

Un método para el tratamiento de las pilas y baterías domésticas usadas de tamaño medio^(*)

I Parte. Generalidades y valoración del mercado español

D. de Juan^(*), V. Meseguer^(*), A. Perales^(*) y L.J. Lozano^(*)

Resumen Se discute el impacto nocivo que el abandono indiscriminado de las pilas y baterías domésticas usadas, a excepción de las pilas de pequeño tamaño o pilas botón, tiene sobre el medio ambiente. Se presentan algunas técnicas desarrolladas en los últimos años para su tratamiento. Como base del trabajo, se realiza una valoración del mercado español de pilas y baterías domésticas usadas, determinando que existe un mercado potencial de unos $350 \cdot 10^6$ pilas/año, equivalentes a un peso aproximado de 10.000 t/año, de elementos usados, con un valor económico potencial de unos 340 millones PTA/año.

Palabras clave: **Tratamiento de residuos. Pilas eléctricas. Residuos sólidos. Mercado español de pilas.**

A method for the processing of medium size used domestic cells and batteries

Part. 1. Generalities and assessment of the Spanish market

Abstract The harmful impact on the environment caused by the unreasonable abandonment of used domestic electric cells and batteries, excluding little size batteries or cells, is discussed. Some techniques developed for their treatment in the latest years are presented. As base of the work, a evaluation of the Spanish market of used electric cells and batteries is made, reckoning that there is a potential market of around $350 \cdot 10^6$ electric cells per year, equivalent to a weight of about 10.000 t/y of used electric cells and batteries, with a potential economic value of around 340 million PTA/y.

Keywords: **Treatment of wastes. Electric batteries and cells. Solid wastes. Spanish market of electric cells.**

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Las pilas y baterías domésticas son artículos ampliamente utilizados por la sociedad actual como fuentes de energía para equipos eléctricos portátiles y/o de bajo consumo.

Su uso, ampliamente extendido, así como su corto ciclo de vida, conducen a que su consumo y su velocidad de reposición sean elevados, con la

consiguiente necesidad de su eliminación en forma de residuos.

El desecho de estos residuos, por su composición y características, presenta dos efectos perturbadores:

- En el ciclo producción-consumo, ya que provoca la eliminación, en forma no recuperable, de una serie de materias primas no renovables.
- Sobre el medio ambiente, debido a los metales pesados solubles que contienen. Estos se incorporarán, en plazo más o menos largo, a las aguas naturales, superficiales o subterráneas.

En el primer caso, se produce el abandono de unos materiales que es imposible reincorporar al ciclo producción-consumo, tales como el cinc (el cinc contenido en las pilas y baterías domésticas consideradas es aproximadamente el 3 % del cinc consumido en España), el cadmio (el 50 % de la

(*) Trabajo recibido el día 14 de junio de 1995.
(*) Grupo de Investigación INQUICA. Dpto. de Ingeniería Química Cartagena. Escuela Politécnica Superior de Cartagena. Universidad de Murcia. Paseo Alfonso XIII, 34. 30203-Cartagena. Murcia (España).

producción mundial de este metal se dedica a la fabricación de las baterías Ni-Cd), el níquel, etc... Estos metales son materias primas no renovables de las que es deficitaria la Comunidad Europea.

Respecto al segundo efecto, hay que indicar que se vierten materiales incluidos entre los denominados Residuos Tóxicos y/o Peligrosos (RTP's) según la normativa vigente (1 y 2), pero que al ir incorporados a otro tipo de residuos, los llamados Residuos Sólidos Urbanos (RSU), quedan enmascarados. Se podría alegar que como las pilas y baterías domésticas usadas suponen sólo un 0,1% de los RSU, no deben afectar significativamente a su composición final. Ahora bien, dada la forma en que se realiza su vertido, normalmente centralizando su recogida en diversos centros (almacenes, tiendas de electrodomésticos, grandes superficies, etc.), que, posteriormente, las abandonan conjuntamente con sus RSU, se pueden producir concentraciones puntuales que, posteriormente por lixiviación con las aguas de lluvia, incorporen al medio ambiente los metales pesados solubles contenidos.

Con el tratamiento de estos materiales de desecho se pretende solucionar los dos problemas reseñados, con lo que se conseguiría:

- Devolver al ciclo producción-consumo todos o, en el peor de los casos, algunos de los materiales contenidos en ellos.
- Eliminar o, en el peor de los casos, minimizar el efecto perturbador que causa sobre el medio ambiente su vertido.

El tratamiento de las pilas y baterías domésticas usadas presenta un problema previo, claramente identificable, y que, como se puede comprender, tiene difícil solución. Este problema es el de su recogida, análogo al presentado en el caso del papel o del vidrio, pero de mayor complejidad debido al pequeño tamaño del material a recolectar, así como a la dispersión del consumo. Este problema es en realidad aparente, derivado sobre todo de la carencia de un método de tratamiento, y sólo es necesario que la Administración se sensibilice y prepare un cuerpo legislativo que prevea y dé lugar a un sistema de recogida. En este sentido, tal vez sea útil para ello la utilización del concepto "fianza" introducido por la C.E. (3).

En cuanto a la segunda cuestión, incidencia sobre el medio ambiente, se nota una gran preocupación, sobre todo a nivel comunitario (3-5), por las consecuencias que puede tener el vertido indiscriminado de unos materiales que contienen una determinada cantidad de metales pesados, como cadmio y/o mercurio. Esta preocupación se hace sentir, sobre todo, en los estudios llevados a cabo para desarrollar un método para su tratamiento. Estos trabajos están más dirigidos a conseguir la desmercurización o inertización que a desarrollar técnicas de recuperación, aunque, en la mayoría de los

casos, conjuntamente con la desmercurización se lleva a cabo la recuperación de algunos de los metales contenidos, generalmente en un subproducto de muy bajo valor comercial.

El propósito fundamental que ha guiado el desarrollo de este trabajo, ha sido tratar de recuperar aquellos elementos contenidos en las pilas que puedan tener algún valor comercial y, si posteriormente fuera necesario, llevar a cabo la desmercurización o inertización de los residuos producidos.

Por otra parte, y haciendo hincapié en lo ya expuesto, es imprescindible que la Administración establezca las medidas legales necesarias para posibilitar la recogida de pilas y baterías domésticas usadas, que proporcione los recursos económicos necesarios para llevar a cabo esta labor e incentive a la industria para poner en marcha el proceso de recuperación.

1.2. Estado actual de la técnica de recuperación de las pilas y baterías domésticas usadas

Dejando aparte las baterías de tipo industrial, ya sean las de plomo o las de Ni-Cd, para las cuales existen diversos tipos de tratamiento a escala industrial, se han producido múltiples intentos, tanto a nivel laboratorio, como a escala piloto o semiindustrial para tratar las pilas y baterías domésticas usadas. Hasta ahora, ninguno de ellos se ha explotado industrialmente, probablemente debido a la dificultad que presenta la recogida de estos materiales.

Los métodos utilizados hacen uso de procesos tanto piro como hidrometalúrgicos, y en muchos casos introducen técnicas de tipo mineralúrgico para realizar separaciones previas.

1.2.1. Métodos pirometalúrgicos

Baronius (6), tras romper las pilas, recupera la chatarra férrea mediante separación magnética y a continuación calcina la fracción no magnética en un horno rotatorio, con lo que volatiliza el cinc, para, posteriormente, recuperarlo de los gases de escape.

Sugawara (7) recupera cinc, cadmio y mercurio por volatilización en un horno de diseño especial. Estos metales se separan en los gases de escape del horno.

Matsuoka (8) obtiene cinc, mercurio, y un ferromanganeso por tratamiento de las pilas en un horno con tres zonas, la primera oxidante, la segunda reductora y la tercera de fusión.

Kaneko (9) calcina estos materiales a 1.000 °C, lo que le permite recuperar parcialmente el cinc, y deja como residuo una escoria inerte que contiene parte del cinc, el hierro y el manganeso. Z s c h a g e

(10), tras romper las pilas, recupera el hierro por separación magnética. Posteriormente, mediante una fusión reductora, recupera el cinc y el mercurio y elimina el manganeso en una escoria inerte. El cinc y el mercurio se obtienen a partir de los humos de escape del horno mediante condensación y filtrado.

Heng (11) lleva a cabo un proceso pirometalúrgico en tres etapas para el tratamiento de las pilas. La primera etapa es una calcinación a 600 °C, con lo que consigue eliminar y recuperar el contenido de mercurio. La segunda etapa se produce tras la molturación del residuo de la calcinación y consiste en una separación magnética con el fin de recuperar el hierro. La tercera etapa es una calcinación reductora a 1.200 °C, con lo que se volatiliza y recupera el cinc y se obtiene una escoria inerte como producto final.

En el Clear Japan Center (CJC) (12-14) se mantuvo durante dos años (1985-87) una planta para el tratamiento de unas 20 t/día de pilas usadas. El método seguido constaba en primer lugar de una clasificación magnética del material triturado, para recuperar la chatarra férrea. El residuo desferritizado se trata en un horno rotatorio cilíndrico a 400-600 °C. El mercurio se volatiliza y se recoge de los gases de escape del horno. El producto final es un residuo que consiste en una mezcla de óxidos de cinc y manganeso, con un contenido de cinc del orden del 28-38 %, y de un valor comercial prácticamente nulo por no ser comercializable.

Sumitomo Heavy Industries Corp. (14-16), en colaboración con dos centros universitarios, ha desarrollado una planta piloto con una capacidad de 100 kg/h para el tratamiento de las pilas agotadas. El proceso, en esencia, consta de dos etapas, la primera de las cuales es una calcinación en un horno de cuba a unos 500 °C, con lo que se consigue eliminar el mercurio para después recuperarlo por condensación de los gases de escape. En la segunda etapa se trata, en un horno de fusión eléctrica, a 1.300-1.500 °C, una mezcla del residuo procedente de la primera etapa con carbón y fundentes. De esta manera se consigue destilar el cinc, condensándolo para su recuperación. Como residuo final se obtiene un ferromanganeso.

Bajo unos principios similares, es decir, tratamiento para conseguir la volatilización del cinc y del mercurio, ATECH (17) ha desarrollado un método para el procesado de las pilas usadas.

1.2.2. Métodos mixtos

Los problemas que pueden presentar el mercurio o el cloro contenido en las pilas, durante el tratamiento hidrometalúrgico, han llevado a intentar su resolución mediante el desarrollo de procesos mixtos piro-hidrometalúrgicos.

Koch (18) realiza, primero, una tostación clorurante con el fin de eliminar el mercurio. Posteriormente, lleva a cabo la lixiviación de los cloruros contenidos en el residuo de la tostación, y de la lejía obtenida se recuperan los diversos metales.

Hubweber (19) simplifica el tratamiento desarrollado por Koch. Inicialmente, somete el material de partida a una calcinación simple a 600 °C para eliminar el mercurio. A continuación, procede a una lixiviación sulfúrica y recupera los metales de la disolución así obtenida mediante electrólisis.

Aoki (20) desarrolla un método más complejo, en cuatro etapas. En la primera calcina las pilas para eliminar el mercurio. La segunda consiste en una separación magnética para recuperar la chatarra férrea. La fracción no magnética del residuo de la calcinación se somete a un lavado con agua, con el fin de eliminar los cloruros y, finalmente, la fracción lavada se somete a lixiviación sulfúrica con el fin de recuperar el cinc.

RECYTEC (21) ha propuesto un método con unas bases similares al de Aoki. En primer lugar las pilas se calcinan a 600 °C, con el fin de pirolizar los plásticos y eliminar y recuperar el mercurio. El residuo de la calcinación, tras ser molido, se lava con agua caliente, con lo que se separa un sólido, compuesto de MnO₂ y hierro, y una lejía. Del sólido se separa el hierro mediante clasificación magnética, y de la lejía se obtienen las sales por evaporación y cristalización. Finalmente, las sales se electrolizan selectivamente en medio ácido, con ácido tetrafluorobórico, para recuperar cinc, cadmio, cobre, níquel, plata y bióxido de manganeso.

1.2.3. Métodos hidrometalúrgicos

Diversos investigadores han seguido métodos hidrometalúrgicos puros. Así, en el método desarrollado por Franke (22), se recuperan cinc y manganeso por electrólisis tras una doble etapa de lixiviación, una ácida y la otra alcalina.

Calu (23) ha diseñado un método en el cual se realiza una lixiviación en medio ácido clorhídrico para eliminar el problema de los cloruros.

Kikuta (24), tras someter las pilas a una primera etapa de clasificación física, lo que permite recuperar la chatarra férrea, el papel y los plásticos contenidos, lleva a cabo una lixiviación sulfúrica con el fin de recuperar el cinc.

2. VALORACIÓN DEL MERCADO DE PILAS Y BATERÍAS DOMÉSTICAS USADAS

Cualquier intento serio de diseño de un método de tratamiento de estos materiales pasa por un conocimiento previo tanto de su calidad como de su

mercado. Por esta razón, la primera parte del trabajo desarrollado se dedica al estudio del mercado potencial español de pilas usadas y al conocimiento de su composición, tanto elemental como formular.

Para conseguir esta base inicial de partida se trató de recurrir a los datos que pudieran estar publicados o en posesión de otros grupos o entidades privadas o públicas. Hay que decir al respecto que existe un desconocimiento general del problema, aunque en ciertos casos ha sido posible recoger alguna información, con poco valor por ser de tipo puntual o excesivamente generalista. Visto el estado del problema, el trabajo se planteó estableciendo dos niveles:

- Volumen del mercado de pilas usadas en España.
- Calidad y composición media de las pilas consumidas en el mercado español.

2.1. Estructura del mercado español de las pilas y baterías domésticas usadas

2.1.1. Metodología utilizada

En cuanto al aspecto relacionado con la cantidad de pilas domésticas usadas en España, se consideró que no se poseía capacidad ni experiencia suficiente para abordarlo, por lo que se contrató a una empresa de consulta para su resolución. El informe obtenido (25) sirvió de base de referencia para el trabajo y se comentará posteriormente. Paralelamente, se realizó un estudio similar en algunas ciudades de la Comunidad Autónoma de Murcia. Este estudio de campo permitió recoger el material necesario para llevar a cabo el estudio posterior, tanto analítico como de desarrollo del método.

Para realizar el estudio de mercado en la zona de la Región de Murcia se visitaron diversos establecimientos de venta de electrodomésticos y grandes superficies, así como varias Asociaciones de Vecinos de las ciudades de San Javier, Abarán, Cieza, San Pedro del Pinatar, Cartagena y Murcia, para recoger las pilas y baterías domésticas que tuvieran almacenadas.

2.1.2. Estudio estadístico

Las pilas recogidas se clasificaron por tipos: Leclanché, alcalinas, de litio y baterías Ni-Cd. Cada tipo se subdividió por tamaños: R03, R6, R14, 3R12, R16, R20 y 6F22. Finalmente, dentro de cada tamaño, se clasificaron por características: normal, semiblindada o blindada.

Una vez clasificadas, se procedió a su recuento y a la determinación de los pesos medios.

Los resultados encontrados en el análisis del mercado español de pilas y baterías domésticas usadas se presentan en las figuras 1 y 2. En estas

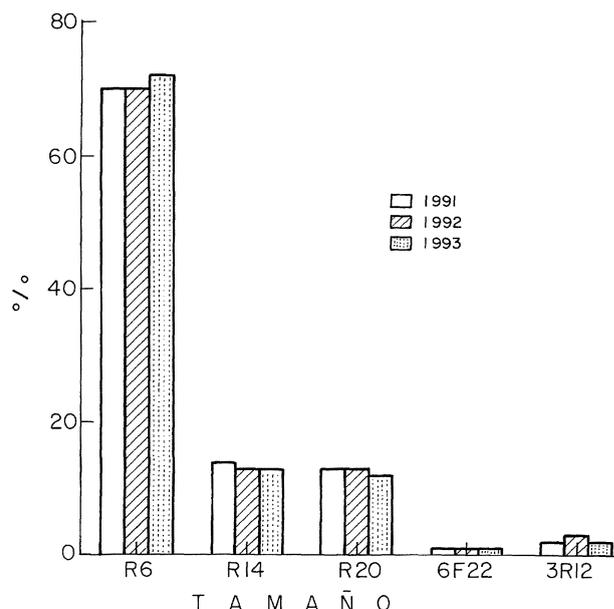


FIG. 1.— Distribución por tamaños de las pilas Leclanché en tres años.

FIG. 1.— Size distribution of Leclanché cells in three years.

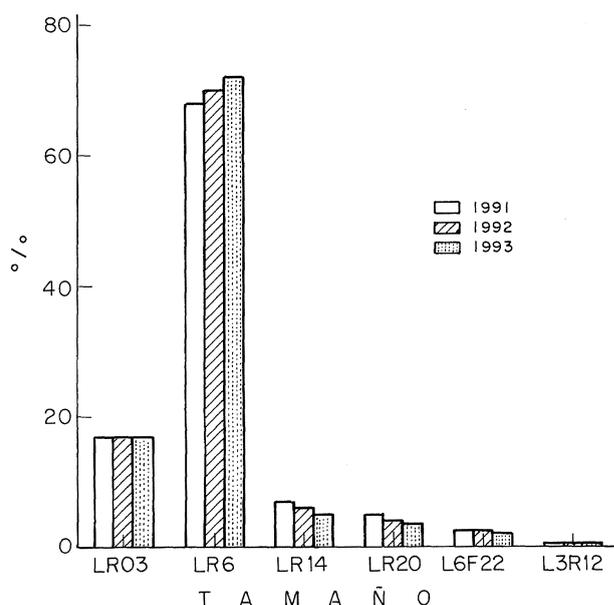


FIG. 2.— Distribución por tamaños de las pilas alcalinas en tres años.

FIG. 2.— Size distribution of alkaline cells in three years.

gráficas se puede ver que, en los años 1991, 1992 y 1993, las pilas de mayor consumo fueron las correspondientes al tamaño R6 (cilíndricas de tamaño medio), tanto en el caso de las pilas tipo Leclanché o Zn/C, como en el de las alcalinas o Zn/MnO₂.

En cuanto al consumo global de pilas, tal y como se puede apreciar en la figura 3, se está produciendo

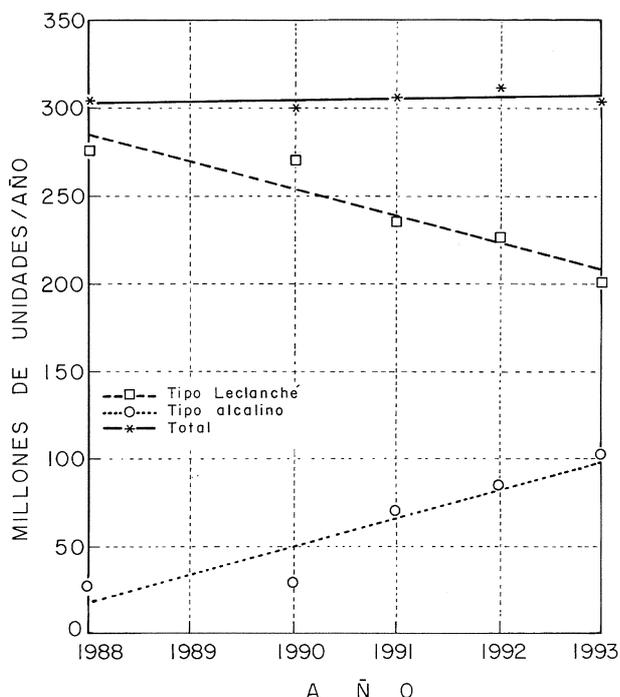


FIG. 3.— Mercado español de pilas domésticas usadas en los últimos años.

FIG. 3.— Spanish market of spent domestic batteries over last years.

un ligero aumento en los últimos años, del orden del 1 % anual. Este crecimiento se realiza con una variación clara en la distribución de los tipos de pilas utilizados, ya que disminuye apreciablemente el consumo de las pilas tipo Leclanché y aumenta casi cuatro veces el consumo de las de tipo alcalino.

Se ha estimado que el consumo de las pilas de litio, en sus diversos tipos, oscila alrededor de las 250.000 unidades/año, mientras que el de las baterías Ni-Cd es de 500.000 unidades/año. Se debe tener en cuenta que el consumo de estas últimas se halla en continuo crecimiento, aunque su efecto en el mercado de las pilas y baterías usadas tardará algún tiempo en apreciarse debido a su largo ciclo de vida.

Conviene recordar que el estudio no considera las denominadas pilas botón, debido a su gran variedad de tipos, clases y tamaños y a su pequeño peso, aunque se ha evaluado su mercado, que en la actualidad se puede cifrar en unos $10 \cdot 10^6$ unidades/año en sus variados tipos.

Los valores encontrados en la revisión bibliográfica, los que se presentan en el informe solicitado (25) y los obtenidos a nivel de la Comunidad Autónoma son coincidentes dentro de un margen razonable.

Como resumen del estudio se pueden dar como significativos los valores reflejados en la tabla I.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se pueden realizar las siguientes consideraciones:

TABLA I.— Consumo de pilas y baterías domésticas en España. Valores promedio para el bienio 92-93

TABLE I.— Consumption of cells and domestic batteries in Spain. Average values for 92-93

Tipo de pila	Unidades, 10^6 / año	Consumo, %
Leclanché	218,1	70,28
Alcalinas	91,5	29,48
Litio	0,25	0,08
Ni-Cd	0,50	0,16
Total	310,35	100,00

- En los próximos años aumentará el consumo de pilas.
- Se está modificando la distribución del consumo, pasando de utilizar pilas tipo Leclanché a pilas de tipo alcalino.
- El consumo de las pilas de litio debe estabilizarse en valores próximos a los actuales.
- Se debe esperar un aumento de las baterías Ni-Cd en el mercado de pilas usadas.

Por otra parte, al clasificar cada tipo de pilas o baterías en función del tamaño, se obtuvieron los valores que se dan en la tabla II, los cuales concuerdan básicamente con los presentados por A.C. Nielsen Co. S.A. (25).

TABLA II.— Distribución porcentual de las pilas según tipo y tamaño

TABLE II.— Percentual distribution of cells by type and size

Tipo de pila	Leclanché	Alcalina	Litio	Ni-Cd
R03	1,03	12,78	–	–
R6	12,43	–	100,00	100,00
R6 semi.	23,80	–	–	–
R6 blind.	32,37	66,11	–	–
R14 semi.	5,38	–	–	–
R16 blind.	6,47	8,92	–	–
R20	0,74	–	–	–
R20 semi.	5,23	–	–	–
R20 blind.	5,23	8,92	–	–
3R12	3,92	–	–	–
6F22	3,40	3,27	–	–
Peso medio, g	31,18	35,72	15,51	34,45

semi.: la parte inferior de la pila lleva una cápsula protectora de acero.

blind.: todo el cuerpo de la pila lleva un cilindro protector de acero.

2.2. Estudio analítico de las pilas y baterías usadas procedentes del mercado español

Una vez determinado el volumen del mercado de pilas usadas, se procedió a determinar la composición media de las pilas consumidas.

2.2.1. Métodos analíticos utilizados

Para proceder al estudio analítico de las pilas recogidas se abrieron varias piezas de cada uno de los tipos, tamaños y características. Una vez abiertas se agruparon por tamaños, tipos y características, las diversas fracciones individuales obtenidas (electrodos, vasos, electrolitos, membranas, etc.), con el fin de preparar una muestra media de cada uno de los componentes. Las fracciones así separadas se pesaron, secaron y trataron adecuadamente para preparar las muestras analíticas individuales.

Las técnicas analíticas seguidas fueron diversas, en función del contenido esperado; así, los constituyentes metálicos se analizaron por volumetría, polarografía o absorción atómica con o sin llama.

El carbono y el azufre se determinaron mediante combustión con oxígeno en un horno de inducción

LECO. La corriente gaseosa obtenida se hizo barbotear a través de una disolución alcalina oxidante, la cual se valoró por retroceso.

El ion amonio se analizó por polarografía según el método descrito por Nieto (27), mientras que el cloruro se determinó potenciométricamente con un valorador automático Mettler.

Para hallar la composición formular de las muestras se realizó su disolución selectiva en agua y en ácido (a pH final constante e igual a 2,5), determinando a continuación los metales disueltos en los correspondientes lixiviados.

Como ejemplo ilustrativo del trabajo desarrollado, en las tablas III y IV se recogen, respectivamente, los resultados correspondientes a las pilas tipo Leclanché tamaño R03 blindada y a las de tipo alcalino tamaño LR03.

A partir de los análisis medios por tamaños se procedió a calcular las composiciones medias de los diferentes tipos de pilas. En la tabla V se presentan los resultados obtenidos.

Los valores analíticos determinados en el estudio realizado se compararon con la composición formular proporcionada por una de las empresas españolas fabricantes de pilas (26), comprobándose la validez de la valoración.

TABLA III.— Análisis medio, en tanto por ciento, de las partes constituyentes de la pila Leclanché tamaño R03 blindada

TABLE III.— Average percentual analysis from parts of Leclanché cell size R03 armoured

Componente	%														Peso húmedo g	
	H ₂ O	C	Fe	Zn				Mn	Cl			NH ₄ ⁺		Papel		Plástico + goma
				Sol. ácido	Sol. H ₂ O	Metal	Total		Sol. ácido	Sol. H ₂ O	Total	Sol. H ₂ O	Total			
Cubierta exterior															100	0,19
*Chapa ext. blind.			100													Total
Papel prot. vaso cinc														100		0,15
Plást. prot vaso cinc															100	0,15
Vaso cinc						100	100									2,38
Papel int. vaso cinc	15,2			21,8	21,7	0,0	21,8	0,0	28,1	28,0	28,1	3,3	3,4	45,3		0,32
Electrolito	20,5	12,3	0,0	14,9	1,9	0,0	15,0	33,0	12,2	12,1	12,2	5,1	5,1			3,41
Cátodo grafito		100														0,54
**Casquillo metal cátodo			100													0,12
**Casquillo metal ánodo			100													0,14
Plásticos															100	0,08
Media Leclanché	7,6	10,4	26,9	1,3	5,6	28,4	33,9	10,6	3,9	3,9	4,8	1,7	1,8		4,25	9,14

* La chapa exterior de blindaje es de acero galvanizado.

** El casquillo metálico es de acero galvanizado.

*** El contenido de mercurio en el electrolito es < 0.0010 %.

TABLA IV.– Análisis medio de las partes constituyentes de la pila alcalina tipo LR03

TABLE IV.– Average analysis from parts of alkaline cell type LR03

Componente	%													Peso húmedo g
	H ₂ O	C	Fe	Zn			Mn	K	KOH	Hg	Cu	Papel	Plástico	
				Sol. ácido	Metal	Total								
Plástico exterior												100,0		0,17
*Chapa protectora			100,0											2,35
Cátodo	9,42	9,16		17,49		17,49	41,48	0,0	0,0	0,0001	0,001			5,52
Funda papel int.	33,24			20,88		20,88	3,77	21,85	31,37	0,0001	0,001			0,40
Ánodo	19,86			70,13	10,95	70,13	0,04	9,46	13,58	0,610	0,001			1,52
Colector ánodo	0,00			38,97	38,97	38,97				0,0001	61,03			0,48
*Casq. metal ánodo			100,0											0,41
Juntas cierre													100,0	0,17
Media alcalina LR03	7,87	4,56	27,45	16,42	3,17	19,59	20,75	4,07	5,84	0,07	2,89		42,6	11,01

* El material del que están contruidos es acero galvanizado.

Un cálculo elemental realizado con los valores presentados en la tabla V permite deducir que con las pilas y baterías domésticas se están tirando al basurero, junto con los residuos sólidos urbanos, los siguientes materiales:

- 1.407 t/año de chatarra de hierro.
- 2.475 t/año de cinc.
- 550 t/año de papel y plásticos.
- 3.925 kg/año de níquel.
- 8.200 kg/año de cobre.
- 3.600 kg/año de cadmio.
- 2.100 kg/año de mercurio.

con un valor potencial de 340.10⁶ PTA (calculado con los precios del Metall Bulletin de 28 de marzo de 1995).

Aparte del valor económico potencial que presenta este material, el vertido indiscriminado de 3.600 kg/año de cadmio, con más del 80 % soluble

en medio ácido, y de 2.100 kg/año de mercurio, del cual un 20-30 % es soluble en medio ácido, puede ocasionar daños medioambientales de consideración. El vertido del resto de los metales, fundamentalmente cinc, dado su alto contenido y su solubilidad en agua y en medio ácido, puede ocasionar impactos nocivos sobre el medio ambiente, fundamentalmente sobre los recursos hídricos.

Estas consideraciones llevan a la conclusión de que, tanto por motivos económicos puros como por razones medioambientales, es necesario proceder al tratamiento de las pilas con el fin de eliminar los elementos nocivos, o con posible nocividad, y recuperarlos al estado de máximo valor añadido. De esta forma se conseguirá que el método de separación de los componentes tóxicos tenga un balance económico positivo y que, por lo tanto, los motivos económicos se sumen a los ambientales.

TABLA V.– Análisis medio calculado de las pilas y baterías domésticas usadas en España

TABLE V.– Calculated average analysis from used cells and domestic batteries in Spain

Tipo de pila	Consumo 10 ⁶	%	Peso medio de una pila, g	%												
				H ₂ O	C	Fe	Zn	MnO ₂ (*)	Cl	K	Hg	Cu	Li	Ni	Cd	p+p
Leclanché	218,04	70,28	31,18	10,2	10,2	11,3	28,2	11,3	28,2	21,1	6,4	0,0	0,00	0,0	0,0	6,4
Alcalina	91,47	29,48	35,72	7,5	4,2	20,0	16,1	38,2	0,0	4,4	0,07	0,3	0,00	0,0	0,0	3,4
Litio	0,25	0,08	15,51	4,3	3,1	39,6	0,0	40,5	0,0	0,0	0,00	0,0	1,06	2,6	0,0	6,5
Ni-Cd	0,50	0,16	24,25	1,2	1,1	36,6	0,0	0,0	0,0	1,6	0,00	0,0	0,00	22,8	22,0	4,3
Media	310,26	100	32,49	9,4	8,4	13,9	24,6	26,15	4,5	1,3	0,02	0,1	0,002	0,04	0,04	5,5

Los datos referentes al consumo de las pilas Leclanché y alcalinas corresponden al bienio 1992-93.

Los datos correspondientes a las pilas de litio y los acumuladores Ni-Cd son del año 1993.

p+p'es el contenido de papel + plásticos.

(*) Estos valores corresponden al % de manganeso total expresado como MnO₂.

REFERENCIAS

- (1) Ley 20/86 Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos de 14 de mayo de 1986.
- (2) Real Decreto 833/88 de Residuos Tóxicos y Peligrosos de 20 de julio de 1986.
- (3) C.E.E. Directiva 91/157 18 de marzo de 1991.
- (4) EUROPILE. Primary batteries in waste and the environment position. Paper núm. 1. Enero 1989.
- (5) EUROPILE. Batteries & the environment. The facts. Abril 1991.
- (6) BARONIUS, W. *et al.* Pat. de la RFA núm. 214365. 1984.
- (7) SUGAWARA, K. Pat. japonesa núm. 60179124. 1985.
- (8) MATSUOKA, T. y KUROZU, S. Pat. japonesa núm. 60255190. 1985.
- (9) KANEKO, Y. Pat. japonesa núm. 6118487. 1987.
- (10) ZSCHAGE, H. *et al.* Pat. de la RFA núm. 252004. 1987.
- (11) HENG, R. *et al.* Ger. Offen. Pat. de la RFA núm. 3609697. 1988.
- (12) Test report of demonstration plant for recycling mercury containing wastes. Clean Japan Center. Tokio. Agosto 1988.
- (13) GOTOH, S. Avoidance and recycling of used dry battery cells. Proc. 6th IRC, Berlín, oct. 1986.
- (14) Metallurgic extraction. Recyclage des piles grand public. Université de Liège. Convention núm. 89, 30595, nov. 1989.
- (15) JUROZU, S. y KATO, S. Technology for treatment of used batteries. Proc. Pacific Basin Conference on Hazardous Waste, Singapur, abril 1989.
- (16) New technology for treatment of used dry batteries. Sumitomo Heavy Ind. Revision 4, Tokio, 6 nov., 1989.
- (17) FRENAY, J. *et al.* Mineralurgical and metallurgical processes for the recycling of used domestic batteries. Proc. Conf. on The Recycling of Metals. Amsterdam, oct. 1994.
- (18) KOCH, W. *et al.* Ger. Offen. Pat. de la RFA núm. 3402196. 1985.
- (19) HUBWEBER, G. *et al.* Europ Patent Appl. EP 158627. 1985.
- (20) AOKI, H. *et al.* Pat. japonesa núm. 61261443. 1986.
- (21) Recytec-Entsorgungsprozess für gebrauchte Batterien. Recytec S.A. Nyon (Suiza), nov. 1988.
- (22) FRANKE, L. *et al.* Pat. de la RFA núm. 210819. 1984.
- (23) CALU, N. *et al.* Pat. rumana núm. 87476.
- (24) KIKUTA K. *et al.* Pat. japonesa núm. 6174692. 1986.
- (25) Anuario Evolución. Comparativo anual de ventas totales en España de pilas eléctricas. A.C. Nielsen Co. S.A. Consulta privada. 1993.
- (26) Varta Batterie A.G. Especificaciones de composición de las pilas y baterías Silver Sanz S.A. Comunicación privada. 1993.
- (27) NIETO, J. Determinación polarográfica conjunta de cinc y amonio. Trabajo Fin de Carrera. Esc. Politéc. Sup. de Cartagena (Univ. de Murcia).