

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**PROPUESTA DE UN MÉTODO PARA LA  
RECUPERACIÓN DE ZINC DE PILAS ALCALINAS  
USADAS BAJO EL ENFOQUE DE PRODUCCIÓN MAS  
LIMPIA**

PRESENTADO POR:

**EDWIN OSWALDO ALVARADO MANCÍA  
KAREN ZENAYDA GONZÁLEZ PÉREZ  
OSCAR ANTONIO MENDOZA FLORES**

PARA OPTAR AL TITULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

CIUDAD UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE DE 2010.

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

RECTOR :

**MSc. RUFINO ANTONIO QUEZADA SÁNCHEZ**

SECRETARIO GENERAL :

**LIC. DOUGLAS VLADIMIR ALFARO CHÁVEZ**

**FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**

DECANO :

**ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO**

SECRETARIO :

**ING. OSCAR EDUARDO MARROQUÍN HERNÁNDEZ**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR :

**ING. FERNANDO TEODORO RAMÍREZ ZELAYA**

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Título

:

**PROPUESTA DE UN MÉTODO PARA LA  
RECUPERACIÓN DE ZINC DE PILAS ALCALINAS  
USADAS BAJO EL ENFOQUE DE PRODUCCIÓN MAS  
LIMPIA**

Presentado por

:

**EDWIN OSWALDO ALVARADO MANCÍA  
KAREN ZENAYDA GONZÁLEZ PÉREZ  
OSCAR ANTONIO MENDOZA FLORES**

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docentes Directores

:

**ING. MIGUEL FRANCISCO ARÉVALO MARTINEZ  
INGA. EUGENIA SALVADORA GAMERO DE AYALA**

San Salvador, Septiembre de 2010.

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docentes Directores :

**ING. MIGUEL FRANCISCO ARÉVALO MARTINEZ**

**INGA. EUGENIA SALVADORA GAMERO DE AYALA**

## AGRADECIMIENTOS

Al **Lic. Alfredo Díaz**, Director de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Naturales, por proporcionar su ayuda en la obtención de reactivos para la recuperación de Zinc.

Al **Lic. Rafael Quiñónez**, de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Naturales, por realizar las gestiones necesarias para la donación de reactivo para realizar dicho trabajo de graduación.

Al **Ing. Ramón Portillo**, del CIAN, por su gran colaboración en los análisis de Fluorescencia de Rayos X para la determinación de Zinc en las diferentes muestras.

A la **Inga. Eugenia Gamero de Ayala** y al **Ing. Miguel Francisco Arévalo**, por su apoyo incondicional, ya que logramos hacer realidad dicho trabajo de graduación.

A la **Inga. Cecilia de Flamenco**, por las facilidades proporcionadas para la realización de las prácticas de Laboratorio en la Planta Piloto.

Al **Sr. Padilla** y al **Sr. Morán**, por proporcionarnos amablemente el material, equipo y su apoyo necesario para poder realizar los diferentes análisis en la Planta Piloto.

## DEDICATORIA

A *Dios Todopoderoso* por permitirme culminar mi carrera, por darme la fuerza y ayudarme en todo momento.

A *mis Padres*, Oscar Mendoza y Anabell Flores. Les estoy muy agradecido por su amor, ejemplo, sacrificio, apoyo incondicional y palabras de ánimo, ustedes han sido la piedra angular para el logro de esta meta.

A *mi hermano*, Carlos Alejandro, por su apoyo y palabras de ánimo.

A *mis mejores amigos* Victor, Juan Carlos y Mario Alfonso, que siempre me dieron palabras de ánimo, estuvieron siempre conmigo apoyándome en las buenas y en las malas, y que de alguna u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo de graduación, les agradezco.

A *toda mi familia* y personas que me apoyaron en el logro de esta meta.

A *los catedráticos de la EIQ* por compartir sus conocimientos y a mis *asesores* Ing. Francisco Arévalo e Inga. Eugenia de Ayala, que han contribuido directamente en la realización de este Trabajo de Graduación.

Y sin olvidarme de mis grandes amigos y compañeros en lágrimas durante la carrera: Karen Zenayda (que por cierto un agradecimiento especial para vos porque sin tus vueltas no hubiéramos terminado a tiempo), Karen Ivonne y Cristian; que les agradezco sobre cualquier cosa que me hayan brindado su amistad y su apoyo en los momentos difíciles que estuvimos juntos.

**Oscar Antonio Mendoza Flores.**

## DEDICATORIA

Le dedico y agradezco a Dios Todopoderoso por darme la oportunidad de estudiar y terminar la carrera de Ingeniería Química, gracias por estar ahí conmigo y darme las bendiciones para alcanzar este triunfo.

Dedico este trabajo a mis padres Mónico Alvarado y Daysi Aracely Mancía de Alvarado porque ellos me dieron la oportunidad de estudiar, se esforzaron año tras año trabajando duro para darme mi carrera, gracias por los consejos y por la oportunidad de ser un profesional con ética y visionario, para ellos es este trabajo. Este trabajo también está dedicado a mis Hermanos Mónico y Roxy gracias por su comprensión y ayuda en los momentos difíciles. Dedico con este trabajo a mis amadas abuelitas María Félix y María Dominga (mamaminga) por que se desde el cielo me envían bendiciones tal y como lo hicieron en vida.

Gracias Tamara por el apoyo incondicional, por estar conmigo en los momentos difíciles, por ser quien eres. No puedo dejar de agradecer a mis grandes amigos Edward Rivas y Alfonso Cartagena, gracias por su apoyo en los momentos difíciles, también al club PES (Raúl, Cardona, Ponce, Oscar, Final, Marcos, Irving, Giovanni), no pueden faltar Mario y Julio Grande gracias por escucharme siempre y por los consejos.

Agradezco a la Ing. Delmy del Carmen Rico por enseñarme el amor por la carrera y amar lo que hago como Ingeniero Químico, gracias Ing. Rico. Agradezco de gran manera a mis compañeros de tesis (Karen y Oscar), gracias por darme la oportunidad de trabajar con ustedes y alcanzar este triunfo juntos, como siempre el trabajo en equipo siempre rinde frutos.

Gracias a mis asesores de Tesis Ing. Eugenia Gamero e Ing. Francisco Arévalo por su atinada orientación en la elaboración y desarrollo del trabajo.

**Edwin Alvarado.**

## **DEDICATORIA**

Al llegar al término de mis estudios universitarios, dedico este triunfo tan importante primero a Dios por guiarme siempre en mi camino, y darme las fuerzas necesarias para seguir adelante.

A mi padre Moisés González por haber velado siempre por mi educación, y por su apoyo, y ahora que es mi ángel, sé que desde el cielo está viendo mis triunfos, a mi madre Nelly Pérez por su apoyo incondicional por darme ánimos para seguir adelante en la carrera y por sus consejos.

A mis hermanos: Nery, Ilia, Moisés, Omar, Ramsés, Dalton, Erick, mis cuñadas y sobrinos gracias por todo su apoyo, ayuda y amor.

A mis amigos por compartir conmigo tantas noches de desvelos, risas, lágrimas y con los cuales sigo conservando una hermosa amistad: Oscar Mendoza, Karen Henríquez, Ismael Ramos, Edwin Zepeda, Gamaliel Claros, Cristian González, Daniel Rivas, gracias por su amistad y por estar siempre cuando los necesito, son el más grato recuerdo que tengo de la carrera.

A mis compañeros de tesis Edwin y Oscar, por todo el apoyo y esfuerzo puesto en este trabajo de graduación.

**Karen González Pérez.**

## RESUMEN

Las pilas alcalinas poseen un amplio mercado, tanto local como globalmente. Una vez agotadas dichas pilas, el contenido de Zinc en forma pura y en forma de óxidos representa un 20% en peso del total de la misma; la elevada fracción que representa este tipo de pilas en los desechos urbanos la convierte en una fuente atractiva de este metal ya que puede ser recuperado y empleado en una aplicación de galvanoplastia de láminas de acero como tratamiento preventivo de la corrosión.

El proceso para la recuperación de Zinc se realizó en diferentes etapas, la primera etapa de la recuperación fue el desmantelamiento de la batería para la separación del ánodo metálico de la misma y su pretratamiento, dicho pretratamiento incluyó su secado y molienda hasta llevar a un tamaño de partícula tal que quede retenido en un tamiz malla 100. Luego se realizó la lixiviación del mismo empleando una solución acuosa de Ácido Sulfúrico. Con ensayos preliminares a escala laboratorio se realizó la selección de variables para estructurar un diseño de experimentos de Box – Behnken analizado bajo la metodología de Superficie de Respuesta, con tres factores y como variables de respuesta la concentración de Zinc en solución y el porcentaje de recuperación de Zinc. Para conocer la concentración del Zinc en solución se implementó el método colorimétrico normalizado del Zincon empleando el reactivo ZincoVer5 de HACH. De los ensayos experimentales a escala laboratorio se determinó que para los intervalos trabajados el máximo alcanzado en la concentración final de Zinc fue de 6.35g/L, a un tiempo de 1 hora, una concentración de ácido sulfúrico de 0.81 M y una relación sólido/líquido de 0.0186 (g/ml). También se encontró un máximo en el porcentaje de recuperación de Zinc de 47.19%, un tiempo de 1 hora, una concentración de ácido sulfúrico de 0.77 M y una relación sólido/líquido de 0.0064 (g/ml).

Se realizó una metodología para la recuperación de Zinc bajo el enfoque de Producción más Limpia, en la que se identificó y seleccionó las opciones de PML tanto técnica como económicamente viables; entre estas medidas están la reducción de energía eléctrica, implementación de filtros electrostáticos, neutralización de las fuentes de lavado, etc.

## ÍNDICE DE CONTENIDO:

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCCIÓN.....                                                                                                                                                                              | I  |
| 1. GENERALIDADES SOBRE LAS PILAS.....                                                                                                                                                          | 1  |
| 1.1. PILAS, TIPOS, CARACTERÍSTICAS Y FUNCIONAMIENTO.....                                                                                                                                       | 2  |
| 1.1.1. CONCEPTO DE PILA Y BATERÍA.....                                                                                                                                                         | 2  |
| 1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS PILAS.....                                                                                                                                                         | 4  |
| 1.1.3. FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA.....                                                                                                                                                        | 6  |
| 1.1.4. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PILAS PRIMARIAS.....                                                                                                                                     | 9  |
| 1.2. COMPOSICIÓN DE LAS PILAS ALCALINAS.....                                                                                                                                                   | 16 |
| 1.3. DIFERENTES TAMAÑOS Y DISEÑO DE LAS PILAS.....                                                                                                                                             | 19 |
| 1.3.1. PILAS REDONDAS O CILÍNDRICAS.....                                                                                                                                                       | 19 |
| 1.3.2. PILAS DE TIPO BOTÓN.....                                                                                                                                                                | 20 |
| 1.3.3. PILAS PRISMÁTICAS.....                                                                                                                                                                  | 21 |
| 1.3.4. NOMENCLATURA DEL SISTEMA DE LA IEC PARA PILAS.....                                                                                                                                      | 22 |
| 1.4. DISPOSICIÓN ADECUADA DE LAS PILAS USADAS.....                                                                                                                                             | 24 |
| 1.4.1. SISTEMAS PRINCIPALES Y SU APLICACIÓN.....                                                                                                                                               | 25 |
| 1.4.2. IMPORTANCIA DE LA ELIMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS.....                                                                                                                               | 27 |
| 1.5. EFECTO A LA SALUD Y AL MEDIO AMBIENTE CAUSADAS POR LAS PILAS<br>ALCALINAS USADAS.....                                                                                                     | 31 |
| 1.5.1. ELEMENTOS PELIGROSOS PARA EL AMBIENTE Y EL SER HUMANO.....                                                                                                                              | 31 |
| 1.6. RECICLADO DE COMPONENTES DE PILAS ALCALINAS.....                                                                                                                                          | 36 |
| 1.6.1. HIDROMETALURGIA.....                                                                                                                                                                    | 37 |
| 1.6.2. ELECTRODEPOSICIÓN.....                                                                                                                                                                  | 38 |
| 1.6.3. ZINCADO ELECTROLÍTICO.....                                                                                                                                                              | 44 |
| 1.7. ANTECEDENTES DE MÉTODOS DE RECUPERACIÓN.....                                                                                                                                              | 46 |
| 2. CONSIDERACIONES JURÍDICAS Y DE NORMATIVA AMBIENTAL APLICABLES,<br>RELATIVAS A LA ACTIVIDAD.....                                                                                             | 50 |
| 2.1. ACUERDO SOBRE DISPOSICIONES PARA LA IMPORTACIÓN, TRANSPORTE,<br>ALMACENAMIENTO Y PROCESO DE SUSTANCIAS PELIGROSAS.....                                                                    | 51 |
| 2.2. REGLAMENTO ESPECIAL EN MATERIA DE SUSTANCIAS, RESIDUOS Y<br>DESECHOS PELIGROSOS.....                                                                                                      | 52 |
| 2.3. CONVENIO DE ROTTERDAM PARA LA APLICACIÓN DE CONSENTIMIENTO<br>PREVIO FUNDAMENTADO APLICABLE A CIERTO PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS<br>QUÍMICOS PELIGROSOS OBJETO DE COMERCIO INTERNACIONAL..... | 53 |
| 2.4. CONVENIO DE BASILEA SOBRE EL CONTROL DE LOS MOVIMIENTOS<br>TRANSFRONTERIZOS DE LOS DESECHOS PELIGROSOS Y SU ELIMINACIÓN.....                                                              | 56 |
| 2.5. PROTOCOLO DE ESTOCOLMO.....                                                                                                                                                               | 59 |
| 2.6. ACUERDO REGIONAL SOBRE EL MOVIMIENTO TRANSFRONTERIZO DE<br>DESECHOS PELIGROSOS.....                                                                                                       | 64 |
| 3. METODOLOGÍA PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC A ESCALA DE<br>LABORATORIO.....                                                                                                                    | 66 |
| 3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS.....                                                                                                                                                                  | 66 |
| 3.2. PROCESO DE EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA.....                                                                                                                                               | 67 |

|        |                                                                                                          |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.1. | DESMANTELAMIENTO DE LA PILA.....                                                                         | 68  |
| 3.2.2. | DISOLUCIÓN EN MEDIO ÁCIDO.....                                                                           | 70  |
| 3.2.3. | DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE ZINC EN SOLUCIÓN.....                                                    | 71  |
| 3.3.   | PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DEL ZINC RECUPERADO.....                                                    | 72  |
| 3.4.   | EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS.....                                                                          | 75  |
| 3.4.1. | ANÁLISIS DE VARIABLES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN<br>HIDROMETALÚRGICO.....                                 | 75  |
| 3.4.2. | CARACTERIZACIÓN DEL ÁNODO MEDIANTE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.<br>.....                                       | 80  |
| 3.4.3. | PORCENTAJE EN PESO DEL ÁNODO DENTRO DE LA PILA USADA.....                                                | 81  |
| 3.4.4. | PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN.....                                                                            | 82  |
| 3.4.5. | ENSAYOS EXPLORATORIOS PARA TEMPERATURA, TIEMPO,<br>CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO Y RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO..... | 82  |
| 3.4.6. | ANÁLISIS DE VARIABLES DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.....                                              | 83  |
| 3.4.7. | PRUEBAS PROPUESTAS PARA EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.<br>.....                                        | 84  |
| 3.5.   | DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....                                                                              | 86  |
| 4.     | RESULTADOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....                                                                   | 93  |
| 4.1.   | RESULTADOS DEL ANÁLISIS INSTRUMENTAL DEL ÁNODO POR<br>FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....                      | 93  |
| 4.2.   | RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE ÁNODO EN LA<br>PILA.....                                | 96  |
| 4.3.   | RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....                                                               | 97  |
| 4.3.1. | DISEÑO DE BOX-BEHNKEN.....                                                                               | 97  |
| 4.3.2. | RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL PORCENTAJE DE ZINC<br>RECUPERADO.....                                       | 99  |
| 4.3.3. | RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC EN<br>LIXIVIADO.....                                  | 106 |
| 4.4.   | COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS RESPECTO A FUENTES<br>BIBLIOGRÁFICAS.....                            | 114 |
| 5.     | PROPUESTA PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC BAJO EL ENFOQUE DE<br>PRODUCCIÓN MAS LIMPIA.....                  | 115 |
| 5.1.   | IDENTIFICACIÓN DE LOS IMPACTOS AMBIENTALES DEL PROCESO DE<br>RECUPERACIÓN DE ZINC.....                   | 118 |
| 5.2.   | NIVELES DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA.....                                                                    | 123 |
| 5.2.1. | PREVENCIÓN.....                                                                                          | 123 |
| 5.2.2. | REDUCCIÓN.....                                                                                           | 124 |
| 5.2.3. | REUTILIZACIÓN.....                                                                                       | 124 |
| 5.2.4. | TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN FINAL.....                                                                     | 124 |
| 5.3.   | METODOLOGÍA PARA LA APLICACIÓN DE LOS NIVELES DE PRODUCCIÓN<br>MÁS LIMPIA.....                           | 125 |
| 5.3.1. | MEDIDAS DE PREVENCIÓN.....                                                                               | 125 |
| 5.3.2. | MEDIDAS DE REDUCCIÓN.....                                                                                | 126 |
| 5.3.3. | MEDIDAS DE REUTILIZACIÓN.....                                                                            | 127 |
| 5.3.4. | MEDIDAS DE TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN FINAL.....                                                          | 128 |
|        | RECOMENDACIONES.....                                                                                     | 132 |

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CONCLUSIONES .....                                                                      | 133 |
| REFERENCIAS .....                                                                       | 135 |
| ANEXOS.....                                                                             | 137 |
| ANEXO I: MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL ZINCON PARA LA DETERMINACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN..... | 138 |
| ANEXO II: CURVA DE CALIBRACIÓN.....                                                     | 143 |
| ANEXO III: ANÁLISIS DE VARIANZA.....                                                    | 146 |
| ANEXO IV: MÉTODO DE NEUTRALIZACIÓN DE ÁCIDO DE CAMA DE PIEDRA CALIZA .....              | 152 |

## ÍNDICE DE FIGURAS:

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 1.1. ESQUEMA DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA.....                                      | 4   |
| FIGURA 1.2. DESCARGA DE UNA CELDA EN UNA OPERACIÓN ELECTROQUÍMICA.....                    | 7   |
| FIGURA 1.3. CARGA DE UNA CELDA EN UNA OPERACIÓN ELECTROQUÍMICA. ....                      | 9   |
| FIGURA 1.4. ESQUEMA DE UNA PILA ALCALINA.....                                             | 16  |
| FIGURA 1.5. COMPARACIÓN DE DIFERENTES DISEÑOS DE CELDAS CILÍNDRICAS. ....                 | 20  |
| FIGURA 1.6. CORTE TRANSVERSAL DE UNA CELDA DE TIPO BOTÓN. ....                            | 21  |
| FIGURA 1.7. INTERDEPENDENCIA CONTENIDO – RECICLADO DE MERCURIO. ....                      | 29  |
| FIGURA 1.8. FIGURA REPRESENTATIVA DE CONTENIDO DE Hg, Cd Y Pb EN PILAS. ....              | 29  |
| FIGURA 3.1. EXTRACCIÓN DE ÁNODO DE PILA ALCALINA.....                                     | 68  |
| FIGURA 3.2. SEPARACIÓN DE MEMBRANA DEL ÁNODO DE PILA ALCALINA.....                        | 69  |
| FIGURA 3.3. DISOLUCIÓN DEL ÁNODO EN MEDIO ÁCIDO. ....                                     | 70  |
| FIGURA 3.4. FILTRADO DE LIXIVIADO.....                                                    | 71  |
| FIGURA 3.5. PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN EN PILA ALCALINA. ....                           | 73  |
| FIGURA 3.6. LÁMINAS DE ALUMINIO Y ACERO 1020 RESPECTIVAMENTE, PREVIAMENTE LIJADAS.....    | 74  |
| FIGURA 3. 7. COMPORTAMIENTO FACTOR TIEMPO – ENSAYOS EXPLORATORIOS ....                    | 86  |
| FIGURA 3. 8. COMPORTAMIENTO FACTOR TEMPERATURA – ENSAYOS EXPLORATORIOS .....              | 87  |
| FIGURA 3. 9. COMPORTAMIENTO FACTOR CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO – ENSAYOS EXPLORATORIOS .....   | 88  |
| FIGURA 3. 10. COMPORTAMIENTO FACTOR RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO – ENSAYOS EXPLORATORIOS ..... | 89  |
| FIGURA 3. 11. CONCENTRACIÓN DE ZINC EN ENSAYOS EXPLORATORIOS.....                         | 90  |
| FIGURA 4. 1 ESPECTRO DE MUESTRA DE ZINC PURO. ....                                        | 94  |
| FIGURA 4. 2. ESPECTRO DE UNA MUESTRA DE POLVO DE PILA ALCALINA.....                       | 95  |
| FIGURA 4. 3. DIAGRAMA DE PARETO ESTANDARIZADO PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC. ....          | 102 |
| FIGURA 4. 4. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN NORMAL .....                                        | 103 |
| FIGURA 4. 5. DIAGRAMA DE EFECTOS PRINCIPALES PARA RECUPERACIÓN DE ZINC. ....              | 103 |
| FIGURA 4. 6. GRÁFICA DE RESIDUOS. ....                                                    | 104 |
| FIGURA 4. 7. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC... ..                   | 105 |
| FIGURA 4. 8. DIAGRAMA DE PARETO ESTANDARIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....         | 109 |
| FIGURA 4. 9. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN NORMAL. ....                                        | 110 |
| FIGURA 4. 10. DIAGRAMA DE EFECTOS PRINCIPALES PARA CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....            | 111 |
| FIGURA 4. 11. GRÁFICA DE RESIDUOS. ....                                                   | 111 |
| FIGURA 4. 12. SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....                 | 113 |

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 5. 1. TRIANGULO INVERTIDO DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA. ....                                        | 117 |
| FIGURA 5. 2. PASOS PARA ELABORAR UNA MATRIZ DE IMPACTO AMBIENTAL... ..                                 | 119 |
| FIGURA 5. 3. DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ZINC DE PILAS ALCALINAS USADAS ..... | 120 |

## ÍNDICE DE TABLAS:

|                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABLA 1. 1. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PILAS.....                                                                                                                                                              | 15 |
| TABLA 1.2 TIPOS DE PILAS ESTANDARIZADOS.....                                                                                                                                                                       | 22 |
| TABLA 1. 3 LETRAS PARA DESIGNAR LA FORMA DE LA PILA EN NOMENCLATURA IEC .....                                                                                                                                      | 23 |
| TABLA 1. 4 LETRAS DESIGNADAS POR LA IEC PARA SISTEMAS ELECTROMECAÑICOS.....                                                                                                                                        | 23 |
| TABLA 1. 5. PILAS PUESTAS EN CIRCULACIÓN POR USUARIOS DE GRS EN 1999 Y 2000 EN EUA. ....                                                                                                                           | 25 |
| TABLA 1. 6. ÁREAS DE APLICACIÓN DE LAS PILAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS. 26                                                                                                                                           |    |
| TABLA 1. 7. SELECCIÓN ÓPTIMA DE DIFERENTES TAMAÑOS DE PILAS.....                                                                                                                                                   | 26 |
| TABLA 1. 8. PRINCIPALES SUSTANCIAS CONTENIDAS EN LAS PILAS.....                                                                                                                                                    | 27 |
| TABLA 1. 9. DAÑOS A LA SALUD Y AL MEDIO AMBIENTE DE DIFERENTES SUSTANCIAS.....                                                                                                                                     | 33 |
| TABLA 1. 10. PRINCIPALES EFECTOS EN LA SALUD DE DIFERENTES SUSTANCIAS PRESENTES EN PILAS. ....                                                                                                                     | 34 |
| TABLA 1. 11. CANTIDAD DE AGUA CONTAMINADA POR TIPO DE PILA O BATERÍA. 35                                                                                                                                           |    |
| TABLA 1. 12. EQUIVALENTES QUÍMICOS DE ALGUNOS METALES.....                                                                                                                                                         | 42 |
| TABLA 1. 13. CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLÍTICOS DE ZINC DE ACUERDO A LA NORMA ASTM A591.....                                                                                                           | 45 |
| TABLA 2. 1. RESUMEN SOBRE EL ACUERDO SOBRE DISPOSICIONES PARA LA IMPORTACIÓN, TRANSPORTE, ALMACENAMIENTO Y PROCESO DE SUSTANCIAS PELIGROSAS.....                                                                   | 51 |
| TABLA 2. 2. RESUMEN SOBRE REGLAMENTO ESPECIAL EN MATERIA DE SUSTANCIAS, RESIDUOS Y DESECHOS PELIGROSOS. ....                                                                                                       | 52 |
| TABLA 2. 3. RESUMEN SOBRE EL CONVENIO DE ROTTERDAM PARA LA APLICACIÓN DE CONSENTIMIENTO PREVIO FUNDAMENTADO APLICABLE A CIERTOS PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS OBJETO DE COMERCIO INTERNACIONAL. .... | 54 |
| TABLA 2. 4. RESUMEN SOBRE EL CONVENIO DE BASILEA SOBRE EL CONTROL DE LOS MOVIMIENTOS TRANSFRONTERIZOS DE LOS DESECHOS PELIGROSOS Y SU ELIMINACIÓN. ....                                                            | 56 |
| TABLA 2. 5. RESUMEN SOBRE EL PROTOCOLO DE ESTOCOLMO. ....                                                                                                                                                          | 59 |
| TABLA 2. 6. RESUMEN SOBRE EL ACUERDO REGIONAL SOBRE EL MOVIMIENTO TRANSFRONTERIZO DE DESECHOS PELIGROSOS.....                                                                                                      | 64 |
| TABLA 3. 1. EQUIPO UTILIZADO Y SUS ESPECIFICACIONES. ....                                                                                                                                                          | 66 |
| TABLA 3.2. EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL Y HERRAMIENTAS PARA DESMANTELAMIENTO DE LA PILA.....                                                                                                                      | 67 |
| TABLA 3. 3. DATOS DE MATERIALES A UTILIZAR EN LA ELECTRODEPOSICIÓN. ...                                                                                                                                            | 75 |
| TABLA 3. 4. COMPARACIÓN DE CONDICIONES DE PROCESO ENCONTRADAS EN REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                                                                                                   | 78 |
| TABLA 3. 5. SELECCIÓN DE VARIABLES DE RESPUESTA PARA EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.....                                                                                                                                | 80 |

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABLA 3. 6. ESTRUCTURA DE ENSAYOS EXPLORATORIOS PROPUESTOS.....                                                             | 83  |
| TABLA 3.7. VARIACIONES PROPUESTAS PARA ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN.....                                                    | 84  |
| TABLA 3. 8. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS. ....                                                              | 85  |
| TABLA 3. 9. SELECCIÓN DE INTERVALOS PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS..                                                        | 91  |
| TABLA 3. 10. INTERVALOS DE TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DE ACIDO Y RELACIÓN SOLIDO LIQUIDO EN EL DISEÑO DEL EXPERIMENTO. .... | 92  |
| TABLA 4. 1. PORCENTAJE EN PESO DEL ÁNODO EN LA PILA ALCALINA. ....                                                          | 96  |
| TABLA 4. 2. DISEÑO DE BOX-BEHNKEN PARA TRES FACTORES. ....                                                                  | 98  |
| TABLA 4. 3. RESULTADOS OBTENIDOS DEL DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE RECUPERACIÓN DE ZINC.....                                 | 99  |
| TABLA 4. 4. TABLA ANOVA PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ZINC. ...                                                        | 100 |
| TABLA 4. 5. COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC.                                                         | 105 |
| TABLA 4. 6. VALORES ÓPTIMOS PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ZINC. ....                                                   | 106 |
| TABLA 4.7.RESULTADOS OBTENIDOS DEL DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....                                 | 107 |
| TABLA 4. 8. TABLA ANOVA PARA CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....                                                                    | 108 |
| TABLA 4. 9. COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....                                                   | 112 |
| TABLA 4. 10. VALORES ÓPTIMOS PARA PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN DE ZINC .....                                                 | 114 |
| TABLA 4. 11. COMPARACIÓN RESULTADOS OBTENIDOS PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ZINC.....                                  | 114 |
| TABLA 4.12. COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA CONCENTRACIÓN DE ZINC. ....                                            | 114 |
| TABLA 5.1. DESCRIPCIÓN DE IMPACTOS AMBIENTALES.....                                                                         | 121 |
| TABLA 5.2. MATRIZ DE IMPACTO AMBIENTAL PARA EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ZINC.....                                         | 122 |
| TABLA 5. 3. RESUMEN DE LOS PROCESOS PARA EL RECICLAJE DE PILAS Y BATERÍAS.....                                              | 130 |

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha dado una proliferación de nuevos tipos de pilas y baterías domésticas, de distintas clases y tamaños, así como diferentes tensiones eléctricas. 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. Las pilas alcalinas compuestas de Zinc y de Óxido de Manganeso, resultan ser una de las opciones más empleadas en El Salvador en cuanto a prestaciones de alto rendimiento.

Las pilas agotadas tienen un efecto perturbador en el ambiente, al mismo tiempo que presentan unos contenidos en materias primas no renovables que pueden hacer recomendable su tratamiento y reciclaje. Por otra parte, la mayor proporción de materiales contenidos en las pilas son solubles en los lixiviados que se producen en los rellenos sanitarios, dando lugar a contaminación de los acuíferos, tanto superficiales como subterráneos.

En El Salvador actualmente no existe una política de reciclaje de pilas usadas, a pesar que estas representan un porcentaje considerable dentro de los desechos sólidos urbanos y dada la toxicidad que representan es necesaria una implementación de métodos de reciclaje de los mismos.

Con lo anterior se hace explícito el reto de los ciudadanos salvadoreños y en especial de los ingenieros químicos, de encaminar el conocimiento y las oportunidades de desarrollo hacia la valoración y recuperación de residuos que, además de ser un problema ambiental, pueden llegar a convertirse en productos aptos para su reintegración a la cadena productiva.

El diseño de una estrategia para encontrar aplicaciones de los residuos antes mencionados, se traduciría en nuevos procesos más limpios y productivos en los diferentes sectores productivos, que en consecuencia contribuirán a mejorar las condiciones de salubridad en las zonas cercanas a los rellenos sanitarios y disminuiría el desempleo al generar nuevos procesos dentro de una economía que requiere alternativas viables fuera de la informalidad.

El diseño de una propuesta para la extracción de metales a partir de pilas alcalinas usadas por tecnologías más limpias, implica la implementación de nuevas tecnologías y el acondicionamiento de otras que encajen en la realidad nacional y en sus necesidades.

El objetivo del presente Trabajo de Graduación es establecer una propuesta que muestre el beneficio de obtener productos que para el caso la extracción de Zinc a partir de estos desechos, contribuirá al establecimiento de una cultura donde se reducirán, para dar paso a la recolección y aprovechamiento masivo de los mismos, ya que este metal es un recurso no renovable.

# Capítulo 1

---

## 1. GENERALIDADES SOBRE LAS PILAS.

Una pila eléctrica es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica por un proceso químico transitorio, tras de lo cual cesa su actividad y han de renovarse sus elementos constituyentes, puesto que sus características resultan alteradas durante el mismo. Se trata de un generador primario<sup>1</sup>. Esta energía resulta accesible mediante dos terminales que tiene la pila, llamados polos, electrodos o bornes. Uno de ellos es el polo positivo o ánodo y el otro es el polo negativo o cátodo. (Linden, 2004)

Las pilas o celdas galvánicas, producen energía eléctrica a partir de ciertas reacciones químicas. Esta celda está formada por dos electrodos y, al igual que en la celda electrolítica<sup>2</sup>, la reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo, pero difiere de ella, en que el cátodo y el ánodo están, cada uno, en soluciones diferentes, ya que esta celda la solución de iones  $Zn^{2+}$ , se encuentra separada de la solución que contiene iones  $Cu^{2+}$ , por medio de una barrera porosa a través de la cual pueden difundirse los iones. Esta separación se hace, porque de esta forma es que se obtendrá la electricidad. (Kiehne, 2003)

La reacción se lleva a cabo hasta que se cierra el interruptor que se encuentra en un circuito externo. La electricidad que se produce es suficiente para encender una lámpara.

---

<sup>1</sup> Un generador eléctrico es todo dispositivo capaz de mantener una diferencia de potencial eléctrico entre dos de sus puntos, llamados polos, terminales o bornes.

<sup>2</sup> La celda electrolítica transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo.

El electrodo de Zn pierde electrones, convirtiéndolo en ánodo y ocurriendo la oxidación. El electrodo de Cu se convierte en cátodo debido a que gana electrones, ocurriendo la reducción. (Linden, 2004)

La sustancia conductora es llamada electrolito. A su vez, cada semicelda está constituida por un electrodo metálico y una solución de una de las sales del metal. (Kiehne, 2003)

En este capítulo, se desarrollarán los conceptos de pila y batería, funcionamientos, sus diferentes tipos y usos, así como sus efectos a la salud humana y al Medio Ambiente.

## **1.1. PILAS, TIPOS, CARACTERÍSTICAS Y FUNCIONAMIENTO.**

### **1.1.1. CONCEPTO DE PILA Y BATERÍA.**

Una pila es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción (REDOX).

En el caso de un sistema recargable, la pila se recarga a través de una inversión del proceso. (Kiehne, 2003) Este tipo de reacción implica la transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito eléctrico. (Linden, 2004)

Las pilas, por lo tanto, son capaces de tener mayores eficiencias de conversión de energía. Mientras que el término de "batería" se utiliza a menudo, la unidad electroquímica básica que se refiere es "celda".

Una batería se compone de uno o más de estas celdas, conectadas en serie o en paralelo, o ambas, dependiendo del voltaje de salida deseada y la capacidad<sup>3</sup>. (Kiehne, 2003)

En una celda el agente reductor pierde electrones, por tanto se oxida; el electrodo en donde se verifica la oxidación se llama ánodo. En el otro electrodo la sustancia oxidante gana electrones y por tanto se reduce; el electrodo en que se verifica la reducción se llama cátodo. (Farhat Ali, 2005)

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque hay una diferencia de energía potencial entre los electrodos. La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide en forma experimental con un voltímetro, donde la lectura es el voltaje de la celda. (Kiehne, 2003)

El diseño constructivo en una pila determina que cada una de estas dos semirreacciones transcurra en "compartimentos" independientes llamados electrodos, y el medio que posibilita el transporte interno de carga eléctrica entre ambos, es una sustancia conductora llamada electrolito. (Linden, 2004)

Para obtener energía eléctrica es necesario conectar los electrodos de la pila, al aparato que se desee hacer funcionar mediante conductores eléctricos externos. En estas condiciones la pila descarga externamente su energía como se muestra en la Figura 1.1. (Linden, 2004)

---

<sup>3</sup> Celda vs. batería: Una celda es la unidad básica electroquímica proporcionando una fuente de energía eléctrica mediante conversión directa de energía química. La celda se compone de un conjunto de electrodos, separadores, electrolito, contenedores y las terminales. Una batería se compone de una o más celdas electroquímicas, conectadas eléctricamente en una serie adecuada en paralelo para proveer la tensión eléctrica de servicio requerido y los niveles actuales, incluyendo, en su caso, monitores, controles y otros componentes auxiliares (por ejemplo, fusibles, diodos), caso, terminales y las marcas.



**Figura 1. 1. Esquema de una celda electroquímica.**

*Fuente: Kiehne, 2003.*

### 1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS PILAS.

Las pilas pueden clasificarse de una forma general como:

- **Pila primaria:** Pila basada en una reacción química irreversible, y por lo tanto, no recargable (posee un sólo ciclo de vida).

- **Pila secundaria:** Pila basada en una reacción química reversible y, por lo tanto, recargable. Se pueden regenerar sus elementos activos pasando una corriente eléctrica en sentido contrario al de descarga, por lo que posee ciclos de vida múltiples.

Esto depende de su capacidad de ser eléctricamente recargadas. Dentro de esta clasificación, otras clasificaciones se utilizan para identificar las estructuras o diseños de las pilas, como se desarrolla a continuación.

#### **1.1.2.1. LAS CELDAS PRIMARIAS O PILAS. (Linden, 2004)**

Estas pilas no son capaces de hacer fácilmente una recarga eléctrica a las mismas y, por tanto, se descargan una vez y deben desecharse. Muchas celdas primarias en las que el electrolito está contenido en un material absorbente o de separación (líquido electrolito no libre) se denominan “celdas secas”. La celda primaria, proporciona una fuente de poder de peso ligero envasada para dispositivos portátiles electrónicos y eléctricos, iluminación, equipos de fotografía, juguetes, copia de seguridad de la memoria, y una multitud de otras aplicaciones. Las ventajas generales de las celdas primarias son: conservación de sus propiedades, alta densidad de energía en bajas tasas de uso, no requiere de mantenimiento y fácil de usar. La mayoría de las celdas primarias son la celda cilíndrica singular y las pilas planas de botón de uso netamente familiar.

#### **1.1.2.2. CELDAS SECUNDARIAS O PILAS RECARGABLES. (Kiehne, 2003)**

Estas pilas se pueden recargar eléctricamente, después de su descarga, a su estado original, por la corriente que pasa a través de ellos en la dirección opuesta a la de la corriente de descarga. Son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica y son conocidos también como “baterías” o “acumuladores”.

Las aplicaciones de las pilas secundarias se dividen en dos categorías principales:

1. Aquellas aplicaciones en que la pila secundaria se utiliza como dispositivo de almacenamiento de energía, por lo general están conectadas eléctricamente y proporciona una fuente de energía primaria. Ejemplos de ello son los sistemas de automoción y aeronaves, fuentes de energía de emergencia tipo “no-falla” y de reserva (UPS), los vehículos eléctricos híbridos y de almacenamiento de energía estacionaria (SES en sus siglas en Inglés) para los sistemas eléctricos de nivelación de utilidad de carga.

2. Aquellas aplicaciones en las que la pila secundaria se utiliza en esencia, como una pila primaria, pero recargada después de su uso. Las pilas secundarias se utilizan de esta manera como, por ejemplo, en productos electrónicos de consumo portátiles, herramientas eléctricas, vehículos eléctricos, etc. y en aplicaciones que requieren poder energético más allá de la capacidad de las pilas primarias.

Las pilas secundarias se caracterizan (además de su capacidad para ser recargadas) por su alta densidad de potencia, tasa de descarga alta y su buen rendimiento a bajas temperaturas. Sus densidades de energía son generalmente más bajas que los de las pilas primarias. Su retención de carga también es peor que el de la mayoría de las pilas primarias, aunque la capacidad de la pila secundaria que se pierde al estar en uso puede ser restaurado por la recarga.

Algunas pilas, conocidas como “celdas mecánicamente recargables”, son recargables mediante la sustitución de los electrodos de descarga agotados, por lo general se sustituye el ánodo de metal, con uno nuevo.

### **1.1.3. FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA.**

El funcionamiento de una celda se resume en dos operaciones generales:

- a) Carga de la celda.
- b) Descarga de la celda.

A continuación se detalla cada una de dichas operaciones.

### 1.1.3.1. DESCARGA. (Farhat Ali, 2005)

La operación de una celda durante la descarga también se muestra esquemáticamente en la Figura. 1.2. Cuando la celda se conecta a una carga externa, los electrones fluyen del ánodo, que se oxida, a través de la carga externa hacia el cátodo, donde se aceptan los electrones y el material del cátodo se reduce. El circuito eléctrico se completa en el electrolito por el flujo de aniones (iones negativos) y cationes (iones positivos) hacia el cátodo y el ánodo, respectivamente.

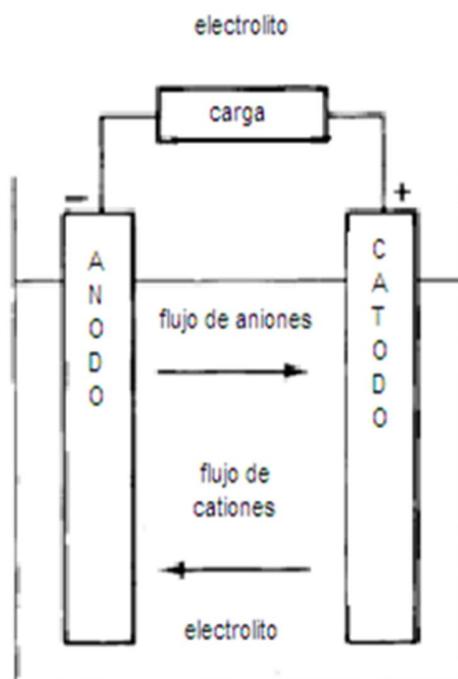
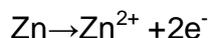


Figura 1. 2. Descarga de una celda en una operación electroquímica.

Fuente: Farhat Ali, 2005.

La reacción de descarga puede ser escrita, partiendo de un metal, en este caso el Zn como material del ánodo y como cátodo utilizando un material como el cloro ( $\text{Cl}_2$ ), como sigue a continuación:

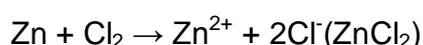
Electrodo negativo: reacción anódica (oxidación, pérdida de electrones)



Electrodo positivo: la reacción catódica (reducción, ganancia de electrones)



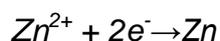
La reacción general (descarga):



### 1.1.3.2. CARGA. (Farhat Ali, 2005)

Durante la carga de una pila recargable o acumulador, el flujo de corriente se revierte y la oxidación tiene lugar en el electrodo positivo y la reducción en el electrodo negativo, como se muestra en la Figura. 1.3. En el ánodo es, por definición, el electrodo en el que se produce la oxidación y el cátodo es aquel en el que se lleva a cabo la reducción, el electrodo positivo es ahora el ánodo y el negativo el cátodo. En el ejemplo de la celda Zn/Cl<sub>2</sub>, la reacción de carga puede ser escrita como sigue:

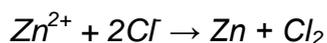
Electrodo negativo: reacción catódica (reducción, ganancia de electrones).

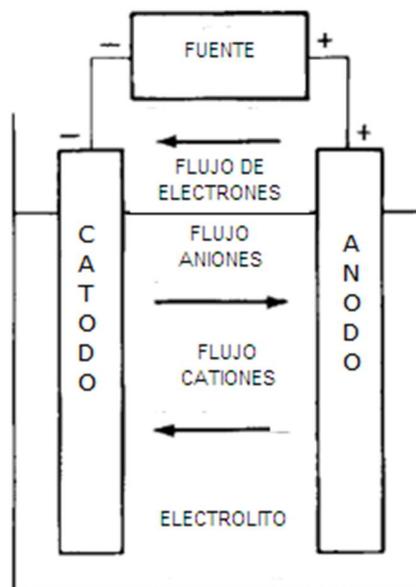


Electrodo positivo: la reacción anódica (oxidación, pérdida de electrones).



La reacción general (CARGA):





**Figura 1. 3. Carga de una celda en una operación electroquímica.**

*Fuente: Linden, 2004.*

#### **1.1.4. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PILAS PRIMARIAS.**

Aunque una serie de combinaciones de ánodo-cátodo se pueden utilizar como sistemas de pilas primarias, relativamente pocos han logrado éxito en la práctica. El Zinc ha sido por mucho el material del ánodo más popular para las pilas primarias, debido a su buen comportamiento electroquímico, la compatibilidad con electrolitos acuosos, la vida útil razonablemente buena, además de su bajo costo. El Aluminio es atractivo debido a su alto potencial electroquímico y disponibilidad, pero debido a su limitado rendimiento electroquímico, no se ha desarrollado con éxito en un sistema práctico de pila primaria. Ahora está siendo considerado el Aluminio mecánicamente recargable en pilas de aire y en los sistemas de pila de reserva. Las propiedades eléctricas del Magnesio, también tienen atractivo por ser de bajo costo y se ha utilizado con éxito en una pila primaria, en particular para aplicaciones militares, debido a su alta densidad de energía y buena conservación.

El interés comercial ha sido limitado. El Magnesio también es popular como ánodo en las pilas de reserva. Ahora hay un creciente interés en el Litio, que tiene la mayor densidad de energía y el potencial gravimétrico estándar de todos los metales. Los sistemas de pilas de ánodo de Litio, utilizando un número de diferentes electrolitos no acuosos en la que el Litio es estable y diferentes materiales catódicos, ofrecen la oportunidad de densidad de energía superior y otros avances en las características de funcionamiento de los sistemas de pilas primarias.(Kiehne, 2003)

#### **1.1.4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS PILAS PRIMARIAS.(Linden, 2004)**

Entre los diferentes tipos de pilas primarias tenemos las de mayor significancia como se desarrollan a continuación:

##### **1.1.4.1.1. Pila de Zinc-Carbono.**

La pila de celda seca de Leclanché o de Zinc-Carbono ha existido por más de 100 años y había sido la más utilizada de todas las pilas secas debido a su bajo costo, el rendimiento relativamente bueno, y disponibilidad inmediata.

El bajo costo de la pila de Leclanché es una atracción importante, pero ha perdido cuota de mercado considerable en los últimos años, salvo en los países en desarrollo, debido a las nuevas pilas primarias con características de rendimiento superior.

Las pilas y baterías de muchos tamaños y características han sido fabricados para cumplir con los requisitos de una amplia variedad de aplicaciones. Mejoras significativas en la capacidad y vida útil se hicieron con este sistema depila en el período comprendido entre 1945 y 1965 a través de la utilización de nuevos

materiales (como el Dióxido de Manganeso electrolítico y Cloruro de Zinc) y diseños de celdas (como el papel revestido de la celda).

#### **1.1.4.1.2. Pila alcalina de Zinc / Dióxido de Manganeso.**

En la última década, una porción creciente del mercado de la pila primaria se ha desplazado a la pila alcalina Zn / MnO<sub>2</sub>. Este sistema se ha convertido en la pila de elección debido a su rendimiento de corriente superior a bajas temperaturas y de su mejor vida útil. Si bien es más cara que la pila de Leclanché (sobre una pila primaria convencional), es más rentable para aquellas aplicaciones que requieren de alta velocidad o de baja capacidad de temperatura, donde la pila alcalina puede superar a la pila de Leclanché por un factor de 2 a 10. Además, la vida útil de la pila alcalina, con frecuencia es la característica seleccionada para aplicaciones en las que la pila se usa de forma intermitente y expuesta a condiciones de almacenamiento no controlados (tales como linternas de los consumidores y las alarmas de humo). La mayoría de los avances recientes han sido el diseño de las pilas que proporcionen un mejor rendimiento de alta velocidad para su uso en cámaras y otros equipos electrónicos que requieren de esta capacidad de alta potencia.

#### **1.1.4.1.3. Pila de Zinc / Óxido de Mercurio.**

La pila de Zinc - Oxido de Mercurio es otro sistema primario de ánodo de Zinc. Esta pila se desarrolló durante la Segunda Guerra Mundial para aplicaciones de comunicaciones militares, debido a su buena conservación y de alta densidad de energía.

En el período de la posguerra, fue utilizado como fuente de energía en los relojes electrónicos, calculadoras, audífonos, equipos fotográficos, y aplicaciones

similares que requieren una fiabilidad a largo plazo en una fuente miniatura de corriente.

En la última década, el uso de la pila de Óxido de Mercurio tiene su disminución, debido principalmente a los problemas ambientales asociados con el Mercurio y su sustitución por otros sistemas de pilas, tales como el Zinc / Aire y pilas de Litio, que tienen un rendimiento superior para muchas aplicaciones.

#### **1.1.4.1.4. Pila de Cadmio / Óxido de Mercurio.**

La sustitución del Cadmio por el ánodo de Zinc se traduce en una tensión más baja, pero el sistema es muy estable, con una vida útil de hasta 10 años, así como su rendimiento a temperaturas altas y bajas.

Debido a su tensión voltaica más baja, la capacidad de vatios-hora de esta pila es de aproximadamente el 60% de la capacidad de la pila de Zinc / Óxido de Mercurio. Una vez más, debido a las características peligrosas de Mercurio y el Cadmio, se limita el uso de dicha pila.

#### **1.1.4.1.5. Pila Zinc / Óxido de Plata.**

La pila de Zinc / Óxido de Plata es similar en diseño a la pila de botón de Zinc / Óxido de Mercurio, pero tiene una densidad de energía mayor (en función del peso) y un mejor rendimiento a bajas temperaturas.

Estas características hacen de este sistema de pila conveniente para el uso en aparatos auditivos, aplicaciones fotográficas y relojes electrónicos. Sin embargo, debido a su alto costo y el desarrollo de sistemas de pilas, el uso de este sistema

de pilas, como una pila primaria, se ha limitado principalmente a aplicaciones como pila de tipo botón donde se justifica el costo más elevado.

#### **1.1.4.1.6. Pila Zinc / Aire.**

El sistema de pilas de Zinc /Aire se caracteriza por su alta densidad energética, pero sólo se ha utilizado en grandes pilas de baja potencia para aplicaciones de señalización y ayudas a la navegación. Con el desarrollo de los electrodos de aire, la capacidad de alta velocidad del sistema se ha mejorado y las pequeñas pilas de tipo botón se utilizan ahora ampliamente en los audífonos, la electrónica, y aplicaciones similares.

Estas pilas tienen una densidad muy alta de energía como ningún material catódico activo necesario. Un uso más amplio de este sistema y el desarrollo de las pilas más grandes han sido lentos a causa de algunas de sus limitaciones de rendimiento (sensibilidad a temperaturas extremas, humedad y otros factores ambientales, así como una pobre vida útil activa y la densidad de baja potencia).

Sin embargo, debido a su densidad de energía atractiva, la pila de Zinc / Aire y otras pilas de Metales / Aire están siendo consideradas seriamente para una serie de aplicaciones electrónicas de consumo portátil y, eventualmente, para dispositivos más grandes como los vehículos eléctricos, posiblemente en una reserva o mecánicamente recargable de configuración .

#### **1.1.4.1.7. Pilas de Magnesio.**

Mientras que el Magnesio tiene propiedades electroquímicas atractivas, existe un interés comercial relativamente poco en las pilas de Magnesio, debido a la generación de gas Hidrógeno durante la descarga y almacenamiento relativamente pobre de una celda de una descarga parcial. Las pilas secas de Magnesio se han utilizado con éxito en equipos de comunicaciones militares, aprovechando la larga vida útil de una pila en buen estado, incluso a altas temperaturas y su densidad de energía mayor.

#### **1.1.4.1.8. Pilas de Aluminio.**

El Aluminio es otro material del ánodo atractivo con una alta densidad de energía teórica, pero los problemas tales como la polarización y la corrosión han inhibido el desarrollo de un producto comercial. También, se está considerando una serie de aplicaciones, con la promesa de utilizarse como una reserva de la pila recargable usada en la actualidad.

Se resume toda esta información en la Tabla 1.1.

**TABLA 1. 1. TIPOS Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PILAS.**

| TIPO DE PILA                                  | CARACTERÍSTICA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pila de Zinc-Carbono.                         | La pila de celda seca de Leclanché o de Zinc-Carbono por muchos ha sido la más utilizada de todas las pilas secas debido a su bajo costo, el rendimiento relativamente bueno, y disponibilidad inmediata.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Pila alcalina de Zinc / Dióxido de Manganeso. | Este sistema se ha convertido en la pila de elección debido a su rendimiento de corriente superior más alto a bajas temperaturas y de su mejor vida útil. Si bien es más caro que la pila de Leclanché, es más rentable para aquellas aplicaciones que requieren de alta velocidad o de baja capacidad de temperatura, donde la pila alcalina puede superar a la pila de Leclanché por un factor de 2 a 10. La mayoría de los avances recientes han sido el diseño de las pilas que proporcione un mejor rendimiento de alta velocidad para el uso en cámaras y otros equipos electrónicos que requieren de esta capacidad de alta potencia.                                          |
| Pila de Zinc / óxido de Mercurio.             | La pila de Zinc - óxido de Mercurio es otro sistema primario de ánodo de Zinc. En el período de la posguerra (Segunda Guerra Mundial), fue utilizado como fuente de energía en los relojes electrónicos, calculadoras, audífonos, equipos fotográficos, y aplicaciones similares que requieren una fiabilidad a largo plazo en una fuente miniatura de corriente. En los últimos años el uso de la pila de óxido de Mercurio tiene su disminución, debido principalmente a los problemas ambientales asociados con el Mercurio y su sustitución por otros sistemas de pilas, tales como el Zinc / Aire y pilas de Litio, que tienen un rendimiento superior para muchas aplicaciones. |
| Pila de Cadmio / óxido de Mercurio.           | Debido a su tensión voltaica más baja, la capacidad de vatios-hora de esta pila es de aproximadamente el 60% de la capacidad de la pila de Zinc / óxido de Mercurio. Esta batería tiene una vida útil de hasta 10 años, así como su rendimiento a temperaturas altas y bajas. Una vez más, debido a las características peligrosas de Mercurio y el Cadmio, se limita el uso de dicha pila.                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Pila Zinc / óxido de Plata.                   | La pila de Zinc/ Óxido de Plata es similar en diseño a la de pila de botón de Zinc / óxido de Mercurio, pero tiene una densidad de energía mayor (en función del peso) y un mejor rendimiento a bajas temperaturas. Estas características hacen de este sistema de pila conveniente para el uso en aparatos auditivos, aplicaciones fotográficas y relojes electrónicos. Sin embargo, debido a su alto costo y el desarrollo de sistemas de pilas, el uso de este sistema de pilas, como una pila primaria, se ha limitado principalmente a aplicaciones como pila de tipo botón donde se justifica el costo más elevado.                                                             |
| Pila Zinc / Aire.                             | El sistema de pilas de Zinc /aire se caracteriza por su alta densidad energética, pero sólo se ha utilizado en grandes pilas de baja potencia para aplicaciones de señalización y ayudas a la navegación. Sin embargo, debido a su densidad de energía atractiva, la pila de Zinc / Aire y otras pilas de metales / aire están siendo consideradas seriamente para una serie de aplicaciones de electrónica de consumo portátil y, eventualmente, para dispositivos más grandes como los vehículos eléctricos, posiblemente en una reserva o mecánicamente recargable de configuración .                                                                                              |
| Pilas de Magnesio                             | Mientras que el magnesio tiene propiedades electroquímicas atractivas, existe un interés comercial relativamente poco en las pilas de magnesio, debido a la generación de gas de Hidrógeno durante la descarga y almacenamiento relativamente pobre de una celda de una descarga parcial. Las pilas secas de magnesio se han utilizado con éxito en equipos de comunicaciones militares.                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Pilas de Aluminio.                            | El Aluminio es otro material del ánodo atractivo con una alta densidad de energía teórica, pero los problemas tales como la polarización y la corrosión han inhibido el desarrollo de un producto comercial.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

## 1.2. COMPOSICIÓN DE LAS PILAS ALCALINAS.

El ánodo de las pilas alcalinas contiene Zinc en polvo con una sustancia inhibidora de la corrosión y el compacto cátodo de Óxido de Manganeso está mezclado con carbón grafito y negro de acetileno.

El Dióxido de Manganeso obtenido por medios electrolíticos es el que provee capacidad y mayor reactividad a las pilas alcalinas en comparación con las pilas Zinc-Carbón las cuales emplean Óxido de Manganeso de los minerales naturales, como se puede visualizar en la Figura 1.4.

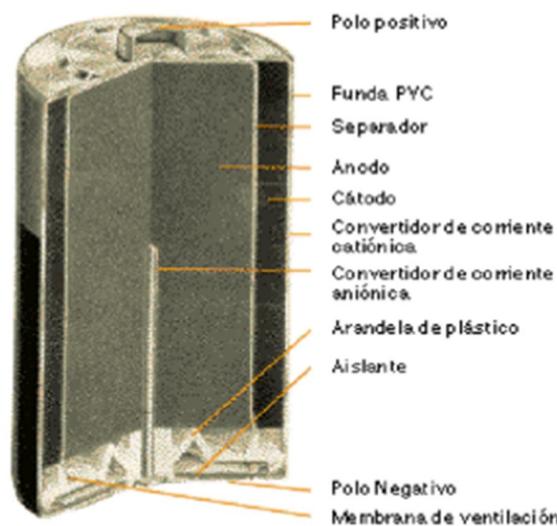


Figura 1. 4. Esquema de una pila alcalina.

*Fuente: Linden, 2004.*

Con un contenido de Mercurio que ronda el 0,1% de su peso total. Es una versión mejorada de la pila Zinc / C en la que se ha sustituido el conductor iónico Cloruro de Amonio por Hidróxido Potásico (de ahí su nombre de alcalina).(Linden, 2004)

El recipiente de la pila es de Acero y la disposición del Zinc y del Óxido de Manganeso (IV) es la contraria, situándose el Zinc, ahora en polvo, en el centro.

La cantidad de Mercurio empleada para regularizar la descarga es mayor. Esto le confiere mayor duración, más constancia en el tiempo y mejor rendimiento.

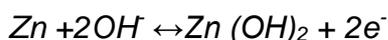
En contra su precio es más elevado. También suministra una fuerza electromotriz de 1,5 V. Se utiliza en aparatos de mayor consumo como: grabadoras portátiles, juguetes con motor, flashes electrónicos.

El ánodo es de Zinc amalgamado y el cátodo es un material despolarizador que es en base al óxido de Manganeso, Óxido Mercúrico mezclado íntimamente con grafito, y en casos extraños Óxido de Plata (estos dos últimos son de uso muy costoso, peligrosos y tóxicos) reducen su resistividad eléctrica. (Kiehne, 2003)

El electrolito es una solución de Hidróxido Potásico (KOH), el cual presenta una resistencia interna bajísima, lo que permite que no se tengan descargas internas y la energía pueda ser acumulada durante mucho tiempo. Este electrolito en las pilas comerciales es endurecido con gelatinas o derivados de la celulosa.(Kiehne, 2003)

Dentro de las reacciones que se presentan en la pila alcalina se tienen:

La reacción en el ánodo es:



La reacción del cátodo es:



Existe cierta innovación en las pilas alcalinas que dentro de unos años estará en el mercado que es la pila de aire, cuya reacción en el cátodo es:



Este tipo de pila se fabrica de la siguiente forma: el ánodo consta de una tira de Zinc corrugada devanada en espiral de 0.051 a 0.13 mm de espesor que se amalgama después de armarla. (Kiehne, 2003)

Hay dos tiras de papel absorbente resistente a los álcalis interdevanadas con la tira de papel de Zinc, de modo que el Zinc sobresalga por la parte superior y el papel por la parte inferior. (Kiehne, 2003)

El ánodo está aislado de la caja metálica con un manguito de poliestireno. La parte superior de la pila es de Cobre y hace contacto con la tira de Zinc para formar la terminal negativa de la pila. La pila está sellada con un ojillo o anillo aislante hecho de neopreno. La envoltura de la pila es químicamente inerte a los ingredientes y forma el electrodo positivo. (Kiehne, 2003)

Durante la descarga de la pila, sus componentes primarios sufren transformaciones que se representan de una manera sencilla a través de una reacción química global que ha sido comúnmente aceptada. (Kiehne, 2003)



Esta resulta ser la reacción más probable pero en muchos casos los productos cambian debido a las condiciones de descarga. (Kiehne, 2003)

El Zinc en polvo empleado en las pilas alcalinas debe ser de alta pureza (99.85-99%) y generalmente se produce por electrólisis. En estas condiciones se esperaría que el 100% del Zinc activo se emplee en la aplicación final, pero este no es el caso ya que solo el 30% del Zinc se usa para generar la capacidad eléctrica de la pila. (Linden, 2004)

El Zinc es un recurso limitado en la Tierra, datos de la “US Bureau of Mines” informan que los suministros naturales de Zinc se agotarán dentro de 20 a 40 años.(de Souza, 2001)

Existen múltiples posibilidades para el tratamiento o disposición de pilas agotadas que varían en cuanto a su requerimiento energético, nivel de reducción del impacto ambiental y costo principalmente.

### **1.3. DIFERENTES TAMAÑOS Y DISEÑO DE LAS PILAS.(Linden, 2004)**

Las pilas primarias y las secundarias se producen en diversos diseños, fundamentalmente, entre los cuales se pueden distinguir:

- a) Redondas o cilíndricas.
- b) Pilas de tipo de botón.
- c) Pilas prismáticas.

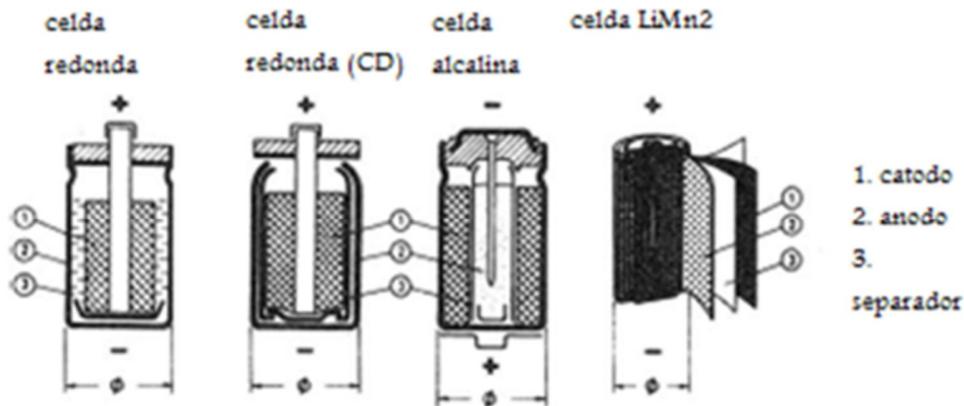
A continuación se describen de forma detallada los diferentes tipos de diseños de las pilas.

#### **1.3.1. PILAS REDONDAS O CILÍNDRICAS.**

Son caracterizadas por dimensiones de diámetro D y altura H para  $H > D$ . (Ullmann, 2004)

Son en su mayoría celdas primarias como Níquel-Cadmio, Níquel-Hidruro de metal, y baterías de ión Litio. (Ullmann, 2004)

En la Figura 1.5 se muestran los diferentes diseños que pueden llegar a tener una pila cilíndrica.



**Figura 1. 5 Comparación de diferentes diseños de celdas cilíndricas.**

*Fuente: Kiehne, 2003.*

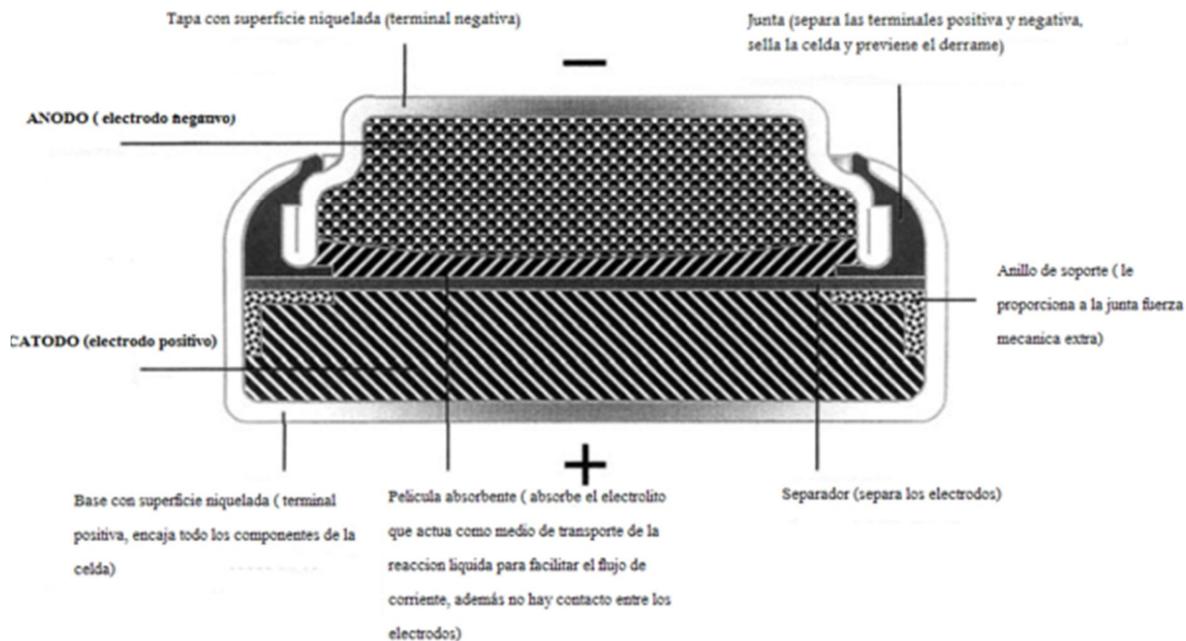
### 1.3.2. PILAS DE TIPO BOTÓN.

Son llamadas así, por ser pilas de tamaño reducido, de forma chata y redonda. Tiene amplios usos como en pilas primarias de Níquel-Cadmio, Níquel- Hidruro de metal, y baterías de Litio. (Ullmann, 2004)

El mercado de artículos electrónicos requiere cada vez más de ellas. Son imprescindibles para audífonos, marcapasos, relojes, calculadoras y aparatos médicos de precisión. Aunque hay de varios tipos las más frecuentes son las pilas botón de Mercurio, que son las que contienen más Mercurio por unidad. (Ullmann, 2004)

Las pilas botón de Litio, en cambio, no contienen ni Mercurio ni Cadmio, o sea que son una alternativa interesante para evitar el consumo de las pilas tipo botón de Mercurio.(Ullmann, 2004)

En la Figura 1.6 se muestra la construcción de una pila de tipo botón.



**Figura 1. 6. Corte transversal de una celda de tipo botón.**  
*Fuente: Kiehne, 2003.*

### 1.3.3. PILAS PRISMÁTICAS.

Son caracterizados por dimensiones de longitud, anchura, y altura. Este diseño se usa principalmente para celdas secundarias más grandes con electrodos en forma de platos. Pero también existen celdas prismáticas pequeñas e incluso miniaturas como las usadas en las tarjetas de crédito modernas. Las construcciones muy planas de la celda (por ejemplo, debajo de 1 mm en el espesor) pueden ser aún

posibles. Una ventaja del diseño prismático es la posibilidad de usar eficientemente el volumen rectangular.(Ullmann, 2004)

#### 1.3.4. NOMENCLATURA DEL SISTEMA DE LA IEC<sup>4</sup> PARA PILAS. (Díaz y Arias, 2004)

Tanto las pilas desechables como las recargables se consiguen en distintas formas y a su vez también es posible la diferenciación en tamaños, los cuales están estandarizados según la IEC para baterías primarias, que entró en vigencia en 1992, Sus denominaciones son micro (AAA, LR03, R03, AM4, E92), mignon (AA, LR6, R06, AM3), baby (C, LR14, R14, AM2, E93), mono (D, LR20, R20, AM1), 9V (1604 D, 6LR61, 6AM6, 522), 4,5V (3LR12, 1203), Spezial (LR61, AAAA, E96) y Lady (LR1, N, E90), tal como se muestra en la Tabla 1.2.

Si hay número que precede a la denominación por ejemplo 3R20 significa que las tres celdas se conectan en serie, si el número aparece al final separado por un guion ejemplo R20-3 significa que las tres celdas están conectadas en paralelo.

**TABLA 1.2 TIPOS DE PILAS ESTANDARIZADOS**

| <b>TIPO</b>   | <b>CÓDIGO IEC</b> | <b>CÓDIGO ANSI</b> | <b>TAMAÑO d X h (mm)</b> |
|---------------|-------------------|--------------------|--------------------------|
| <b>Mono</b>   | R 20              | D                  | 34.4 X 61.5              |
| <b>Baby</b>   | R 14              | C                  | 26.2 X 50                |
| <b>Mignon</b> | R 6               | AA                 | 14.5 X 50.5              |
| <b>Lady</b>   | R 1               | N                  | 12 X 30                  |
| <b>Micro</b>  | R 03              | AAA                | 10.5 X 44.5              |

*Fuente: Linden, 2004*

<sup>4</sup> Comisión Electrotécnica Internacional.

En la Tabla 1.3 se muestra el significado de las diferentes letras para designar la forma de la pila en la nomenclatura.

**TABLA 1. 3 LETRAS PARA DESIGNAR LA FORMA DE LA PILA EN NOMENCLATURA IEC (LINDEN, 2004)**

| DESIGNACIÓN LETRA | FORMA                             |
|-------------------|-----------------------------------|
| R                 | REDONDA-CILÍNDRICA                |
| P                 | NO CILÍNDRICA                     |
| F                 | PLANA                             |
| S                 | CUADRADA, RECTANGULAR, PRISMÁTICA |

*Fuente: Linden, 2004.*

En la Tabla 1.4 se muestran las letras designadas por la IEC para las diferentes combinaciones de los componentes de las pilas.

**TABLA 1. 4 LETRAS DESIGNADAS POR LA IEC PARA SISTEMAS ELECTROMECÁNICOS.**

| LETRA | ELECTRODO POSITIVO                       | ELECTROLITO                   | ELECTRODO NEGATIVO | VOLTAJE NOMINAL (V) |
|-------|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| -     | Dióxido de Manganeso                     | Sal amoníaca, Cloruro de Zinc | Zinc               | 1.5                 |
| A     | Oxígeno                                  | Sal amoníaca, Cloruro de Zinc | Litio              | 1.4                 |
| B     | Monofloruro de Carbono                   | Electrolito orgánico          | Litio              | 3                   |
| C     | Dióxido de Manganeso                     | Electrolito orgánico          | Zinc               | 3                   |
| L     | Dióxido de Manganeso                     | Electrolito alcalino          | Zinc               | 1.45                |
| M     | Oxido de Mercurio                        | Electrolito alcalino          | Zinc               | 1.35                |
| N     | Oxido de Mercurio + Dióxido de Manganeso | Electrolito alcalino          | Zinc               | 1.4                 |
| P     | Oxígeno                                  | Electrolito alcalino          | Zinc               | 1.4                 |
| S     | Oxido de Plata Ag <sub>2</sub> O         | Electrolito alcalino          | Zinc               | 1.5                 |
| T     | Oxido de Plata AgO                       | Electrolito alcalino          | Zinc               | 1.55                |

*Fuente: Linden, 2004.*

#### 1.4. DISPOSICIÓN ADECUADA DE LAS PILAS USADAS.

Las pilas son generalmente celdas galvánicas que convierten la energía química en energía eléctrica. Las pilas son, hoy en día las fuentes móviles de energía, ya no podemos imaginar la vida en el mundo moderno sin ellas. Cada año en Alemania<sup>5</sup>, aproximadamente mil millones de pilas y acumuladores portátiles se venden a Estados Unidos, un equivalente de alrededor de 30.000 toneladas como se puede visualizar en la Tabla 1.5.

Podemos afirmar que el 85% del mercado de las pilas comprende pilas primarias y pilas secundarias no recargables, contra el de las pilas recargables del 15%.

Dado que la producción y el uso de pilas y acumuladores portátiles se han convertido en algo de relevancia ecológica, el foco principal se ha convertido ahora en el producto gastado, el de los residuos.

La prevención, el reciclado y su posterior eliminación es el orden prescrito por la Dirección Alemana de residuos y reciclaje (Ley para promover la gestión del ciclo de vida y garantizar la eliminación de residuos peligrosos del medio ambiente de fecha 27 de septiembre de 1994).

En principio, la industria de la pila está de acuerdo con estos objetivos. Incluso es un ejemplo para los demás en muchos campos. De este modo, el objetivo principal es evitar las sustancias peligrosas en los términos de la eliminación y el establecimiento de procedimientos de reciclaje. (Kiehne, 2003)

---

<sup>5</sup> Alemania es tomado hoy en día líder de reciclado y disposición final de pilas y baterías usadas.

**TABLA 1. 5. PILAS PUESTAS EN CIRCULACIÓN POR USUARIOS DE GRS EN 1999 Y 2000 EN EUA.**

| TIPOS DE PILAS            | COMPONENTES | TONELADAS EN EL AÑO 1999 | TONELADAS EN EL AÑO 2000 |
|---------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>PRIMARIAS</b>          |             |                          |                          |
| <b>celdas redondas</b>    | Zn/C        | 9206                     | 9118                     |
|                           | Al /Mn      | 12156                    | 15083                    |
|                           | Zinc/Aire   | 30                       | 32                       |
|                           | Litio       | 264                      | 351                      |
| <b>celdas redondas R9</b> | Hg /O       | 6.6                      | 7                        |
|                           | Ag / O      | 54                       | 51                       |
|                           | Al /Mn      | 31                       | 34                       |
|                           | Zinc / aire | 45                       | 44                       |
|                           | Litio       | 92                       | 90                       |
| <b>SUBTOTAL</b>           |             | <b>21,885</b>            | <b>24,810</b>            |
| <b>SECUNDARIAS</b>        |             |                          |                          |
| <b>celdas redondas</b>    | Litio / ion | 333                      | 426                      |
|                           | Ni /MH      | 672                      | 1689                     |
|                           | Al /Mn      | 6,6                      | 19                       |
|                           | Pb          | 290                      | 482                      |
|                           | Ni /Cd      | 1840                     | 1840                     |
| <b>celdas redondas R9</b> | Litio / ion | 0.5                      | 4.7                      |
|                           | Ni /MH      | 4.5                      | 9.9                      |
|                           | Ni /Cd      | 1.5                      | 3.9                      |
| <b>SUBTOTAL</b>           |             | <b>3148</b>              | <b>4475</b>              |
| <b>TOTAL</b>              |             | <b>25,033</b>            | <b>29,284</b>            |

*Fuente: Kiehne, 2003.*

#### 1.4.1. SISTEMAS PRINCIPALES Y SU APLICACIÓN.(Linden, 2004)

En el siguiente resumen, se encuentra una selección de los sistemas electroquímicos actuales y sus áreas típicas de aplicación como se puede visualizar en la Tabla 1.6. Debido a las diferentes áreas de aplicación es necesaria la fabricación de varios tamaños como lo indica la Tabla 1.7.

**TABLA 1. 6. ÁREAS DE APLICACIÓN DE LAS PILAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS**

| TIPOS DE PILAS           | EJEMPLOS DE ÁREAS DE APLICACIÓN          |
|--------------------------|------------------------------------------|
| <b>PILAS PRIMARIAS</b>   |                                          |
| Al / Mn                  | Grabadoras, linternas                    |
| Zn /C                    | Relojes de cocina, relojes despertadores |
| Litio                    | Cámaras                                  |
| Pilas redondas R9        | Juguetes, relojes, audífonos             |
| <b>PILAS SECUNDARIAS</b> |                                          |
| Ni / Cd                  | Taladros, cepillos de dientes eléctricos |
| NiMH/Li-ion              | Celulares, computadoras portátiles       |
| Pilas redondas R9        | Calculadoras, computadoras               |

*Fuente: Kiehne, 2003.*

**TABLA 1. 7. SELECCIÓN ÓPTIMA DE DIFERENTES TAMAÑOS DE PILAS**

| DESIGNACIÓN INTERNACIONAL | AL / MN | ZN / C | VOLTAJE(V )  |
|---------------------------|---------|--------|--------------|
| <b>AA</b>                 | LR 6    | R 6    | 1.5          |
| <b>AAA</b>                | LR 03   | R 03   | 1.5          |
| <b>C</b>                  | LR 14   | R 14   | 1.5          |
| <b>D</b>                  | LR 20   | R 20   | 1.5          |
| <b>9V</b>                 | 6 LR 61 | 6 F 22 | 6* 1.5 = 9   |
| <b>4.5V</b>               | 3 LR 12 | 3 R 12 | 3* 1.5 = 4.5 |

*Fuente: Kiehne, 2003.*

Dependiendo del sistema electroquímico, algunas pilas contienen sustancias peligrosas como el Mercurio, el Cadmio y el Plomo. La Tabla 1.8 muestra un resumen de las principales sustancias contenidas en pilas y acumuladores portátiles en porcentaje peso. (La composición del material varía significativamente dependiendo del tamaño de la pila, el tipo y composición; todas

promedios) Futuras aplicaciones móviles de las pilas requieren tanto el poder, la capacidad de energía y el bajo peso, una combinación que ya no puede ser proporcionada por los tipos y sistemas de pilas convencionales.

**TABLA 1. 8. PRINCIPALES SUSTANCIAS CONTENIDAS EN LAS PILAS.**

| METAL                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    | ELECTROLITOS                   |     |                                          |                  |                  | NO MET    |
|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--------------------------------|-----|------------------------------------------|------------------|------------------|-----------|
| Sistema               | Pb | Ni | Cd | Zn | Mn | Ag | Hg | Li | Fe | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KOH | NH <sub>4</sub> Cl,<br>ZnCl <sub>2</sub> | electr.<br>organ | H <sub>2</sub> O | plásticos |
| Pb / PbO <sub>2</sub> | 65 |    |    |    |    |    |    |    |    | 8                              |     |                                          |                  | 17               | 10        |
| NiCd                  |    | 20 | 15 |    |    |    |    |    | 45 |                                | 5   |                                          |                  | 10               | 5         |
| Ácido                 |    |    |    | 20 | 25 |    |    |    | 20 |                                |     |                                          | 5                |                  |           |
| alcalinas             |    |    |    | 20 | 30 |    |    |    | 20 |                                | 5   |                                          |                  | 10               | 20        |
| Zn / AgO <sub>2</sub> |    |    |    | 10 |    | 30 | 1  | 40 |    | 3                              |     |                                          |                  | 10               | 15        |
| Zn / Hg0              |    |    |    | 10 |    |    | 30 |    | 40 |                                | 3   | 6                                        |                  | 10               |           |
| Zn / O <sub>2</sub>   |    |    |    | 30 |    |    | 2  |    | 45 |                                | 4   |                                          |                  | 6                | 11        |
| Li / MnO <sub>2</sub> |    |    |    |    | 30 |    |    |    | 50 |                                |     | 8                                        |                  | 8                | 12        |

Fuente: Fuente: Kiehne, 2003.(Cardoso Subieta, 2003).

#### 1.4.2. IMPORTANCIA DE LA ELIMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS.(Farhat Ali, 2005)

Sin entrar en detalles respecto a la toxicidad y la ecotoxicidad de los metales pesados contenidos en las pilas, está claro que las grandes cantidades de Mercurio, Cadmio o Plomo no deben ser eliminados en instalaciones de “eliminación de residuos domésticos”.

Los principios básicos de la Unión Europea y, en particular, la industria alemana de la pila, instan a la prevención de sustancias nocivas en el Medio Ambiente; cuando esto es inevitable, se procede a la separación y el reciclado de estas pilas.

#### **1.4.2.1. MERCURIO.(Linden, 2004)**

En diciembre de 1998, como parte de una enmienda a la actual directiva de la pila 1991, la Comisión Europea prohibió la comercialización de pilas y acumuladores, con un contenido de Mercurio más de 5 ppm (partes por millón) a partir del 1 de enero de 2000.

La prohibición incluye las pilas y acumuladores incorporados en aparatos. Sólo las pilas y baterías construidas a partir de celdas redondas con un contenido de Mercurio no superior al dos por ciento en peso, se excluyen de esta prohibición. La adición de Mercurio ha sido completamente eliminada con éxito de pilas no recargables portátiles (pilas convencionales).

Los proveedores principales de pilas en Europa (que cubren aproximadamente el 95% del mercado) han sido libres de Mercurio desde 1994. Los gastos financieros para el desarrollo y los gastos de funcionamiento para la producción libre de Mercurio eran y siguen siendo considerables.

El flujo de residuos, sin embargo, seguirá conteniendo también una cierta cantidad de Mercurio durante algún tiempo después de la prohibición del mismo. Esto tiene consecuencias para el proceso de reciclaje como se observa en la Figura 1.7.

Como otra contribución importante a la reducción de sustancias peligrosas, los fabricantes de pilas de Europa ya habían decidido a mediados de 1999 cesar las ventas de óxido de Mercurio, pilas de celdas redondas, que se utilizan principalmente en aparatos auditivos. Como alternativa, se utilizan pilas de Zinc /

Aire con un contenido de Mercurio bajo (menos del 1 por ciento del peso de Hg). Los avances en los audífonos y tecnología de pilas, hace posible utilizar estas pilas.

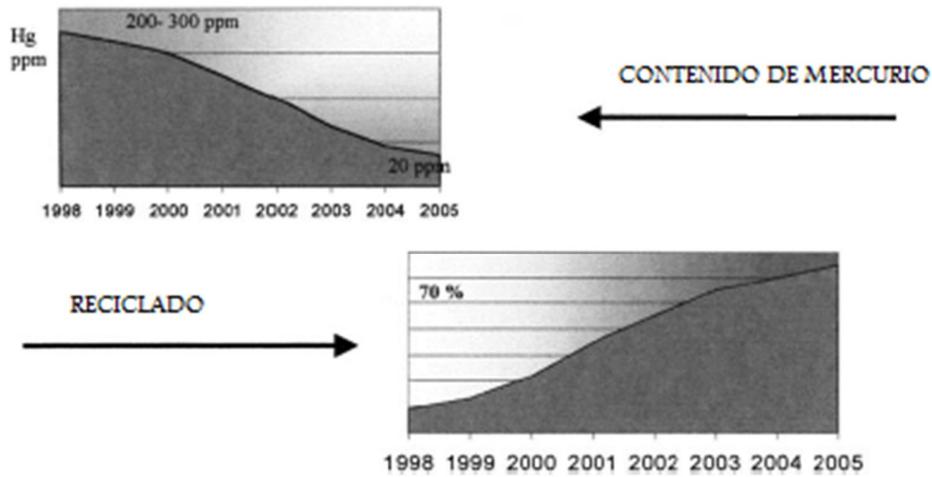


Figura 1. 7. Interdependencia contenido – reciclado de Mercurio.

Fuente: Kiehne, 2003.



Figura 1. 8. Figura representativa de contenido de Hg, Cd y Pb en pilas.

Fuente: Kiehne, 2003.

Como parte de la aplicación de la mencionada Directiva de la UE, la comercialización de pilas de óxido de Mercurio también debería ser prohibido a

partir del 1 de enero del año 2000. Esta directiva sigue en espera de ejecución en la legislación española.

El Decreto alemán de pilas incluye la pilas Níquel / Cadmio en la categoría de pilas que contengan sustancias nocivas. En ciertas áreas de aplicación, son cada vez más las pilas de Níquel-Cadmio reemplazadas por pilas híbridas libres de metales pesados. Recientemente, las pilas de ion Litio se han ofrecido en el mercado, especialmente para ordenadores portátiles y los teléfonos móviles. Estas, también, no contienen Mercurio, Cadmio ni Plomo. Pilas que contengan Cadmio están etiquetadas como en la Figura 1.8.

#### **1.4.2.2. PLOMO.(Linden, 2004)**

Una batería de Plomo es un acumulador en la que los electrodos consisten principalmente de Plomo, mientras que el Ácido Sulfúrico diluido se utiliza como un electrolito. El Plomo se utiliza en forma de compuestos bivalente y tetravalente ( $PbSO_4$  y  $PbO_2$ ) y da lugar a una esponja porosa, dando así la batería de Plomo-antimonio o Plomo-Calcio las aleaciones de las grandes redes de baterías de Plomo. El nivel de uso de baterías de Plomo en el mercado de los electrodomésticos es bajo. Las principales áreas de aplicación son principalmente para baterías de automotores, así como para el suministro de energía ininterrumpida para los sistemas fijos. Las baterías que contienen Plomo son etiquetados como en la Figura 1.8 mostrada anteriormente.

## **1.5. EFECTO A LA SALUD Y AL MEDIO AMBIENTE CAUSADAS POR LAS PILAS ALCALINAS USADAS.**

El problema de la contaminación de las pilas comienza luego de que son gastadas por el uso y desechadas. La peligrosidad de éstas como residuos domésticos proviene fundamentalmente de la presencia de metales pesados en su composición química.

### **1.5.1. ELEMENTOS PELIGROSOS PARA EL AMBIENTE Y EL SER HUMANO.**

Entre los metales pesados que califican como “dañinos para la salud”, destacan el Plomo y el Mercurio, seguidos por el Berilio, el Bario, el Cadmio, el Cobre, el Manganeseo, el Níquel, el Estaño, el Vanadio y el Zinc. Aunque su presencia natural no debiera ser peligrosa, por cuanto son parte del equilibrio de la naturaleza, su producción se ha incrementado vertiginosamente desde la Revolución Industrial, con el correspondiente aumento de emisiones que ello conlleva.

Metales como el Mercurio se pueden vaporizar. Otros metales, como el Cadmio y el Plomo, pueden concentrarse en las cenizas producto de la incineración. Cualquiera que sea el camino, causa enormes problemas ambientales. La fuente más grande de Mercurio en la basura doméstica, es la de las pilas de la casa, especialmente alcalinas y pilas de botón, vía por la que se aumenta el riesgo de contaminación del agua, que después beberemos. Una manera de reducir el número de pilas que desechamos es usar pilas recargables.

Las pilas de los teléfonos inalámbricos, computadoras y teléfonos celulares contaminan bastante por su contenido de metales pesados como el Cadmio.

Los riesgos a la salud y al Medio Ambiente por la exposición de los diferentes contaminantes que contienen pilas y baterías, será –sin lugar a dudas- de difícil cuantificación, quizá en términos de salud pública se podrían hacer análisis comparativos de enfermedades que se han acrecentado en las últimas décadas, pero no habrá que atribuir únicamente a estos elementos.

Sin embargo, resta cuestionarse sobre el destino de tantos componentes tóxicos que ingresaron y que seguramente serán parte de los basureros, tiraderos, cenizales, ríos, terrenos, lagos y lagunas, terrenos baldíos que hacen a nuestras comunidades, pueblos, cantones y ciudades focos de posible contaminación.

Seguro, que esos componentes tóxicos se encuentran en terrenos de cultivo, en el cauce de ríos, en el aire, y en los tejidos de animales y el organismo humano, conjuntamente, claro está con otras fuentes contaminantes.

Esta información intenta otorgar un carácter precautorio, y tratar de contrarrestar y precautelar mayores daños a la salud humana y animal y al medio ambiente; esto se logrará sólo a través de la participación social y la formación de la opinión pública y la necesaria sensibilización, la Tabla 1.9 menciona los efectos a la salud humana y al medio ambiente de diferentes sustancias.

En todo caso si se practicase una separación selectiva de pilas y baterías, se estaría haciendo un apreciable beneficio en la disminución de metales pesados, toda vez que con el paso del tiempo, sus carcacas se deshacen u oxidan, liberándose los componentes tóxicos que una vez expuestos pueden sufrir su lixiviación, que no es más que el arrastre con el agua de la lluvia, riachuelos, acequias, humedad de la basura, y la misma descomposición de la materia orgánica, llevando esos materiales a otras fuentes, a los suelos cercanos y a los cuerpos de agua superficiales o subterráneos a los ríos, lagunas, pozos y estancos de agua para el consumo animal, humano y riego.

**TABLA 1. 9. DAÑOS A LA SALUD Y AL MEDIO AMBIENTE DE DIFERENTES  
SUSTANCIAS.**

| SUSTANCIA       | FUENTES DE EXPOSICIÓN                                                                                                                                      | DAÑOS A LA SALUD                                                                                                                                                                                                                                                                            | DAÑOS AL MEDIO AMBIENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>MERCURIO</b> | Al respirar aire contaminado, al ingerir agua y alimentos contaminados                                                                                     | Posible cancerígeno. Una alta exposición puede dañar el cerebro, los riñones y el feto, provocando retraso mental, en el andar o el habla, falta de coordinación, ceguera y convulsiones,                                                                                                   | El Mercurio puede contaminar el agua o a la tierra a causa de depósitos naturales de este metal o por el que se emite en los basureros. El metil Mercurio es bioacumulable, es decir se acumula en los tejidos de los peces.                                                                                             |
| <b>CADMIO</b>   | Lugares donde se manufacturan productos de Cadmio, al consumir alimentos o agua contaminados con Cadmio.                                                   | Respirar altos niveles de Cadmio produce lesiones en los pulmones e ingerirlo produce daño a los riñones. En dosis altas, puede producir la muerte. Ingerir alimentos o tomar agua con Cadmio irrita el estómago e induce vómitos y diarrea. El Cadmio y sus compuestos son carcinogénicos. | El Cadmio entra al aire de fuentes como la minería, industria y al quemar carbón y desechos domésticos. Las partículas pueden viajar largas distancias antes de depositarse en el suelo o en el agua. El Cadmio entra al agua y al suelo de vertederos y de derrames o escapes en sitios de desechos peligrosos.         |
| <b>NÍQUEL</b>   | Ingerir alimentos contaminados con Níquel es fuente de exposición. Reacción alérgica y contacto de la piel con suelo, agua o metales que contienen Níquel. | Efectos más comunes del Níquel son efectos de la piel. Respirar altas cantidades produce bronquitis crónica y cáncer del pulmón y de los senos nasales.                                                                                                                                     | El Níquel es liberado a la atmósfera por industrias que manufacturan o usan Níquel por plantas que queman petróleo o carbón y por incineradores de basura. En el aire, se adhiere a partículas de polvo que se depositan en el suelo. El Níquel liberado en desagües industriales termina en el suelo o en el sedimento. |
| <b>LITIO</b>    | El hidróxido de Litio tiene aplicación en la industria de cerámica y en la medicina como antidepresivo y en sistemas de aire acondicionado.                | Neurotóxico y tóxico para el riñón. Intoxicación por Litio produce fallas respiratorias, depresión del miocardio, edema pulmonar y estupor profundo. Daño al sistema nervioso llegando a estado de coma e incluso la muerte.                                                                | El Litio puede infiltrarse fácilmente a los mantos acuíferos, se ha encontrado en pequeñas cantidades en diferentes especies de peces. El Litio no es volátil por lo que pueden regresar a la superficie a través de deposición húmeda o seca.                                                                           |
| <b>ZINC</b>     | Ingestión de alimentos, agua o suplementos alimenticios.                                                                                                   | La ingestión de dosis muy altas de Zinc, puede producir calambres estomacales, náusea y vómitos. La ingestión de niveles altos de Zinc durante varios meses puede producir anemia, daño del páncreas.                                                                                       | El agua es contaminada con Zinc, debido a la presencia de grandes cantidades de Zinc en las aguas residuales de plantas industriales. El Zinc interrumpe la actividad en los suelos, con influencias negativas en la actividad de microorganismos.                                                                       |

*Fuente: Cardoso Subieta, 2003.*

En todo caso si se practicase una separación selectiva de pilas y baterías, se estaría haciendo un apreciable beneficio en la disminución de metales pesados, toda vez que con el paso del tiempo, sus carcacas se deshacen u oxidan, liberándose los componentes tóxicos que una vez expuestos pueden sufrir su lixiviación, que no es más que el arrastre con el agua de la lluvia, riachuelos, acequias, humedad de la basura, y la misma descomposición de la materia orgánica, llevando esos materiales a otras fuentes, a los suelos cercanos y a los cuerpos de agua superficiales o subterráneos a los ríos, lagunas, pozos y estancos de agua para el consumo animal, humano y riego. La Tabla 1.10 proporciona los principales efectos en la salud de diferentes sustancias presentes en las pilas.

**TABLA 1. 10. PRINCIPALES EFECTOS EN LA SALUD DE DIFERENTES SUSTANCIAS PRESENTES EN PILAS.**

| PRINCIPALES EFECTOS EN LA SALUD |                                                                                                                                                                                                                                                        |    |                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cd                              | Cáncer.<br>Disfunciones digestivas.<br>Problemas pulmonares en el Sistema Respiratorio                                                                                                                                                                 | Mn | Disfunción cerebral y del Sistema Neurológico.<br>Disfunciones renales, hepáticas y respiratorias.<br>Malformaciones.                                                                                          |
| Pb                              | Anemia.<br>Disfunción renal.<br>Dolores abdominales (cólico, espasmo, rigidez)<br>Encefalopatía (somnolencia, disturbios mentales, convulsión, coma)<br>Neurosis periférica (parálisis)<br>Problemas pulmonares Malformaciones o anomalías en el feto. | Hg | Congestión, inapetencia, indigestión.<br>Dermatitis.<br>Lesiones renales.<br>Disturbios neurológicos y lesiones cerebrales.<br>Malformaciones, mutagénico y posible cancerígeno.                               |
| Co                              | Lesiones pulmonares en el Sistema Respiratorio.<br>Disturbios hematológicos.<br>Posible cancerígeno humano.<br>Lesiones e irritaciones en la piel.<br>Disturbios gastrointestinales.<br>Efectos cardíacos.                                             | Ni | Cáncer.<br>Lesiones en el sistema respiratorio<br>Disturbios gastrointestinales<br>Malformaciones, mutagénico, genotóxico<br>Dermatitis<br>Alteraciones en el Sistema Inmunológico                             |
| Cr                              | Cáncer del aparato respiratorio.<br>Lesiones nasales y perforaciones en el tabique<br>Disturbio en el hígado y en los riñones, pudiendo ser letal.<br>Disturbios gastrointestinales.                                                                   | Ag | Argiria (Decoloración de la piel y otros tejidos)<br>Dolores estomacales y disturbios digestivos.<br>Problemas en el Sistema Respiratorio.<br>Necrosis de la médula ósea, hígado, riñones y lesiones oculares. |
| Li                              | Disfunciones renales y respiratorias.<br>Disfunciones del Sistema Neurológico.<br>Daños a la piel y las mucosas.<br>Malformaciones.                                                                                                                    | Zn | Alteraciones hematológicas<br>Lesiones pulmonares en el Sistema Respiratorio<br>Disturbios gastrointestinales.<br>Lesiones en el páncreas.                                                                     |

*Fuente: Cardoso Subieta, 2003.*

La Tabla 1.11 brinda la cantidad de agua contaminada por tipo de pila o batería

**TABLA 1. 11. CANTIDAD DE AGUA CONTAMINADA POR TIPO DE PILA O BATERÍA.**

| <b>Cantidad de Agua Contaminada por tipo de pila o batería</b> |                                 |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| <b>Pilas, micropilas y baterías</b>                            | <b>Agua contaminada/ unidad</b> |
| CARBÓN- ZINC                                                   | 3 mil litros                    |
| ZINC- AIRE                                                     | 12 mil litros                   |
| OXIDO DE PLATA                                                 | 14 mil litros                   |
| ALCALINAS                                                      | 167 mil litros                  |
| MERCURIO                                                       | 600 mil litros                  |

*Fuente: Cardoso Subieta, 2003.*

Para el efecto, se entiende por ecotóxico “un producto químico peligroso con capacidad para ser absorbido por cualquiera de los elementos de un ecosistema y, por pequeña que sea la cantidad presente, alterar los equilibrios biológicos del mismo. Muchos de ellos tienden a persistir en el ambiente. El ser humano es un elemento más de los ecosistemas.”

Con el fin de poder actuar eficazmente sobre los problemas de ecotoxicidad, resulta muy importante establecer la relación existente entre los productos y la contaminación ambiental. Se dice que un ambiente está contaminado cuando en él aparecen sustancias o productos que no debieran estar, o cuando su concentración es distinta a la que debería haber de forma natural. En ambos casos los ciclos naturales no pueden desarrollarse adecuadamente y se rompen los equilibrios existentes.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor cuando no son química ni biológicamente degradables. Es sabido que una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación. De

hecho, la toxicidad de estos metales ha quedado documentada a lo largo de la historia: los médicos griegos y romanos ya diagnosticaban síntomas de envenenamientos agudos por Plomo mucho antes de que la toxicología se convirtiera en ciencia.

La bibliografía técnica disponible sobre el tema señala que “los contaminantes pueden seguir distintas "rutas ambientales", como por ejemplo degradarse o transformarse por acción química, bacteriana o fotoquímica, acumularse en la tierra o en el lecho de un cuerpo de agua, evaporarse, etc.

Las posibilidades son casi infinitas y, muchas veces, ni siquiera imaginadas al momento en que se introdujo el compuesto al ambiente. Los metales de las pilas no son una excepción a la posibilidad de diversas rutas ambientales (algunas similares a las del DDT<sup>6</sup>) y a generar efectos inesperados”.

#### **1.6. RECICLADO DE COMPONENTES DE PILAS ALCALINAS.(Farhat Ali, 2005)**

Existen preocupaciones en lo que concierne a la manera de deshacerse de las pilas que contienen metales tóxicos. En el pasado, el Mercurio se añadía a las pilas alcalinas y a las de Zinc. Además las pilas que contenían óxido de Mercurio, Níquel/Cadmio (Ni/Cd) contenían cantidades elevadas de Mercurio, Cadmio y Plomo para generar una preocupación medio ambiental al deshacerse de la pila de una forma incorrecta.

La ausencia de metales tóxicos en las pilas permite tirarlas sin ningún riesgo a la basura y permite que no sean consideradas como residuos peligrosos o tóxicos. Cada día que transcurre crece la importancia de reciclar, más aún cuando se trata

---

<sup>6</sup>DDT ó 1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano (DicloroDifenilTricloroetano), de fórmula  $(C_6H_4)_2CH(CCl_3)$  es un compuesto organoclorado principal de los insecticidas. Es incoloro y cristalino. Es muy soluble en las grasas y en disolventes orgánicos, y prácticamente insoluble en agua.

de residuos tan contaminantes como las pilas. Por lo menos un 30 por ciento de cada pila está constituida por compuestos tóxicos, tales como Mercurio, Plomo, Litio, Cadmio y Níquel.

Los procesos que se utilizan para la recuperación de los componentes de pilas son básicamente de 2 tipos: hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos (y en algunos casos la combinación de ambos). Se entiende por pirometalúrgicos aquellos procesos que se desarrollan a una temperatura entre 200°C-3000°C y por hidrometalúrgicos aquellos que se desarrollan en solución acuosa. Junto con éstos, algunos procesos mecánicos se utilizan para preparar las materias primas de entrada.

Existen diferentes procesos para la recuperación de metales constituyentes en una pila alcalina dentro de los cuales los más comunes se describen a continuación.

#### **1.6.1. HIDROMETALURGIA.(Farhat Ali, 2005)**

En la Hidrometalurgia se emplean soluciones acuosas para la obtención de los metales de interés. Como primera etapa en el proceso hidrometalúrgico se disponen los metales en disolución gracias a reactivos lixiviantes. Una vez que se tiene la pureza requerida de la sal metálica es preciso reducir el ión metálico a metal lo que se realiza bien con Hidrógeno o bien por electrólisis.

En Hidrometalurgia es posible operar económicamente con pequeñas plantas, aun al tamaño de plantas portátiles, diseñándolas casi a la medida de la fuente del mineral de interés y situándose in situ mientras que la pirometalurgia no ofrece esta facilidad al tener requerimientos energéticos elevados.

Se puede señalar que las técnicas hidrometalúrgicas son las técnicas analíticas

por vía húmeda más económicas. La existencia de muchas posibilidades de trabajo dificulta el encontrar la opción más favorable, sin embargo la elección se clarifica en tanto que para un metal determinado solo son posibles dos o tres combinaciones económicamente rentables. El agente lixivante, que debe usarse en gran cantidad, se seleccionará teniendo en cuenta la composición mineralógica del concentrado así como su regeneración. En otros casos, para aumentar la recuperación o la selectividad se recurre a un proceso pirometalúrgico como preparatorio a la lixiviación.

Durante los últimos 30 años y a partir de los trabajos iniciales sobre el Uranio, se han introducido en la hidrometalurgia diversas técnicas analíticas como el intercambio iónico y la extracción por disolventes orgánicos. Esto se debe a dos hechos fundamentales: Posibilidad de obtener reactivos específicos para un determinado proceso y posibilidad de realizar tratamiento sobre menas poli metálicas, operando al final, después de realizada la extracción, como si se obtuvieran disoluciones de menas monometálicas.

La etapa de electrólisis o electrodeposición constituye a menudo la etapa final de un proceso hidrometalúrgico ya que permite la recuperación de los metales de interés en forma pura, como ocurre con el Zinc metálico extraído de la mena o lograr que se deposite sobre una pieza de interés para lograr un efecto específico.

### **1.6.2. ELECTRODEPOSICIÓN.**

La teoría del proceso de electrodeposición fue postulada inicialmente por Faraday y es uno de los tratamientos más utilizados para superficies metálicas para protegerlas de la corrosión, brindarles acabados decorativos según el metal empleado, para refinar, conformar o revestir. Tiene su fundamento en el fenómeno de electrólisis que procede cuando se hace pasar una corriente directa de electricidad entre electrodos sumergidos en una solución que contiene sales

metálicas. Como resultado se tiene que los metales en su forma iónica migraran hacia el cátodo o electrodo negativo. La parte no metálica del electrolito, también en forma de iones, migrará a su vez hacia el ánodo o electrodo positivo. Basado en este principio es posible, en teoría, recubrir con una capa de espesor uniforme de cualquier metal una superficie metálica, pero existen restricciones de tipo químico, electroquímico, metalúrgico y económico que reducen el número de metales que es posible emplear.(Ospina, y otros, 1987)

Los recubrimientos más comunes son de Aluminio, Cobre, Níquel, Zinc, Cromo, Bronce, Estaño, Oro y Plata entre otros, y las sales de las que se compone el electrolito varían entre cloruros, sulfatos y cianuros. Aunque el agua es el solvente más común empleado para las sales metálicas, existen desarrollos de investigaciones en los cuales se emplean soluciones no acuosas, solventes orgánicos y sales fundidas. En todo proceso de electrodeposición es de vital importancia que las superficies estén químicamente limpias, concretamente exentas de grasas, partículas extrañas no derivadas del metal base, como arena y polvo; y óxidos los cuales influyen negativamente en la calidad del depósito. A continuación se presentan las principales etapas de limpieza que se siguen antes del recubrimiento a escala industrial, aunque estas etapas pueden tener variaciones dependiendo de la forma y tipo de limpieza:

- a) **Limpieza de grasas y sólidos.** Generalmente se lleva a cabo en solución acuosa con una fase de inmersión en caliente seguida por una de limpieza electrolítica. Se usan solventes orgánicos (keroseno, gasolina), soluciones alcalinas (Hidróxido de Sodio, Carbonato de Sodio) y emulsiones dependiendo del tipo de suciedad a remover. (Ross, 1988)
  
- b) **Activación.** En esta etapa se asegura que la superficie se encuentra libre de óxidos para dar lugar a enlaces intermetálicos de buena calidad en el depósito. La activación debe realizarse inmediatamente antes de la

electrodeposición y no deben presentarse retardos entre ambas operaciones. Para la activación en aceros se hace una inmersión de 2 minutos a temperatura ambiente en una solución de ácido clorhídrico del 10% al 20%, o también es posible emplear ácido sulfúrico al 50% cuando se involucran componentes que requieren buena adhesión como el cromado. (Ross, 1988)

El proceso de recubrimiento electrolítico se rige por las dos leyes de Faraday que establecen:

1. El metal se depositará proporcionalmente en peso a la corriente usada. Así entre mayor sea la densidad de corriente alcanzada, mayor será el grosor del depósito dentro de una medida de tiempo dada (ecuación 1).

$$W = z * I * t \quad (1)$$

Donde:

W = Cantidad de elemento liberado en la electrólisis (mg o g)

i = Corriente (Amperios (A))

t = Tiempo (seg o hr)

Z = Equivalente electroquímico del metal (mg/C o g/A.h)

Nota: El producto  $i \cdot t$  expresa la cantidad de Coulombs que han circulado.

El equivalente electroquímico (Z) representa el número de gramos depositados cuando ha circulado una cantidad de corriente de un Coulomb y se calcula de la siguiente manera de acuerdo a la ecuación 2:

$$Z = \frac{EG}{F} \quad (2)$$

Y a su vez el equivalente gramo o químico se define como en la ecuación 3:

$$(EG) = \frac{M}{n} \quad (3)$$

Donde:

EG = Equivalente gramo

M = Peso atómico

F = Número de Faraday = 96,493 C/equiv. = 26.8 A.h

n = Número de cargas que intervienen por átomo – gramo

El número de Faraday se define como la cantidad de electricidad necesaria para depositar el peso equivalente (razón de peso atómico a valencia) en gramos de un elemento. Multiplicando el equivalente químico por la eficiencia del baño obtenemos el equivalente electroquímico real Zr.

2. La velocidad de deposición estará controlada por el equivalente químico del metal que se deposita. Para las mismas condiciones de proceso la cantidad en peso de un metal depositado será diferente cuando varíe dicho equivalente, pues para una misma cantidad de electricidad el peso de un elemento liberado es proporcional a éste. La representación matemática de esta ley se presenta en la ecuación 4.

$$W = \frac{i \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (4)$$

En la Tabla 1.12 se encuentran valores de equivalentes electroquímicos para diferentes metales.

**TABLA 1. 12. EQUIVALENTES QUÍMICOS DE ALGUNOS METALES**

| Metal                 | Valencia | Peso Atómico | Equivalente Químico | Equivalente mg /C | Electroquímico g /Ah | Equivalente Electroquímico real g/Ah |
|-----------------------|----------|--------------|---------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|
| Ag                    |          | 107.87       | 108                 | 1.118             | 4.024                |                                      |
| Au(Cl)                | 3        | 197.2        | 65.6                | 0.676             | 2.436                | 1.716                                |
| (CN)                  |          | 197.2        | 197                 | 2.03              | 7.38                 |                                      |
| Cd                    |          | 112.40       | 56                  | 0.58              | 2.088                |                                      |
| Co                    |          | 58.93        | 29.5                | 0.305             | 1.098                |                                      |
| Cr                    | 6        | 52.01        | 8.75                | 0.091             | 0.3276               | 0.032                                |
| Cu (CN)               | 1        | 63.57        | 63.6                | 0.329             | 2.364                | 1.780                                |
| Fe                    |          | 55.85        | 28                  | 0.29              | 1.044                |                                      |
| Ni                    | 2        | 58.69        | 29.3                | 0.303             | 1.091                | 1.040                                |
| Pb                    |          | 207.2        | 103.5               | 1.071             | 3.86                 |                                      |
| Sn                    |          | 118.7        | 59.5                | 0.615             | 2.21                 |                                      |
| Zn (SO <sub>2</sub> ) | 2        | 65.38        | 32.5                | 0.338             | 1.22                 | 1.22                                 |
| Zn (CN)               | 2        | 65.38        | 32.5                |                   | 1.22                 | 0.850                                |
| Cu (SO <sub>2</sub> ) | 2        | 63.57        | 31.8                | 0.658             | 1.182                | 1.182                                |

Fuente: D.R. Gabe, 1975; Ospina, 1987.

Es importante tener en cuenta que una parte de la energía aplicada se consume en otras reacciones diferentes tal como la liberación de Hidrógeno en el cátodo, pues al tener éste el mismo comportamiento del metal reduce la cantidad depositada. El rendimiento de la corriente catódica (R.C.C.) para un depósito metálico se define de acuerdo a las ecuaciones 5-8:

$$R.C.C. = \frac{\text{Número de coulombs que depositan en el metal}}{\text{Número de coulombs que circulan}} \times 100\% \quad (5)$$

Reemplazando en la ecuación de la primera ley de Faraday tenemos:

$$R.C.C. = \frac{(W/Z)_{real}}{(W/Z)_{teórica}} \times 100\% \quad (6)$$

$$R.C.C. = \frac{W_{real}}{W_{teórica}} \times 100\% \quad (7)$$

$$R.C.C. = \frac{\text{Cantidad real de elemento depositado}}{\text{Cantidad teórica de elemento depositado}} \times 100\% \quad (8)$$

Usualmente los valores de eficiencia catódica se ubican por encima de 90%.  
(Gabe, 1975)

Los aspectos más importantes a controlar durante un proceso de electrodeposición son:

- a) Limpieza y activación previa de la superficie.
- b) Concentración de las soluciones electrolíticas.
- c) Temperatura.
- d) Densidad de corriente aplicada (entendida como la relación: corriente directa/área superficial a recubrir).

En cuanto a la superficie recubierta como producto se realiza un monitoreo constante de:

- a) Espesor del depósito.
- b) Adhesión.
- c) Apariencia en general. (Sujeta al uso de aditivos como abrillantadores)

Existen diversos equipos para la electrodeposición y su elección depende del tamaño y la geometría de las piezas a recubrir, del resultado buscado y del metal que proporciona el recubrimiento. Los métodos principales son:

1. Deposición en tambor: Se realiza en tambores rotatorios orientados en forma horizontal o en un ángulo oblicuo ( $35^{\circ}$ ). El método es conveniente para el recubrimiento de muchas partes pequeñas en un lote. El contacto eléctrico se mantiene a través de la acción de frotado de las partes y mediante un conductor conectado externamente que se proyecta dentro del tambor.
2. Deposición en estantes: Se usa para partes que son demasiado grandes, pesadas o complejas para la deposición en tambores. Los estantes están hechos de alambre de Cobre de calibre pesado con formas adecuadas para contener las partes y conducir la corriente a través de ellas.
3. Deposición en tiras: Es un método de alta producción, en el cual el trabajo consiste en una tira continua que se hará pasar a través de la solución para chapeado mediante un riel de alimentación. El alambre recubierto es un ejemplo adecuado de su aplicación.

### **1.6.3. ZINCADO ELECTROLÍTICO.**

El Zinc es el metal más usado para recubrimientos que proveen alta resistencia contra la corrosión, debido a su naturaleza galvánica que hace que sea atacado en primera instancia por la oxidación protegiendo el sustrato de acero. Generalmente se emplean electrolitos con sales de cianuro que presentan como inconveniente la toxicidad de los compuestos con el radical  $CN^-$ . Actualmente este problema ha sido eliminado con la utilización de sales ácidas. El control de parámetros tales como la composición química de la solución, la densidad de corriente y el grosor de la película son fundamentales para que el depósito cumpla su función protectora. (Ross, 1988)

El Zinc electrodepositado tendrá un grosor entre 0.0075 mm y 0.038 mm por lo tanto se emplea en componentes eléctricos y electrónicos que no estarán

expuestos a la intemperie, de otra forma se recomienda usar galvanizado en caliente.(Ross, 1988)

Las pruebas más comunes que se le hacen a superficies galvanizadas electrolíticamente son:

- a) Prueba de espesor de película.
- b) Prueba de corrosión acelerada en cámara salina.
- c) Prueba de adhesión.
- d) Prueba de huellas digitales.

La norma estándar que especifica los requerimientos de láminas galvanizadas electrolíticamente es la ASTM A591, "Standard Specification for Electrolytic Zinc-Coated Steel Sheets." Este estándar define tres clases de recubrimientos como se muestra en la Tabla 1.13.

**TABLA 1. 13. CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ELECTROLÍTICOS DE ZINC DE ACUERDO A LA NORMA ASTM A591.**

| Clase de recubrimiento  | Mínimo peso de recubrimiento (total, ambos lados) Oz / ft <sup>2</sup> |                       |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|                         | Prueba de punto triple                                                 | Prueba de punto único |
| A (recubrimiento flash) | no aplica                                                              | no aplica             |
| B                       | 0.075                                                                  | 0.07                  |
| C                       | 0.165                                                                  | 0.15                  |

*Fuente: Khiene, 2003.*

Las láminas con un recubrimiento tipo C son apropiadas para uso en interiores como puertas para casilleros, cocinas y lavanderías.(1992)

## 1.7. ANTECEDENTES DE MÉTODOS DE RECUPERACIÓN.

Fue en 1789, cuando Luis Galvani, profesor de Medicina de la Universidad de Bolonia, Italia, realizó casualmente un descubrimiento que desembocaría luego en el diseño del llamado “elemento Volta”, en honor al profesor de física de la Universidad de Pavia, Alejandro Volta. Los primeros "elementos Volta" fueron de Cobre-líquido-Zinc. Con el tiempo se los denominó “elementos galvánicos” o simplemente “pilas”.

Las pilas han sufrido diversas modificaciones hasta que en 1868 el francés Georges Leclanché construyó la primera pila seca. Las pilas que conocemos hoy se basan en los trabajos de Leclanché y en las adaptaciones hechas por el físico Féry, también francés, a principios del siglo XX.

Las pilas son generalmente pilas galvánicas que convierten la energía química en energía eléctrica. Como las fuentes móviles de la energía, ya no podemos imaginar la vida sin ellos. Podemos afirmar que el 85% del mercado de pilas cuenta con pilas no recargables y 15% de las pilas recargables.(Kiehne, 2003)

Cuando se depositan las pilas con el resto de los desechos, van a parar al vertedero, donde al descomponerse pierden hermeticidad y liberan Mercurio o Cadmio, u otros metales pesados tóxicos que pueden llegar al medio y perjudicar a los seres vivos. La mayoría de los compuestos de las pilas y baterías, pueden producir efectos dañinos en la salud tales como daños al sistema nervioso, fallas renales, trastornos gastrointestinales y daños al hígado.

En su mayoría, países europeos tales como Suiza, Francia y Suecia tienen plantas recicladoras de baterías y pilas , así como en Alemania existen unas pocas plantas en donde se recicla pilas, que incluye a la planta Accurec Deutschland en Muhlheim la cual es subsidiada por el Ministerio Federal del Ambiente en donde se

realizan métodos de recuperación patentados. Según uno de sus procesos las pilas recargables de Níquel-Cadmio son preparadas para ser recicladas en proceso térmico al vacío el cual consume poca energía y pocas emisiones. Igualmente en Gran Bretaña existen plantas de reciclaje de pilas botón (Farhat Ali, 2005) y otras de reciclaje de baterías de autos. (Farhat Ali, 2005)

En países del continente americano tales como Estados Unidos se creó en 1994 “The Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC), una organización encargada de recolectar pilas de los consumidores y negocios para luego enviar a reciclar en plantas procesadoras. Sin embargo en otros países todavía está en uso el método de recolectar las pilas y enterrarlas en contenedores, con lo que no se logra detener la actividad química y los cuales sino son debidamente sellados pueden producir fugas de material tóxico hacia aguas subterráneas por difusión a través del suelo mediante escurrimientos provenientes de lluvias. Hay métodos bien estructurados para el reciclaje de baterías que contiene Plomo, Níquel-Cadmio, Hidruro de Níquel y Mercurio pero para nuevos sistemas de Níquel-Hidruro o Litio los desarrollos de reciclaje están en etapas iniciales. (Kiehne, 2003)

En el ámbito de la Unión Europea (UE) se han promovido varias iniciativas como la directiva “Batteries Directive” de marzo de 1991 en la que presenta restricciones en el uso de Mercurio en la mayoría de las pilas y se pretendía fomentar la recogida y el reciclado de las mismas. O la reciente nueva directiva sobre baterías que entró en vigor en septiembre de 2008, con la que se pretende mejorar las fórmulas para la recogida y el reciclado de baterías en los diferentes estados miembros, así como la limitación del uso del Cadmio y del Mercurio y la obligación de etiquetar la presencia de sustancias contaminantes en su composición como el Plomo o los mencionados Mercurio y Cadmio; también se hace referencia a la obligación de diseñar los dispositivos de forma que se facilite la extracción de los baterías al final de su vida útil.

Desde finales de la década del 70 se han reportado patentes encaminadas a la recuperación de los componentes de las pilas (Kiehne, 2003). Los primeros procesos se basaron en el tratamiento pirometalúrgico donde el principal componente a recuperar, dada su toxicidad, era el Mercurio presente en la gran mayoría de pilas secas y alcalinas. Posteriormente surgieron los procesos hidrometalúrgicos donde la extracción se efectúa a partir de tratamientos químicos primarios con ácidos y bases, seguida de técnicas de extracción diversas con disolventes orgánicos, con resinas de intercambio iónico y electrólisis entre otras.

A partir de las nuevas reglamentaciones el contenido de Mercurio ha sido restringido por lo que nuevos procedimientos se han desarrollado para este fin. Se ha reportado un método mixto-piro e hidrometalúrgico; mediante la primera técnica se realiza la desmercurización, posteriormente se recupera el hierro magnéticamente, se eliminan los cloruros por lavado y finalmente se recupera el Zinc por lixiviación ácida.(Kiehne, 2003)

Las posibilidades de separación que ofrecen los métodos hidrometalúrgicos han permitido el empleo de una doble etapa de lixiviación: ácida y alcalina, lo que permite recuperar Zinc y Manganeso por electrólisis. (Ross, 1988)

El empleo del Ácido Clorhídrico permite la recuperación de los metales contenidos en las pilas o también es posible una solución 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 Zinc. (Kikuta, 1996)

Después de la recolección primaria y transporte de las pilas agotadas se disminuye el tamaño de las unidades utilizando un molino de mandíbulas. A continuación se separan los fragmentos aprovechando la diferencia de densidad entre componentes, por lo que se retira el plástico y demás componentes menos densos que el agua por la parte superior, mientras que la masa activa, los

contactos y corazas son retirados del fondo del recipiente. Del material retirado del fondo se separa por medio magnético la chatarra rica en Níquel y hierro, mientras que los compuestos de Ni, Cd y tierras raras siguen en la línea de proceso donde, por tratamiento térmico con atmósfera reductora, se retira el Cadmio con una alta pureza. El Níquel y el Hierro son reducidos a una temperatura mayor y son retirados por medio magnético de los compuestos de tierras raras y cenizas. Recientemente se han llevado a cabo investigaciones enfocadas hacia la recuperación de componentes de las pilas alcalinas mediante técnicas hidrometalúrgicas. Se plantea el reciclaje de Zinc metálico mediante galvanoplastia realizando una disolución en medio alcalino y ácido de los componentes de la pila, para posteriormente evaluar condiciones de densidad de corriente y eficiencia de carga para cada medio. (Freitas, y otros, 2004)

Otros realizan una caracterización conjunta de todos los componentes de la pila para evaluar condiciones del proceso de extracción sólido - líquido con Ácido Sulfúrico. Los resultados se acoplan luego con una etapa electrolítica donde se recuperan simultáneamente Manganeso y Zinc metálicos.(Vatistas, y otros, 2001)

Existen estudios tendientes a reducir etapas de proceso dentro de las plantas de reciclaje de baterías en Europa empleando igualmente una técnica hidrometalúrgica pero introduciendo etapas de pretratamiento por calentamiento que mejoran la eficiencia de carga en la recuperación electrolítica del Zinc. (Vatistas, y otros, 2001)

## Capítulo 2

---

### **2. CONSIDERACIONES JURÍDICAS Y DE NORMATIVA AMBIENTAL APLICABLES, RELATIVAS A LA ACTIVIDAD.**

En El Salvador existe una gran variedad de leyes relacionadas con el medio ambiente, las cuales constituyen nuestro actual marco legal. La Ley del Medio Ambiente basada en los principios que dieron origen a la anterior normativa y en los principios que se encuentran plasmados en los tratados y convenios internacionales está fundamentada en la Constitución de la República según el Art. 117 de la misma. Esta nueva ley no quita validez a la anterior normativa dictada al respecto, sin embargo es de hacer notar que la ley del Medio Ambiente tiene carácter de ley especial lo que significa que prevalece sobre cualquier otra ley.

Actualmente no existe ningún tipo de norma, ley, ordenanza o regulación sobre el manejo adecuado de las pilas y baterías usadas. Tampoco podemos hablar de la existencia de una propuesta de norma o regulación en materia específica de este desecho.

Sin embargo, lo único que regula el manejo de pilas y baterías usadas en el país en forma indirecta, así como de cualquier otro desecho peligroso, son todos los instrumentos legales como la Ley del Medio Ambiente, El Reglamento Especial en Materia de Sustancias, Residuos y Desechos Peligrosos, en donde se incluye una lista de desechos peligrosos a controlar, Norma Salvadoreña de emisiones atmosféricas de fuentes fijas, Norma Salvadoreña de aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor y el Convenio de Basilea sobre el movimiento transfronterizo de desechos peligrosos.

Entre la legislación salvadoreña vigente los aspectos ambientales para tomar en cuenta en esta investigación tenemos los acuerdos y convenios internacionales mencionados a continuación.

## 2.1. ACUERDO SOBRE DISPOSICIONES PARA LA IMPORTACIÓN, TRANSPORTE, ALMACENAMIENTO Y PROCESO DE SUSTANCIAS PELIGROSAS.

En la Tabla 2.1. Se desarrolla un resumen del contenido del Acuerdo mencionado sobre las disposiciones de sustancias peligrosas y sus respectivas gestiones.

**TABLA 2. 1. RESUMEN SOBRE EL ACUERDO SOBRE DISPOSICIONES PARA LA IMPORTACIÓN, TRANSPORTE, ALMACENAMIENTO Y PROCESO DE SUSTANCIAS PELIGROSAS.**

| <b>ASPECTO</b>                                          | <b>ACUERDO SOBRE DISPOSICIONES PARA LA IMPORTACIÓN, TRANSPORTE, ALMACENAMIENTO Y PROCESO DE SUSTANCIAS PELIGROSAS.</b>                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Documento Completo                                      | <a href="http://www.csj.gob.sv/leyes.nsf/ef438004d40bd5dd862564520073ab15/ff9889385837157c062570a8006da21e?OpenDocument">http://www.csj.gob.sv/leyes.nsf/ef438004d40bd5dd862564520073ab15/ff9889385837157c062570a8006da21e?OpenDocument</a> |
| Categoría                                               | Acuerdo                                                                                                                                                                                                                                     |
| Origen                                                  | Órgano Ejecutivo                                                                                                                                                                                                                            |
| Estado                                                  | Vigente                                                                                                                                                                                                                                     |
| Naturaleza                                              | Acuerdo Ejecutivo N° 17                                                                                                                                                                                                                     |
| Fecha de Celebración                                    | 7 de Junio de 2005                                                                                                                                                                                                                          |
| Publicación en DO                                       | N° 110, Tomo 367 del 15 de Junio de 2005                                                                                                                                                                                                    |
| Vigencia                                                | A partir de su publicación                                                                                                                                                                                                                  |
| Descripción General                                     | La presente normativa emanada del Órgano Ejecutivo tiene por finalidad regular la importación, transporte, almacenamiento y el proceso de sustancias peligrosas.                                                                            |
| Institución Responsable de la aplicación del Reglamento | MARN                                                                                                                                                                                                                                        |
| Contenido                                               | 6 Artículos                                                                                                                                                                                                                                 |

*Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.*

## 2.2. REGLAMENTO ESPECIAL EN MATERIA DE SUSTANCIAS, RESIDUOS Y DESECHOS PELIGROSOS.

Dicho reglamento dicta todos los aspectos a tomar en cuenta para poder manejar los desechos peligrosos producidos en El Salvador, tomando como base El Convenio de Basilea y otros tratados internacionales relacionados con la materia; además este reglamento insta a los generadores de desechos peligrosos que fomenten la minimización de los dichas sustancias peligrosas en el sector productivo, como política aplicable a sus actividades, a través del uso de tecnologías que reduzcan la generación de desechos peligrosos, así como a través del desarrollo de actividades y procedimientos que conduzcan a una gestión sostenible de los desechos y a la difusión de tales actividades, como se observa en la Tabla 2.2.

**TABLA 2. 2. RESUMEN SOBRE REGLAMENTO ESPECIAL EN MATERIA DE SUSTANCIAS, RESIDUOS Y DESECHOS PELIGROSOS.**

| <b>ASPECTO</b>                       | <b>REGLAMENTO ESPECIAL EN MATERIA DE SUSTANCIAS, RESIDUOS Y DESECHOS PELIGROSOS.</b>                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Descripción General                  | Regula todo lo relacionado a almacenamiento, confinamiento, transporte, efluente, y manejo general de los residuos y desechos peligrosos en territorio salvadoreño y sus movimientos transfronterizos.                                     |
| Documento completo                   | <a href="http://www.ccad.ws/documentos/legislacion/ES/D-41.pdf">http://www.ccad.ws/documentos/legislacion/ES/D-41.pdf</a>                                                                                                                  |
| Fecha de Ratificación de El Salvador | San Salvador, a los treinta y un días del mes de mayo del año dos mil                                                                                                                                                                      |
| Publicación                          | Publicados en el D.O. No 101, del Tomo No 347, el 1 de junio de 2000                                                                                                                                                                       |
| Entrada en vigencia                  | Vigencia 9 de junio de 2000                                                                                                                                                                                                                |
| Responsable de su implementación     | Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales en coordinación con las demás instituciones que tengan competencia, de acuerdo a sus leyes respectivas, sobre la materia que regula este Reglamento                                      |
| Propósitos y Objetivos               | Art. 1 Las presentes disposiciones tienen por objeto reglamentar la Ley del Medio Ambiente, que en lo sucesivo se denominará "la Ley", en lo que se refiere a las actividades relacionadas con sustancias, residuos y desechos peligrosos. |

|           |                                                                                                                 |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CONTENIDO | 82 artículos y 10 capítulos                                                                                     |
|           | Capítulo I Disposiciones generales                                                                              |
|           | Capítulo II Del registro, inscripción e importación de sustancias peligrosas                                    |
|           | Capítulo III De la generación de residuos peligrosos                                                            |
|           | Capítulo IV De la generación de desechos peligrosos                                                             |
|           | Capítulo V Transporte, almacenamiento, disposición y manejo ambientalmente racional de los desechos peligrosos. |
|           | Capítulo VI Tratamiento y disposición final de desechos peligrosos                                              |
|           | Capítulo VII Del transporte internacional de desechos peligrosos                                                |
|           | Capitulo VIII Disposiciones comunes para residuos y desechos peligrosos                                         |
|           | Capítulo IX De las medidas de control                                                                           |
|           | Capitulo X Infracciones y sanciones                                                                             |

*Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.*

### **2.3. CONVENIO DE ROTTERDAM PARA LA APLICACIÓN DE CONSENTIMIENTO PREVIO FUNDAMENTADO APLICABLE A CIERTOS PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS OBJETO DE COMERCIO INTERNACIONAL.**

El Convenio de Róterdam sobre el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional entró en vigor el 24 de febrero de 2004. El Convenio representa un paso importante para garantizar la protección de la población y el medio ambiente de todos los países de los posibles peligros que entraña el comercio de plaguicidas y productos químicos altamente peligrosos. Dicho Convenio contribuye a salvar vidas y proteger el medio ambiente de los efectos adversos de los plaguicidas tóxicos y otros productos químicos. Establece una primera línea de defensa contra las tragedias futuras impidiendo la importación no deseada de productos químicos peligrosos, en particular, en los países en desarrollo. Al dar a todos los países la capacidad de protegerse contra

los riesgos de las sustancias tóxicas, habrá puesto a todos en pie de igualdad y elevado las normas mundiales de protección de la salud humana y el medio ambiente. Más detalles sobre este Convenio se desarrollan en la Tabla 2.3.

**TABLA 2. 3. RESUMEN SOBRE EL CONVENIO DE ROTTERDAM PARA LA APLICACIÓN DE CONSENTIMIENTO PREVIO FUNDAMENTADO APLICABLE A CIERTOS PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS OBJETO DE COMERCIO INTERNACIONAL.**

| <b>ASPECTO</b>                                  | <b>CONVENIO DE ROTTERDAM PARA LA APLICACIÓN DE CONSENTIMIENTO PREVIO FUNDAMENTADO APLICABLE A CIERTOS PLAGUICIDAS Y PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS OBJETO DE COMERCIO INTERNACIONAL.</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Documento Completo                              | <a href="http://www.fmed.uba.ar/depto/toxico1/rotterdam.pdf">http://www.fmed.uba.ar/depto/toxico1/rotterdam.pdf</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Fecha de Apertura                               | 11 de Septiembre de 1999                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Organismo Depositario                           | El Secretario General de las Naciones Unidas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Fecha de Ratificación de El Salvador            | Decreto Legislativo No. 601, Diario Oficial No. 97, Tomo 343 , 26 de Mayo de 1999                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Responsable de su implementación                | Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Punto Focal                                     | Lic. Roberto Rivas, Dirección de Calidad Ambiental, MARN.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Propósitos y Objetivos                          | Promover la responsabilidad compartida y los esfuerzos conjuntos de las Partes sobre el comercio internacional de ciertos productos químicos peligrosos a fin de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a posibles daños y contribuir a su utilización ambientalmente racional, facilitando el intercambio de información acerca de sus características, estableciendo un proceso nacional de adopción de decisiones sobre su importación y difundiendo esas decisiones a las Partes.                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Principales Compromisos y medidas de las Partes | <ul style="list-style-type: none"> <li>• El compromiso principal que El Salvador ha adquirido con la ratificación del Convenio es fortalecer el marco jurídico e institucional a nivel nacional para la aplicación efectiva de las provisiones establecidas en el Convenio.</li> <li>• Este convenio se aplica a los productos químicos prohibidos o rigurosamente restringidos; y las formulaciones plaguicidas extremadamente peligrosos.</li> <li>• Cada Parte designará una o más autoridades nacionales que estarán facultadas para actuar en su nombre en el desempeño de las funciones administrativas requeridas en virtud del presente convenio.</li> <li>• Cualquier Parte que sea un país en desarrollo con economía en transición y experimente problemas</li> </ul> |

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                   | <p>causados por una formulación plaguicida extremadamente peligrosa en las condiciones en que se usa en su territorio podrá proponer a la Secretaría la inclusión de esa formulación plaguicida.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cada Parte aplicará las medidas legislativas o administrativas necesarias para garantizar la adopción oportuna de decisiones relativas a la importación de productos químicos enumerados en el anexo III</li> <li>• Cada Parte velará por que no se exporte desde su territorio ningún producto químico enumerado en el anexo III a ninguna Parte importadora que, por circunstancias excepcionales, no haya transmitido una respuesta o que haya transmitido una respuesta provisional.</li> <li>• Cada Parte, sin perjuicio de cualesquiera requisitos impuestos por la Parte importadora, requerirá que los productos químicos sujetos a requisitos de etiquetado por motivos ambientales o de salud en su territorio estén sujetos, cuando se exporten, a requisitos de etiquetado que aseguren la presencia de información con respecto a los riesgos y/o los peligros para la salud humana o el medio ambiente, teniendo en cuenta las normas internacionales pertinentes.</li> <li>• Facilitará el intercambio de información científica, técnica, económica y jurídica sobre los productos químicos incluidos en el ámbito de aplicación del convenio - Velará por que el público tenga acceso adecuado a la información sobre manipulación de productos químicos y gestión de accidentes sean apropiadas para la salud humana o el medio ambiente.</li> </ul> |
| <p>Principales instrumentos de implementación</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Registros y bases de datos nacionales, incluyendo la información sobre la seguridad de los productos químicos.</li> <li>• Asistencia Técnica.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

*Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.*

## 2.4. CONVENIO DE BASILEA SOBRE EL CONTROL DE LOS MOVIMIENTOS TRANSFRONTERIZOS DE LOS DESECHOS PELIGROSOS Y SU ELIMINACIÓN.

Convenio sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de Desechos Peligrosos y su Eliminación; fue establecido en Basilea, Suiza en 1989. Establece las obligaciones para reducir los movimientos transfronterizos de desperdicios; minimizar la cantidad y toxicidad de los desechos peligrosos generados, y asegurar su manejo desde el punto de vista ambiental; asistir a los países en desarrollo a un manejo sano de los desperdicios peligrosos. En la Tabla 2.4 se desarrolla un resumen sobre dicho Convenio.

**TABLA 2. 4. RESUMEN SOBRE EL CONVENIO DE BASILEA SOBRE EL CONTROL DE LOS MOVIMIENTOS TRANSFRONTERIZOS DE LOS DESECHOS PELIGROSOS Y SU ELIMINACIÓN.**

| <b>ASPECTO</b>                       | <b>CONVENIO DE BASILEA SOBRE EL CONTROL DE LOS MOVIMIENTOS TRANSFRONTERIZOS DE LOS DESECHOS PELIGROSOS Y SU ELIMINACIÓN.</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Descripción General                  | El Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos y su eliminación, adoptado por la Conferencia diplomática en Basilea (Suiza) en 1989, fue elaborado bajo los auspicios del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y entró en vigor en mayo de 1992. En noviembre de 1997, un total de 114 Estados y la Comunidad Europea son Partes del Convenio. El creciente número de Partes refleja el aumento del interés de los Estados por este sector importante de la protección del medio ambiente y de la salud humana. |
| Documento Completo.                  | <a href="http://www.basel.int/meetings/cop/cop5/docs/prot-s.pdf">http://www.basel.int/meetings/cop/cop5/docs/prot-s.pdf</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Fecha de Apertura                    | Suscrito en marzo de 1989. Firmado el 22 de Abril de 1990                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Organismo Depositario                | Secretario General de las Naciones Unidas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Fecha de Ratificación de El Salvador | Decreto Legislativo No. 752, 19 de abril de 1991; Diario Oficial No. 115, Tomo 311 24 de junio de 1991.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Responsable de                       | Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

**[PROPUESTA DE UN MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC DE PILAS  
ALCALINAS USADAS BAJO EL ENFOQUE DE PRODUCCIÓN MAS LIMPIA] UES/FIA/EIQ**

|                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| implementación                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Punto Focal                                     | Lic. Roberto Rivas, Dirección de Patrimonio Natural. MARN.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Propósitos y Objetivos                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducir el movimiento transfronterizo de desechos peligrosos a un mínimo consistente con un manejo ambientalmente racional.</li> <li>• Eliminar los desechos peligrosos, tan cerca como sea posible, de su fuente de generación.</li> <li>• Minimizar la generación de desechos peligrosos en términos de cantidad y peligrosidad.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Principales Compromisos y medidas de las Partes | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducir al mínimo la generación de desechos peligrosos y otros desechos.</li> <li>• Establecer instalaciones adecuadas de eliminación para el manejo ambientalmente racional de los desechos peligrosos y otros desechos.</li> <li>• Velar porque las personas que participen en el manejo de los desechos peligrosos adopten las medidas necesarias para impedir que ese manejo dé lugar a una contaminación, y en caso ésta se produzca, emplear los mecanismos adecuados para reducir al mínimo sus consecuencias sobre la salud humana y el medio ambiente.</li> <li>• Cooperar para mejorar o conseguir el manejo ambientalmente racional de los desechos peligrosos y otros desechos.</li> <li>• Informar inmediatamente a los Estados interesados, en caso de un accidente ocurrido durante los movimientos transfronterizos de desechos peligrosos, de otros desechos o de su eliminación, que puedan presentar riesgos a la salud.</li> <li>• Tomar medidas apropiadas para reducir al mínimo la generación de desechos peligrosos y otros. Establecer instalaciones adecuadas de eliminación para el manejo ambientalmente racional de los desechos peligrosos y otros.</li> <li>• Impedir la importación de desechos peligrosos si se tienen razones para creer que tales desechos no serán sometidos a un manejo ambientalmente racional.</li> <li>• Todo Estado tiene el derecho soberano de prohibir la entrada o la eliminación de los desechos que considere peligrosos ajenos a su territorio.</li> </ul> |
| Principales instrumentos de implementación      | Legislación Nacional, b) Establecimiento de inventarios de desechos peligrosos, c)Fortalecimiento de instituciones, d) Evaluación de desechos peligrosos, manejo de la situación, e) Preparación de planes de manejo de desechos peligrosos e instrumentos de política, f) Asistencia técnica legal para asesorar a los países en la resolución de problemas relacionados con el control y el manejo de los desechos peligrosos, g) Manual para la aplicación del Convenio, h) Los Centros Regionales de Capacitación y Transferencia de Tecnología, i) La asistencia técnica y la aplicación                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CONTENIDO | <p>Está constituido por 29 artículos y 9 anexos, así:</p> <p>ART.1: Alcances del Convenio</p> <p>ART.2: Definiciones</p> <p>ART.3: Definiciones Nacionales de los Desechos Peligrosos</p> <p>ART.4: Obligaciones Generales</p> <p>ART.5:Designación de las autoridades competentes y del punto de contacto</p> <p>ART.6:Movimiento transfronterizo entre las partes</p> <p>ART.7: Movimiento transfronterizo de una parte a través de Estados que no son parte</p> <p>ART.8: Obligación de Reimportar</p> <p>ART.9: Tráfico ilícito</p> <p>ART.10: Cooperación internacional</p> <p>ART.11: Acuerdos bilaterales, multilaterales y regionales</p> <p>ART.12: Consultas sobre responsabilidad</p> <p>ART.13: Transmisión de información</p> <p>ART.14: Aspectos financieros</p> <p>ART.15: Conferencia de las Partes</p> <p>ART.16: Secretaría</p> <p>ART.17: Enmiendas al convenio</p> <p>ART.18: Adopción y Enmienda de Anexos</p> <p>ART.19: Verificación</p> <p>ART.20: Solución de Controversias</p> <p>ART.21: Firma</p> <p>ART.23: Ratificación, aceptación, confirmación formal o aprobación</p> <p>ART.23:Adhesión</p> <p>ART.24: Derecho al voto</p> <p>ART.25: Entrada en vigor</p> <p>ART.26: Reservas y Declaraciones</p> <p>ART.27: Denuncia</p> <p>ART.28: Depositario</p> <p>ART.29: Textos auténticos</p> <p>ANEXO I: Categorías de Desechos que hay que controlar</p> <p>ANEXO II: Categoría de Desechos que necesitan una consideración especial</p> <p>ANEXO III:Lista de Características Peligrosas</p> <p>ANEXO IV: Operaciones de Eliminación</p> <p>ANEXO VA: Información que hay que presentar con la notificación previa</p> <p>ANEXO VB: Información que hay que proporcionar en el documento</p> |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|  |                                                                                                                                    |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | relativa al movimiento<br>ANEXO VI: Arbitraje<br>ANEXO VII: No ha entrado en vigor aún<br>ANEXO VIII: Lista A<br>ANEXO IX: Lista B |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

*Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.*

## 2.5. PROTOCOLO DE ESTOCOLMO.

El Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) entró en vigor el 17 de mayo de 2004. En él se establecen medidas para la eliminación de la producción y uso de sustancias químicas tóxicas, persistentes y bioacumulables en los organismos, que causan diversos efectos negativos en la salud humana y en el ambiente. Son mezclas y compuestos químicos a base de carbono, entre los que se incluyen compuestos industriales como los PCBs, plaguicidas como el DDT y sustancias tóxicas como las dioxinas. La Tabla 2.5 desarrolla un resumen de dicho Protocolo.

**TABLA 2. 5. RESUMEN SOBRE EL PROTOCOLO DE ESTOCOLMO.**

| <b>ASPECTO</b>                       | <b>PROTOCOLO DE ESTOCOLMO.</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Documento completo                   | <a href="http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_sp.pdf">http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_sp.pdf</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Lugar y Fecha de Apertura            | Estocolmo el 22 de mayo del año 2001                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Fecha de Suscripción                 | 30 de Julio de 2001                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Fecha de Ratificación de El Salvador | 21 de Febrero de 2008, Publicado en Diario Oficial N° 60, tomo 379 del 3 de Abril de 2008                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Organismo Depositario                | Secretario General de las Naciones Unidas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Responsable de su implementación     | Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Descripción                          | El convenio de Estocolmo sobre Compuestos orgánicos persistentes (COP'S) ha definido 12 sustancias consideradas como COP'S de los cuales 9 son pesticidas o solventes de estos, 1 es un refrigerante para equipos eléctricos principalmente para transformadores eléctricos (PCB) y 2 son producidos no intencionalmente (las dioxinas y los furanos), en algunos casos los PCB'S y el Hexaclorobenceno son emitidos de forma no |

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  | <p>intencional. Todas estas sustancias deben ser inventariadas y caer en desuso, a menos que la parte cuente con una exención que le permita continuar utilizándolo durante un tiempo determinado y en cantidades mínimas, en el caso de las sustancias emitidas de forma no intencionales deben ser reducidas o eliminadas a través de procesos alternativos y sustitución de materias primas por otras ambientalmente racionales. Esta reducción y/o eliminación deberá ser reglamentada por cada una de las partes en base a este convenio. Este convenio busca crear conciencia en la importante contribución que el sector privado y las organizaciones no gubernamentales pueden hacer para lograr la reducción y/o eliminación de las emisiones y descargas de contaminantes orgánicos persistentes, Subrayando la importancia de que los fabricantes de contaminantes orgánicos persistentes asuman la responsabilidad de reducir los efectos adversos causados por sus productos y de suministrar información a los usuarios, a los gobiernos y al público sobre las propiedades peligrosas de esos productos químicos, Conscientes de la necesidad de adoptar medidas para prevenir los efectos adversos causados por los contaminantes orgánicos persistentes en todos los estados de su ciclo de vida.</p> <p>Todas las medidas tomadas por las partes van encaminadas a proteger la salud humana y el medio ambiente de los efectos nocivos de los contaminantes orgánicos persistentes.</p> |
| <p>Contenido</p> | <p>Artículo 1 Objetivo<br/> Artículo 2 Definiciones<br/> Artículo 3 Medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de la producción y utilización intencionales<br/> Artículo 4 Registro de exenciones específicas<br/> Artículo 5 Medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de la producción no intencional<br/> Artículo 6 Medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de existencias y desechos<br/> Artículo 7 Planes de aplicación<br/> Artículo 8 Inclusión de productos químicos en los anexos A, B.<br/> Artículo 9 Intercambio de información<br/> Artículo 10 Información, sensibilización y formación del público<br/> Artículo 11 Investigación, desarrollo y vigilancia<br/> Artículo 12 Asistencia técnica<br/> Artículo 13 Mecanismos y recursos financieros<br/> Artículo 14 Arreglos financieros provisionales<br/> Artículo 15 Presentación de informes</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | <p>Artículo 16 Evaluación de la eficacia<br/> Artículo 17 Incumplimiento<br/> Artículo 18 Solución de controversias<br/> Artículo 19 Conferencia de las Partes<br/> Artículo 20 Secretaría<br/> Artículo 21 Enmiendas al Convenio<br/> Artículo 22 Aprobación y enmienda de los anexos<br/> Artículo 23 Derecho de voto<br/> Artículo 24 Firma<br/> Artículo 25 Ratificación, aceptación, aprobación o adhesión<br/> Artículo 26 Entrada en vigor<br/> Artículo 27 Reservas<br/> Artículo 28 Retiro<br/> Artículo 29 Depositario<br/> Artículo 30 Textos auténticos<br/> ANEXO A ELIMINACIÓN<br/> Parte I Aldrina, Clordano, Dieldrina, Endrina, Heptacloro, Hexaclorobenceno, Mirex, Toxafeno, Bifenilospoliclorados.<br/> Parte II Bifenilospoliclorados<br/> ANEXO B RESTRICCIÓN<br/> Parte I DDT<br/> Parte II DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4 clorofenil)etano)<br/> Anexo C PRODUCCIÓN NO INTENCIONAL<br/> Parte I Contaminantes orgánicos persistentes sujetos a los requisitos del artículo 5<br/> Parte II Categorías de fuentes<br/> Parte III Categorías de fuentes<br/> Parte IV Definiciones<br/> Parte V Orientaciones generales sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales<br/> A. Medidas generales de prevención relativas a las mejores técnicas disponibles y a las mejores prácticas ambientales<br/> B. Mejores técnicas disponibles<br/> C. Mejores prácticas ambientales<br/> Anexo D REQUISITOS DE INFORMACIÓN Y CRITERIOS DE SELECCIÓN<br/> Anexo E REQUISITOS DE INFORMACIÓN PARA EL PERFIL DE RIESGOS<br/> Anexo F INFORMACIÓN SOBRE CONSIDERACIONES SOCIOECONÓMICAS</p> |
| Propósitos | y Teniendo presente el enfoque de precaución consagrado en el                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

**[PROPUESTA DE UN MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC DE PILAS  
ALCALINAS USADAS BAJO EL ENFOQUE DE PRODUCCIÓN MAS LIMPIA] UES/FIA/EIQ**

|                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Objetivos                                       | principio 15 de la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, el objetivo del presente Convenio es proteger la salud humana y el medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Principales Compromisos y medidas de las Partes | <p>Para la producción y utilización intencional cada parte Prohibirá y/o adoptará las medidas jurídicas y administrativas que sean necesarias para eliminar la producción y uso de los productos enumerados en el anexo A y para que la importación o exportación de los anteriores sea permitida solo para fines de su eliminación ambientalmente racional o para una finalidad o utilización permitida para esa parte en virtud del anexo A o el anexo B.</p> <p><u>Medidas para reducir las liberaciones totales derivadas de fuentes antropógenas de cada uno de los productos químicos incluidos en el anexo C (producción no intencional):</u></p> <p>Elaborará en un plazo de dos años a partir de la entrada en vigor del presente Convenio para dicha Parte, y aplicará ulteriormente, un plan de acción o, cuando proceda, un plan de acción regional o subregional como parte del plan de aplicación especificado en el artículo 7, destinado a identificar, caracterizar y combatir las liberaciones de los productos químicos incluidos en el anexo C y a facilitar la aplicación de los apartados b) a e). En el plan de acción se incluirán los elementos siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Una evaluación de las liberaciones actuales y proyectadas.</li> <li>• Una evaluación de la eficacia de las leyes y políticas de la Parte relativas al manejo de esas liberaciones.</li> <li>• Estrategias para cumplir las obligaciones estipuladas en el presente párrafo, teniendo en cuenta las evaluaciones mencionadas en los incisos anteriores.</li> <li>• Medidas para promover la educación, la capacitación y la sensibilización sobre esas estrategias.</li> <li>• Un examen quinquenal de las estrategias y su éxito en cuanto al cumplimiento de las obligaciones estipuladas en el presente párrafo.</li> <li>• Un calendario para la aplicación del plan de acción, incluidas las estrategias y las medidas que se señalan en ese plan.</li> </ul> <p>Promover el desarrollo y, cuando se considere oportuno, exigir la utilización de materiales, productos y procesos sustitutivos o modificados para evitar la formación y liberación de productos químicos incluidos en el anexo C.</p> <p>Promover el empleo de las mejores técnicas disponibles con respecto a las nuevas fuentes dentro de las categorías de fuentes que según haya determinado una Parte.</p> <p><u>Medidas para reducir o eliminar las liberaciones derivadas de</u></p> |

|                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                   | <p><u>existencias y desechos</u></p> <p>Cada parte:</p> <p>Elaborará estrategias apropiadas para determinar:</p> <p>Las existencias que consistan en productos químicos incluidos en el anexo A o el anexo B, o que contengan esos productos químicos; y Los productos y artículos en uso, así como los desechos, que consistan en un producto químico incluido en el anexo A, B, o C, que contengan dicho producto químico o estén contaminados con él. Gestionará, cuando proceda, las existencias de manera segura, eficiente y ambientalmente racional, cuya exportación esté autorizada de conformidad con el párrafo 2 del artículo 3, se considerarán desechos y se gestionarán de acuerdo con el apartado d).</p> <p>Adoptará las medidas adecuadas para que esos desechos, incluidos los productos y artículos, cuando se conviertan en desechos:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se gestionen, recojan, transporten y almacenen de manera ambientalmente racional.</li> <li>• Se eliminen de un modo tal que el contenido del contaminante orgánico persistente se destruya o se transforme en forma irreversible de manera que no presenten las características de contaminante orgánico persistente o, de no ser así, se eliminen en forma ambientalmente racional cuando la destrucción o la transformación irreversible no represente la opción preferible desde el punto de vista del medio ambiente o su contenido de contaminante orgánico persistente sea bajo.</li> </ul> |
| <p>Principales instrumentos de implementación</p> | <p>Cada Parte:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elaborará un plan para el cumplimiento de sus obligaciones emanadas del presente Convenio y se esforzará en aplicarlo.</li> <li>• Transmitirá su plan de aplicación a la Conferencia de las Partes dentro de un plazo de dos años a partir de la fecha en que el presente Convenio entre en vigor para dicha Parte.</li> <li>• Revisará y actualizará, según corresponda, su plan de aplicación a intervalos periódicos y de la manera que determine una decisión de la Conferencia de las Partes.</li> <li>• Las Partes, cuando proceda, cooperarán directamente o por conducto de organizaciones mundiales, regionales o subregionales, y consultarán a los interesados directos nacionales, incluidos los grupos de mujeres y los grupos que se ocupan de la salud de los niños, a fin de facilitar la elaboración, aplicación y actualización de sus planes de aplicación.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Las Partes se esforzarán por utilizar y, cuando sea necesario, establecer los medios para incorporar los planes nacionales de aplicación relativos a los contaminantes orgánicos persistentes en sus estrategias de desarrollo sostenible cuando sea apropiado.</li> </ul> |
|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

*Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.*

## 2.6. ACUERDO REGIONAL SOBRE EL MOVIMIENTO TRANSFRONTERIZO DE DESECHOS PELIGROSOS.

El siguiente acuerdo trata sobre las obligaciones que los países firmantes del mismo tienen que cumplir para que los mismos tengan permiso para importar y exportar desechos considerados peligrosos, sin que estos representen un riesgo, ya que para su transporte, almacenamiento y disposición final se tomará en cuenta lo establecido por el acuerdo, como se muestra en la Tabla 2.6.

**TABLA 2. 6. RESUMEN SOBRE EL ACUERDO REGIONAL SOBRE EL MOVIMIENTO TRANSFRONTERIZO DE DESECHOS PELIGROSOS.**

| <b>ASPECTO</b>                    | <b>ACUERDO REGIONAL SOBRE EL MOVIMIENTO TRANSFRONTERIZO DE DESECHOS PELIGROSOS.</b>                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Estado                            | vigente                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Documento Completo                | <a href="http://www.ccad.ws/documentos/convenios/regional_transfronterizos92.pdf">http://www.ccad.ws/documentos/convenios/regional_transfronterizos92.pdf</a>                                                                                                                                                                       |
| Organismo Internacional de Origen | XIII CUMBRE DE PRESIDENTES DEL ISTMO CENTROAMERICANO                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Fecha de suscripción              | 11 de Diciembre de 1992                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Fecha de Ratificación             | 21 de Enero de 1993                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Publicación en DO                 | DO. No.59 04/04/97 Tomo 335                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Comentarios                       | El acuerdo ha sido adoptado como muestra la conciencia de los daños irreversibles que pueden causar a la salud humana y a los recursos naturales el mal manejo o el manejo ilegal de desechos peligrosos hacia nuestra región y de la necesidad que existe de regular eficazmente el movimiento transfronterizo de los mismos. L.b. |
| Contenido                         | Posee tres anexos: I.- CATEGORÍAS DE DESECHOS PELIGROSOS; II.- LISTA DE CARACTERÍSTICAS PELIGROSAS; Y III.- OPERACIONES DE ELIMINACIÓN QUE NO CONDUCEN A LA RECUPERACIÓN DE                                                                                                                                                         |

**[PROPUESTA DE UN MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC DE PILAS  
ALCALINAS USADAS BAJO EL ENFOQUE DE PRODUCCIÓN MAS LIMPIA] UES/FIA/EIQ**

---

|             |                                                                                     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|             | RECURSOS, EL RECICLADO, LA REGENERACIÓN, LA REUTILIZACIÓN DIRECTA U OTROS RECURSOS. |
| Actualizado | Sí                                                                                  |
| Confrontado | Sí                                                                                  |

*Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.*

## Capítulo 3.

### 3. METODOLOGÍA PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC A ESCALA DE LABORATORIO.

El procedimiento experimental global para la recuperación de Zinc desarrollado en el siguiente capítulo comprende dos partes:

1. Extracción sólido-líquido de Zinc del ánodo de la pila.
2. La recuperación de Zinc extraído mediante una celda de electrodeposición.

A continuación se desarrollarán cada una de las partes, así como los reactivos y equipos a utilizar.

#### 3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS.

En la Tabla 3.1 se detalla una lista de los principales equipos, cristalería y reactivos empleados en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

**TABLA 3. 1. EQUIPO UTILIZADO Y SUS ESPECIFICACIONES.**

| No. | NOMBRE EQUIPO                    | ESPECIFICACIÓN                          |
|-----|----------------------------------|-----------------------------------------|
| 1   | BALANZA DE PRECISIÓN             | Lectura: 0.1 g; Capacidad: 510 g        |
| 2   | HOT PLATE CON AGITADOR MAGNÉTICO | 0 °C – 370 °C                           |
| 3   | RECTIFICADOR DE CORRIENTE        | 0 – 30 V; 0 – 5 A                       |
| 4   | REACTIVO ZINCOVER 5              | Reactivo para separar Zinc de lixiviado |
| 5   | ERLENMEYERS                      | 250 ml                                  |
| 6   | BEAKERS                          | 200 ml                                  |
| 7   | ESTUFA                           | -----                                   |
| 8   | ESPECTROFOTÓMETRO                | -----                                   |
| 9   | TERMÓMETROS                      | Máx. 200° C                             |
| 10  | ACIDO SULFÚRICO GRADO REACTIVO   | 98%                                     |
| 11  | EMBUDOS DE VIDRIO                | -----                                   |
| 12  | PAPEL FILTRO TIPO WHATMAN 40-42  | -----                                   |
| 13  | AGUA DESIONIZADA                 | -----                                   |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

En la Tabla 3.2 se detalla una lista de equipo de protección y herramientas usadas para el desmantelamiento de las pilas alcalinas usadas.

**TABLA 3. 2. EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL Y HERRAMIENTAS PARA DESMANTELAMIENTO DE LA PILA.**

| No. | EQUIPO Y HERRAMIENTAS |
|-----|-----------------------|
| 1   | GUANTES DE LÁTEX      |
| 2   | SIERRA DE CORTE       |
| 3   | PRENSA                |
| 4   | LENTE DE PROTECCIÓN   |
| 5   | GABACHA               |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

### **3.2. PROCESO DE EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA.**

Por Hidrometalurgia se entiende el proceso de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre de Hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución.

La Hidro-electrometalurgia comprende el conjunto de procesos de lixiviación y precipitación por medio de electrólisis, donde los procesos electroquímicos son precedidos por los procesos hidrometalúrgicos.

Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

- (1) Disolución del componente deseado presente en la fase sólida.
- (2) Concentración y/o purificación de la solución obtenida.
- (3) Precipitación del metal deseado o sus compuestos.

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir muchas propiedades para poder usarse, por ejemplo: no deben ser muy caros, deben ser fácilmente recuperables y deben ser bastante selectivos para disolver determinados compuestos. Los procesos de lixiviación y purificación de la solución corresponden a las mismas operaciones que se practican en el análisis químico, solamente que a escala industrial.

Por lo tanto, para llevar a cabo la extracción de Zinc de las pilas alcalinas usadas a escala laboratorio se efectuarán las etapas que a continuación se describen.

### 3.2.1. DESMANTELAMIENTO DE LA PILA.

El proceso de desmantelamiento consiste en un número de pasos a seguir con el objetivo de extraer el ánodo de la pila, los cuales se detallan a continuación:

a) En el proceso de obtención de materia prima se procede a cortar de manera tangencial la pila alcalina empleando una sierra de uso convencional. El corte debe estar desplazado del centro para no tocar el ánodo, posteriormente se hace un corte transversal cerca del extremo negativo para separar el recolector del ánodo como se muestra en la Figura 3.1.



**Figura 3. 1. Extracción de ánodo de pila alcalina.**

b) Posteriormente se extrae el ánodo procurando que no se desprenda del papel que lo envuelve como lo ilustra la Figura 3.2.



**Figura 3. 2. Separación de membrana del ánodo de pila alcalina.**

c) Una vez ya desprendido el ánodo y dependiendo de su contenido de humedad (el cual varía de acuerdo al grado de descarga), se desprende el papel que lo recubre.

d) Si no es posible separar el ánodo del papel sin evitar que el bloque de ánodo se deteriore se seca durante 1 hora a 50°C aproximadamente.

e) Se separa el papel y se seca a 125 °C por 1 hora en la estufa.

f) Se tritura el producto resultante en un mortero hasta llevarlo a un tamaño de partícula que pase por un tamiz malla 100.

g) Se almacena el material fino en un recipiente limpio y seco con tapa.

### 3.2.2. DISOLUCIÓN EN MEDIO ÁCIDO.

El procesamiento tradicional para la obtención de Zinc ha sido el método pirometalúrgico, a partir de la tostación de la escalerita (Sulfuro de Zinc). El producto de la tostación es disuelto en un medio ácido y el Zinc es recuperado por electrodeposición. Debido al alto consumo energético del proceso pirometalúrgico, se utiliza el método hidrometalúrgico en el presente trabajo de investigación como se detalla a continuación:

- a) Para el desarrollo de esta parte se mide un volumen de 250 ml de solución de ácido sulfúrico a una determinada concentración y se adiciona a un Erlenmeyer. Se tapa con un corcho de caucho que permita introducir un termómetro de Mercurio.
- b) Posteriormente se calienta la solución en un calentador con agitación constante hasta que la solución alcance la temperatura requerida.
- c) Una vez se estabiliza la temperatura, se procede a alimentar la cantidad de ánodo necesaria de acuerdo a la relación sólido - líquido establecida. El tiempo de disolución es de 1 hora. En la Figura 3.3 se muestra el montaje para la disolución.

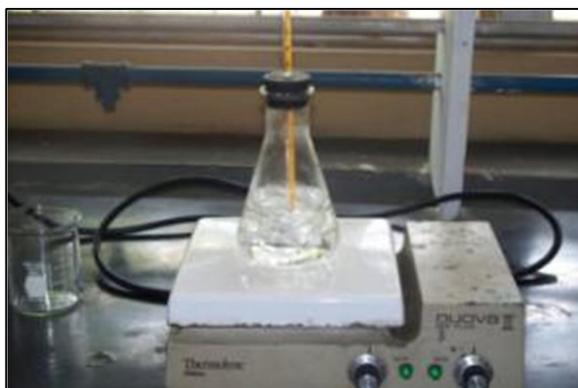


Figura 3. 3. Disolución del ánodo en medio ácido.

d) Se filtra la solución resultante empleando papel filtro previamente pesado y luego se enfría a temperatura ambiente como se muestra en la Figura 3.4.



**Figura 3. 4. Filtrado de lixiviado.**

e) Se seca el papel filtro, con el sólido retenido, durante 24 horas a temperatura ambiente en un lugar seco. Al concluir dicho tiempo, se calienta el papel filtro a 50°C durante 1 hora y se pesa posteriormente para encontrar la cantidad de material no disuelto.

### **3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE ZINC EN SOLUCIÓN.**

Para la determinación de la cantidad de Zinc en solución se mide la cantidad de dicho elemento disuelto en la solución filtrada con el método colorimétrico normalizado del Zincon empleando el reactivo ZincoVer de HACH (Véase Anexo I).

Este es una adaptación del método reportado en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (1980). Esta determinación se realiza lo más pronto posible después de ser almacenada.

Dado que las concentraciones de Zinc en las soluciones se encuentran por encima del límite superior de la curva de calibración (Véase Anexo II), para todas las determinaciones se tomaron 300  $\mu$ L de muestra problema y se llevaron a 500 ml con agua desionizada.

### **3.3. PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DEL ZINC RECUPERADO.**

La electrodeposición es un proceso químico o electroquímico, para el tratamiento de superficies, depositando una capa metálica (y en ciertos casos no metálica). Se basa en el paso de la corriente eléctrica entre dos metales diferentes (electrodos) que están inmersos en un líquido conductor (electrolito).

Se utiliza para proteger al material de la corrosión, mejorar las propiedades de la superficie, o con efectos decorativos.

La electrodeposición de metales constituye el proceso electroquímico industrial más relevante en cuanto a volumen de producción e impacto económico. La misma permite mejorar las características superficiales de materiales de bajo costo y uso generalizado, como por ejemplo un acero al carbono, con el consiguiente aumento del valor agregado. Constituyen ejemplos típicos el cincado electrolítico, el cromado, el estañado, etc.

Para el proceso de electrodeposición se requiere de una celda electrolítica como se muestra en la Figura 3.5.



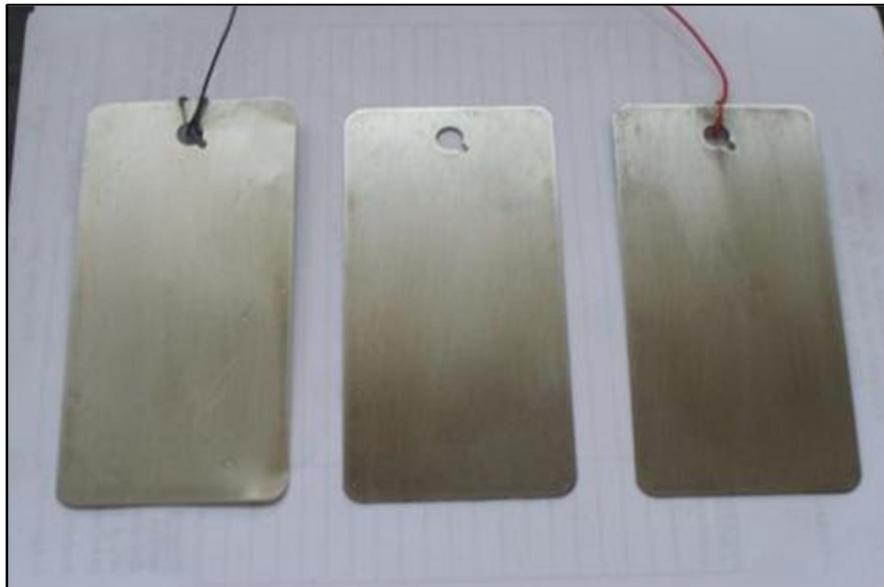
**Figura 3. 5. Proceso de electrodeposición en pila alcalina.**

Esta celda simple de electrodeposición ilustra las acciones durante el proceso.

En el cátodo (acero, por ejemplo), los iones de Zinc disueltos en la solución de Sulfato de Zinc se combina con dos electrones y forman Zinc elemental, el cual se deposita en la superficie del cátodo. A continuación se presentan los siguientes pasos para la electrodeposición de Zinc que se encuentra en el lixiviado:

- a) Se construye una celda electroquímica como se muestra en la Figura 3.5.
- b) El recipiente que contiene el electrolito es un beaker de 200 ml al cual se le provee agitación magnética en un intervalo de 150 - 190 rpm.
- c) Se requiere de un rectificador el cual proveerá la corriente con una salida máxima de corriente directa de 5 A.

- d) Para que la electrodeposición se lleve a cabo, el sistema se debe armar con láminas de acero 1020 (será el cátodo de la celda) y de aluminio (será el ánodo de la celda), previamente limpiadas y pulidas con papel lija No. 500, como lo muestra la Figura 3.6.



**Figura 3. 6. Láminas de aluminio y acero 1020 respectivamente, previamente lijadas.**

- e) Luego se someten a un desengrase empleando como solvente orgánico kerosene y posteriormente se llevan a un proceso de decapado con solución de HCl al 20% P/V para retirar las capas de óxido por frotación y enjuague.
- f) Se adicionan 150 ml de solución filtrada (resultante del proceso de disolución ácida del ánodo de la pila alcalina) a un beaker de 200 ml.
- g) Con el previo registro de su peso, la lámina se lleva a la celda electrolítica en la cual actúa como cátodo.
- h) Se inicia el proceso de electrodeposición haciendo circular una determinada corriente eléctrica a través del circuito durante un tiempo definido.

- i) Al finalizar se retira la lámina, se lava con agua destilada y se seca en un horno a  $T=30^{\circ}\text{C}$  para registrar su peso.

**TABLA 3. 3. DATOS DE MATERIALES A UTILIZAR EN LA ELECTRODEPOSICIÓN.**

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Área del Cátodo           | 50 cm <sup>2</sup> |
| Área del Ánodo            | 50 cm <sup>2</sup> |
| Volumen del Electrolito   | 150 ml.            |
| Agitación                 | 150-170 rpm        |
| Distancia entre Electrodo | 2.5 cm.            |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

### **3.4. EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS.**

El objetivo de los experimentos exploratorios es determinar las variables más influyentes dentro del proceso de obtención de Zinc y sus respectivos intervalos de variación, con el fin de estructurar adecuadamente un diseño de experimentos posterior. Estos ensayos se basan en la información de investigaciones realizadas reportadas en la literatura y se realizan de acuerdo a un plan específico y a las variables de respuesta de interés.

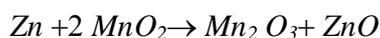
#### **3.4.1. ANÁLISIS DE VARIABLES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICO.**

Las etapas en el proceso de extracción poseen un número de variables determinado que influyen sobre el mismo y deben ser identificadas para la planeación de ensayos.

## 1. Análisis del desmantelamiento de la pila.

Dentro de la selección de la materia prima se observan variables importantes tales como:

a) Grado de descarga de las pilas: De acuerdo a la conversión alcanzada en la reacción electroquímica de descarga de la pila, la composición del ánodo varía teniendo en cuenta que cuando se agota se compone en un 30% aproximadamente de Zinc metálico y el resto se encuentra en forma iónica. También se compone de Óxido de Zinc (ZnO) producto de la reacción principal de descarga, agentes gelificantes orgánicos e inhibidores de la corrosión (Vatistas, y otros, 2001). Este es un factor que no puede ser controlado dada la diversidad de la materia prima y se asume que el solvente empleado en la recuperación es afín a éstos compuestos.



b) Porcentaje de humedad del ánodo: Relacionado con la edad de la pila y con el grado de descarga. Igualmente no es una variable que pueda ser controlada, sin embargo se encuentran porcentajes de humedad desde el 5% hasta el 15%. (de Souza, 2001)

c) Porcentaje en peso del ánodo dentro de la pila usada: Es necesario para realizar estimativos de cantidad de pilas usadas requeridas en forma acertada.

Adicionalmente se realiza una selección aleatoria antes de proceder a desmantelar las pilas, por lo tanto no se considera fabricante, tamaño o edad de las pilas antes de hacerlo.

## **2. Secado del ánodo.**

Se contemplan para esta etapa los siguientes factores:

- a) Tiempo
- b) Temperatura

Ambos son relevantes sobre el porcentaje de humedad final y consumo energético del proceso. Adicionalmente influyen sobre la formación de óxidos de Zinc cuya disolución en una solución ácida se facilita con respecto al Zinc metálico. (Vatistas, y otros, 2001)

## **3. Molienda del ánodo.**

Siguiendo el principio por el cual a menor tamaño se obtiene mayor superficie de contacto, el tamaño de partícula del ánodo se ubica en un valor constante de forma que se logre una elevada superficie activa que facilite la extracción.

## **4. Lixiviación ácida.**

Ésta es la etapa más compleja del proceso puesto que es aquí donde se realiza la extracción de Zinc y el número de factores es mayor.

En la Tabla 3.4 se enuncian las condiciones de proceso trabajadas por otros autores en investigaciones relacionadas con pilas alcalinas usadas.

**TABLA 3. 4. COMPARACIÓN DE CONDICIONES DE PROCESO ENCONTRADAS EN REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

| VARIABLE                                     | AUTOR                   |                  |                 |
|----------------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
|                                              | (MARTHA DE SOUZA, 2004) | (VATISTAS, 2001) | (FREITAS, 2004) |
| Tiempo                                       | 4 hr                    | 30 min           | 1 semana        |
| Temperatura                                  | 70 °C                   | 50 °C            | 25 °C           |
| Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.13 M                  | 0.9 M            | 0.5 M           |
| Relación Sólido/Líquido                      | 0,0166                  | 0,1              | 0,01            |

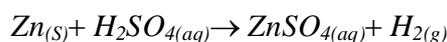
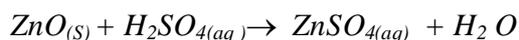
*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

Los factores que influyen en el experimento se mencionan a continuación:

a) Temperatura: Es relevante en la mayoría de procesos de disolución. Las investigaciones consultadas sugieren evaluar un intervalo, como se muestra en la Tabla 3.4.

b) Tipo de Solvente: El tipo de solvente para realizar la extracción de Zinc seleccionado es el ácido sulfúrico ya que es el solvente que reporta una energía de activación menor y tiene un intervalo de densidad de corriente con eficiencia de corriente constante, lo que permite un margen de trabajo mayor en una etapa de electrodeposición posterior. También es el solvente para el cual se encuentran reportados la mayor cantidad de resultados en investigaciones de lixiviación relacionadas. Igualmente es el solvente empleado en la extracción primaria del metal a partir de mineral en explotación minera del mismo. (Vatistas, y otros, 2001)(de Souza, 2001)

Principales reacciones para esta etapa:



Las reacciones anteriores no son las únicas que se llevan a cabo puesto que no se está considerando la totalidad de compuestos presentes en el ánodo.

c) Concentración del Solvente: Es relevante en la mayoría de procesos de disolución. Se encuentra en proporción directa con variables como la conductividad y el pH de la solución. Las investigaciones consultadas sugieren evaluar un intervalo.

d) Tiempo de extracción: Es relevante en la mayoría de procesos de disolución. Las investigaciones consultadas sugieren evaluar un intervalo.

e) Relación Sólido/Líquido (S/L): Es otra variable importante en la mayoría de procesos de disolución. Las investigaciones consultadas sugieren evaluar un intervalo.

f) Agitación: Se trabaja la agitación magnética en un intervalo que va desde 140 a 200 rpm teniendo en cuenta que el objetivo es lograr el contacto permanente de las partículas de ánodo con el solvente y garantizar la homogeneidad de la temperatura en todo el recipiente de extracción.

Las variables de respuesta seleccionadas para el proceso de lixiviación ácida se presentan en la Tabla 3.5.

**TABLA 3. 5. SELECCIÓN DE VARIABLES DE RESPUESTA PARA EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.**

| VARIABLE DE RESPUESTA              | JUSTIFICACIÓN                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Porcentaje de recuperación de Zinc | Se desea mejorar la eficiencia del proceso de extracción y extraer la mayor cantidad de Zinc por unidad de masa de ánodo, disminuyendo los residuos sólidos resultantes. <u>Se calcula:</u> cantidad de Zinc medido / cantidad total de ánodo agregado. |
| Concentración de Zinc en solución  | Es importante para la posterior etapa de recuperación por electrodeposición donde es de interés disponer de la mayor cantidad de Zinc posible. <u>Medido mediante el método del Zincon.</u>                                                             |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

### **3.4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ÁNODO MEDIANTE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.**

La muestra del ánodo de pila alcalina, previamente secada y molida se llevó a un análisis instrumental mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X en el Centro de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares de la Universidad de El Salvador. El fundamento de la Fluorescencia de Rayos-X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos.

La técnica de la fluorescencia de rayos-X permite el análisis elemental de una amplia gama de materiales, con gran precisión y sin destruir la muestra a analizar. Dicha técnica proporciona un análisis rápido, exacto y preciso de múltiples elementos.

La base de la técnica analítica de la Fluorescencia de rayos-X por dispersión en longitud de onda (WDFRX) es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas y es conocida como fluorescencia de rayos-X.

El fenómeno de fluorescencia de rayos-X se puede describir en dos etapas:

- a) Excitación
- b) Emisión.

#### **a) Excitación**

Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir de menor energía, al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo.

A la excitación producida por rayos X que provienen del tubo de rayos-X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos-X primarios.

#### **b) Emisión**

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos-X secundaria llamada fluorescencia de rayos-X.

### **3.4.3. PORCENTAJE EN PESO DEL ÁNODO DENTRO DE LA PILA USADA.**

La evaluación de este porcentaje se hace por gravimetría, comparando pesos iniciales y finales de la etapa de desmantelamiento. Se emplearon pilas tipo D con el fin de determinar mediante un muestreo que fracción en peso de la pila representa el ánodo extraído y si dicha fracción es constante para los diferentes tamaños existentes.

#### **3.4.4. PORCENTAJE DE DISOLUCIÓN.**

El porcentaje de disolución se refiere a la cantidad total de ánodo disuelto al finalizar la lixiviación ácida y permite establecer la cantidad de residuos sólidos presentes al consumir el proceso, matemáticamente se representa en la ecuación 9:

$$\% \text{ Disolución} = (RS / A) * 100 \quad (9)$$

Donde:

RS = Residuos sólidos al finalizar la extracción acida.

A = Cantidad de ánodo empleada.

#### **3.4.5. ENSAYOS EXPLORATORIOS PARA TEMPERATURA, TIEMPO, CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO Y RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO.**

Se realizan ensayos exploratorios de extracción en varios niveles, para las condiciones consultadas en la literatura como se muestra anteriormente en la Tabla 3.4.

Basándose en esta información se estructuran los siguientes ensayos que abarcan los intervalos citados en la Tabla 3.6.

**TABLA 3. 6. ESTRUCTURA DE ENSAYOS EXPLORATORIOS PROPUESTOS.**

|    | T<br>(°C) | Tiempo<br>(hr) | Concentración<br>Ácido (M) | Relación<br>Sólido/<br>Líquido | Concentración<br>de Zinc<br>(mg/L) |
|----|-----------|----------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1  | 70        | 4              | 0,5                        | 0,01                           | 6031,1                             |
| 2  | 25        | 4              | 0,5                        | 0,01                           | 5298,6                             |
| 3  | 70        | 3              | 0,5                        | 0,01                           | 6303,4                             |
| 4  | 85        | 3              | 0,5                        | 0,01                           | 5917,3                             |
| 5  | 70        | 3              | 0,1                        | 0,01                           | 6298,8                             |
| 6  | 70        | 3              | 1,0                        | 0,005                          | 1089,9                             |
| 7  | 50        | 3              | 0,5                        | 0,01                           | 6088,5                             |
| 8  | 70        | 3              | 1,0                        | 0,01                           | 6679,2                             |
| 9  | 70        | 1              | 0,5                        | 0,01                           | 6322,5                             |
| 10 | 70        | 3              | 0,5                        | 0,06                           | 7434,7                             |
| 11 | 70        | 3              | 0,5                        | 0,03                           | 8866,1                             |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

### 3.4.6. ANÁLISIS DE VARIABLES DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.

Para recuperar el Zinc extraído del ánodo de las pilas alcalinas usadas, se evalúan las dos soluciones producto de las condiciones óptimas del proceso de lixiviación para cada variable, en una celda electrolítica con agitación constante, buscando depositar una película de Zinc uniforme que provea protección contra la corrosión. Se realizan ensayos variando tiempo y densidad de corriente aplicada para cada solución como se detalla a continuación:

- a) Tiempo: Según la ley de Faraday, la cantidad de material depositado es directamente proporcional al tiempo de circulación de la corriente, por lo que es uno de los factores que regula el espesor alcanzado. Los valores óptimos de operación dependen del electrolito. (Gabe, 1975)
- b) Densidad de Corriente: Resultante del cociente entre corriente aplicada y unidad de área a recubrir. La cantidad del depósito es directamente

proporcional a la densidad de corriente. (Gabe, 1975)

- c) Agitación: La agitación continua es recomendada para evitar recubrimientos defectuosos causados por la deposición de Hidrógeno en el cátodo. La agitación remueve las burbujas que se van formando en la superficie metálica a recubrir. (Gabe, 1975)
- d) Separación entre electrodos: Con menor distancia se favorecen las áreas de alta densidad de corriente y mejora las características del depósito. (Gabe, 1975)

### 3.4.7. PRUEBAS PROPUESTAS PARA EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.

Para evaluar las soluciones óptimas de electrolito obtenidas en aplicaciones de recubrimiento electrolítico, se realizan ensayos variando tiempo y densidad de corriente de acuerdo a los valores reportados en la literatura (Vatistas, y otros, 2001), con el fin de comparar los espesores y cantidad de gramos depositados con los requeridos por la norma y de esta forma determinar condiciones que lleven a obtener un producto aceptable; para ello, se proponen las variaciones expuestas en la Tabla 3.7.

**TABLA 3. 7. VARIACIONES PROPUESTAS PARA ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN.**

| <b>VARIABLE</b>        | <b>INTERVALO</b> |
|------------------------|------------------|
| Tiempo (min)           | 30 – 120         |
| Corriente aplicada (A) | 2 a 5            |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

Tomando en cuenta los resultados de las variables en el proceso exploratorio se desglosa la Tabla 3.8, la cual permite observar el efecto si varía el nivel de un factor a otro.

**TABLA 3. 8. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EXPLORATORIOS.**

| Nº | T (°C) | Tiempo (hr) | Concen tración Ácido (M) | Relación Sólido Líquido | Concen tración de Zinc (mg/L) | Peso inicial cátodo (gr) | Peso final de cátodo (gr) | Residuos sólidos de lixiviado (gr) | Porcentaje de Disolución | Porcentaje de Recuperación Zinc (%) |
|----|--------|-------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 1  | 70     | 4           | 0,5                      | 0,01                    | 6031,1                        | 20                       | 20,954                    | 0,1355                             | 90,33                    | 63,61                               |
| 2  | 25     | 4           | 0,5                      | 0,01                    | 5298,6                        | 20                       | 20,802                    | 0,1344                             | 89,60                    | 53,51                               |
| 3  | 70     | 3           | 0,5                      | 0,01                    | 6303,4                        | 20                       | 20,941                    | 0,1363                             | 90,87                    | 62,75                               |
| 4  | 85     | 3           | 0,5                      | 0,01                    | 5917,3                        | 20                       | 20,890                    | 0,1385                             | 92,33                    | 59,33                               |
| 5  | 70     | 3           | 0,1                      | 0,01                    | 6298,8                        | 20                       | 20,941                    | 0,1362                             | 90,80                    | 62,79                               |
| 6  | 70     | 3           | 1,0                      | 0,005                   | 1089,9                        | 20                       | 20,170                    | 0,1211                             | 80,73                    | 22,67                               |
| 7  | 50     | 3           | 0,5                      | 0,01                    | 6088,5                        | 20                       | 20,900                    | 0,1337                             | 89,13                    | 60,03                               |
| 8  | 70     | 3           | 1,0                      | 0,01                    | 6679,2                        | 20                       | 20,996                    | 0,1219                             | 81,27                    | 66,42                               |
| 9  | 70     | 1           | 0,5                      | 0,01                    | 6322,5                        | 20                       | 20,944                    | 0,1357                             | 90,47                    | 62,95                               |
| 10 | 70     | 3           | 0,5                      | 0,06                    | 7434,7                        | 20                       | 20,131                    | 0,1038                             | 69,20                    | 12,57                               |
| 11 | 70     | 3           | 0,5                      | 0,03                    | 8866,1                        | 20                       | 20,366                    | 0,1371                             | 91,40                    | 30,37                               |

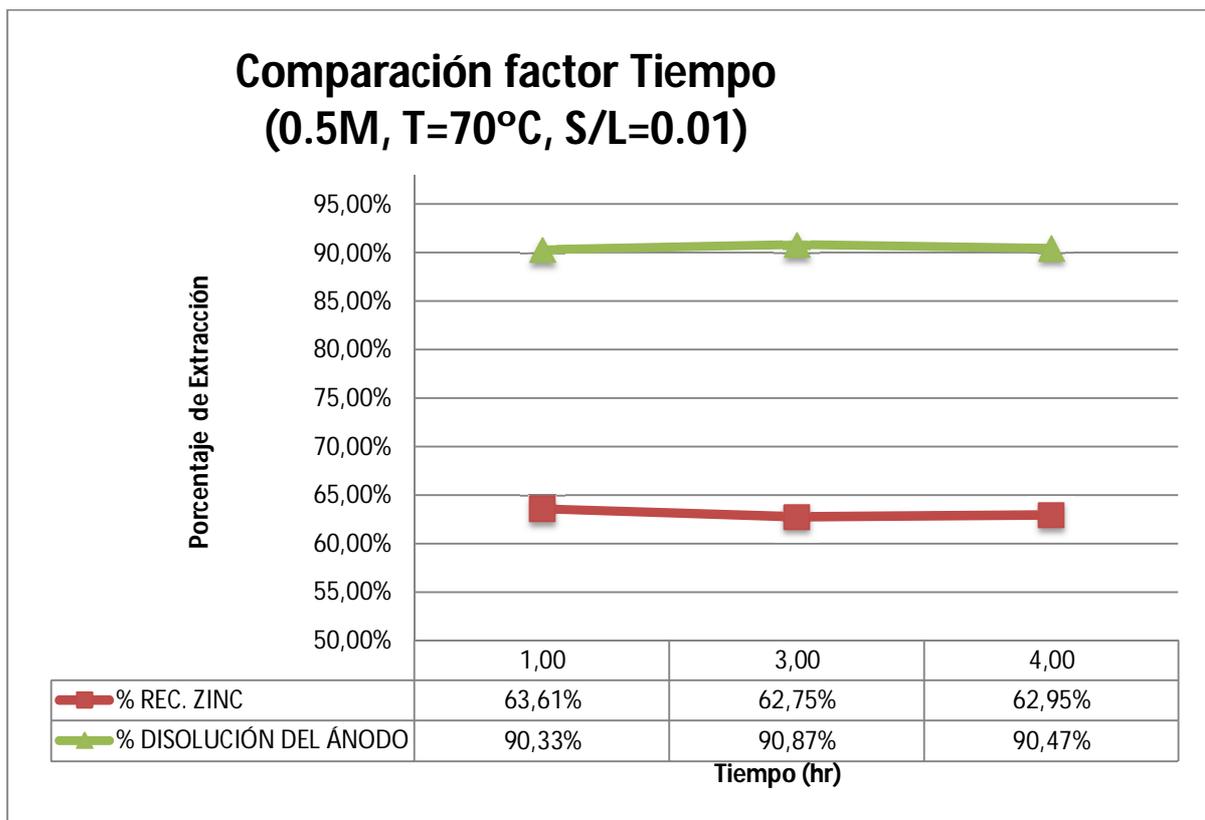
*Fuente: Elaboración propia, Mayo, 2010.*

### 3.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Mediante el diseño experimental se busca corroborar la influencia de los factores seleccionados y de sus interacciones para luego hallar el valor de los mismos en que se mejoran las variables de respuesta.

En la Figura 3.7 se observa como la variación del tiempo desde 1 hora hasta 4 horas, conservando las demás condiciones de proceso constantes no reporta cambios significativos sobre el porcentaje de recuperación de Zinc. También es constante el porcentaje de disolución del ánodo por lo tanto se puede decir que para las condiciones trabajadas, no hay influencia de este factor.

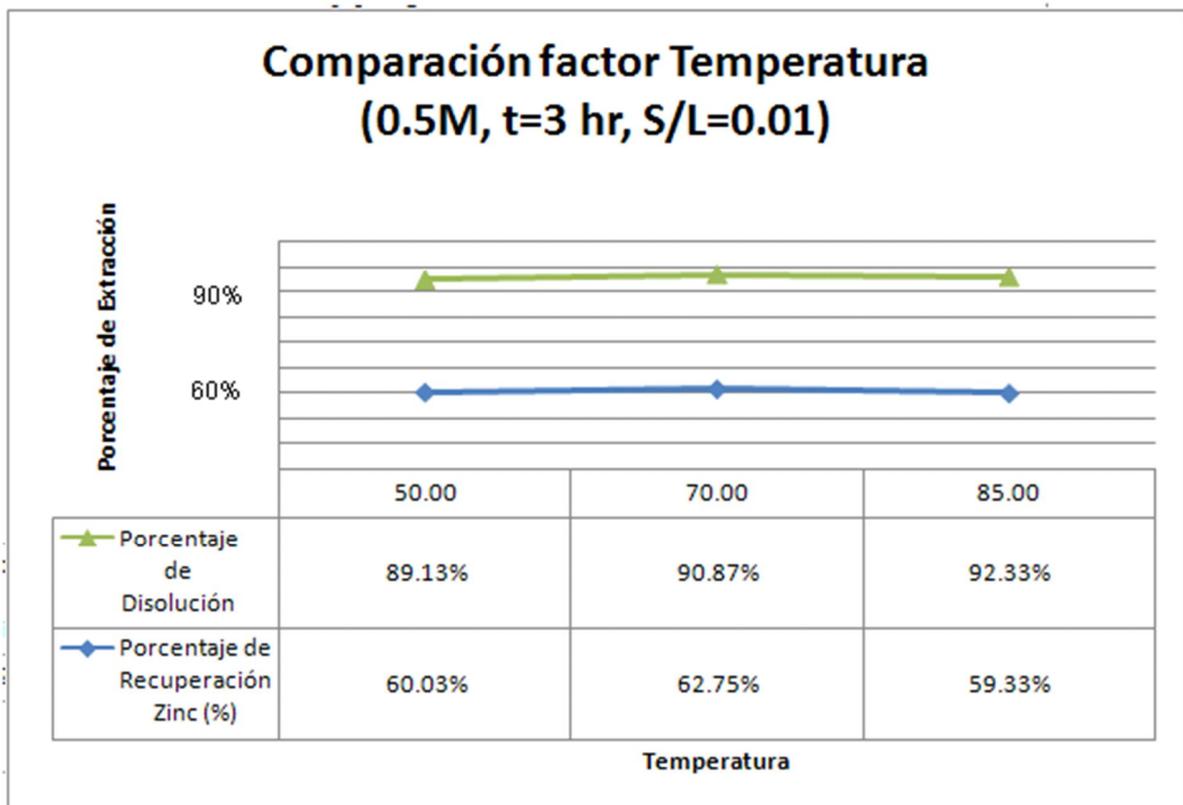
**Figura 3. 7. Comportamiento Factor Tiempo – Ensayos exploratorios**



*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

La influencia de la variación de la temperatura dejando las restantes condiciones de proceso constantes se muestra en la Figura 3.8. Mientras que el porcentaje de disolución del ánodo no varía significativamente de 50°C a 70°C, si se registran mayores porcentajes de recuperación de Zinc en el intervalo de temperatura antes mencionado, lo que demuestra una leve sensibilidad a dicho factor.

Figura 3. 8. Comportamiento Factor Temperatura – Ensayos exploratorios

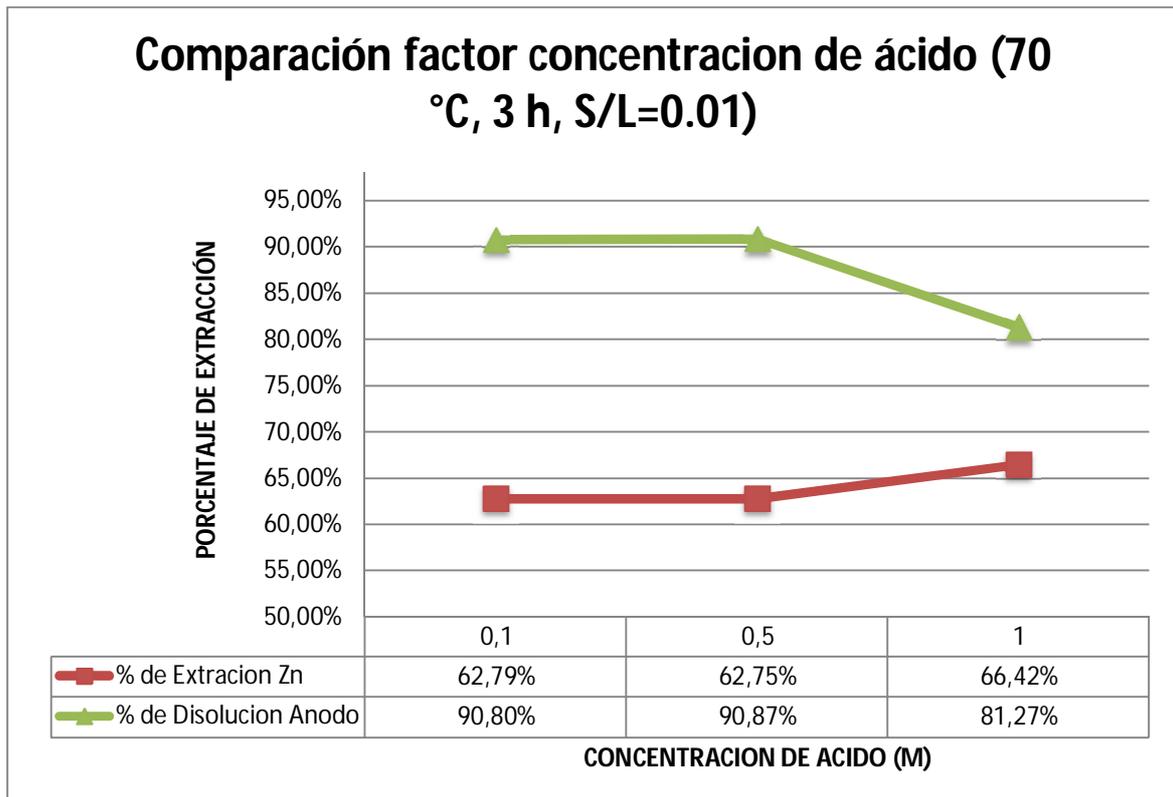


Fuente: Elaboración propia, Mayo, 2010.

En la Figura 3.9 se muestra que el comportamiento de la variable de respuesta con la variación de la concentración de ácido no presenta cambios apreciables en el intervalo de 0.1 M a 0.5 M. Pero a mayores concentraciones se observa, en dicha gráfica, cómo el porcentaje de recuperación de Zinc aumenta mientras que disminuye la solubilidad del ánodo.

Esta tendencia sugiere un efecto selectivo sobre la disolución de los componentes del ánodo que favorece la respuesta a medida que aumenta la concentración de ácido.

Figura 3. 9.Comportamiento Factor Concentración de ácido – Ensayos exploratorios

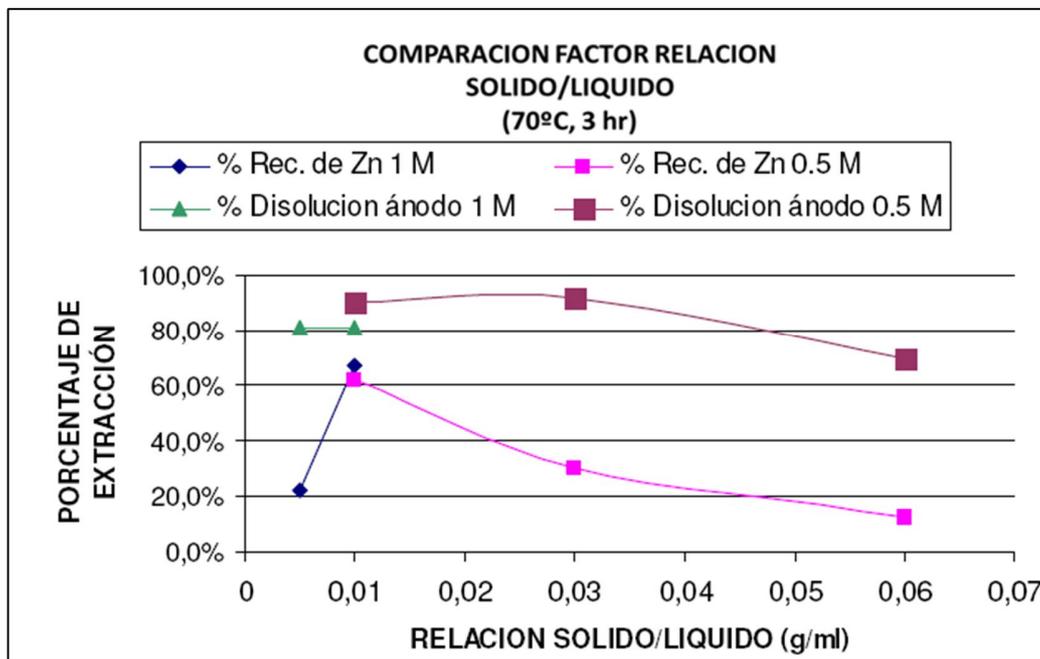


*Fuente: Elaboración propia, Mayo, 2010.*

El efecto de la relación sólido – líquido a diferentes concentraciones de ácido sobre el porcentaje de recuperación de Zinc se compara en la Figura 3.10. Mientras que la disolución del ánodo presenta un comportamiento estable con tendencia a disminuir para bajas relaciones sólido-líquido, el porcentaje de recuperación de Zinc presenta amplias variaciones en todo el intervalo evaluado. Se resalta el máximo que se observa alrededor de una relación de 0.01 y el comportamiento de los puntos próximos.

El porcentaje de recuperación para relaciones sólido-líquido menores es más marcado en comparación con mayores relaciones sólido-líquido. Como se evalúan dos concentraciones diferentes, se podría hablar de un efecto de interacción que solo se confirma con los resultados del diseño de experimento.

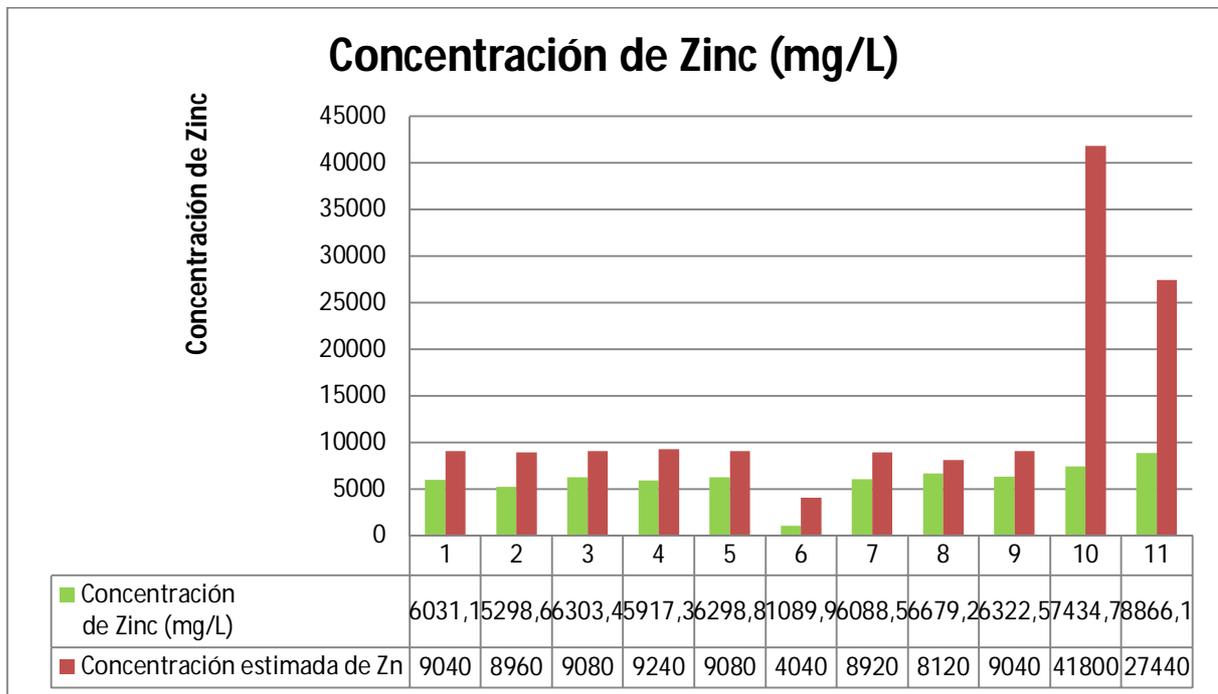
**Figura 3. 10.Comportamiento Factor Relación Sólido/Líquido – Ensayos exploratorios**



*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

En la Figura 3.11 se observa como la cantidad real de Zinc, calculada mediante el análisis colorimétrico, varía en una proporción constante con respecto a la concentración estimada de Zinc, excepto para los ensayos 10 y 11 que poseen una relación sólido/líquido más elevada. La concentración estimada determina asumiendo que toda la cantidad de ánodo disuelto es Zinc. En dicha Figura se demuestra que hay una fracción de impurezas presente en el ánodo y que a valores elevados de relación sólido/líquido la cantidad real de Zinc extraído no aumenta significativamente pero si lo hacen las impurezas allí contenidas.

Figura 3. 11. Concentración de Zinc en ensayos exploratorios



Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.

Con base a los resultados del ensayo exploratorio obtenidos anteriormente se realiza un análisis de los valores para realizar el diseño de experimentos, el cual muestra el porcentaje de recuperación de Zinc en las diferentes variables, el resultado de dicho análisis se plasma en la Tabla 3.9.

**TABLA 3. 9. SELECCIÓN DE INTERVALOS PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

| INTERVALO                    | FACTOR                   | JUSTIFICACIÓN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo                       | 1 hora(factor constante) | En los exploratorios se obtuvo un porcentaje de extracción de Zn cercano a 1h que a 3h. (Véase Figura 3.7)                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Temperatura                  | 35° C – 65° C            | En los ensayos se muestra un incremento del porcentaje de extracción de Zn desde 50° C hasta 70° C a partir de esta temperatura se presenta una tendencia constante hasta la temperatura de 85 °C. Este intervalo está de acuerdo con investigaciones consultadas. (Vatistas 2001) (Véase Figura 3.8)                                                                                                           |
| Concentración de ácido       | 0.5 M – 1M               | En los resultados dicho intervalo presenta el mayor porcentaje de extracción de Zn, el cual no se favorece a concentraciones menores. Está de acuerdo con la literatura (Vatistas, 2001) (Freitas,2004) (Véase Figura 3.9)                                                                                                                                                                                      |
| Relación<br>Sólido / Líquido | 0.005 – 0.2              | Los ensayos a las mismas condiciones muestran un pico en el porcentaje de extracción de Zn alrededor de 0.01. Para relaciones mayores de 0.03 y 0.06 este porcentaje es mucho menor. Para 0.005 también fue menor. El intervalo señalado está de acuerdo con la literatura y permite evaluar mayores relaciones teniendo en cuenta la disponibilidad de materia prima para nuestro proceso. (Véase Figura 3.10) |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

Se seleccionará un factor fijo para estructurar el diseño de experimentos, para el caso se tomó como factor fijo el tiempo de extracción y tres factores los cuales se irán variando; para el caso estos factores son: temperatura, concentración sólido/líquido y concentración del ácido. Como variables de respuesta se tienen el porcentaje de recuperación de Zinc del ánodo y la concentración del Zinc en solución.

El esquema de todos los ensayos a realizar se muestra en la Tabla 3.10.

**TABLA 3. 10. INTERVALOS DE TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DE ACIDO Y RELACIÓN SOLIDO LIQUIDO EN EL DISEÑO DEL EXPERIMENTO.**

| EXPERIMENTO | TEMPERATURA(°C) | CONCENTRACIÓN ACIDO(M) | RELACIÓN SOLIDO/LIQUIDO(gr/ml) |
|-------------|-----------------|------------------------|--------------------------------|
| 1           | 35              | 1,00                   | 0,0125                         |
| 2           | 50              | 0,75                   | 0,0125                         |
| 3           | 35              | 0,75                   | 0,02                           |
| 4           | 50              | 1,00                   | 0,02                           |
| 5           | 50              | 0,75                   | 0,0125                         |
| 6           | 65              | 0,75                   | 0,02                           |
| 7           | 35              | 0,75                   | 0,005                          |
| 8           | 50              | 1,00                   | 0,005                          |
| 9           | 50              | 0,75                   | 0,0125                         |
| 10          | 65              | 1,00                   | 0,0125                         |
| 11          | 50              | 0,50                   | 0,005                          |
| 12          | 50              | 0,50                   | 0,02                           |
| 13          | 65              | 0,75                   | 0,005                          |
| 14          | 35              | 0,50                   | 0,0125                         |
| 15          | 65              | 0,50                   | 0,0125                         |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

## Capítulo 4.

---

### **4. RESULTADOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO.**

En el siguiente capítulo se muestran los resultados y el análisis estadístico de las diferentes etapas del proceso de recuperación de Zinc a partir de las pilas alcalinas usadas.

Para el análisis de resultados, se dispuso de un experimento exploratorio, el cual indicó un procedimiento para realizar el diseño del experimento; obtenidos los resultados de lo mencionado anteriormente se procede al análisis de cada uno de los factores que influyen en la obtención óptima de Zinc, como se muestra a continuación.

#### **4.1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS INSTRUMENTAL DEL ÁNODO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.**

En el análisis instrumental por fluorescencia de rayos X es posible identificar picos definidos, correspondientes a compuestos con alto grado de cristalinidad, que de acuerdo a los análisis consultados son característicos del Zinc con un alto grado de pureza, como se muestran en la Figura 4.1 para una muestra de Zinc puro, grado reactivo.

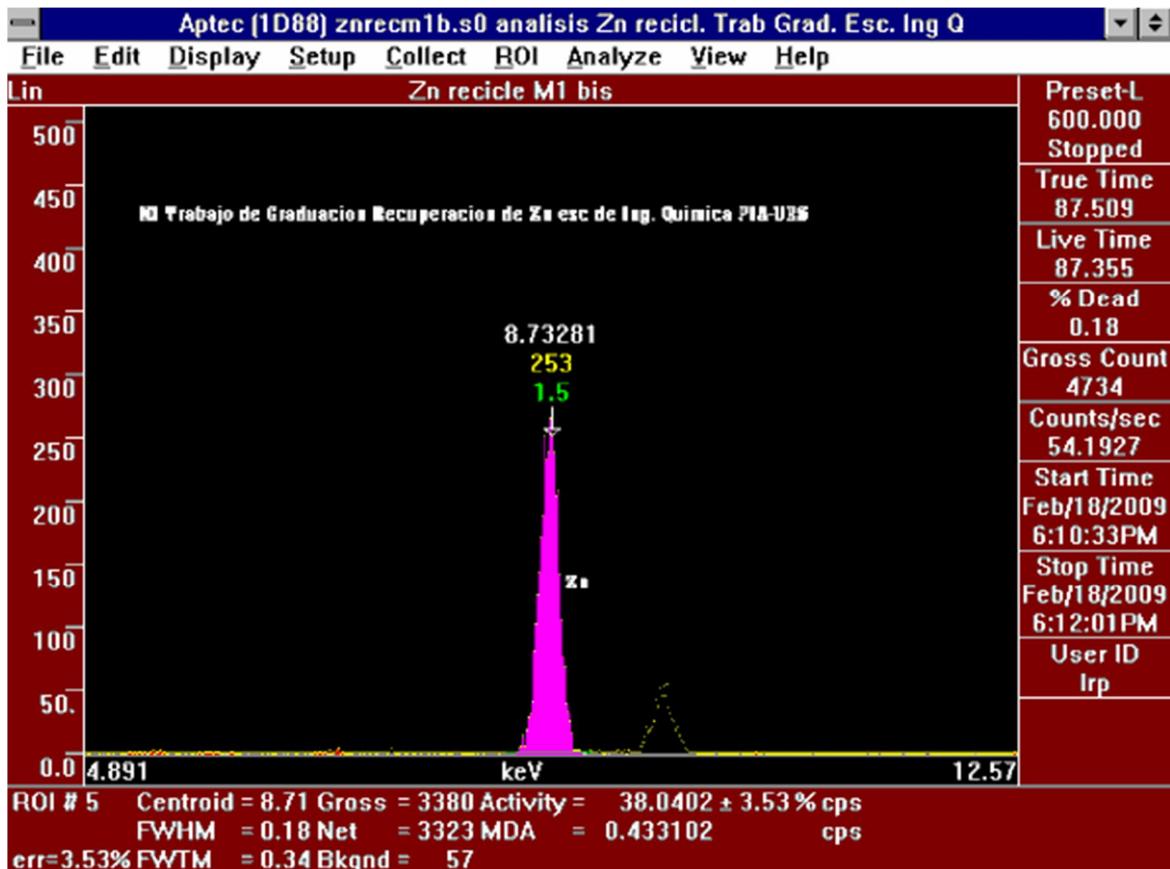
Figura 4. 1. Espectro de muestra de Zinc puro.



Fuente: Elaboración propia, CIAN; Junio, 2010.

En la Figura 4.2 se muestra el resultado de una muestra representativa del ánodo de pila alcalina utilizado en el diseño de experimento, en el Centro de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares (CIAN).

Figura 4. 2. Espectro de una muestra de polvo de pila alcalina.



Fuente: Elaboración propia, CIAN; Junio, 2010.

En ambos gráficos es posible comparar los picos de color rosado dados en los respectivos espectros, ya que en ambos se muestra una misma intensidad de onda de 8.73281 KeV, lo que sugiere la presencia del mismo compuesto. Pero la intensidad de los picos entre ambos gráficos no es la misma, dado que en la Figura 4.1 se trata de una muestra de Zinc puro grado reactivo y la Figura 4.2 es una muestra de ánodo de pila alcalina que en su mayoría se compone de Zinc. El porcentaje de Zinc que se encuentra en la muestra de ánodo de la pila alcalina es de un 83.49%; el 16.51% restante, son impurezas presentes en la pila alcalina como Óxido de Zinc (ZnO), Zinc (Zn) y Trióxido de Manganeso (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### 4.2. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE ÁNODO EN LA PILA.

Los resultados dados en la Tabla 4.1 confirmaron que la proporción de ánodo es constante en pilas del mismo tipo, siendo el 20.24% del peso de la pila tipo D, valor que concuerda con los datos encontrados en la revisión bibliográfica que proponen un intervalo del 19% al 21%.(Freitas, y otros, 2004)(de Souza, 2001)

**TABLA 4. 1. PORCENTAJE EN PESO DEL ÁNODO EN LA PILA ALCALINA.**

|                     | PESO TOTAL | PESO ÁNODO | PORCENTAJE DE ÁNODO |
|---------------------|------------|------------|---------------------|
| PILA TIPO D         | 142,36     | 28,21      | 19,81               |
|                     | 142,62     | 28,81      | 20,20               |
|                     | 141,45     | 28,51      | 20,16               |
|                     | 141,93     | 28,63      | 20,17               |
|                     | 141,88     | 28,35      | 19,98               |
|                     | 142,54     | 28,36      | 19,90               |
|                     | 140,37     | 28,86      | 20,56               |
|                     | 136,16     | 27,51      | 20,20               |
|                     | 140,83     | 31,23      | 22,18               |
|                     | 142,31     | 28,08      | 19,73               |
|                     | 141,76     | 27,99      | 19,74               |
| PROMEDIO            | 141,29     | 28,59      | 20,24               |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 1,75       | 0,91       | 0,66                |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

### **4.3. RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.**

En el diseño de experimentos planteado se toman como variables de respuesta el porcentaje de recuperación de Zinc del proceso y la concentración de Zinc en solución.

Para obtener el resultado óptimo para la obtención de Zinc tanto en el lixiviado como el electrodepositado, se plantea tener en cuenta el efecto de tres variables que la afectan:

- a. Temperatura.
- b. Concentración de Acido.
- c. Relación Sólido/Líquido.

Se tomaron estos parámetros como los efectos más importantes al ser investigados en las diferentes referencias bibliográficas (de Souza, 2001). A la vez se consideran tres niveles de intensidad diferentes para cada uno de estos efectos, lo que indica que el experimento indicado es un diseño factorial  $3^3$ , con una cantidad de pruebas a realizar de 30; al observar que dicho número de pruebas es muy amplio, se encontró con un método de análisis de diseño de experimentos más acorde a la investigación realizada, que se conoce como "Diseño de Box-Behnken", el cual es más acorde con la disposición de pruebas a realizar.

#### **4.3.1. DISEÑO DE BOX-BEHNKEN.** (Lawson, y otros, 1992)

Este tipo de experimentos son una alternativa para la estimación de superficies de respuesta ya que estos presentan dos ventajas sobre los diseños compuestos centrales que son:

- a. Utilizan menos experimentos.
- b. En estos experimentos existen solamente tres niveles de intensidad, mientras en los diseños de compuestos centrales pueden presentar hasta cinco.

El diseño de experimentos para tres variables se presenta en la Tabla 4.2.

**TABLA 4. 2. DISEÑO DE BOX-BEHNKEN PARA TRES FACTORES.**

| Experimento | x1 | x2 | x3 |
|-------------|----|----|----|
| 1           | -1 | -1 | 0  |
| 2           | 1  | -1 | 0  |
| 3           | -1 | 1  | 0  |
| 4           | 1  | 1  | 0  |
| 5           | -1 | 0  | -1 |
| 6           | 1  | 0  | -1 |
| 7           | -1 | 0  | 1  |
| 8           | 1  | 0  | 1  |
| 9           | 0  | -1 | -1 |
| 10          | 0  | 1  | -1 |
| 11          | 0  | -1 | 1  |
| 12          | 0  | 1  | 1  |
| 13          | 0  | 0  | 0  |
| 14          | 0  | 0  | 0  |
| 15          | 0  | 0  | 0  |

*Fuente: Lawson, 1992.*

El diseño mostrado en la Tabla 4.2 consiste en todos los posibles pares de factores  $2^2$ , el factor no considerado se mantiene en cero o su nivel medio, añadiendo los puntos centrales. La estructura es la misma si se tienen de tres a cinco factores; cuando se tienen de seis a nueve el diseño está integrado con factoriales  $2^3$  + puntos centrales.

También se debe enfatizar que estos diseños satisfacen el criterio de rotabilidad (casi en su totalidad), la varianza uniforme y se pueden estructurar en dos o más bloques, cuando el número de factores  $k$  se encuentra entre cuatro y siete.

#### 4.3.2. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL PORCENTAJE DE ZINC RECUPERADO.

En esta etapa, la variable de respuesta es el porcentaje de Zinc recuperado.

Dicho porcentaje se define de la siguiente forma:

$$\% \text{ Rec. Zinc} = \frac{(\text{Peso final cátodo} - \text{Peso inicial cátodo})}{(\text{relacion solido liq} \times 150)} \times 100 \left[ \frac{\text{gr.}}{\text{gr.}} \right] \quad (10)$$

En la Tabla 4.3 se detallan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas.

**TABLA 4. 3. RESULTADOS OBTENIDOS DEL DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE RECUPERACIÓN DE ZINC.**

| TEMPERATURA(°C) | CONCENTRACIÓN ACIDO(M) | RELACIÓN SOL/LIQ (gr / ml) | Peso inicial cátodo (gr) | Peso final de cátodo PRUEBA 1 (gr) | Peso final de cátodo PRUEBA 2 (gr) | % DE Zn RECUPERADO (gr/gr) |          |
|-----------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------|
|                 |                        |                            |                          |                                    |                                    | PRUEBA 1                   | PRUEBA 2 |
| 35              | 1                      | 0.0125                     | 20                       | 20.814                             | 20.837                             | 43.41                      | 44.64    |
| 50              | 0.75                   | 0.0125                     | 20                       | 20.803                             | 20.821                             | 42.81                      | 43.79    |
| 35              | 0.75                   | 0.02                       | 20                       | 20.941                             | 20.896                             | 31.38                      | 29.87    |
| 50              | 1                      | 0.02                       | 20                       | 20.892                             | 20.845                             | 29.73                      | 28.17    |
| 50              | 0.75                   | 0.0125                     | 20                       | 20.842                             | 20.873                             | 44.90                      | 46.56    |
| 65              | 0.75                   | 0.02                       | 20                       | 20.845                             | 20.799                             | 28.17                      | 26.63    |
| 35              | 0.75                   | 0.005                      | 20                       | 20.349                             | 20.351                             | 46.53                      | 46.80    |
| 50              | 1                      | 0.005                      | 20                       | 20.321                             | 20.376                             | 42.80                      | 50.13    |
| 50              | 0.75                   | 0.0125                     | 20                       | 20.822                             | 20.832                             | 43.84                      | 44.37    |
| 65              | 1                      | 0.0125                     | 20                       | 20.831                             | 20.839                             | 44.32                      | 44.75    |
| 50              | 0.5                    | 0.005                      | 20                       | 20.315                             | 20.324                             | 42.00                      | 43.20    |
| 50              | 0.5                    | 0.02                       | 20                       | 20.953                             | 20.961                             | 31.77                      | 32.03    |
| 65              | 0.75                   | 0.005                      | 20                       | 20.396                             | 20.391                             | 52.80                      | 52.13    |
| 35              | 0.5                    | 0.0125                     | 20                       | 20.814                             | 20.807                             | 43.41                      | 43.04    |
| 65              | 0.5                    | 0.0125                     | 20                       | 20.741                             | 20.778                             | 39.52                      | 41.49    |

Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.

#### 4.3.2.1 TABLA ANOVA. (Análisis de Varianza)

El Análisis de Varianza expresa la variación total de los resultados obtenidos en el diseño del experimento, permitiendo identificar aquellas que son realmente significativas y aislar los efectos de variables interferentes. La tabla ANOVA realizada por medio de un programa estadístico se muestra en la Tabla 4.4.

**TABLA 4. 4. TABLA ANOVA PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ZINC.**

| FUENTE                     | SUMA DE CUADRADOS | GRADOS DE LIBERTAD | MEDIA DE CUADRADOS | RAZÓN F | VALOR P      |
|----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|--------------|
| A: TEMPERATURA             | 12.073            | 2                  | 12.073             | 0.350   | 0.714        |
| B: CONC. ACIDO             | 9.398             | 2                  | 9.398              | 0.740   | 0.505        |
| C: RELACIÓN SOL/LIQ        | 581.103           | 2                  | 581.103            | 31.400  | <b>0.000</b> |
| AA                         | 0.000             | 2                  | 0.000              | 0.250   | 0.624        |
| AB                         | 14.880            | 4                  | 14.880             | 0.000   | 0.973        |
| AC                         | 56.416            | 4                  | 56.416             | 2.850   | 0.110        |
| BB                         | 0.000             | 2                  | 0.000              | 9.000   | <b>0.017</b> |
| BC                         | 2.016             | 4                  | 2.016              | 9.490   | 0.186        |
| CC                         | 0.000             | 2                  | 0.000              | 39.700  | <b>0.000</b> |
| ERROR                      | 0.707             | -10                | 0.707              |         |              |
| ERROR TOTAL                | 676.594           | 14                 | 48.32814286        |         |              |
| R-CUADRADO                 | 93.53%            |                    |                    |         |              |
| R-CUADRADO AJUSTADO A G.L. | 90.48%            |                    |                    |         |              |
| ERROR ESTÁNDAR             | 0.594671          |                    |                    |         |              |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

La Tabla 4.4 de ANOVA reparte la variabilidad de la conversión en cada sección para cada uno de los efectos. Se prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media cuadrada contra una estimación del error experimental.

La hipótesis  $H_0: \mu_A = \mu_B = \mu_C$ , expresa que la media poblacional de todos los tratamientos realizados es igual y por lo tanto no hay efecto de éstos sobre la variable de respuesta seleccionada. La hipótesis nula  $H_A$ : No todas las  $\mu_j$  son

iguales; al menos una  $\mu_j$  es diferente; expresa que los tratamientos realizados sí tienen efecto sobre la variable de respuesta.

Al aplicar un intervalo de confianza del 95% encontramos un nivel de significancia de  $\alpha= 0.05$  ó un error máximo permisible del 5%. De acuerdo al criterio de la estadística de prueba, para todos los factores e interacciones cuyo valor P arrojado por la ANOVA sea menor o igual a 0.05 se rechaza  $H_0$  y se considera que poseen una influencia significativa sobre el porcentaje de recuperación de Zinc.

En este caso, tres efectos tienen P-valores menores de 0.05, indicando que son perceptiblemente diferentes de cero con un grado de confianza de 95.0%. Se observa que el factor que posee influencia es la Relación Sólido/Líquido. Los términos BB y CC significan que la Concentración del Ácido y la Relación Sólido/Líquido poseen un comportamiento cuadrático con respecto al porcentaje de recuperación de Zinc.

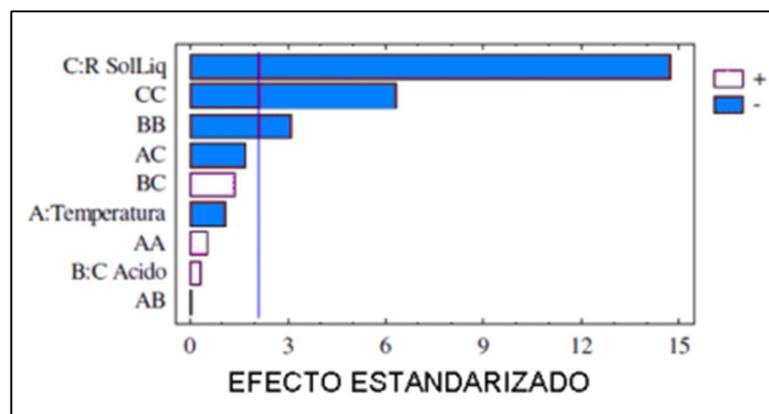
Se observa que el factor A (Temperatura) y sus interacciones con otros factores no posee relevancia sobre la variable de respuesta pues todos los valores de P obtenidos son mayores que 0.05. El R-cuadrado indica que el modelo generado explica el 93.53% de la variabilidad en la conversión. La estadística R-cuadrada ajustada, que es más conveniente para comparar modelos con diversos números de variables independientes, es 90.48%.

El error estándar de la estimación demuestra que la desviación estándar de las residuales puede ser de 0.594671.

#### 4.3.2.2. DIAGRAMA DE PARETO.

El análisis de Pareto permite visualizar los resultados del análisis de varianza mediante una representación gráfica del efecto de cada factor, como se muestra en la Figura 4.3.

**Figura 4. 3. Diagrama de Pareto estandarizado para la recuperación de Zinc.**



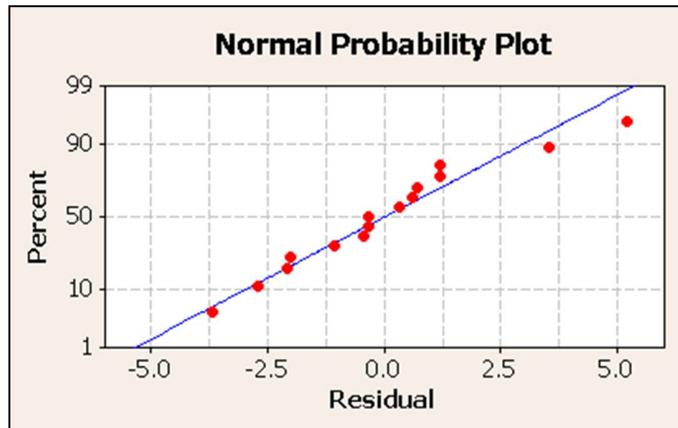
*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

Los efectos que sobrepasen la línea vertical son aquellos que presentan significancia para el proceso. Se observa como el factor C (Relación Sólido/Líquido) posee la mayor influencia sobre el porcentaje de recuperación de Zinc, seguido por los términos CC y BB; todos en una relación inversamente proporcional (-). Se deduce entonces que a menor relación sólido/líquido, aumenta el porcentaje de Zinc extraído.

#### 4.3.2.3. GRAFICAS DE RESIDUOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC.

La Figura 4.4 de probabilidad normal indica la distribución normal del porcentaje de recuperación de Zinc.

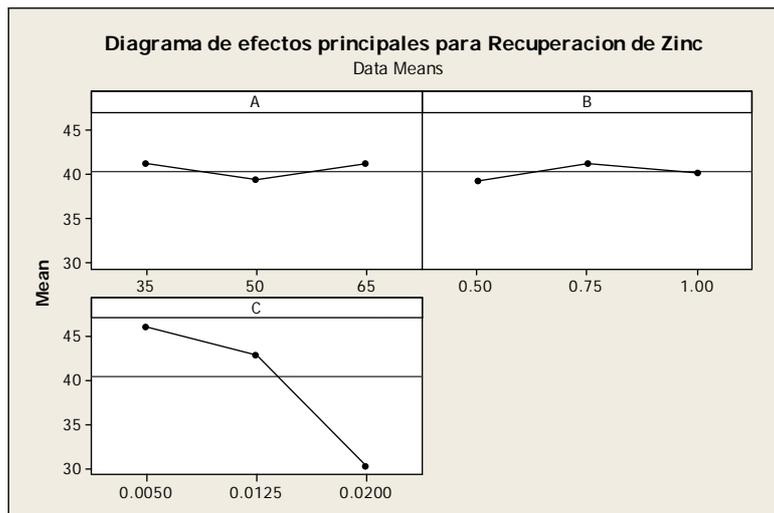
Figura 4. 4. Diagrama de Distribución Normal



Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.

La Figura4.5 muestra los efectos principales e indica que los mejores resultados se trabajan a niveles altos de relación solido - liquido, sin embargo hay que tomar en cuenta la pendiente de cada una de las curvas, ya que indica la significancia de los efectos; es decir, que el que posea pendiente más inclinada, define que ese efecto es más sensible para que aumente la recuperación de Zinc, que en este caso son las mencionadas anteriormente.

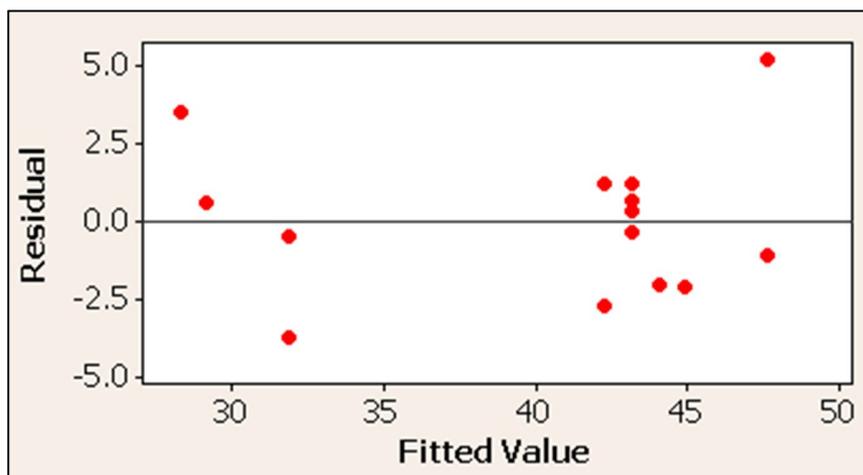
Figura 4. 5. Diagrama de efectos principales para Recuperación de Zinc.



Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.

La Figura 4.6 de residuales nos valida la experimentación debido a que no se observa ninguna tendencia lógica y eso significa que se logró la independencia entre los experimentos.

**Figura 4. 6. Gráfica de residuos.**



*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

#### **4.3.2.4. SUPERFICIE DE RESPUESTA.**

El gráfico de Superficie de Respuesta permite visualizar en tres dimensiones el comportamiento de la variable de respuesta y señalar claramente la combinación de niveles de factores que la llevan a un valor máximo. En este caso al factor Temperatura se le asigna como valor constante, ya que no es una variable significativa y la superficie se construye en función de la Relación Sólido/Líquido y la Concentración de Ácido.

Al tomar en cuenta el análisis de la varianza y ver que son tres los efectos que realmente son significativos se decide realizar una regresión excluyendo a los efectos que no son significativos, estos coeficientes se presentan en la Tabla 4.5.

**TABLA 4. 5. COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC.**

| COEFICIENTE | VALOR    |
|-------------|----------|
| CTE.        | 41.551   |
| B           | 1.78     |
| C           | 1049.46  |
| CC          | -84031.7 |

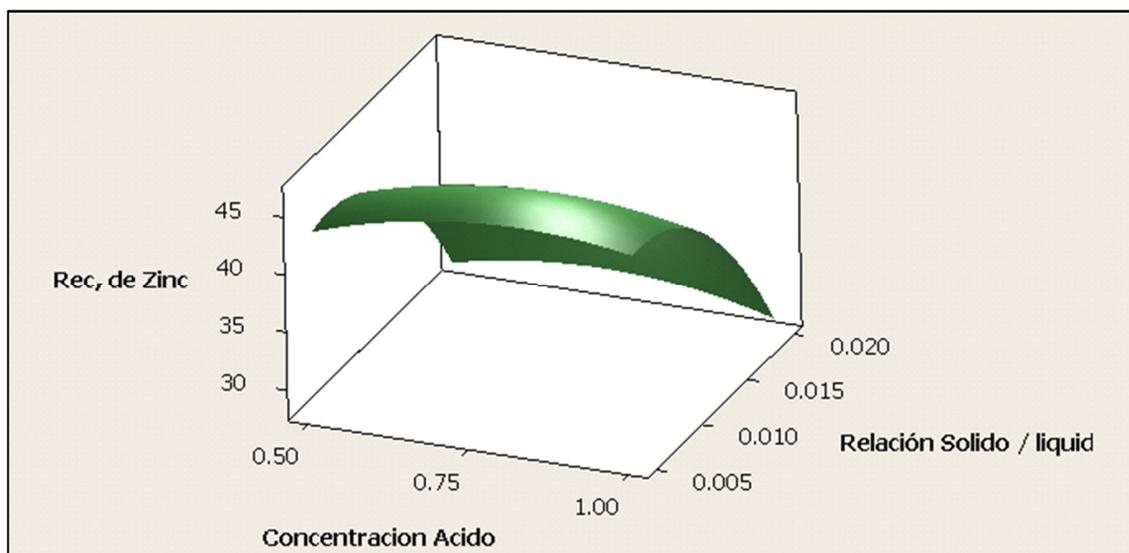
*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

La ecuación del modelo calculado es:

$$\% \text{ Rec. de Zinc} = 41.551 + 1.78 \times \text{conc. Acido} + 1049.46 \times \text{rel} \frac{\text{sol}}{\text{liq}} - 84031.7 \left( \text{rel} \frac{\text{sol}}{\text{liq}} \right)^2$$

La superficie de respuesta para la ecuación anterior se presenta en la Figura 4.7.

**Figura 4. 7. Superficie de respuesta para la Recuperación de Zinc.**



*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

#### 4.3.2.5. OPTIMIZACIÓN DE DATOS PARA RECUPERACIÓN DE ZINC.

El modelo calculado a partir del diseño de experimentos se optimiza para encontrar el nivel de los factores sobre el intervalo evaluado, para el cual se maximiza el porcentaje de recuperación de Zinc. A continuación en la Tabla 4.6 se muestran los valores encontrados.

**TABLA 4. 6. VALORES ÓPTIMOS PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ZINC.**

| FACTOR                               | NIVEL INFERIOR | NIVEL SUPERIOR | OPTIMO |
|--------------------------------------|----------------|----------------|--------|
| B: CONCENTRACIÓN ACIDO               | 0.5            | 1              | 0.7777 |
| C: RELACIÓN SOL/LIQ                  | 0.005          | 0.02           | 0.0064 |
| VALOR ÓPTIMO DE RECUPERACIÓN DE ZINC | 47.1919        |                |        |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

#### 4.3.3. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC EN LIXIVIADO.

En esta etapa, la variable de respuesta es la concentración de Zinc en el lixiviado antes de la electrodeposición. Dicha concentración se obtiene por el método colorimétrico del Zincon. (Véase Anexo I)

En la Tabla 4.7 se detallan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas.

**TABLA 4. 7.RESULTADOS OBTENIDOS DEL DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE  
CONCENTRACIÓN DE ZINC.**

| EXPERIMENTO | TEMPERATURA<br>(°C) | CONCENTRACIÓN<br>ACIDO(M) | RELACIÓN<br>SOLIDO/LIQUIDO<br>(gr / ml) | CONCENTRACIÓN<br>Zn (g/L) |
|-------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|
| 1           | 35                  | 1                         | 0,0125                                  | 5,419                     |
| 2           | 50                  | 0,75                      | 0,0125                                  | 5,201                     |
| 3           | 35                  | 0,75                      | 0,02                                    | 6,210                     |
| 4           | 50                  | 1                         | 0,02                                    | 6,094                     |
| 5           | 50                  | 0,75                      | 0,0125                                  | 5,658                     |
| 6           | 65                  | 0,75                      | 0,02                                    | 5,655                     |
| 7           | 35                  | 0,75                      | 0,005                                   | 2,323                     |
| 8           | 50                  | 1                         | 0,005                                   | 2,181                     |
| 9           | 50                  | 0,75                      | 0,0125                                  | 5,562                     |
| 10          | 65                  | 1                         | 0,0125                                  | 5,436                     |
| 11          | 50                  | 0,5                       | 0,005                                   | 2,362                     |
| 12          | 50                  | 0,5                       | 0,02                                    | 5,798                     |
| 13          | 65                  | 0,75                      | 0,005                                   | 2,725                     |
| 14          | 35                  | 0,5                       | 0,0125                                  | 5,364                     |
| 15          | 65                  | 0,5                       | 0,0125                                  | 5,048                     |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

#### **4.3.3.1 TABLA ANOVA. (Análisis de Varianza)**

El Análisis de Varianza expresa la variación total de los resultados obtenidos en el diseño del experimento, permitiendo identificar aquellas que son realmente significativas y aislar los efectos de variables interferentes.

La tabla ANOVA (Véase Tabla 4.8) es realizada por medio de un programa estadístico para la variable de respuesta concentración de Zinc en el lixiviado.

**TABLA 4. 8. TABLA ANOVA PARA CONCENTRACIÓN DE ZINC.**

| FUENTE                     | SUMA DE CUADRADOS | GRADOS DE LIBERTAD | MEDIA DE CUADRADOS | RAZÓN F | VALOR P       |
|----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------|---------------|
| A: TEMPERATURA             | 0.0487            | 2                  | 0.0487             | 6.72    | <b>0.0179</b> |
| B: CONC. ACIDO             | 0.0461            | 2                  | 0.0461             | 1.63    | 0.2170        |
| C: RELACIÓN SOL/LIQ        | 30.6407           | 2                  | 30.6407            | 1740.48 | <b>0.0000</b> |
| AA                         | 0.0122501         | 2                  | 0.0122501          | 0.39    | 0.5420        |
| AB                         | 0.0438            | 2                  | 0.0438             | 0.00    | 0.9640        |
| AC                         | 0.2643            | 2                  | 0.2643             | 5.54    | <b>0.0295</b> |
| BB                         | 0.324048          | 2                  | 0.324048           | 10.28   | <b>0.0047</b> |
| BC                         | 0.0569            | 2                  | 0.0569             | 2.18    | 0.1560        |
| CC                         | 9.82321           | 2                  | 9.82321            | 311.50  | <b>0.0000</b> |
| ERROR                      | 0.1161            | 2                  | 0.1161             |         |               |
| ERROR TOTAL                | 41.26             | 2                  | 41.26              |         |               |
| R-CUADRADO                 | 99.63             |                    |                    |         |               |
| R-CUADRADO AJUSTADO A G.L. | 97.40             |                    |                    |         |               |
| ERROR ESTÁNDAR             | 0.240965          |                    |                    |         |               |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

Se prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media cuadrada contra una estimación del error experimental.

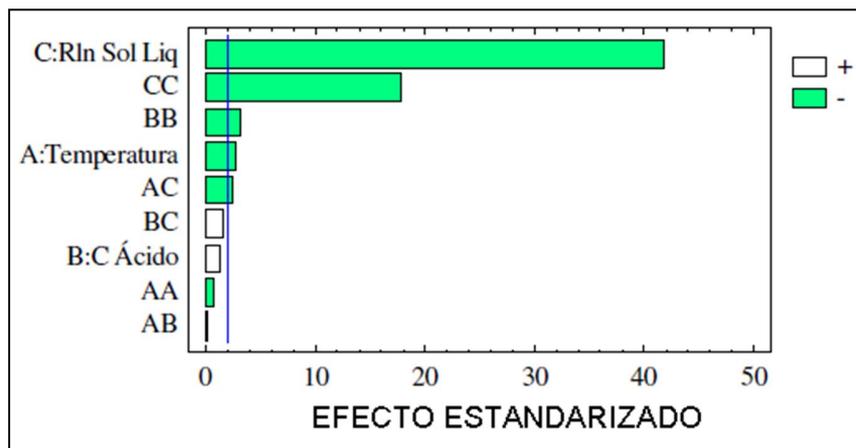
Para este caso aplicamos igualmente un intervalo de confianza del 95% encontramos un nivel de significancia de  $\alpha = 0.05$  ó un error máximo permisible del 5%. De acuerdo al criterio de la estadística de prueba, para todos los factores e interacciones cuyo valor P arrojado por la ANOVA sea menor o igual a 0.05 se rechaza  $H_0$  y se considera que poseen una influencia significativa sobre la concentración final de Zinc. Encontramos que los factores Relación Sólido/Líquido, Temperatura y la interacción Temperatura – Relación Sólido/Líquido son los que presentan relevancia sobre la variable de respuesta. Los términos BB y CC significan que la Relación Sólido/Líquido y la Concentración de Ácido poseen un comportamiento cuadrático con respecto a la Concentración de Zinc.

El valor  $R^2$  calculado, se emplea como una medida del ajuste de los datos al modelo planteado. Para nuestro caso el modelo explica en un 99.63 % la variabilidad de los valores de porcentaje de recuperación de Zinc obtenidos y las posibles causas de error presentes se reducen a un 0.37 % restante.

#### 4.3.3.2. DIAGRAMA DE PARETO.

El análisis de Pareto permite visualizar los resultados del análisis de varianza mediante una representación gráfica del efecto de cada factor, como se muestra en la Figura 4.8.

Figura 4. 8. Diagrama de Pareto estandarizado para la Concentración de Zinc.



Fuente: Elaboración propia; Junio,2010.

Los efectos que sobrepasen la línea vertical son aquellos que presentan significancia para el proceso.

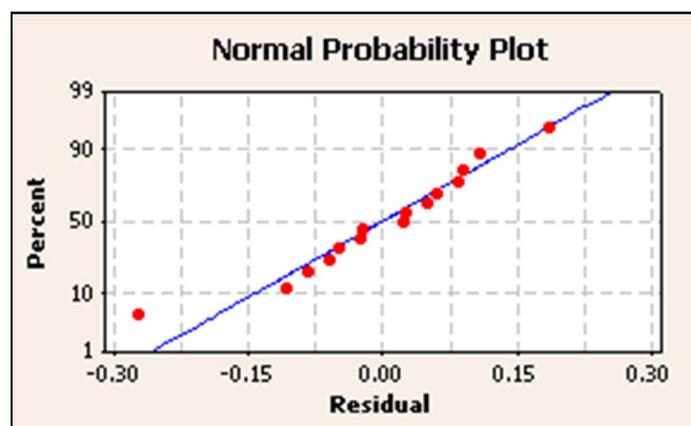
Se observa como el factor C (Relación Sólido/Líquido) posee la mayor influencia sobre la concentración final de Zinc en una relación directamente proporcional; seguido por los factores CC, BB, Temperatura (A) y AC, todos en una relación inversamente proporcional (-).

Podemos concluir entonces que a mayor relación sólido/líquido aumenta la concentración final de Zinc en solución.

#### 4.3.3.3. GRAFICAS DE RESIDUOS PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC.

La Figura 4.9 de probabilidad normal indica la distribución normal de la concentración de Zinc.

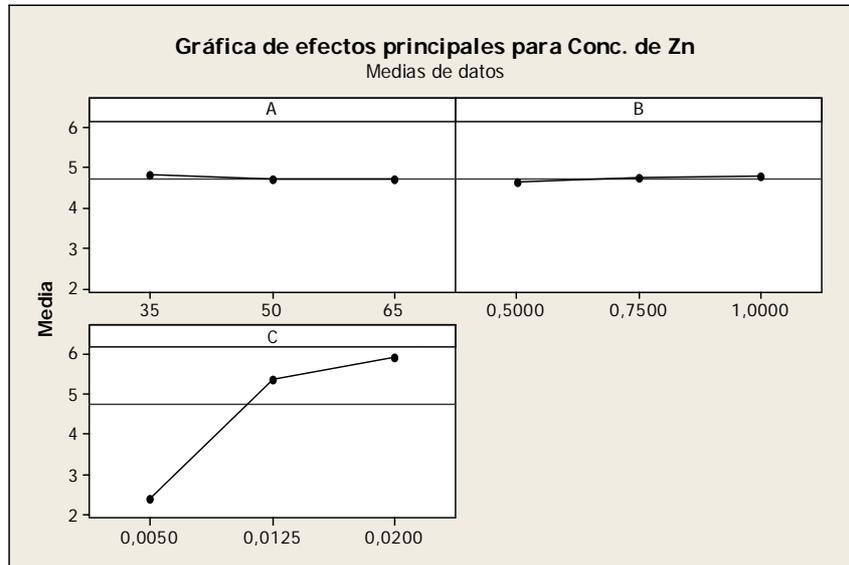
Figura 4. 9. Diagrama de Distribución Normal.



Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.

La Figura 4.10 muestra los efectos principales e indica que los mejores resultados se trabajan a niveles altos de relación sólido - líquido, sin embargo hay que tomar en cuenta la pendiente de cada una de las curvas, ya que indica la significancia de los efectos; es decir, que el que posea pendiente más inclinada, define que ese efecto es más sensible para que aumente la concentración de Zinc, que en este caso son las mencionadas anteriormente.

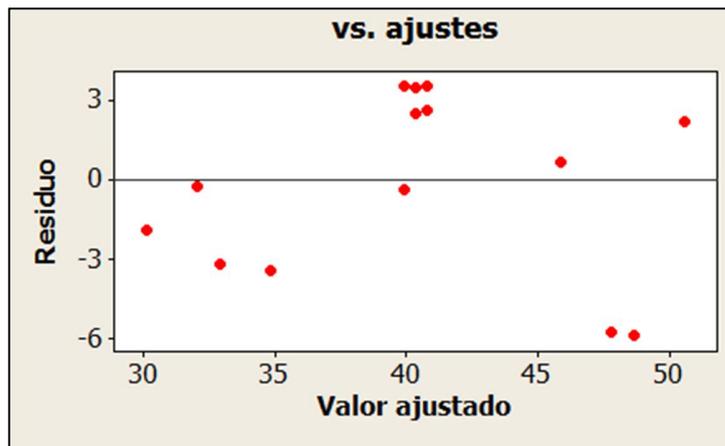
Figura 4. 10. Diagrama de efectos principales para Concentración de Zinc.



Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.

La Figura 4.11 de residuales nos valida la experimentación debido a que no se observa ninguna tendencia lógica; eso quiere decir que se logró la independencia entre los experimentos.

Figura 4. 11. Gráfica de residuos.



Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.

#### 4.3.3.4. SUPERFICIE DE RESPUESTA.

El gráfico de Superficie de Respuesta permite visualizar en tres dimensiones el comportamiento de la variable de respuesta y señalar claramente la combinación de niveles de factores que la llevan a un valor máximo. En este caso al factor Temperatura se le asigna como valor constante, ya que no es una variable significativa y la superficie se construye en función de la Relación Sólido/Líquido y la Concentración de Ácido.

Al tomar en cuenta el análisis de la varianza y ver que solo son cinco los efectos que realmente son significativos se decide realizar una regresión excluyendo a los efectos que no son significativos, estos coeficientes se presentan en la Tabla 4.9.

**TABLA 4. 9. COEFICIENTES DE REGRESIÓN PARA LA CONCENTRACIÓN DE ZINC.**

| COEFICIENTE | VALOR    |
|-------------|----------|
| CTE.        | -3.5     |
| A           | 0.0      |
| B           | 3.6      |
| C           | 887      |
| BB          | -2.2     |
| CC          | -21782.6 |
| AC          | -2.1     |

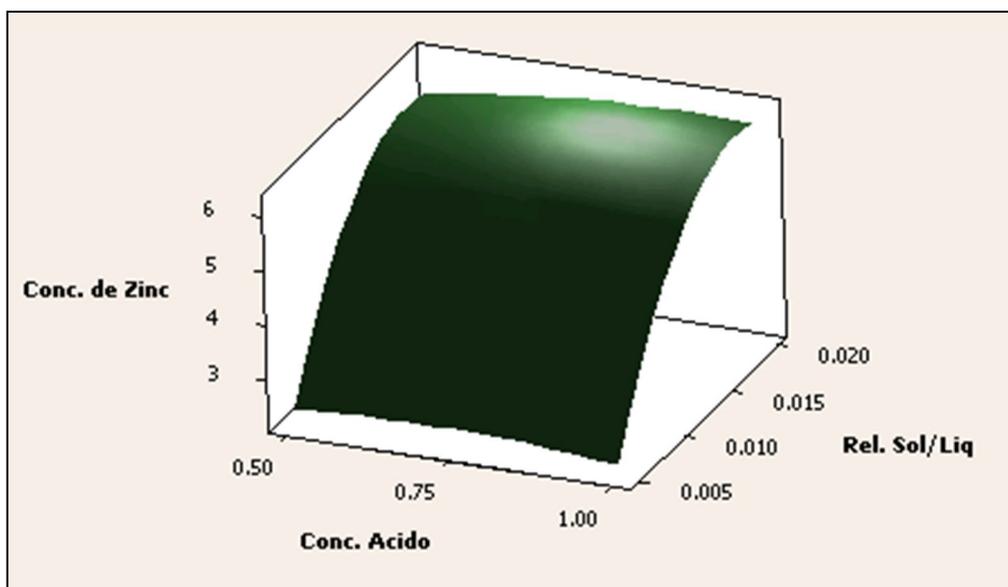
*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

La ecuación del modelo calculado es:

$$\begin{aligned} \text{Conc. de Zinc} = & -3.5 + 3.6 \times \text{conc. Acido} + 887 \times \text{rel} \frac{\text{sol}}{\text{liq}} - 2.2 \times (\text{conc. Acido})^2 \\ & - 21782.6 \times \left( \text{rel} \frac{\text{sol}}{\text{liq}} \right)^2 - 2.1 \times \text{Temp} \times \text{rel} \frac{\text{sol}}{\text{liq}} \end{aligned}$$

La superficie de respuesta para la ecuación anterior se presenta en la siguiente gráfica:

**Figura 4. 12. Superficie de respuesta para la Concentración de Zinc.**



*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

La sensibilidad con respecto a la relación sólido/líquido en los intervalos evaluados se muestra mayor con respecto a la concentración de ácido. Se observa una rápida tendencia de ascenso a medida que aumenta la relación sólido/líquido y un aumento no tan pronunciado con el cambio en la concentración de ácido. El punto más elevado de la superficie se encuentra en 6.35 g/L ubicación que corresponde a los valores óptimos calculados para maximizar el modelo.

#### **4.3.3.5. OPTIMIZACIÓN DE DATOS PARA CONCENTRACIÓN DE ZINC.**

El modelo calculado a partir del diseño de experimentos se optimiza para encontrar el nivel de los factores sobre el intervalo evaluado, para el cual se maximiza la concentración de Zinc. A continuación en la Tabla 4.10 se muestran los valores encontrados.

**TABLA 4. 10. VALORES ÓPTIMOS PARA PORCENTAJE DE CONCENTRACIÓN DE ZINC**

| FACTOR                                | NIVEL INFERIOR | NIVEL SUPERIOR | OPTIMO |
|---------------------------------------|----------------|----------------|--------|
| B: CONCENTRACIÓN ACIDO                | 0.5            | 1              | 0.8131 |
| C: RELACIÓN SOL/LIQ                   | 0.005          | 0.02           | 0.0186 |
| VALOR ÓPTIMO DE CONCENTRACIÓN DE ZINC | 6.3519         |                |        |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

#### 4.4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS RESPECTO A FUENTES BIBLIOGRÁFICAS.

Se encuentran diferencias entre los resultados obtenidos en la fase de extracción sólido- líquido y los reportados en otras investigaciones relacionadas. En las Tablas 4.11 y 4.12 se observa cómo se logran concentraciones de Zinc en el intervalo reportado y como difieren los porcentajes de recuperación con los consultados.

**TABLA 4. 11. COMPARACIÓN RESULTADOS OBTENIDOS PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ZINC.**

| PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE Zn OBTENIDO | AUTOR           |          |         |
|-------------------------------------------|-----------------|----------|---------|
|                                           | MARTHA DE SOUZA | VATISTAS | FREITAS |
| 47%                                       | 100%            | 67%      | 100%    |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

**TABLA 4. 12. COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA CONCENTRACIÓN DE ZINC.**

| CONCENTRACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN | AUTOR           |           |           |
|-----------------------------------|-----------------|-----------|-----------|
|                                   | MARTHA DE SOUZA | VATISTAS  | FREITAS   |
| 6.35 gr/L                         | 1.56-1.62 g/L   | 14-27 g/L | 9.237 g/L |

*Fuente: Elaboración propia; Junio, 2010.*

## Capítulo 5.

---

### **5. PROPUESTA PARA LA RECUPERACIÓN DE ZINC BAJO EL ENFOQUE DE PRODUCCIÓN MAS LIMPIA.**

La producción más limpia (PML) es la aplicación continua de una estrategia ambiental, preventiva e integrada, en los procesos productivos, los productos y los servicios, para incrementar la eficiencia y reducir los riesgos pertinentes a los seres humanos y al ambiente. El incremento en la eficiencia productiva exige que la empresa haga un uso óptimo de materias primas, agua y energía, entre otros insumos, permitiéndole producir la misma cantidad de productos con una cantidad menor de insumos. Esto disminuye el costo unitario de producción y, al mismo tiempo, reduce la cantidad de residuos generados. Más aún, se reduce tanto el costo de tratamiento de desechos como los impactos negativos en el medio ambiente. Por lo tanto, incrementar la eficiencia productiva implica beneficios económicos y ambientales simultáneos, que pueden no solo solventar las acciones de PML, sino mejorar la competitividad de las empresas. Por tanto, la PML debe concebirse como una estrategia empresarial que, al minimizar los daños ambientales y maximizar los rendimientos económicos, es ambiental y económicamente sostenible, por lo que puede, y debe ser aplicada por cualquier tipo de empresa.

En El Salvador actualmente no existe una política de reciclaje de pilas usadas, a pesar que estas representan un porcentaje considerable dentro de los desechos sólidos urbanos y dada la toxicidad que representan es necesaria una implementación de métodos de reciclaje de los mismos. Únicamente se cuenta con la ley del Medio Ambiente y el Reglamento Especial en Materia de Sustancias,

Residuos y Desechos Peligrosos enmarcados en el convenio de Basilea ratificado por El Salvador el 13 de diciembre de 1991.

En el año 2007 la Universidad de El Salvador cuenta únicamente con un trabajo titulado: “Propuesta para la Gestión Ambiental de pilas y baterías (dispositivos electroquímicos generadores de energía) fuera de uso en El Salvador”, el estudio citado anteriormente trata de la correcta disposición final de las pilas y baterías.

Se ha difundido muy poca información sobre el tratamiento y disposición final de pilas y baterías. La mayor parte de la ciudadanía desconoce que varios de los elementos que se utilizan en la fabricación de pilas son metales pesados considerados altamente tóxicos y por lo tanto el medio ambiente se contamina y el riesgo de efecto negativo a la salud de los humanos y los ecosistemas es latente por un inadecuado o mal manejo y disposición final de la pila, aunado a la cantidad de piezas que se genera, el lugar y la forma como se desechan. La información existente acerca de las pilas en El Salvador es poco clara respecto a su peligrosidad una vez que se vuelven residuos.

Organizaciones ecologistas tales como Greenpeace aseguran que una pila común puede contaminar hasta 600,000 litros de agua a través de lixiviado debido a metales pesados que se encuentran dentro de sus componentes. Por su parte el responsable en El Salvador del manejo y disposición de estos productos una vez que se vuelven residuos domiciliarios es el consumidor, quien no cuenta con una información detallada y precisa respecto a la peligrosidad de pilas de uso doméstico.

En El Salvador no existen empresas productoras de pilas y baterías, lo que nos convierte en importador de estos dispositivos, pese a esto no se dispone de datos reales de importación por tipo y volumen, así como por país de origen.

La totalidad de pilas y baterías que entran al país dentro de artefactos electrónicos no son contabilizados. La cifra relativa al contrabando es desconocida y no se tiene un dato claro de la cantidad anual de pilas y baterías desechadas, ni qué porcentaje representan las pilas y las baterías en la composición de los desechos sólidos.

Existen fuertes incentivos para que las empresas reduzcan tanto el volumen como la toxicidad de los desechos que generan. Una empresa con un programa de producción más limpia efectivo y en uso, puede optimizar sus costos operativos y por lo tanto tener una ventaja competitiva significativa.

Figura 5. 1. Triangulo invertido de producción más limpia.



Fuente: Elaboración CNPML, 2001

Como se muestra en la Figura 5.1 al aplicar una política de producción más limpia a un determinado proceso se obtiene un mayor beneficio, mientras que los costos por un tratamiento y disposición final de los desechos se reducen.

Por tanto algunos de los beneficios de implementar un programa de producción más limpia son:

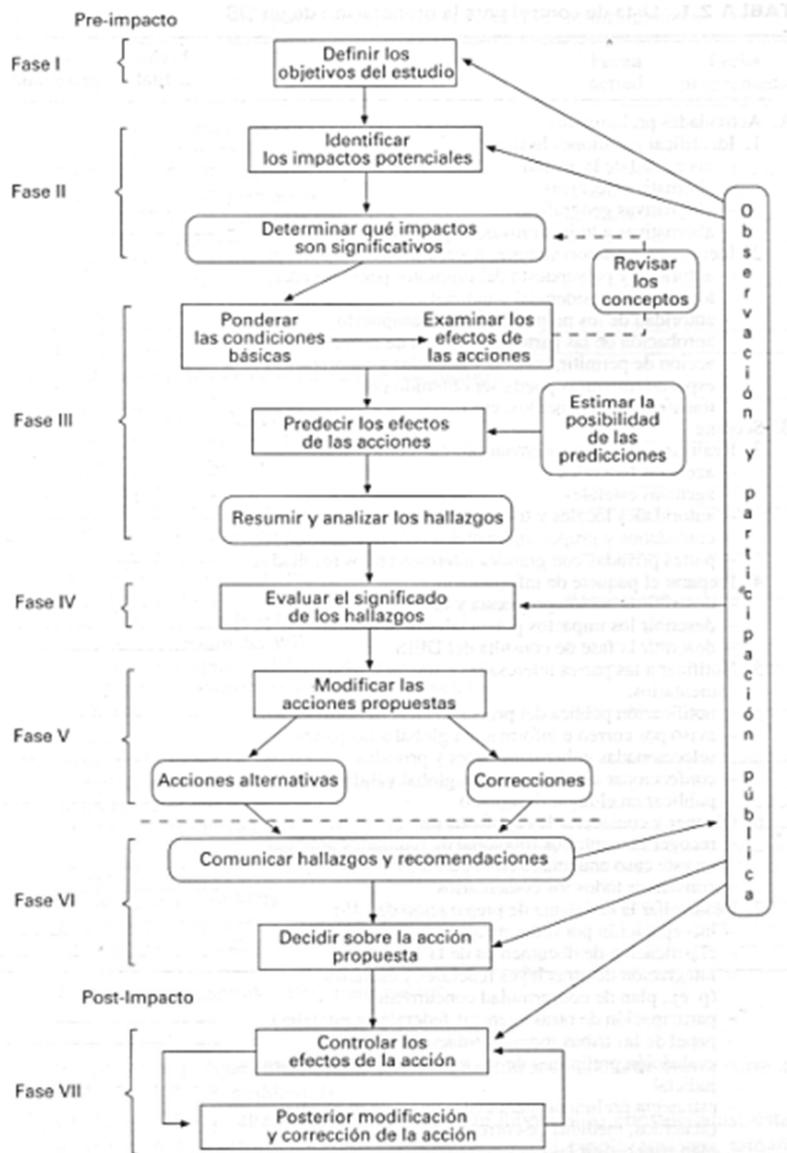
- a) Reduce los costos de producción a través del ahorro de materia prima, agua, y energía.
- b) Reducción de responsabilidad regulatoria.
- c) Disminución de los costos en manejo y eliminación de desechos.
- d) Mejora la imagen de la empresa.
- e) Genera beneficios de la salud pública y del medio ambiente.

### **5.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS IMPACTOS AMBIENTALES DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ZINC.**

Se entiende por impacto ambiental a cualquier cambio en el medio ambiente, sea adverso o beneficioso, total o parcialmente resultante de las actividades, productos o servicios de una organización.

Antes de implementar un proceso de PML, se realiza una matriz de impacto ambiental, para establecer la factibilidad ambiental de la puesta en marcha de dicho proceso, en la Figura 5.2 se establecen los pasos para elaborar una matriz de impacto ambiental.

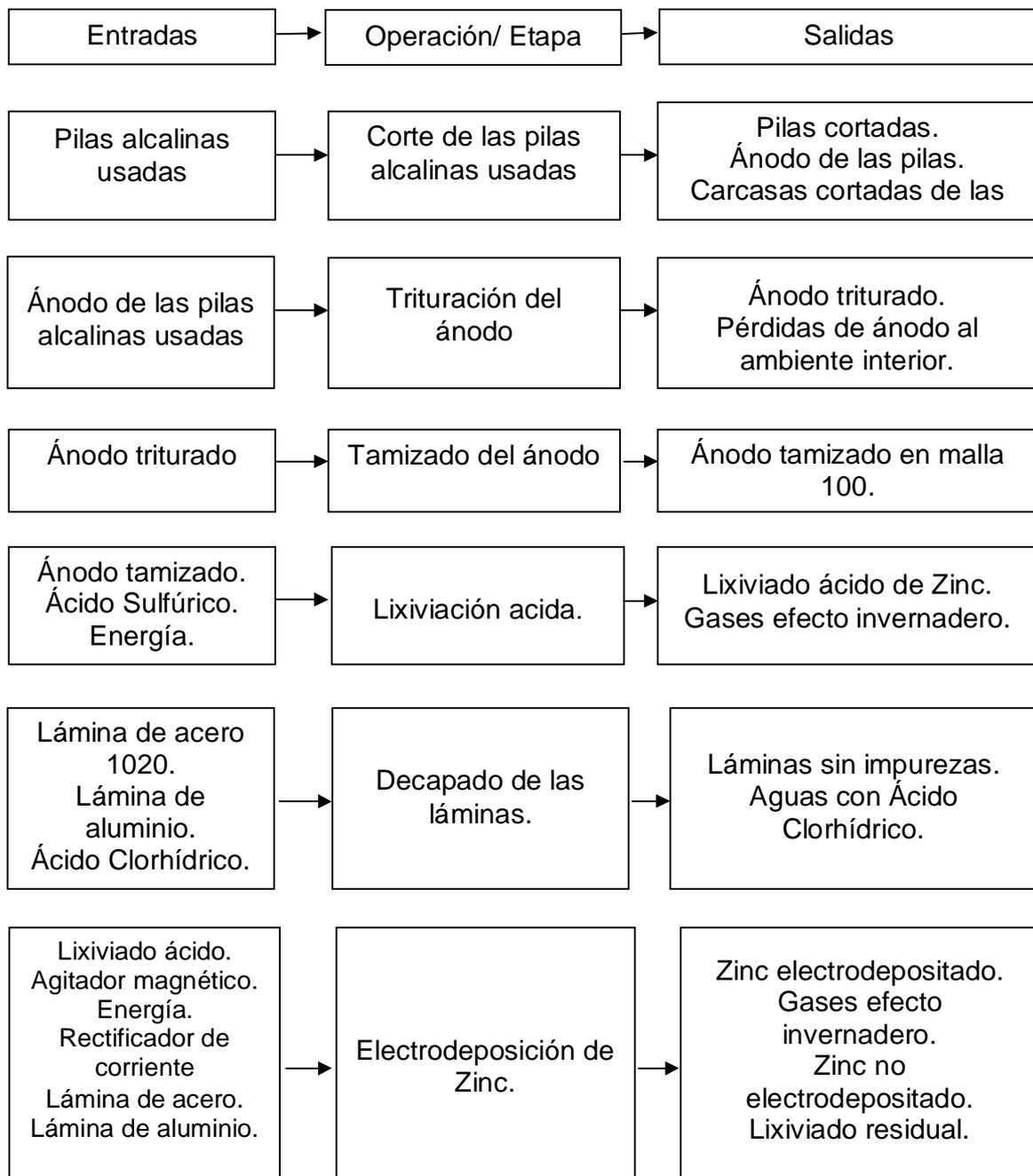
Figura 5. 2. Pasos para elaborar una matriz de impacto Ambiental.



Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.

El análisis de las entradas y las salidas del proceso consiste en describir el consumo de materias primas y servicios utilizados en el proceso, y las pérdidas, desechos, y emisiones resultantes del mismo, como se muestra en la Figura 5.3.

**Figura 5. 3. Diagrama de flujo para el proceso de recuperación de Zinc de pilas alcalinas usadas**



Para el caso, los impactos ambientales de importancia son aquellos relacionados solamente con el proceso de recuperación de Zinc, a pesar de que el proceso de recuperación de Zinc se realizó a escala de laboratorio, para poder tener una mayor claridad de los impactos ambientales causados por el proceso se asume dicho proceso a una mayor escala; a continuación en la Tabla 5.1 se presentan los principales impactos ambientales causados por el proceso y su descripción.

**TABLA 5. 1. DESCRIPCIÓN DE IMPACTOS AMBIENTALES.**

| Nº | Nombre del impacto             | Acción                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Descripción del Impacto                                                                                |
|----|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | Contaminación de aire interior | En el proceso en el cual se tritura el ánodo para llevarlo a un menor tamaño de partícula, y en el proceso en el cual se transporta el ánodo hacia donde ocurre la lixiviación acida.                                                                                                                            | Contaminación del aire por el desprendimiento de estas partículas de polvo.                            |
| 2  | Contaminación atmosférica      | En el proceso de recuperación de Zinc, se genera un gasto de energía durante todo el proceso, debido al consumo de la misma por la maquinaria utilizada para dicho proceso.                                                                                                                                      | Contaminación atmosférica por gases de efecto invernadero.                                             |
| 3  | Contaminación de suelo         | En el proceso de transporte de la materia prima al lugar de procesamiento, se puede dar una contaminación del suelo causada por dicha acción.                                                                                                                                                                    | Contaminación por derrame de sustancias toxicas contenidas en la pila al momento de ser transportadas. |
| 4  | Contaminación del agua         | En los procesos de decapado de las placas para la electrodeposición, donde se utiliza HCl, así como en el proceso de electrodeposición donde después de acabada la electrodeposición queda un residuo de ácido sulfúrico y metales, así como los procesos de lavado de equipo donde se generan aguas residuales. | Contaminación del agua debido a la acción de residuos de ácido, de metales pesados y aguas residuales. |

*Fuente:Elaboración propia; Julio, 2010.*

Una vez identificadas y descritas las acciones en las cuales se generan los impactos ambientales asociados con el proceso de recuperación de Zinc a partir de pilas alcalinas usadas, se procede a realizar la evaluación de los impactos ambientales, en dicha evaluación se consideran aspectos como: magnitud, importancia, extensión, duración, y reversibilidad para cada uno de los impactos mencionados en la Tabla 5.1.

Con la elaboración de esta matriz se pretende lograr una mejor apreciación del proceso para poder ser evaluado desde un punto de vista ambientalmente sostenible.

A continuación en la Tabla 5.2 se presenta la matriz de impacto ambiental del proceso de recuperación de Zinc a partir de pilas alcalinas usadas.

**TABLA 5. 2. MATRIZ DE IMPACTO AMBIENTAL PARA EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ZINC.**

| Impacto                     | Magnitud | Importancia | Extensión | Duración | Reversibilidad |
|-----------------------------|----------|-------------|-----------|----------|----------------|
| Contaminación Aire interior | M        | M           | A         | M        | A              |
| Contaminación Atmosférica   | B        | M           | A         | A        | M              |
| Contaminación de suelo      | B        | M           | B         | A        | M              |
| Contaminación de agua       | A        | A           | A         | A        | B              |

*Fuente:Elaboración propia; Julio, 2010.*

Donde:

A = alto

M = moderado

B = bajo

Cada uno de los impactos es evaluado en una categoría que se presenta desde un nivel bajo hasta un nivel alto de intensidad, dicha evaluación se realiza para

determinar si los impactos evaluados son significativos o no; si en más de una categoría el impacto es evaluado con un nivel alto, moderado o ambos, significa que este impacto es significativo en el proceso.

En más de una de las categorías en las que fueron evaluados los impactos, presentan un nivel alto y moderado, por lo tanto todos los impactos evaluados para el proceso son significativos, por lo que se debe hacer un tratamiento antes de su disposición final.

## **5.2. NIVELES DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA.**

Para aplicar una metodología de producción más limpia primero se tiene que identificar las acciones de potencial de mejora; es decir, las acciones en las cuales ocurre un impacto ambiental, y como estas se pueden mejorar para lograr un mínimo impacto, estas acciones ya fueron identificadas anteriormente en las tablas, por lo que se procederá en describir a estas acciones bajo el enfoque de los niveles de producción más limpia.

### **5.2.1. PREVENCIÓN.**

Prevención de la contaminación es el uso de procesos, prácticas o productos que permiten reducir o eliminar la generación de contaminantes en sus fuentes de origen, es decir, que reducen o eliminan las sustancias contaminantes que podrían penetrar en cualquier corriente de residuos o emitirse al ambiente (incluyendo fugas), antes de ser tratadas o eliminadas, protegiendo los recursos naturales a través de la conservación o del incremento en la eficiencia.

En este punto se identifican los posibles focos de contaminación que se pueden evitar en el proceso, como por ejemplo variando las condiciones de la maquinaria para hacerlas más eficientes, entre otras medidas que se pueden tomar en cuenta

que van desde la materia prima hasta el procesamiento de la misma, en este punto de los niveles de producción más limpia se pretende identificar y evitar lo más posible los puntos del proceso donde ocurre una contaminación ambiental dentro del proceso de recuperación de Zinc.

### **5.2.2. REDUCCIÓN.**

Una vez que en el proceso se han identificado y prevenido al máximo los puntos donde ocurre una contaminación ambiental, se procede al siguiente paso que consiste en la disminución de dicha contaminación, ya que no es posible evitar o prevenir que ocurra una contaminación ambiental por completo, lo que no se puede evitar se trata de disminuir lo más que se pueda, para tratar de hacer el proceso eficiente en beneficio al medio ambiente.

### **5.2.3. REUTILIZACIÓN.**

Dentro de los niveles de producción más limpia se encuentra el de reutilización, en determinado punto del proceso se evalúa que tan factible es el hecho de reutilizar los residuos provenientes de dicho proceso, los cuales pueden ser utilizados en forma directa dentro del proceso, o ser tratados para luego poder ser utilizados, de esta forma se logra que la carga de contaminante que pasará a tratamiento final sea mínima.

### **5.2.4. TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN FINAL.**

A pesar de aplicar los tres niveles antes mencionados de producción más limpia no es posible tener un proceso con cero carga de contaminación por más eficiente que este sea, por lo que la carga contaminante que no se pudo evitar aplicando los niveles anteriores se le da un tratamiento previo antes de darle una adecuada

disposición final para que de esta forma lo que se emite al ambiente cumpla con las normativas salvadoreñas obligatorias.

### **5.3 METODOLOGÍA PARA LA APLICACIÓN DE LOS NIVELES DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA.**

Un componente central en este capítulo, es el diagnóstico de PML, el cual se lleva a cabo en base a un análisis de las operaciones productivas, a fin de identificar y seleccionar opciones de PML técnica y económicamente viables, las cuales se implementan con el propósito de prevenir la contaminación ambiental. Como primera prioridad, se busca mejorar la eficiencia de cada operación del proceso, mediante la optimización del uso de materias primas, agua y energía, entre otros insumos. Como parte de este mismo criterio, también se busca sustituir los insumos, cuyo uso sea peligroso ya sea para la salud de los operarios o para el medio ambiente, incluyendo, si fuere necesario, la posibilidad de reformular el producto o algunas de sus características.

Estas medidas permiten reducir costos unitarios de producción y, al mismo tiempo, minimizar la peligrosidad y cantidad de flujos contaminantes y/o pérdidas de energía en sus fuentes de origen. Estos últimos aspectos, a su vez, permiten reducir los costos de operación asociados al tratamiento final de residuos.

A continuación se describen las medidas a ser tomadas en el presente trabajo de investigación en los diferentes niveles de producción más limpia.

#### **5.3.1. MEDIDAS DE PREVENCIÓN.**

Toda actividad productiva requiere, en general, de energía eléctrica. El uso de energía implica niveles importantes de contaminación ambiental, desde la fuente primaria de energía hasta el punto final de consumo. El uso ineficiente de la

energía, además de los efectos negativos sobre el medio ambiente conlleva pérdidas económicas para las empresas.

El uso ineficiente produce un deterioro de los recursos naturales y un impacto en los ecosistemas; es decir, si se consume innecesariamente, se requiere generar más energía y los recursos se agotan o se contaminan en mayor grado.

Por lo tanto, las medidas que se toman en cuenta en este trabajo serán las siguientes:

- a) El uso eficiente de la energía eléctrica: parte de esta medida es implementar un arreglo en paralelo de un número N de tanques donde ocurre la electrodeposición, para evitar una sobrecarga en el rectificador de potencia.
- b) Programar un mantenimiento periódico al equipo utilizado en el proceso: el objetivo de esta medida es obtener una mayor eficiencia de los mismos y por ende un menor desperdicio de los insumos relacionados con el proceso.
- c) Uso eficiente del recurso agua: durante todo el proceso este recurso es el más utilizado; se puede evaluar la factibilidad técnica para que el agua utilizada como agua de lavado sea la proveniente de una planta de tratamiento de agua residual, disminuyendo así el consumo innecesario de dicho recurso.

### **5.3.2.MEDIDAS DE REDUCCIÓN.**

Posteriormente de aplicar las medidas de prevención de contaminación mencionadas anteriormente, se comienza a implementar las medidas para lograr una disminución de la contaminación que no se pudo evitar del paso anterior, ya

que el objetivo de dichas medidas es disminuir todo agente contaminante que no puede ser reducido. Dichas medidas se mencionan a continuación:

- a) Utilizar reactivos con alto grado de pureza: al momento de utilizar reactivos con un alto grado de pureza se logra implementar un proceso más eficiente, disminuyendo así el desperdicio de materia prima, se logra también una disminución de las cantidades a ser utilizadas de los mismos.
- b) Secado del ánodo por medio solar: el objetivo de este método es minimizar el gasto energético convencional de secado en un horno eléctrico por el uso de la energía solar para el secado de los ánodos de la pilas.
- c) Implementación de filtros electrostáticos: en el proceso en el cual se transporta el ánodo ya tamizado hacia donde ocurre la lixiviación ácida se da una contaminación del aire por desprendimientos de las partículas de ánodo, al implementar esta medida se logra una disminución de las partículas de ánodo en el ambiente.
- d) Secado eficiente de ánodo: al lograr un secado eficiente del ánodo se logra que la muestra que se va a tamizar tenga un mínimo contenido de humedad, ya que si esta pasa al proceso de tamizado con un alto contenido de humedad, las partículas de ánodo quedarán adheridas al tamiz y no se tamizará toda la muestra, minimizando los efectos secundarios del proceso que conllevan al retiro de estas partículas del tamiz.

### **5.3.3. MEDIDAS DE REUTILIZACIÓN.**

Después de implementar las medidas necesarias para lograr una minimización de la contaminación producida por el proceso, se pasa a la etapa de reutilización donde se aplican las siguientes medidas:

a) Neutralización de las corrientes de lavado: La corriente de HCl utilizada para limpieza de las placas metálicas y la corriente de  $H_2SO_4$  utilizado para la electrodeposición pueden ser neutralizados por separado utilizando el método de cama de piedra caliza (véase Anexo IV) para lograr un pH neutro que facilite su reutilización de los mismos como agua de enjuague dentro del proceso.

b) Recuperación de Zinc de los filtros electrostáticos: las partículas de ánodo captadas por los filtros electrostáticos se puede recuperar, para que entre de nuevo al proceso productivo ya que este no pierde ninguna de sus propiedades.

#### **5.3.4. MEDIDAS DE TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN FINAL.**

Después que el Zinc ha sido recuperado y las corrientes contaminantes del proceso han sido tratadas, quedan diferentes componentes que no pudieron ser tratados en su totalidad, así también componentes que no pueden ser tratados con los pasos anteriores, como ejemplo de ello son los componentes metálicos de las pilas: carcasa, cátodo, polo negativo, polo positivo, etc. Los cuales tienen que pasar a una adecuada disposición final.

a) Tratamiento de lixiviado residual: después de ocurrida la electrodeposición, queda un lixiviado residual el cual está compuesto de Zinc que no se electrodepositó, de  $ZnO$ ,  $Mn_2O_3$  y  $H_2SO_4$ , dicho lixiviado residual no se puede desechar sin previo tratamiento, que para el caso de esta investigación consiste en utilizar minerales arcillosos los cuales poseen un amplio espectro de aplicación en la retención de contaminantes presentes en lixiviados o en tratamientos terciarios de los mismos lixiviados.

Los minerales arcillosos naturales del tipo montmorilonitas y bentonitas han sido evaluados como adsorbentes para retener metales pesados (Óxidos de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ) y compuestos orgánicos

difícilmente biodegradables presentes en lixiviados; después de hacer pasar el lixiviado por los minerales arcillosos solamente quedará en el lixiviado el  $H_2SO_4$  y algunas trazas de los compuestos antes mencionados, el  $H_2SO_4$  es tratado como se menciona anteriormente.

b) Reciclaje de desechos de las pilas alcalinas usadas: Entiéndase como desechos de la pila todo aquello que no fue utilizado de las mismas en el experimento descrito en el capítulo 3 de la presente investigación.

Para los restos de las pilas mencionaremos técnicas para la disposición adecuada de pilas y baterías fuera de uso. Algunas de las posibilidades existentes para tratar los restos de las pilas son las siguientes:

- a) Disposición final en rellenos de seguridad.
- b) Tecnología para inmovilización de constituyentes de pilas y baterías.
- c) Incineración.
- d) Exportación y tratamiento en el extranjero.
- e) Reciclado de los componentes de las pilas y baterías.

En la Tabla 5.3 se presentan los diferentes procesos para el reciclaje de las pilas alcalinas usadas según su diferente combinación de sustancia catódica y anódica.

**TABLA 5. 3.RESUMEN DE LOS PROCESOS PARA EL RECICLAJE DE PILAS Y BATERÍAS.**

| <b>Proceso</b>                                                                        | <b>Sistema de batería</b>          |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Proceso de Fundición Imperial                                                         | Baterías que contienen Zn (sin Hg) |
| Proceso Wälz                                                                          | Baterías que contienen Zn (sin Hg) |
| Proceso Batrec-Sumitomo                                                               | Baterías que contienen Zn          |
| Horno de arco eléctrico de baja cuba<br>(para la producción de aleaciones<br>féricas) | Baterías que contienen Zn          |
| Proceso DK (Altos Hornos para la<br>producción de Fe crudo por vertido)               | Baterías de Zn (sin Hg)            |
| Proceso Erachem                                                                       | Baterías que contienen Zn          |
| DMA                                                                                   | Baterías que contienen Zn y Li     |
| Horno Dörschel                                                                        | Baterías que contienen Zn          |
| Proceso de Oxidación -Reducción                                                       | mezcla de baterías Ni/Cd, NiMH     |
| Proceso RVD                                                                           | Ni/Cd, NiMH                        |
| Destilación, pirólisis                                                                | Ni/Cd, NiMH                        |
| Proceso de reutilización NIREC                                                        | NiMH                               |
| Reciclado Térmico al vacío                                                            | Botones y baterías de Hg           |
| Proceso MRT                                                                           | Botones y baterías de Hg           |
| Proceso ToxCo                                                                         | Baterías de Li                     |

*Fuente: Ortéz Sandoval, Parada Arévalo, 2008.*

En la Tabla 5.4 se presenta una tabla resumen de las medidas de Producción más Limpia (PML) a implementar.

Tabla 5. 4. TABLA RESUMEN DE LAS MEDIDAS DE PML.

| MEDIDAS DE APLICACIÓN DE NIVELES DE PML.                                  | DESCRIPCIÓN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center;"><b>Prevención</b></p>                      | <p>El uso ineficiente de la energía, además de los efectos negativos sobre el medio ambiente conlleva pérdidas económicas para las empresas. Por lo tanto, las medidas que se toman en cuenta en este trabajo serán los siguientes:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>a) <u>El uso eficiente de la energía eléctrica</u>: Arreglo eficiente de tanques donde se lleva electrodeposición.</li> <li>b) <u>Programar un mantenimiento periódico al equipo utilizado en el proceso</u>: Mayores eficiencias y por tanto menores desperdicios.</li> <li>c) <u>Uso eficiente del recurso agua</u>: Recurso más utilizado, evaluar utilizar agua de tratamiento residual.</li> </ol>                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <p style="text-align: center;"><b>Reducción</b></p>                       | <p>El objetivo de dichas medidas es reducir todo agente contaminante que no puede ser prevenido.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>a) <u>Utilizar reactivos con alto grado de pureza</u>: Proceso más eficiente y se disminuye la cantidad de materia prima a utilizar.</li> <li>b) <u>Secado del ánodo por medio solar</u>: Minimización de gasto energético por medio de uso de energía solar en secado del ánodo.</li> <li>c) <u>Implementación de filtros electrostáticos</u>: Por medio de filtros electrostáticos se atrapan las partículas de ánodo que vuelan al ambiente en transporte.</li> <li>d) <u>Secado eficiente de ánodo</u>: Disminución de la humedad de ánodo, logrando eficiencia en el tamizado de este.</li> </ol>                                                                                                                                                                                                      |
| <p style="text-align: center;"><b>Reutilización</b></p>                   | <ol style="list-style-type: none"> <li>a) <u>Neutralización de las corrientes de lavado</u>: Neutralización de las corrientes de ácido por medio de Cama de Piedra Caliza.</li> <li>b) <u>Recuperación de Zinc de los filtros electrostáticos</u>: Recuperar el Zinc retenido en los filtros electrostáticos e incorporarlo en proceso productivo.</li> </ol>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <p style="text-align: center;"><b>Tratamiento y Disposición Final</b></p> | <p>Después de las medidas mencionadas quedan diferentes componentes que no pudieron ser tratados en su totalidad, también componentes metálicos de las pilas tales como: carcasa, cátodo, polo negativo, polo positivo, etc., se les debe dar una disposición adecuada.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>a) <u>Tratamiento de lixiviado residual</u>: El lixiviado residual se trata con minerales arcillosos.</li> <li>b) <u>Disposición adecuada de las pilas alcalinas usadas</u>: Algunas de las posibilidades existentes para tratar los restos de las pilas son las siguientes             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Disposición final en rellenos de seguridad.</li> <li>• Tecnología para inmovilización de constituyentes de pilas y baterías</li> <li>• Incineración.</li> <li>• Exportación y tratamiento en el extranjero.</li> <li>• Reciclado de los componentes de las pilas y baterías.</li> </ul> </li> </ol> |

Fuente: Elaboración propia; Agosto, 2010.

## RECOMENDACIONES

1. Con el fin de obtener un recubrimiento aceptable, se recomienda optimizar la densidad de corriente necesaria, con esto se espera obtener un recubrimiento aceptable con un menor consumo energético y un mejor acabado, variando la distancia de los electrodos en la etapa de electrodeposición.
2. Para asegurar el suministro de pilas alcalinas usadas para el proceso de recuperación de Zinc, se podría plantear un servicio de recolección, clasificación y disposición final para las pilas usadas, implementando un sistema de gestión ambiental, la cual requiere de métodos adecuados para sus residuos sólidos.
3. Con el fin de reducir el consumo de materias primas en el proceso de electrodeposición de Zinc de las pilas alcalinas usadas, se recomienda incorporar corrientes de reciclo de los diferentes baños de recubrimiento.
4. Evaluar diferentes alternativas al Ácido Sulfúrico en la etapa de lixiviación, para que el proceso sea más eficiente.
5. Elaborar una política de recolección de las pilas alcalinas usadas.

## CONCLUSIONES

1. De acuerdo a los ensayos exploratorios, se definieron como variables significativas para la etapa de lixiviación ácida del ánodo de la pila agotada en el proceso de recuperación de Zinc la temperatura, el tiempo, la concentración de ácido y la relación sólido/líquido, evaluando intervalos acordes con la revisión bibliográfica.
2. A partir del análisis gravimétrico, se determinó que el porcentaje en peso promedio de ánodo es del 20.24% para una muestra de pilas usadas, existe una diferencia de un 2% con respecto a la revisión bibliográfica, que establece un porcentaje de ánodo del 22%.
3. Se planteó un diseño de experimentos de Box - Behnken para analizar los datos obtenidos en los diferentes experimentos, definiendo como factores bajo estudio la temperatura, la concentración de ácido y la relación sólido – líquido; así como variables de respuesta la concentración de Zinc en solución y el porcentaje de recuperación de Zinc.
4. El factor que presenta una mayor incidencia, según el análisis estadístico es la Relación Sólido-líquido, mientras que la temperatura y el tiempo no ejercen incidencia sobre el mismo.
5. De acuerdo al análisis realizado, el valor óptimo de la recuperación de Zinc es de 47.1919 %, a una concentración de ácido de 0.7777 M y una relación solido liquido de 0.0064 g/ml.
6. El método del Zincon utilizado para determinar la concentración de Zinc en solución produjo resultados coherentes en comparación con otras técnicas como la polarografía y la absorción atómica.

7. De acuerdo al análisis realizado, el valor óptimo de la recuperación de Zinc es de 47.1919 %, a una concentración de ácido de 0.7777 M y una relación solido liquido de 0.0064 g/ml.

## REFERENCIAS

1. **ANDA** Norma para regular Calidad de Aguas Residuales de tipo especial descargadas al alcantarillado sanitario [Patente]. - El Salvador, 2004.
2. **Cardoso Subieta Gustavo** Revisión y análisis de las características del manejo ambiental de pilas y baterías [Informe]. - La Paz : Observancia – Centro Interdisciplinario, 2003.
3. **CONACYT** Norma de Agua Potable [Patente]. - El Salvador.
4. **CONACYT** Norma de Aguas Residuales Descargadas a un cuerpo receptor [Patente]. - El Salvador.
5. **de Souza Martha** Characterization recovery of by used Acid alkaline leaching. Batteries of power. [Publicación periódica]. - [s.l.] : Journal Sources, 2001. - Vol. 106.
6. **Díaz J. y Arias M. L.** Contaminación por Pilas y Baterías en México [Libro]. - México : Instituto Nacional de Ecología, 2004.
7. **Farhat Ali Mohammad** Handbook of Industrial Chemistry [Libro]. - New York : McGraw Hill, 2005.
8. **Freitas M.B.J.G y De Pietre M.K.** Electrochemical recycling of the Zinc from spent Zn – MnO<sub>2</sub> batteries. [Publicación periódica]. - Londres : [s.n.], 2004. - 128.
9. **Gabe D.R.** Fundamentos del Tratamiento y protección de superficies metálicas [Libro]. - Barcelona : Alhambra, 1975.
10. **Hernández Valladares R.** Manejo Ambientalmente adecuado de Baterías Ácido-Plomo usadas en Centroamérica y el Caribe [Informe]. - San Salvador : Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales (MARN), 2002.
11. HMMA [En línea] // <http://www.naamm.org/hmma/pdfs/HMMA802->. - 1992. - 15 de Marzo de 2010. - <http://www.naamm.org/hmma/pdfs/HMMA802->.
12. **Kiehne H.A.** Battery Technology Handbook [Libro]. - New York : McGraw Hill, 2003.

13. **Kikuta K.** Un método para el tratamiento de las pilas y baterías domésticas [Publicación periódica]. - Tokio : Revista Metal, 1996.
14. **Lawson John y Madrigal José.** Estrategias experimentales para el mejoramiento de la calidad en la industria. [Libro]. - México D.F. : Editorial iberoamericana , 1992.
15. **Linden David** Handbook of Batteries [Libro]. - New York : McGraw Hill, 2004.
16. **MARN** Acuerdo Regional sobre el Movimiento Transfronterizos de Desechos Peligrosos. [Patente]. - El Salvador, 1993.
17. **MARN** Ley de Medio Ambiente [Patente]. - El Salvador, 1998.
18. **MARN** Norma Técnica de Calidad Ambiental [Patente]. - El Salvador, 2000.
19. **MARN** Reglamento especial en materia de sustancias, residuos y desechos peligrosos [Patente]. - El Salvador, 2000.
20. **Ospina L.F. y Ruiz J. M** Manual Técnico Administrativo para una Planta de Recubrimientos Metálicos. - Medellin : Universidad EAFIT, 1987.
21. **Ross Robert B.** Handbook of Metal Treatments and Testing [Libro]. - New York : Chapman & Hall, 1988.
22. **Ullmann F.** Encyclopedia of Industrial Chemistry [Libro]. - New York : Wiley & Sons, 2004.
23. **Vatistas N, Bartolozzi M y Arras S** The dismantling of the spent alkaline Zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the Zinc from the anodic material. [Publicación periódica]. - Londres : [s.n.], 2001. - 101.

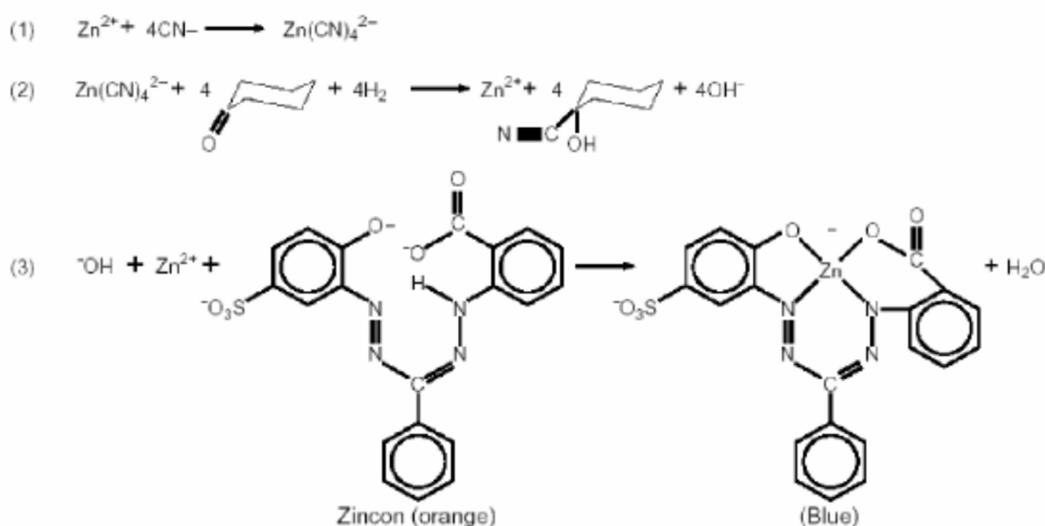
# ANEXOS

## **ANEXO I**

# **MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL ZINCON PARA LA DETERMINACIÓN DE ZINC EN SOLUCIÓN**

La valoración colorimétrica de la cantidad de éste metal puede realizarse a partir del indicador 2-carboxi-2'hidroxi-5'sulfoformazil benceno, llamado comúnmente Zincon. En el análisis se agrega cianuro a una muestra de agua con pH 9 para formar un complejo con todos los metales pesados presentes en la muestra (Ilustración 1, reacción 1). Luego, con la adición de ciclohexanona se libera el Zinc del complejo (Ilustración 1, reacción 2) y le permite reaccionar con el indicador Zincon, por lo que un complejo azul se forma teniendo una intensidad de color en proporción directa a la cantidad de Zinc en la muestra (Ilustración 1, reacción 3). El método está sujeto a interferencias de ciertos compuestos. Dichas interferencias pueden hacerse obvias con la coloración prematura de la muestra al añadir el Zincon. Los resultados se miden en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 620 nm.

**Ilustración 1. Reacciones del método del Zincon.**



El método implementado en el laboratorio, es una adaptación del método del Zincon propuesto en *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Se empleó el reactivo ZincoVer® marca HACH. La ventaja de trabajar con éste reactivo es que los reactivos requeridos por el método normalizado antes de la adición de la ciclohexanona, se encuentran incorporados en él. La presentación del reactivo es en sobres de aproximadamente 0.40 g de contenido neto.

Reactivos:

- Ciclohexanona grado analítico.
- ZincoVer®.
- Agua desionizada.
- Zinc en polvo al 99%, marca: Merck

Equipos:

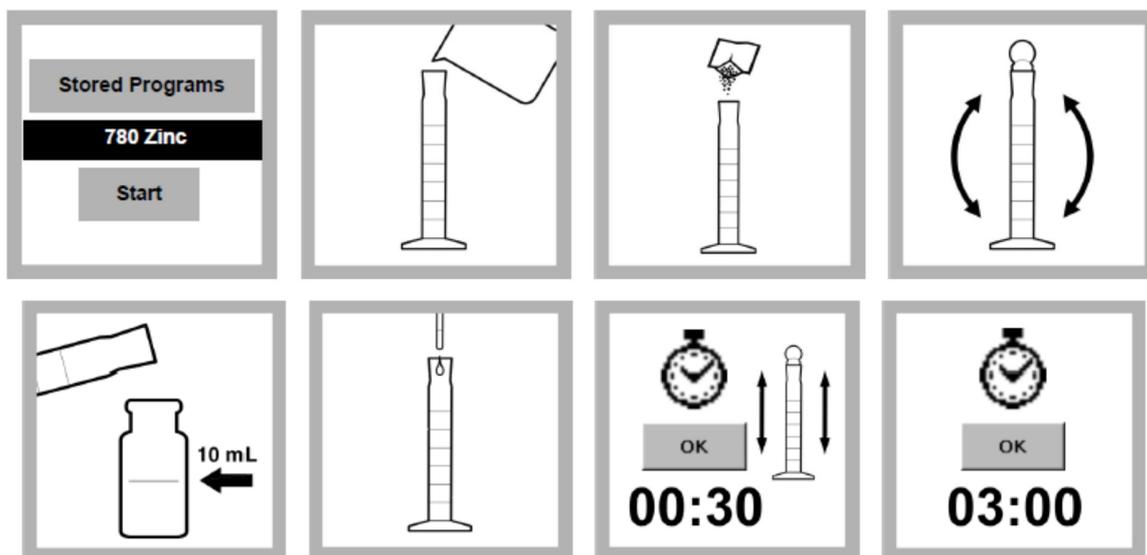
- Espectrofotómetro Espectronic. Rango de 200-1100nm.
- Balones volumétricos de 50ml
- Beakers de 50ml
- Micro pipeta de 0-1000 µL
- Pipeta volumétrica de 10 ml
- Cronometro
- Celdas de vidrio para medición de absorbancia.

## **PROCEDIMIENTO**

En el análisis del Zinc por este método se añaden 0.20 g del reactivo ZincoVer® a 10ml de muestra en un balón volumétrico de 50 ml. El Cianuro presente en el reactivo forma un complejo con los metales pesados presentes en la muestra. Luego se agita hasta que todo el sólido se disuelva, acto seguido se extraen 5ml de mezcla resultante a un balón volumétrico de 50ml, ambos deben dar una

coloración naranja, tal como se muestra en la ilustración 2, hasta este punto se ha dividido la muestra en dos porciones de 5ml cada una. La primera servirá de blanco en la medición de absorbancia y a la otra se le añaden 0,250 ml de ciclohexanona agitando vigorosamente por 30 segundos y luego se deja reposar por 3 minutos, en esta reacción la ciclohexanona libera el Zinc del complejo de cianuro y permite la reacción del Zinc con el indicador, en este caso el Zincon (2-carboxi-2'hidroxi-5'sulfoformazyl benceno); formando el complejo azul que se muestra en la ilustración 2, el cual es proporcional a la cantidad de Zinc en la muestra.

**Ilustración 2. Etapas de Coloración de la muestra.**



*Fuente: Hach Company, 2007.*

Pasados los 3 minutos se procede a realizar el blanco con la solución de color naranja que no se puso en contacto con la ciclohexanona, a una longitud de onda de 620 nm y finalmente se lee la absorbancia de la muestra que reacciono con la ciclohexanona como se observa en la ilustración 3, cuyos rangos de colores pueden variar de naranja pasando por violeta hasta azul intenso.

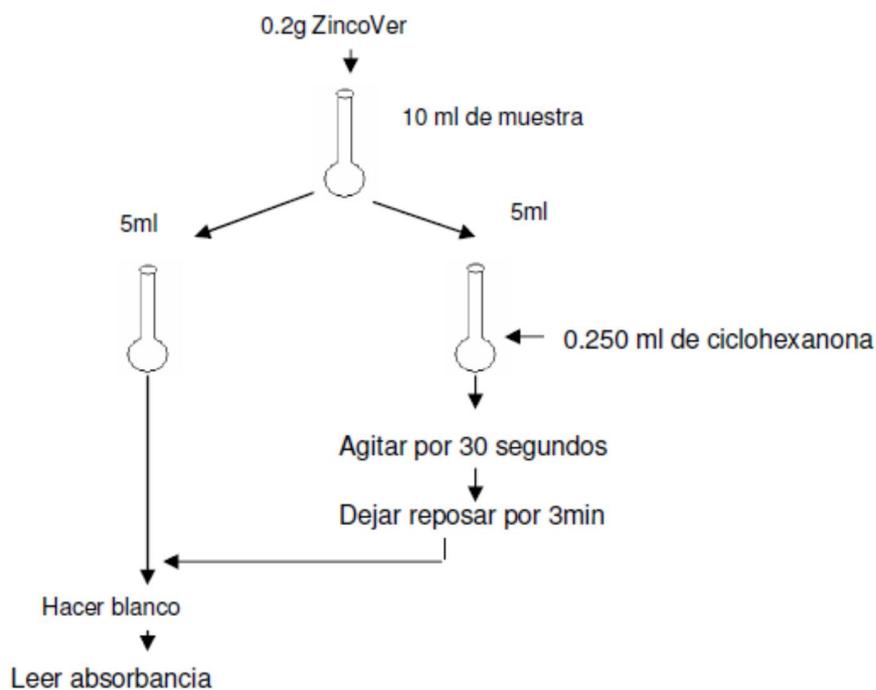
**Ilustración 3. Lectura de absorbancia por método del Zincon.**



*Fuente: Hach Company, 2007.*

Se puede resumir el método por medio de la ilustración 4:

**Ilustración 4. Resumen del Método del Zincon.**



*Fuente: Hach Company, 2007.*

**ANEXO II**

**CURVA DE CALIBRACIÓN**

## CURVA DE CALIBRACIÓN

### Solución patrón

Para realizar la curva de calibración primero se prepara una solución madre, para la cual se disuelven 1000 mg de metal Zinc en polvo en 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1+1, llevando hasta ebullición para eliminar los óxidos de nitrógeno, luego se afora hasta 1 Litro, tal como lo establece el método estándar (Standard Methods). De la solución madre se extrae 10 ml y se afora hasta 1L dando como resultado la solución patrón cuya concentración es de 10 µg Zn/ml.

### Preparación de patrones colorimétricos

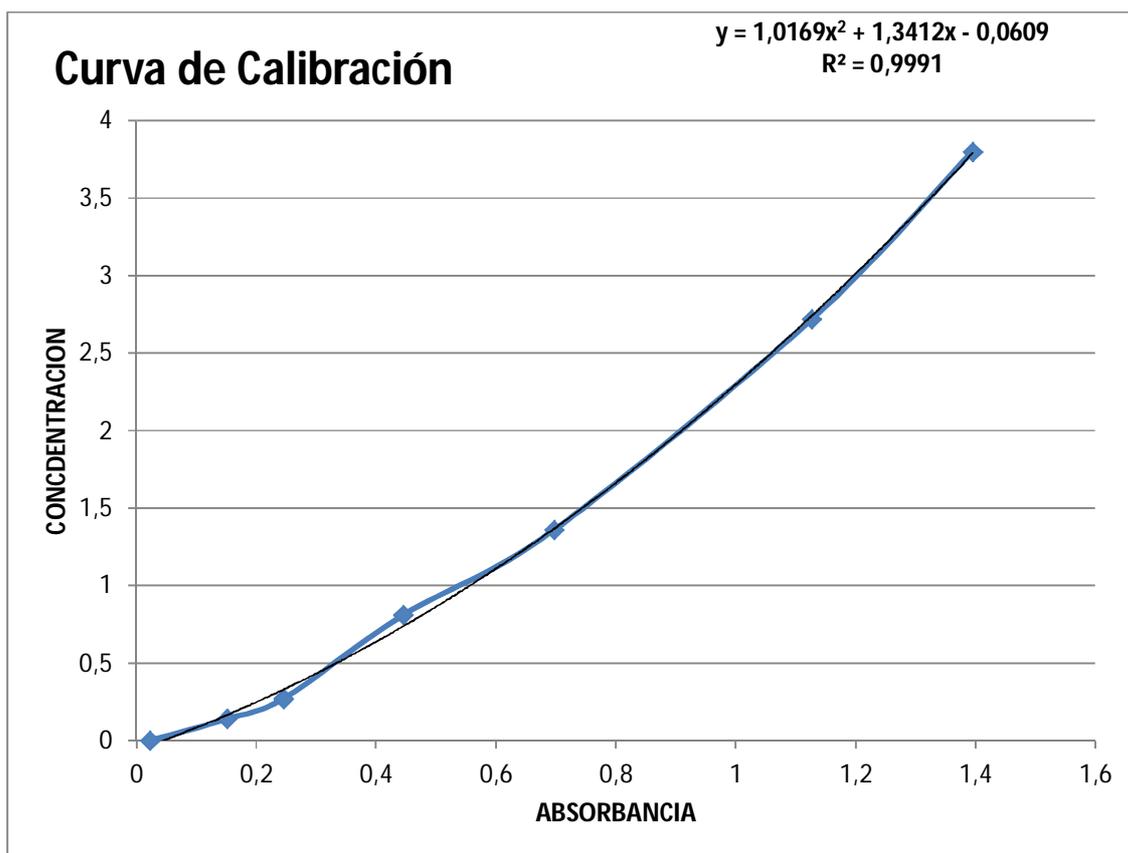
Se añaden: 0, 0.25, 0.5, 1.5, 2.5, 5 y 7ml de solución patrón a una serie de balones volumétricos o probetas graduadas. Se diluye cada una hasta 10 ml, para obtener las concentraciones referidas en la tabla A.1. A cada una de estas muestras se le aplica el procedimiento antes descrito y se registra la absorbancia, dando como resultado la curva estándar del método que se muestra en el gráfico A.1.

**Tabla A. 1. Datos de curva de Calibración por el método del Zincon.**

| MUESTRA | VOLUMEN SOLUCIÓN PATRÓN | VOLUMEN AGUA | ABSORBANCIA | CONCENTRACIÓN |
|---------|-------------------------|--------------|-------------|---------------|
| 1       | 0                       | 10           | 0,023       | 0             |
| 2       | 0,25                    | 9,75         | 0,151       | 0,14          |
| 3       | 0,5                     | 9,5          | 0,245       | 0,27          |
| 4       | 1,5                     | 8,5          | 0,445       | 0,81          |
| 5       | 2,5                     | 7,5          | 0,697       | 1,36          |
| 6       | 5                       | 5            | 1,127       | 2,72          |
| 7       | 7                       | 3            | 1,395       | 3,8           |

*Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.*

Gráfico A. 1. Curva de calibración para el método colorimétrico del Zincon.



Fuente: Elaboración propia; Mayo, 2010.

**ANEXO III**  
**ANÁLISIS DE VARIANZA**

# EL ANÁLISIS DE LA VARIANZA (ANOVA)

## 1. Comparación de múltiples poblaciones

**Ricard Boqué, Alicia Maroto**

Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Universitat Rovira i Virgili.  
Pl. Imperial Tàrraco, 1. 43005-Tarragona

El análisis de la varianza (ANOVA) es una potente herramienta estadística, de gran utilidad tanto en la industria, para el control de procesos, como en el laboratorio de análisis, para el control de métodos analíticos. Los ejemplos de aplicación son múltiples, pudiéndose agrupar, según el objetivo que persiguen, en dos principalmente: la comparación de múltiples columnas de datos y la estimación de los componentes de variación de un proceso. Nos ocupamos en este artículo de la primera de ellas.

### Comparación de múltiples poblaciones

La comparación de diversos conjuntos de resultados es habitual en los laboratorios analíticos. Así, por ejemplo, puede interesar comparar diversos métodos de análisis con diferentes características, diversos analistas entre sí, o una serie de laboratorios que analizan una misma muestra con el mismo método (ensayos colaborativos). También sería el caso cuando queremos analizar una muestra que ha estado sometida a diferentes tratamientos o ha estado almacenada en diferentes condiciones. En todos estos ejemplos hay dos posibles fuentes de variación: una es el error aleatorio en la medida y la otra es lo que se denomina *factor controlado* (tipo de método, diferentes condiciones, analista o laboratorio,...). Una de las herramientas estadísticas más utilizadas que permite la separación de las diversas fuentes de variación es el análisis de la varianza (ANOVA, del inglés *Analysis of Variance*) [Massart, 1997].

El ANOVA también puede utilizarse en situaciones donde ambas fuentes de variación son aleatorias. Un ejemplo sería el análisis de algún compuesto de un vino almacenado en un depósito. Supongamos que las muestras se toman aleatoriamente de diferentes partes del depósito y se realizan diversos análisis replicados. Aparte de la variación natural en la medida tendremos una variación en la composición del vino de las diferentes partes del depósito.

Cuando tengamos un factor, controlado o aleatorio, aparte del error propio de la medida, hablaremos del ANOVA de un factor. En el caso de que estuviésemos desarrollando un nuevo método colorimétrico y quisiéramos investigar la influencia de diversos factores independientes sobre la absorbancia, tales como la concentración de reactivo A y la temperatura a la que tiene lugar la reacción, entonces hablaríamos de un ANOVA de dos factores. En los casos donde tenemos dos o más factores que influyen, se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA. Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

Para utilizar el ANOVA de forma satisfactoria deben cumplirse tres tipos de hipótesis, aunque se aceptan ligeras desviaciones de las condiciones ideales:

1. Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto.
2. Los resultados obtenidos para cada conjunto deben seguir una distribución normal.
3. Las varianzas de cada conjunto de datos no deben diferir de forma significativa.

### ***ANOVA de un factor***

Tomemos como ejemplo la comparación de 5 laboratorios que analizan  $n_k$  veces con el mismo procedimiento la concentración de Pb en una misma muestra de agua de río. El objetivo del ANOVA aquí es comparar los errores sistemáticos con los aleatorios obtenidos al realizar diversos análisis en cada laboratorio. Hemos comentado antes que son condiciones importantes que cada laboratorio analice sus muestras de manera independiente y con precisiones parecidas a las del resto de laboratorios. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos (expresados en  $\mu\text{g/L}$ ).

**Tabla 1.** Resultados del análisis de plomo en agua de río realizado por 5 laboratorios (*k* indica el n° de laboratorio).

| Resultados                                                | Laboratorio A | Laboratorio B | Laboratorio C | Laboratorio D | Laboratorio E |
|-----------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1                                                         | 2.3           | 6.5           | 1.7           | 2.1           | 8.5           |
| 2                                                         | 4.1           | 4.0           | 2.7           | 3.8           | 5.5           |
| 3                                                         | 4.9           | 4.2           | 4.1           | 4.8           | 6.1           |
| 4                                                         | 2.5           | 6.3           | 1.6           | 2.8           | 8.2           |
| 5                                                         | 3.1           | 4.4           | 4.1           | 4.8           | -             |
| 6                                                         | 3.7           | -             | 2.8           | 3.7           | -             |
| 7                                                         | -             | -             | -             | 4.2           | -             |
| Suma                                                      | 20.6          | 25.4          | 17.0          | 26.2          | 28.3          |
| Valor medio, $\bar{x}_k$                                  | 3.4           | 5.1           | 2.8           | 3.7           | 7.1           |
| $n_k$                                                     | 6             | 5             | 6             | 7             | 4             |
| Media aritmética de todos los resultados, $\bar{x} = 4.2$ |               |               |               |               |               |
| Número total de resultados, $N = 28$                      |               |               |               |               |               |

Observando los valores medios todo parece indicar que existen diferencias entre los laboratorios. Ahora bien, ¿son dichas diferencias significativas? El ANOVA responde a esta cuestión. El objetivo del ANOVA es comparar los diversos valores medios para determinar si alguno de ellos difiere significativamente del resto. Para ello se utiliza una estrategia bien lógica: si los resultados proporcionados por los diversos laboratorios no contienen errores sistemáticos, los valores medios respectivos no diferirán mucho los unos de los otros y su dispersión, debida a los errores aleatorios, será comparable a la dispersión presente individualmente en cada laboratorio.

El secreto está, pues, en descomponer la variabilidad total de los datos en dos fuentes de variación: la debida a los laboratorios y la debida a la precisión dentro de cada laboratorio. Matemáticamente, la suma de cuadrados total,  $SS_T$ , puede descomponerse como una suma de dos sumas de cuadrados:

$$SS_T = SS_R + SS_{lab}$$

$SS_T$  es la suma de las diferencias al cuadrado de cada resultado individual respecto a la media de todos los resultados y por tanto, representa la variación total de los datos.  $SS_R$  mide las desviaciones entre los resultados individuales ( $x_{ij}$ ), de cada laboratorio (donde *j* indica el n° de repetición) y la media del laboratorio ( $\bar{x}_k$ ) y, por lo tanto, es una medida de la dispersión dentro de los laboratorios. Cuando se divide  $SS_R$  por los correspondientes grados de libertad, ( $N - K$ ), se obtiene el cuadrado medio (o *MS*, del inglés *Mean Square*) "dentro de los laboratorios",  $MS_R$ .

Por su lado,  $SS_{lab}$  mide las desviaciones entre los resultados medios de los laboratorios y el resultado medio global y, dividido por sus grados de libertad,  $(k - 1)$ , constituye el cuadrado medio "entre laboratorios",  $MS_{lab}$ . La Tabla 2 muestra las diferentes expresiones para calcular las sumas de cuadrados y las correspondientes varianzas.

**Tabla 2** Expresiones para el cálculo del ANOVA de un factor ( $K$  indica el número de laboratorios y  $N$  el número total de resultados).

| Fuente                     | Suma de cuadrados                                             | Grados de libertad | Varianza                            | $F_{cal}$                   |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Entre laboratorios         | $SS_{lab} = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{x})^2$         | $K - 1$            | $MS_{lab} = \frac{SS_{lab}}{K - 1}$ | $F = \frac{MS_{lab}}{MS_R}$ |
| Dentro de los laboratorios | $SS_R = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{n_k} (x_{kj} - \bar{x}_k)^2$ | $N - K$            | $MS_R = \frac{SS_R}{N - K}$         |                             |
| Total                      | $SS_T = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{n_k} (x_{kj} - \bar{x})^2$   | $N - 1$            | $MS_T = \frac{SS_T}{N - 1}$         |                             |

Se calculan, por tanto,  $MS_{lab}$  y  $MS_R$  como una medida de las dispersiones comentadas y se comparan mediante una prueba de hipótesis  $F$ . Si no existe diferencia estadísticamente significativa entre ellas, la presencia de errores aleatorios será la causa predominante de la discrepancia entre los valores medios. Si, por el contrario, existe algún error sistemático,  $MS_{lab}$  será mucho mayor que  $MS_R$ , con lo cual el valor calculado de  $F$  será mayor que el valor tabulado  $F_{lab}$  para el nivel de significación  $\alpha$  escogido y los grados de libertad mencionados.

A continuación se muestra la típica tabla ANOVA obtenida para los resultados del ejemplo de la Tabla 1:

**Tabla 3.** Tabla ANOVA para los resultados de la Tabla 1.

| Fuente                                              | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | $F_{cal}$ | Probabilidad         |
|-----------------------------------------------------|-------------------|--------------------|----------------|-----------|----------------------|
| Entre laboratorios                                  | 53.13             | 4                  | 13.28          | 10.30     | $6.23 \cdot 10^{-5}$ |
| Dentro de los laboratorios                          | 29.64             | 23                 | 1.29           |           |                      |
| Total                                               | 82.77             | 27                 |                |           |                      |
| $F_{lab} = 2.79$ ( $\alpha = 0.05$ , 4, 23, 1 cola) |                   |                    |                |           |                      |

Como  $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ , en este caso se podría concluir que al menos uno de los laboratorios ha producido resultados la media de los cuales difiere de forma estadísticamente significativa del resto de laboratorios. El valor de probabilidad que aparece en la Tabla 3 indica aquel valor de  $\alpha$  a partir del cual el ANOVA no detectaría ninguna diferencia significativa. Así pues, a menor valor de probabilidad, mayor seguridad de que existen diferencias significativas.

El ANOVA no indica cuántos laboratorios difieren ni cuáles son. Una inspección visual de los resultados puede proporcionar sin duda alguna pista, pero si se quieren tener criterios más sólidos, hay diversas pruebas estadísticas que permiten saber de qué laboratorios se trata [Massart, 1997].

En el ejemplo que hemos presentado, todos los laboratorios han analizado la muestra siguiendo un procedimiento analítico común. Se hubiese podido plantear que cada laboratorio utilizase dos procedimientos comunes, por ejemplo el método oficial y un método alternativo. En este caso dispondríamos de los resultados del contenido en plomo obtenidos por una serie de laboratorios con dos métodos distintos, y el ANOVA nos proporcionaría información sobre la existencia de discrepancias entre laboratorios y entre métodos. Sería un ejemplo de ANOVA de dos factores.

## Conclusiones

En este artículo hemos visto que el ANOVA puede utilizarse para comparar entre sí las medias de los resultados obtenidos por diversos laboratorios, analistas, métodos de análisis, etc. En el siguiente artículo mostraremos cómo utilizar el ANOVA para descomponer la variación total de un proceso en las fuentes de variación parciales. Esto nos puede resultar muy útil para, por ejemplo, determinar cuáles son los factores que afectan más a un determinado procedimiento analítico.

Desde el punto de vista práctico, existen múltiples paquetes estadísticos que permiten ejecutar rápidamente los cálculos del ANOVA. Lo que es interesante, sin embargo, es que el usuario tenga capacidad para extraer conclusiones químicas de los resultados obtenidos.

**ANEXO IV**

**MÉTODO DE NEUTRALIZACIÓN DE  
ACIDO DE CAMA DE PIEDRA CALIZA.**

### **Método de cama de piedra caliza**

Este método es aplicable al caso de que una planta no sólo produzca ácido sulfúrico, sino también otros como el clorhídrico nítrico, etc.

Consiste en una cama de piedra caliza de neutralización ácida, unidad que se emplea en la neutralización de una mezcla de sulfúrico y clorhídrico (comúnmente) en distintas concentraciones. Los desechos deben diluirse hasta que alcancen una concentración de un uno por ciento y luego se los hace pasar a través de dicha cama de piedra caliza hacia arriba por sus tres pies de extensión en cantidades de 20 a 30 galones por minuto por pie cuadrado del área de la cama. El inconveniente es que se debe tener inicialmente un pH que ronde los valores 4,6 a 4,9.