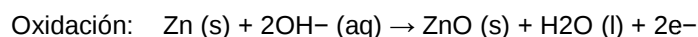


1.2 Pilas Alcalinas

Las pilas alcalinas también llamadas baterías alcalinas son un tipo de pilas eléctricas que obtiene su energía de la reacción química entre el zinc y el dióxido de manganeso (MnO₂), empleando hidróxido de potasio como electrolito.

En una pila alcalina, el ánodo (polo negativo) está hecho de polvo de zinc (que permite una mayor superficie para aumentar la velocidad de la reacción y por lo tanto aumentar el flujo de electrones) y el cátodo (polo positivo) se compone de dióxido de manganeso. Las pilas alcalinas son comparables a las pilas de zinc-carbono, pero la diferencia es que las pilas alcalinas usan hidróxido de potasio, (KOH), como electrolito en vez de cloruro de amonio o cloruro de zinc, en las pilas salinas.

De modo simplificado, las semi-reacciones son:

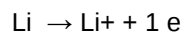


1.3 Pilas ion-Li

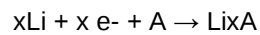
La batería de iones de litio, también denominada batería Li-Ion, es un dispositivo diseñado para almacenamiento de energía eléctrica que emplea como electrolito una sal de litio que procura los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo.

En las baterías primarias de Litio, el electrodo Negativo está constituido por el litio metálico y el electrodo Positivo, por un compuesto que actúa como anfitrión durante la reacción de inserción. El electrolito puede ser una disolución de una sal de litio en un solvente no acuoso.

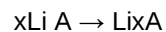
Durante el proceso de descarga, en el electrodo Negativo se oxida el litio metálico:



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



La reacción total durante la descarga será:



Durante el proceso de carga, se produce la reacción contraria: en el electrodo Positivo, la oxidación de la especie anfitrión y, en el electrodo Negativo, se deposita el Litio metálico. (Atkins 2006)

2 Desarrollo

Para el desarrollo del sistema de reciclaje se usa el método hidrometalúrgico con sus pasos convencionales, desmantelamiento, lavado y separación del electrolito, lixiviación, y separación de metales por métodos diversos.

El desmantelamiento como su nombre lo indica es el proceso por el cual la pila es abierta con ayuda de una sierra y un banco con tornillo.

El lavado es el paso por el cual el interior triturado de la batería es lavado con agua destilada y neutralizado para la separación de la solución alcalina contenida.

La lixiviación podría considerarse el paso más importante del proceso mediante el cual los sólidos separados de la solución alcalina son llevados a un proceso de digestión en un ácido fuerte concentrado para la separación química de los metales contenidos y ahora disueltos, en diferentes trabajos científicos publicados anteriormente se manejan diferentes tipos de ácidos tales como el cítrico, nítrico, clorhídrico y en nuestro caso usaremos el Sulfúrico debido a su bajo precio y su valor de $pK_a=1.92$ que lo vuelven uno de los más fuertes. (Lange., Norbert A. 1972)

En la separación de metales por métodos diversos se puede contar con métodos como precipitación controlada por pH, precipitación con agentes químicos, electrodeposición y más técnicas para la obtención selectiva de metales.

En este trabajo para el caso de las pilas alcalinas se aplicó el uso de precipitación controlada por pH y para el caso de las pilas de Ion-Li la manera de precipitar litio es con el uso de Carbonato de Sodio. (Li et al. 2010)

Para llevar a cabo el desarrollo de este proceso, se usaran instalaciones como campana para el proceso de lixiviación debido al desprendimiento de gases, las estufas de secado para reducir tiempos, matraces de vacío con embudo Buchner para acelerar el proceso, todo esto se cuenta dentro de las instalaciones del laboratorio del área de Materiales y Nanotecnología, además del uso del banco con tornillo dentro del taller ubicado en el centro.

El tamaño de las muestras así como de los materiales de experimentación permiten usar material de vidrio para laboratorio de baja denominación, con vasos de precipitado desde 100 ml hasta 200 ml, embudos para filtración, parrilla de calentamiento con agitación magnética, soportes universales y probetas con graduación min de hasta 2 ml. y pipetas con graduaciones en decimas de mililitros. (Zhang et al. 2013)

2.1 Baterías primarias (alcalinas)

Como se muestra en la Fig. 2.1 el proceso de reciclaje para una pila alcalina conlleva la separación física de los componentes estructurales para después realizar una separación química de los metales de interés.

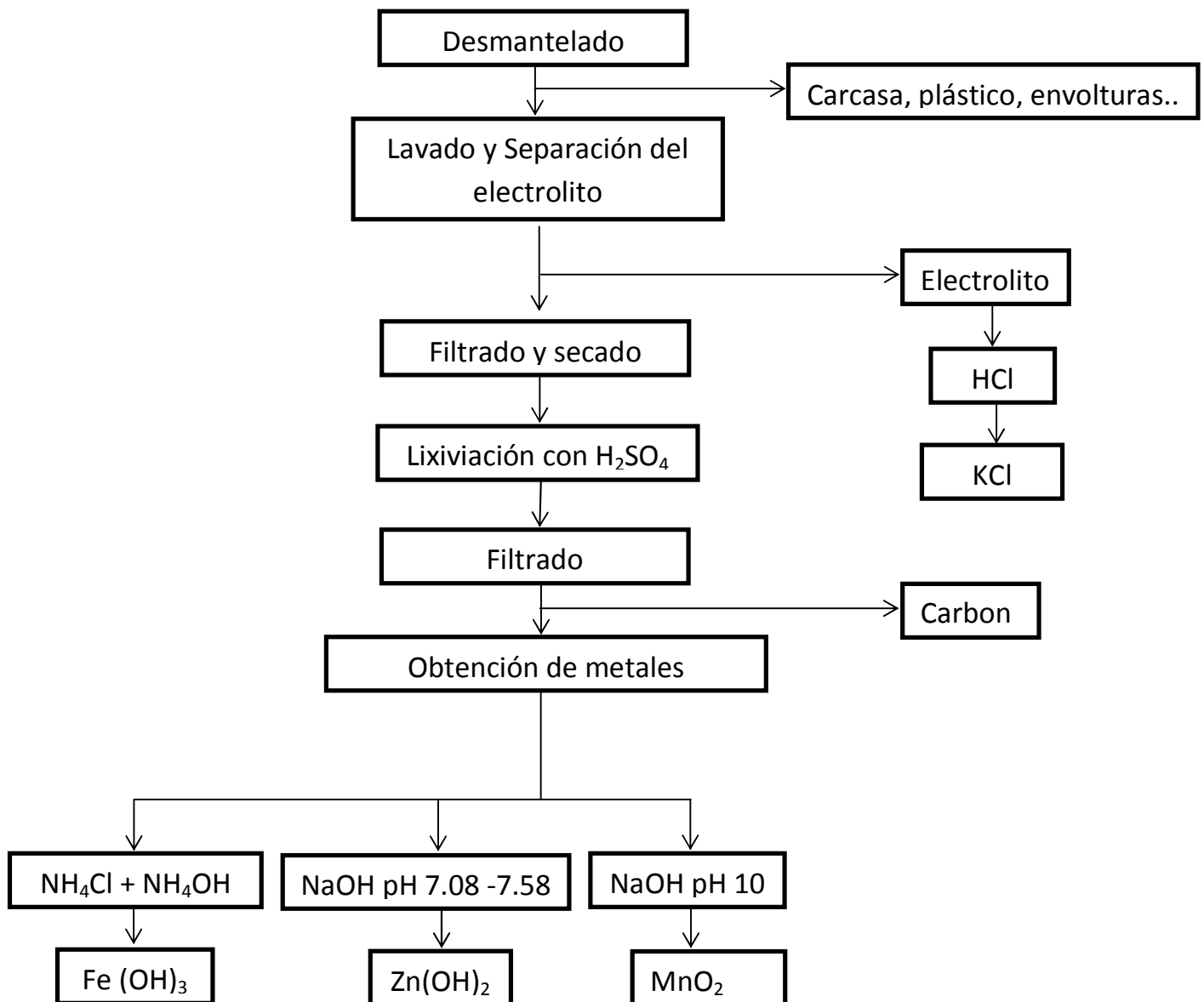


Figura 2.1 Diagrama general para el proceso de reciclado de pilas de Zn/Carbono.

Al final del proceso podemos obtener Fe, Zn y Mn en forma de hidróxido.

2.1.1 Desmantelamiento, pila alcalina

Para el caso tanto de las pilas alcalinas, antes de abrir las pilas se le retira la envoltura de plástico que las protege.



Figura 2.2 Desmantelamiento de una pila alcalina.

Después de retirar las envolturas, para el caso de las pilas alcalinas, estas se colocan de forma horizontal dentro de un soporte en el cual se aprisiona la pila y con una següeta se realiza un corte longitudinal a lo largo de la pila. Como se observa en la Fig. 2.2 una vez hecho los cortes con ayuda de unas pinzas la carcasa se abre y se recupera el contenido.

2.1.2 Separación del electrolito, pila alcalina.

El resto del contenido de la pila alcalina se pesa. Una vez pesado, el material activo se somete a un lavado con agua destilada en una proporción 1:5 S/L, es decir, que por cada gramo de contenido se añaden 5 mL de agua destilada. Como se observa en la Fig. 2.3 el enjuague se lleva a cabo durante 2 horas con agitación continua.



Figura 2.3 Separación del electrolito, pila alcalina.

Una vez que pasaron las 2 horas, la solución obtenida se filtra, el material sólido recuperado de la filtración se somete a un proceso de secado en una estufa durante 2 horas. La solución obtenida de la filtración se deja evaporar en la parrilla a 90° C para poder obtener los cristales del electrolito. Después de la evaporación los sólidos obtenidos se disuelven en 5 mL de agua destilada y se neutralizan con HCl 4M. Una vez neutralizado se lleva de nuevo al proceso de evaporación obteniendo como resultado cristales de KCl.

2.1.3 Lixiviación del contenido con ácido, pila alcalina

Los sólidos sometidos a secado se remueven de la estufa a 110°C, y son molidos con el fin de que quede un polvo fino, para después pesarlos. Una vez pesados se colocan en un vaso de precipitados y se disuelven con una solución 2M de H_2SO_4 , con una relación 1:15 Sólido/Líquido, es decir que por cada gramo de material que se tiene se añaden 15 mL de la solución 2M de H_2SO_4 , como podemos observar en la Fig. 2.4 esta disolución se lleva acabo a temperatura ambiente con agitación magnética continua durante 2 horas.



Figura 2.4 Lixiviación del contenido con ácido sulfúrico, pila alcalina.

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

2.1.4 Obtención de Zn^{2+} y Mn^{2+} , pila alcalina.

Es necesario remover el Fe^{3+} que representa una impureza dentro del proceso sin que ello implique la remoción de alguno de los otros dos metales. Por lo tanto, a la solución obtenida por cada 2 mL de solución se le añade 0.2 g. de NH_4Cl , y la solución se calienta, después se añade gota a gota una solución de NH_4OH 10% v/v hasta la formación de un precipitado color pardo, este precipitado es el de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Debido a que en presencia de una sal de amonio, el producto de solubilidad no se alcanza esto impide que tanto el hidróxido de Mn como el de Zn precipiten. Esta solución se filtra como se muestra en la Fig. 2.5.



Figura 2.5 Obtención de Zn^{2+} y Mn^{2+} de una pila alcalina.

Después de filtrar la solución y de esta forma retirar el Fe^{3+} , el zinc se precipita como $\text{Zn}(\text{OH})_2$, añadiendo una solución de H_2SO_4 2 M, hasta llegar a un rango de pH 7.08 -7.58 (Z.X. Sun & R.O. Sköld, 2001), con lo cual se forma un precipitado blanco, el cual se separa por filtración del resto de la solución. A la solución filtrada se le añade gota a gota una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 5.75% v/v, hasta formar un precipitado, de esta forma obtenemos el Mn precipitado en forma de sulfuro de manganeso MnO_2 .

2.2 Baterías Ion-Li.

En el caso de las pilas Ion-Li el proceso de reciclaje por método hidrometalúrgico es diferente al de las pilas alcalinas debido a los diferentes materiales que la componen a continuación se muestra la Fig. 2.6 donde se resume el proceso de reciclaje para baterías Ion-Li.

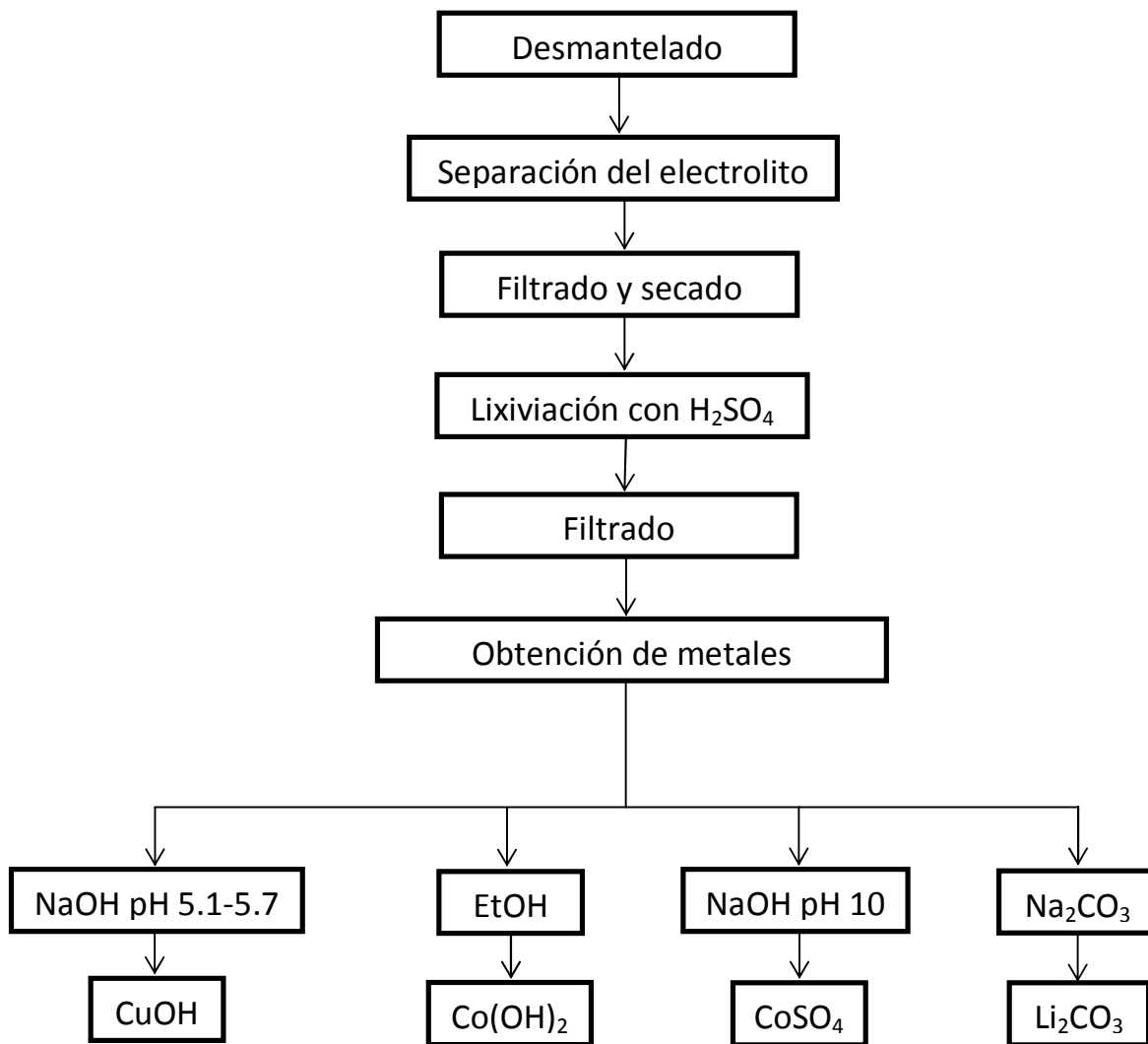


Figura 2.6 Diagrama general para el proceso de reciclado de pilas de Ion-Li.

Dentro del paso de separación del electrolito es necesario introducir la pila desmantelada dentro de una solución alcalina y al final la extracción de metales tiene diferentes agentes precipitantes.

2.2.1 Desmantelamiento, pila ion-Li

Las baterías de litio con las que se trabajó provienen de celulares, por lo cual primero se abre el empaque de plástico que las protege, de esta manera al abrir el empaque de plástico se observa, que la

batería está conformada por un rollo de capas de plástico, carbón, cobre y la solución electrolítica de litio. La Fig. 2.7 muestra el interior de una pila de celular de ion-litio.



Figura 2.7 Desmantelamiento de una pila Ion-Li.

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

2.2.2 Separación del Electrolito, pila ion-Li.

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



Figura 2.8 Separación del Electrolito de una pila Ion-Li

Dentro de la separación del electrolito también se remueven las partes plásticas dentro de la pila que forma parte de una envoltura para evitar derrames, así como de una película de cobre recubierta de

carbono por un lado en la Fig. 2.8 se pueden apreciar las partes plásticas y la parte recubierta de carbono.

2.2.3 Lixiviación del contenido con ácido, pila ion-Li.

Los sólidos obtenidos del filtrado que se metieron a la mufla, se remueven de la misma y se pesan. Una vez pesados se colocan en un vaso de precipitados, y se disuelven con una solución de H_2SO_4 3M + H_2O_2 3% p/v, con una relación 1:15 S/L, es decir que por cada gramo de material que se tiene se añaden 15 mL de la solución de H_2SO_4 + H_2O_2 esta disolución se lleva a cabo a 70° C, durante 5 horas.



Figura 2.9 Lixiviación del contenido con ácido sulfúrico de una pila Ion-Li

El proceso de lixiviación generalmente conlleva una reacción exotérmica y liberación de gases y vapores que suponen un riesgo tóxico por lo cual se recomienda realizarlo dentro de una campana de extracción de gases, en la Fig. 2.9 se muestran las pruebas una vez pasadas las 5 horas de lixiviación sin riesgo de liberación de gases.

2.2.4 Obtención de Co^{2+} , Li^+ , Cu^{2+} , pila ion-Li.

La solución que se obtiene después del proceso de lixiviación, se filtra, obteniendo de esta manera, la fase acuosa y los sólidos que no se disolvieron. En la fase acuosa es donde comienza el proceso de obtención de los diferentes metales, la primera parte consiste en ajustar el pH de la solución en un rango de 5.18 – 5.76 (Z.X. Sun & R.O. Sköld, 2001), con una solución de NaOH 10% p/p, con el fin de precipitar al cobre el cual se recupera por filtración. A la solución obtenida después de la filtración se le añade alcohol sin desnaturar 96° G.L., en una proporción 3:1, es decir que por cada mL de solución se añaden 3 mL de alcohol. Después de añadir el alcohol se somete la solución a un baño de hielo para acelerar el proceso de precipitación.



Figura 2.10 Obtención de Co^{2+}

El alcohol remueve los ligantes del catión Co^{2+} con el agua, provocando de esta manera la precipitación de CoSO_4 monohidratado. (Gabal et al. 2013) .Después de la precipitación la solución se filtra como se muestra en la Fig. 2.10, ya que no todo el cobalto se precipita de esta forma, la solución se lleva a un proceso de destilación en el cual se recupera la mayor parte del alcohol utilizado y la solución concentrada con el resto del cobalto y el litio.(Tovar Rivera 2008)



Figura 2.11 Obtención de Li^+

Para la obtención del resto de cobalto se agrega potasa hasta un $\text{pH} = 10$ precipitando en forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$ donde se obtiene un precipitado morado y finalmente se agregan 5 gramos de Na_2CO_3 y calienta hasta que se precipite el litio en forma de Li_2CO_3 , en la Fig. 2.11 se observa el precipitado verde/café del carbonato de litio.

3 Resultados y discusión.

Se trabajaron muestras en triplicado para cada tipo de pila, usando para las pilas alcalinas la marca Duracel de tamaño AA y en el caso de las pilas de Ion-Litio se usaron baterías de celular de la marca Sony Ericcson, a continuación se presentan los resultados de los precipitados obtenidos para cada sal del metal así mismo se reporta la caracterización por espectroscopia de Raman de los compuestos obtenidos dentro de dichos procesos.

Los patrones de difracción de Raman en polvo de los compuestos obtenidos muestran que algunos picos de difracción se ajustan a los reportados en el Infrared and Raman spectral atlas of inorganic compounds and organic salts coincidiendo con los espectros reportados. (Nyquist, R. et al. 1998)

Los patrones de DRX se caracterizaron mediante el uso del programa electrónico Match!2 y de la base abierta de datos para difracciones de rayos X y cristalografía (COD por sus siglas en ingles) a excepción para las muestras de Li_2CO_3 ya que estas fueron insuficientes para realizar la prueba que requiere un volumen mínimo de 4cm^3 equivalente a alrededor de 10 gramos.

3.1 Caracterización.

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

Para la difracción de rayos-X se contó con un equipo difractómetro de la marca Siemens de modelo D5000 a una temperatura ambiente con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), la intensidad de la difracción fue medida entre 2.5° y 70° , con pasos de $0.02^\circ/\text{s}$ y $.08^\circ/\text{s}$ por punto, del laboratorio de estado sólido de la FES Cuautitlán-UNAM.

A continuación se presentan los espectros obtenidos para las distintas muestras recuperadas, presentadas en pares primero el espectro Raman y enseguida el espectro de difracción de rayos-X

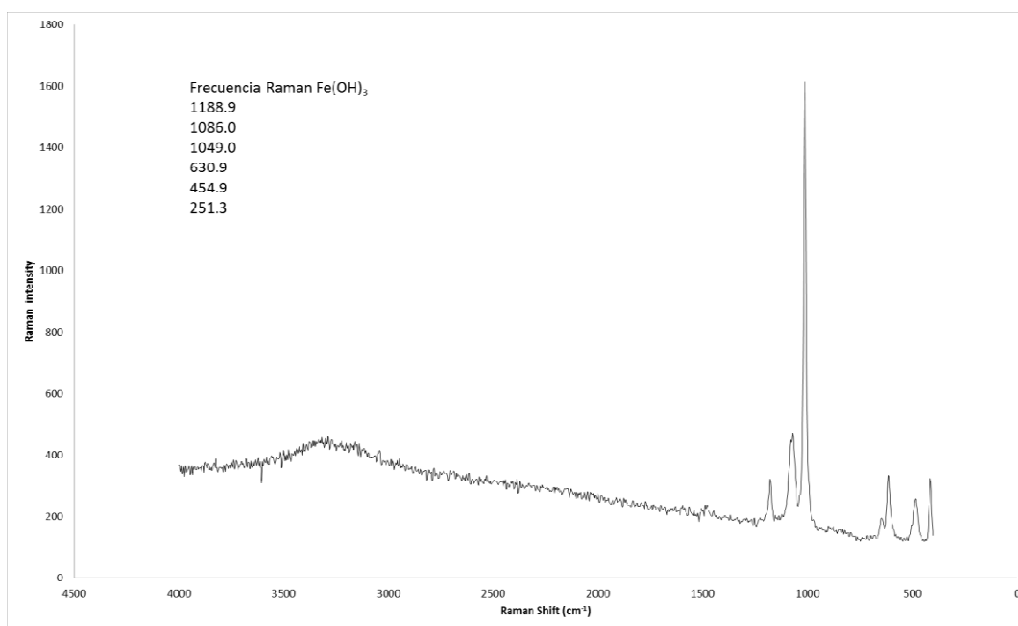


Figura 3.1 Espectro de Raman en polvo de la muestra de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

En la Fig.3.1 se observan seis bandas intensas que va de $\sim 1200\text{cm}^{-1}$ y del intervalo $\sim 650\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ya que la literatura indica que dichas bandas coinciden con las bandas representativas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

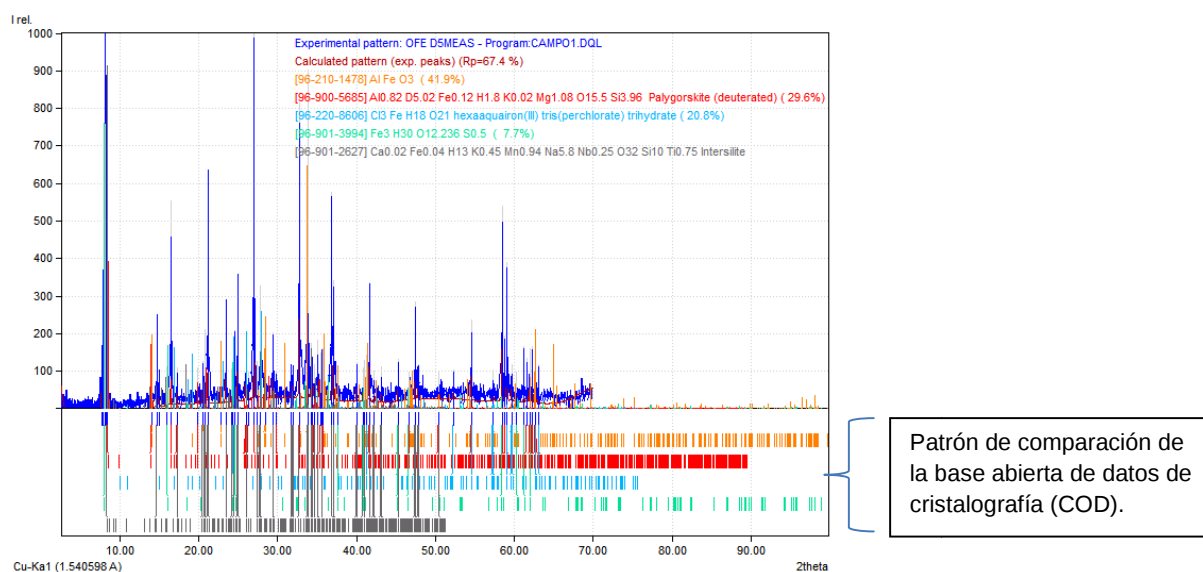


Figura 3.2 Espectro de DRX en polvo de la muestra de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 3.2 de la muestra de polvo obtenida para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de Fe y OH mostrando también un porcentaje del 67.4 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

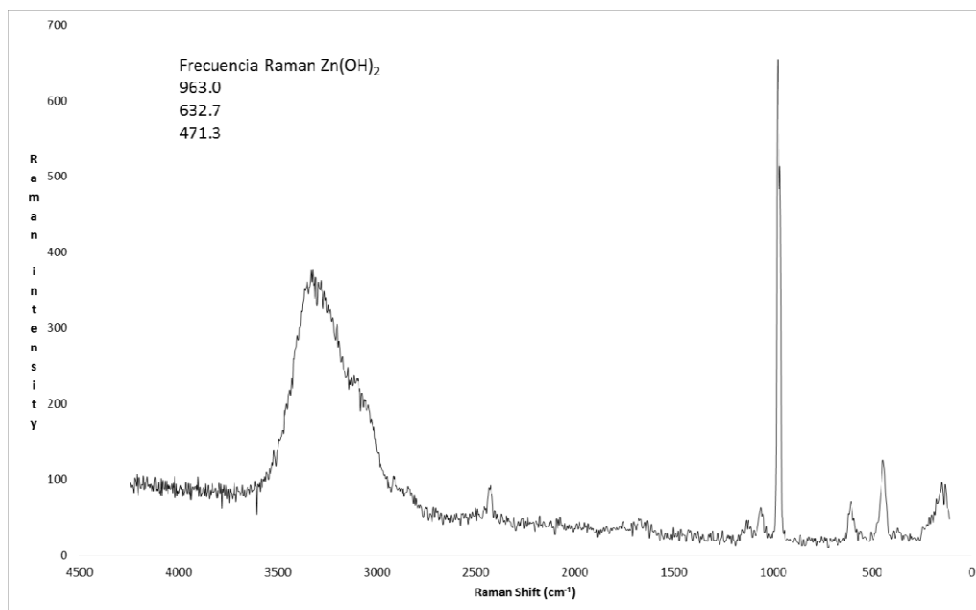


Figura 3.3 Espectro de Raman en polvo de la muestra de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

En la Fig.3.3 se observan tres bandas intensas que va de $\sim 950\text{cm}^{-1}$ y del intervalo $\sim 650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ya que la literatura indica que dichas bandas coinciden con las bandas representativas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

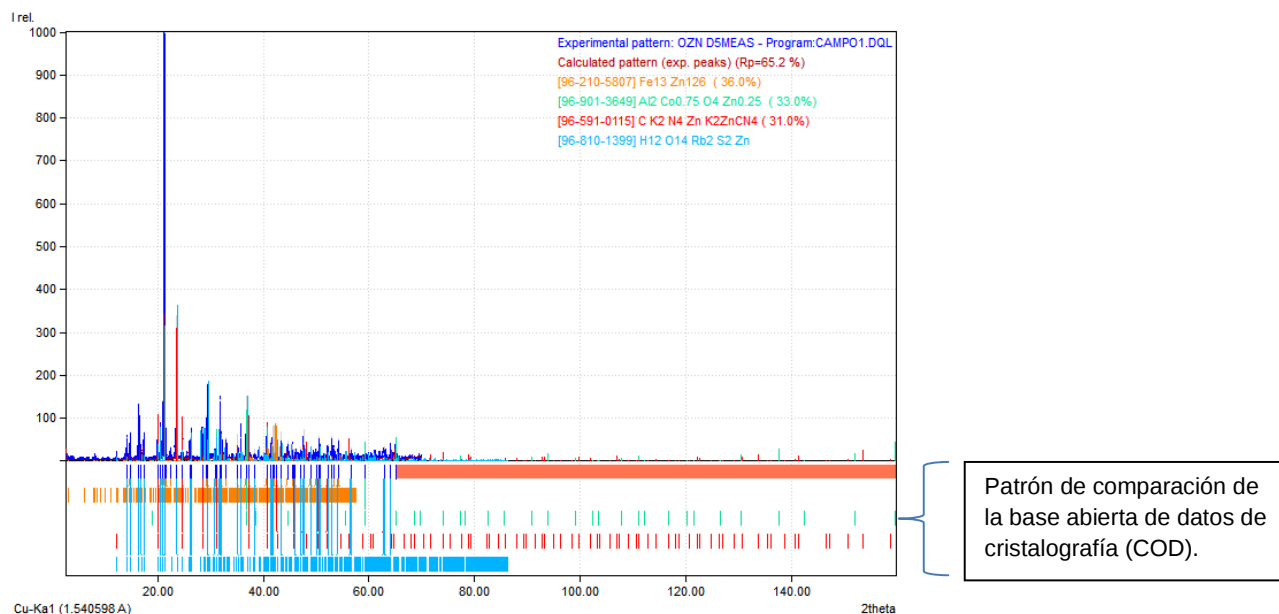


Figura 3.4 Espectro de DRX en polvo de la muestra de $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 3.4 de la muestra de polvo obtenida para $\text{Zn}(\text{OH})_2$ muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de Zn y OH mostrando también un porcentaje del 65.2 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

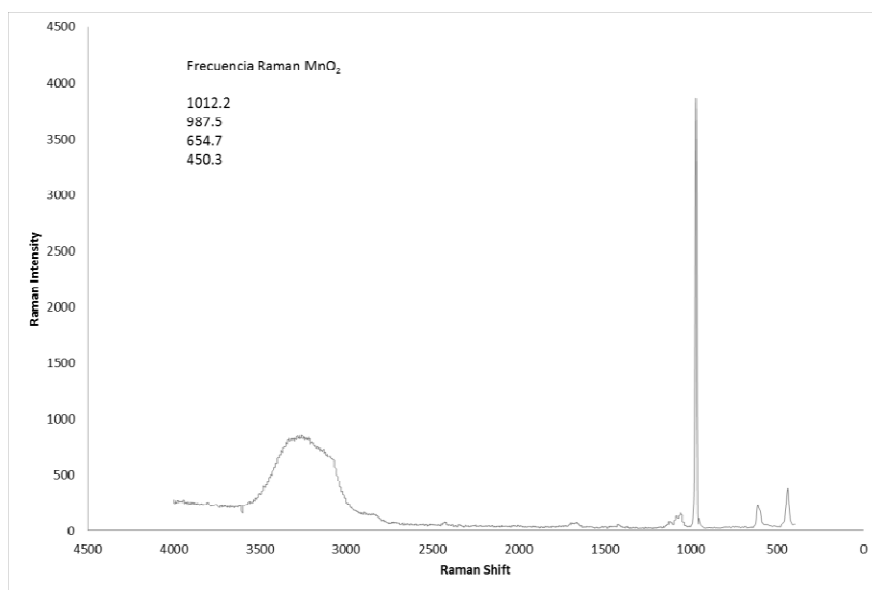


Figura 3.5 Espectro de Raman en polvo de la muestra de MnO_2

En la Fig. 3.5 se observan cuatro bandas intensas que van del intervalo $\sim 1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ y del intervalo $\sim 650\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ las cuales coinciden con las banda representativa del MnO_2 , las podemos encontrar en la literatura indicando que dichas bandas se encuentran cercanas a las reportadas.

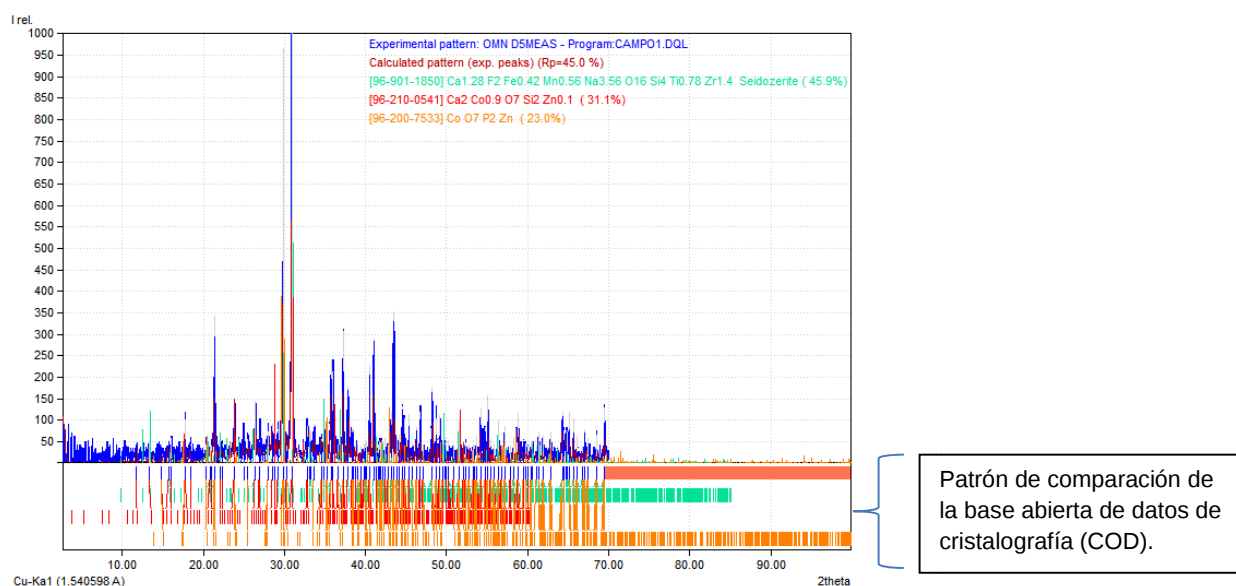


Figura 3.6 Espectro de DRX en polvo de la muestra de MnO_2

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 3.6 de la muestra de polvo obtenida para MnO_2 muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de Mn y O_2 mostrando también un porcentaje del 45.0 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

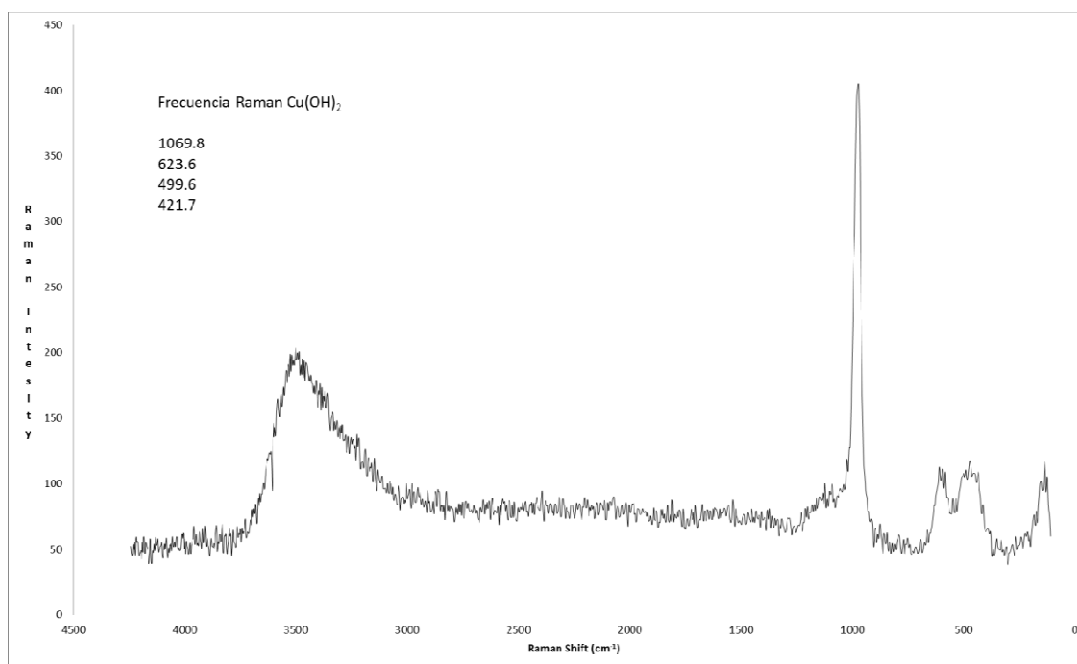


Figura 3.7 Espectro de Raman en polvo de la muestra de Cu (OH)₂

En la Fig. 3.7 se observan cuatro bandas intensas que va de $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ y del intervalo $\sim 650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del Cu(OH)₂, mientras que la banda en el intervalo de 3500 muestra la presencia de SO₄ como forma residual de la reacción con el ácido sulfúrico.

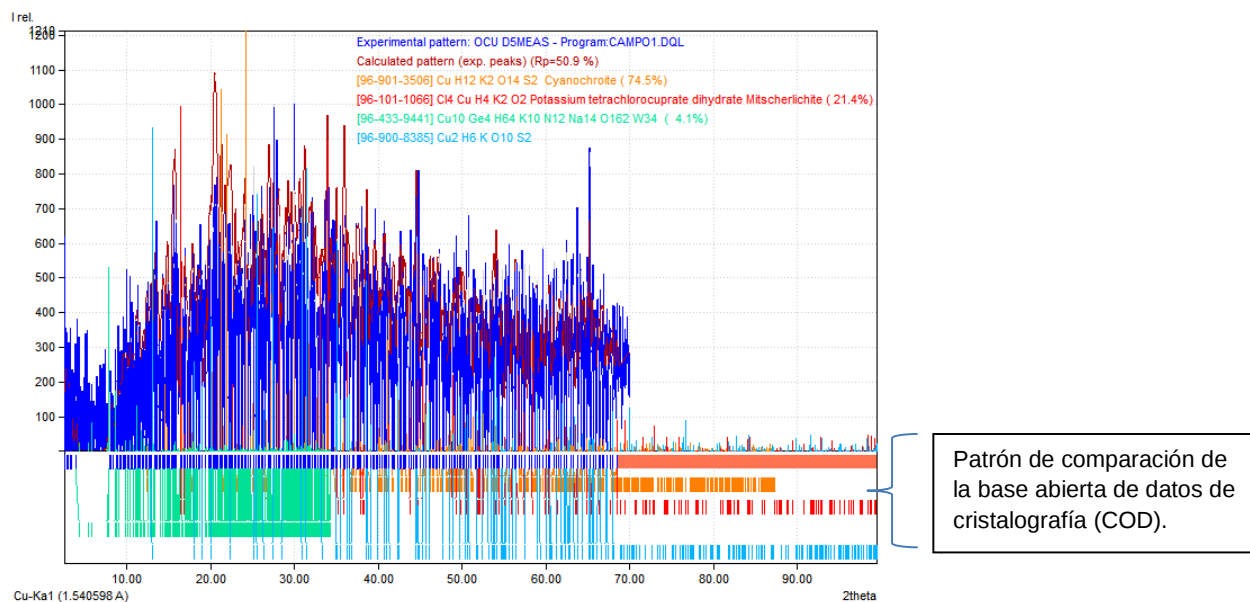


Figura 3.8 Espectro de DRX en polvo de la muestra de Cu (OH)₂

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 3.8 de la muestra de polvo obtenida para Cu(OH)₂ muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de Cu y OH mostrando también un porcentaje del 50.9 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

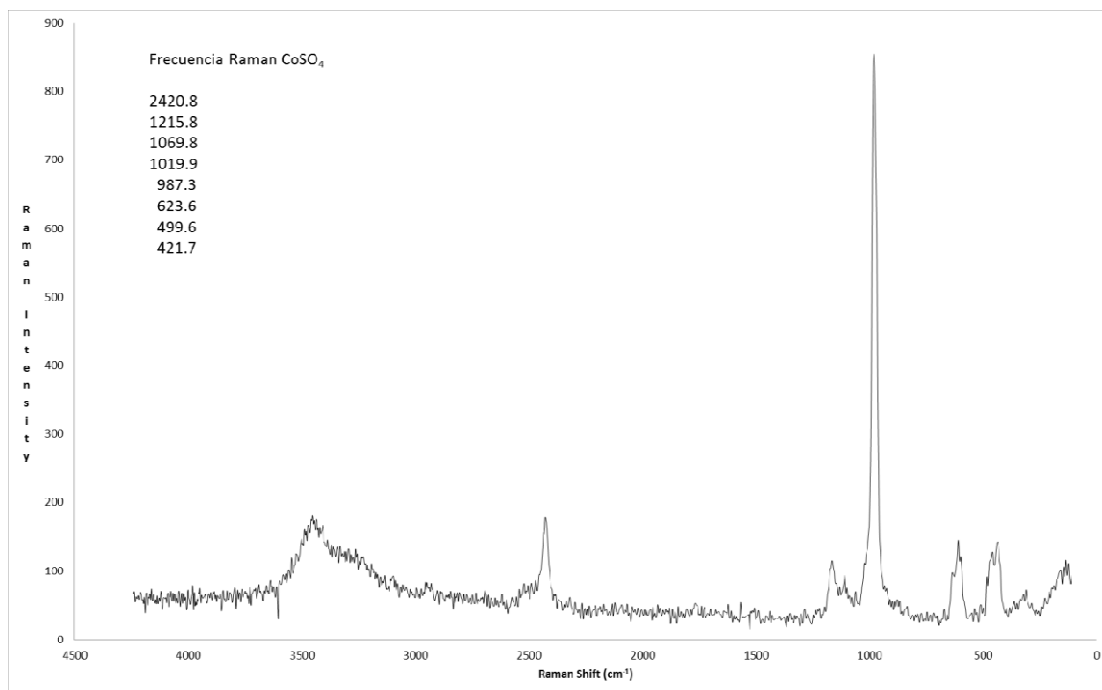


Figura 3.9 Espectro de Raman en polvo de la muestra de CoSO_4

En la Fig. 3.9 se observan ocho bandas intensas que va del $\sim 1200\text{-}300\text{cm}^{-1}$ lo cual indica que coinciden con tres bandas representativa del CoSO_4 Reportadas en la literatura.

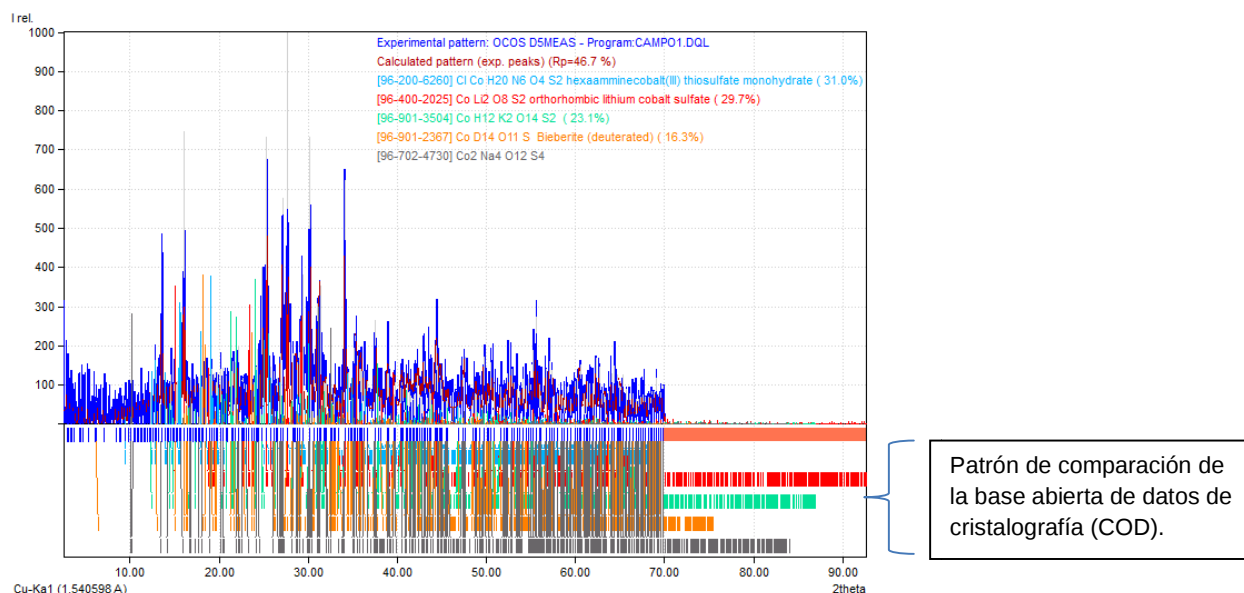


Figura 3.10 Espectro de DRX en polvo de la muestra de CoSO_4

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 3.10 de la muestra de polvo obtenida para CoSO_4 muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de cobalto azufre y oxígeno mostrando también un porcentaje del 46.7 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

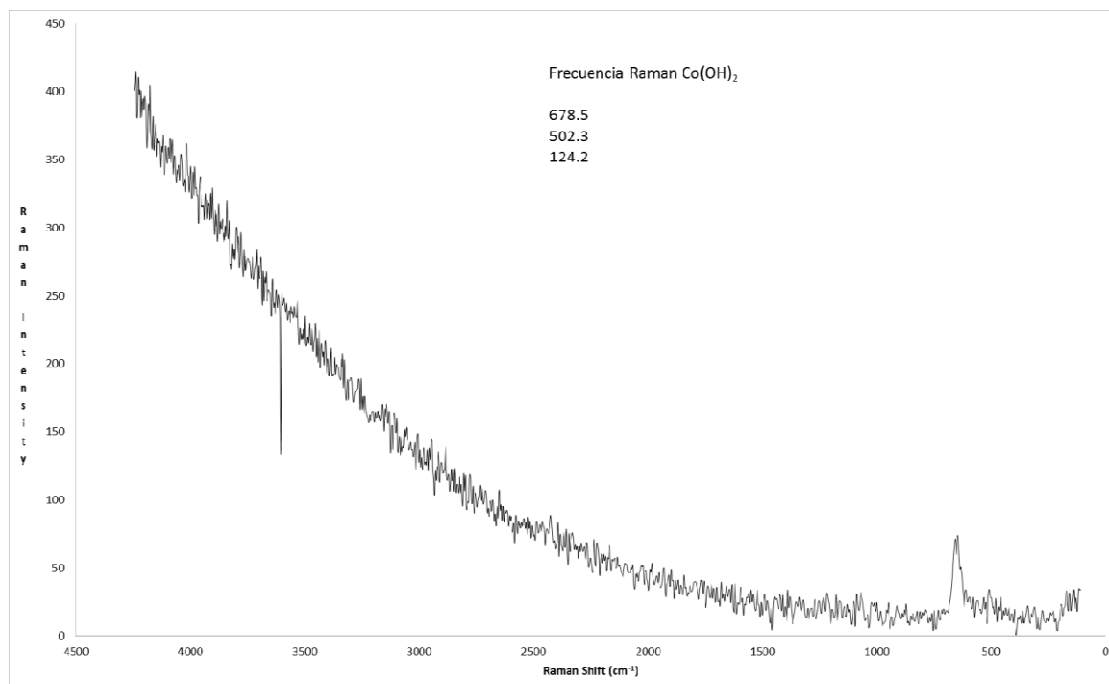


Figura 3.11 Espectro de Raman en polvo de la muestra de $\text{Co}(\text{OH})_2$

En la Fig. 3.11 se observan una banda intensa que va alrededor de 600cm^{-1} y dos bandas de menor intensidad en 500 cm^{-1} y 100 cm^{-1} las cuales coinciden con bandas representativas del $\text{Co}(\text{OH})_2$ reportadas en la literatura.

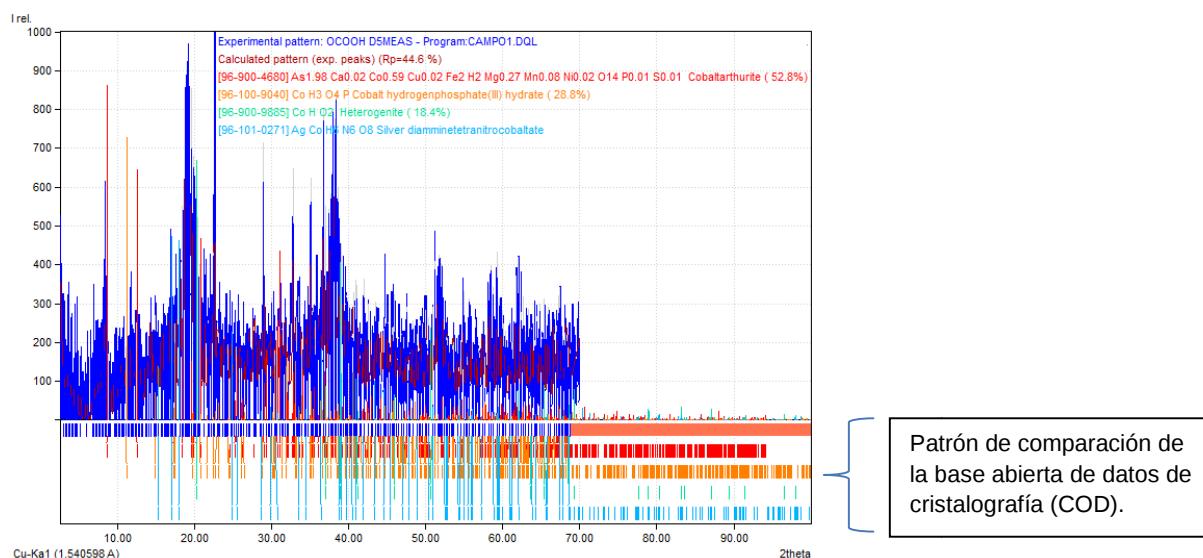


Figura 3.12 Espectro de DRX en polvo de la muestra de $\text{Co}(\text{OH})_2$

Los patrones de difracción de rayos-x mostrados en la Fig. 3.12 de la muestra de polvo obtenida para $\text{Co}(\text{OH})_2$ muestra una coincidencia con los patrones de la COD para la existencia de cobalto e hidróxido mostrando también un porcentaje del 44.6 % de coincidencia, el porcentaje restante se debe a impurezas y otros compuestos presentes de forma residual.

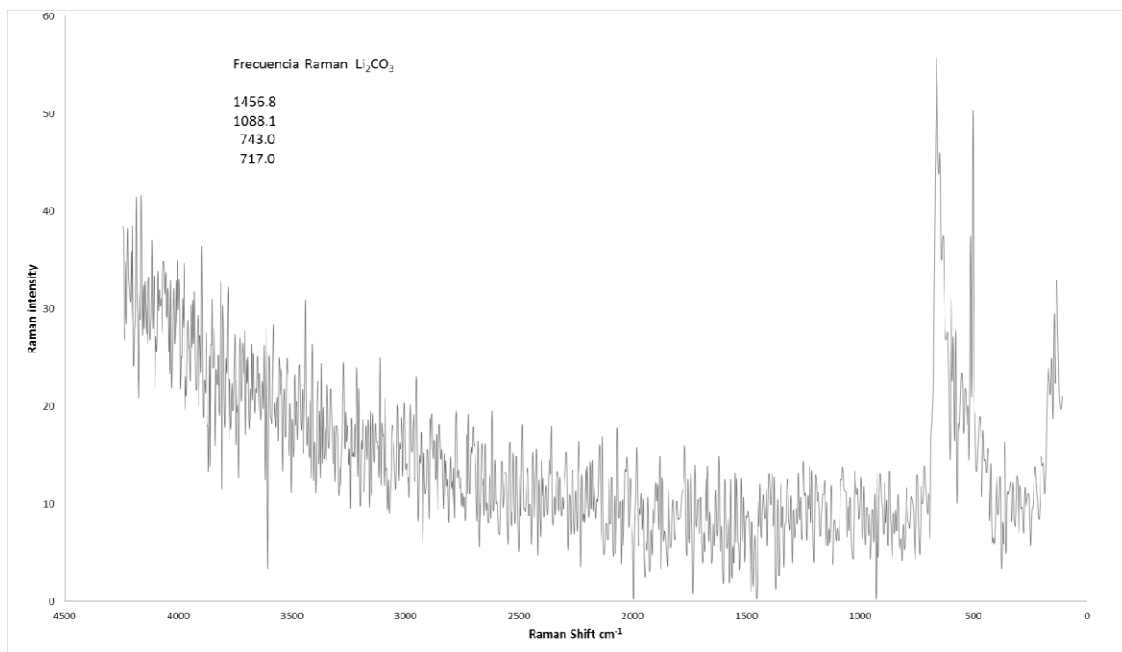


Figura 3.13 Espectro de Raman en polvo de la muestra de Li_2CO_3

En la Fig. 3.13 se observan dos bandas intensas que van de $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ y 1100 cm^{-1} y del intervalo $\sim 700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ lo cual nos indica que está dentro del intervalo de la banda representativa del Li_2CO_3 , ya que la literatura indica que dichas bandas coinciden con las bandas representativas de Li_2CO_3 .

Como dato adicional no se pudo obtener la difracción de rayos-X para el Li_2CO_3 debido a la poca cantidad obtenida en los ensayos realizados en el laboratorio.

3.2 Cuantificación.

En la siguiente tabla 1 se muestra la cantidad de pilas recabadas en una pequeña colecta dentro del centro, en ella se muestra que en su mayoría fueron pilas de la marca Duracel y de tamaño AA, la cual se asume como la marca de mayor preponderancia en el mercado.

Tabla 1. Recopilación de pilas alcalinas

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

TOTAL de pilas

Para la tabla 2 de pilas de litio podemos observar un pequeño acopio presumido en que tienen una mayor duración y son menos desechadas, aun cuando en su mayoría son para uso de teléfono celular hay una variedad de tamaños y marcas debido a que cada artículo electrónico que usa este tipo de batería tiene su propio tamaño y diseño establecido.

Tabla 2 recopilación de pilas Ion-Litio

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

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

Tabla 3 Promedio de pesos obtenidos de las pilas alcalinas

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

En la tabla 3 se muestran una media de los pesos obtenidos para cantidad de metal recuperado dando como resultado mayores cantidades de hidróxido de zinc comparado con el manganeso y aunque el hierro muestra mayor contenido esto se debe a la viruta de la misma carcasa.

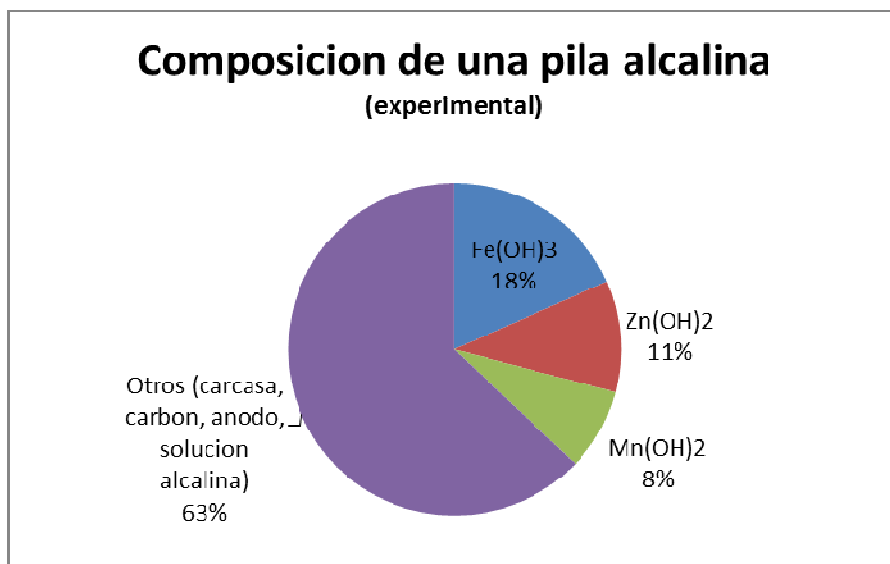


Figura 3.14 Porcentaje de composición en pilas alcalinas

En la Fig. 3.14 podemos observar una comparación de pesos obtenidos de metales comparando con el peso original de la pila donde se observa que más de la mitad de la pila no es material de interés o de alto valor como el zinc y el manganeso.

Tabla 4 Promedio de pesos obtenidos de las pilas Ion-Litio

Pilas Ion-Litio		
Componente	Peso (g)	Porcentaje
CoSO_4	1.2	5.22
$\text{Co}(\text{OH})_2$	1.0	4.35
CuO_2	2.5	10.87
Li_2CO_3	0.2	0.87
Otros (carcasa, carbón, ánodo, solución alcalina)	18.1	78.70

En la tabla 4 se puede apreciar las cantidades de metal recuperado tales como cobalto, cobre y litio, mostrando pequeñas cantidades de litio y un porcentaje de menos del 1% con respecto al peso original de la pila.

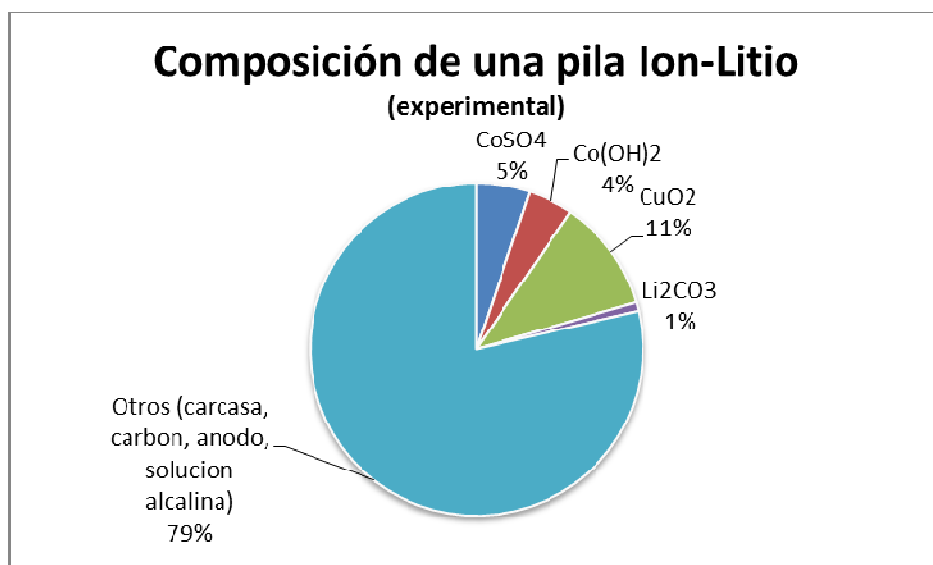


Figura 3.15 Porcentaje de composición en pilas Ion-Litio

En la fig. 3.15 se puede apreciar la comparativa para el caso de las pilas de Ion-Litio, el elemento principal el Litio se encuentra en cantidades muy pequeñas (0.2 g) equivalente a menos del 1%, esto se encuentra dentro del rango esperado pues cantidades similares son las reportadas por otros autores y fabricantes.

Conclusiones.

El uso de ácido sulfúrico como agente lixiviante representa una materia prima de bajo costo en el proceso, mostrando resultados que logran una recuperación mayoritaria, el proceso por el cual se desarrolló este trabajo consistió en una simplificación de pasos reportados en distintas investigaciones, además de un nulo control de temperatura que no desarrollo una baja eficiencia pues la mayoría de las reacciones son exotérmicas aumentando su propia efectividad, logrando de esta forma un proceso que puede ser llevado a temperatura ambiente reduciendo costos de operación.

De los pesos obtenidos de nuestras pilas alcalinas representan un porcentaje considerable para que sea redituable ya que se obtiene gran parte del Zinc ($2.6\text{g}=11\%$) y del Manganese ($1.9\text{g}=8\%$) mostrando una recuperación del 37 % del peso original de la pila, en cuanto a las pilas de Ion-Li podemos observar que las cantidades de Litio son minúsculas menos del 1% ($.2\text{g}$) de la pila se obtiene lo cual la vuelve económicamente inviable comparada con la extracción tradicional de la salmuera en las plantas de sal.

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

Bibliografía.

J. Fowler, Richard. (1994). Electricidad principios y aplicaciones. Editorial Reverte.

Informe 121/2015 Gobierno del Distrito Federal.

Atkins, P; de Paula (2006). Physical Chemistry. J. (8th. edición). Oxford University Press.

Ax L.C., Misra S.K., Sköld R.O. (2001) Performance and recycling studies of alkaline metal cleaners. Tenside, Surfactants, Detergents.

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

Gabal, M. a., Al-Luhaibi, R.S. & Al Angari, Y.M., 2013. Effect of Zn-substitution on the structural and magnetic properties of Mn-Zn ferrites synthesized from spent Zn-C batteries. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 348, pp.107–112.

Li, L. et al., 2010. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. Waste Management, 30(12), pp.2615–2621.

Tovar Rivera, M.G., 2008. Tesis INVESTIGACIÓN DE PROCESOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES CONTENIDOS EN PILAS RECARGABLES. FQ-UNAM, pp.0–128.

Zhang, X. et al., 2013. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. Journal of Material Cycles and Waste Management, 15(4), pp.420–430.

Lange, Norbert A. (1972), Manual de Química de Lange, (15va edición). McGrawhill.