

Cuantificación de los metales Ni, Cd, Zn, Mn, Fe y Co en lixiviados durante el proceso de degradación de tres tipos de pilas comerciales (alcalina, Ni-Cd y Ni-MH) gastadas

Quantification of the metals Ni, Cd, Zn, Mn, Fe and Co in leachates during degradation of three types of used commercial batteries (alkaline, Ni-Cd AND Ni-MH)

Keiber Alberto Marciano Godoy (1)
profkmarcano@hotmail.com

Pedro Luis Delvasto Angarita (2)
delvasto@usb.ve

(1)Universidad Pedagógica Experimental Libertador Instituto Pedagógico de Caracas, Venezuela

(2)Universidad Simón Bolívar, Venezuela

Artículo recibido en febrero 2015 y publicado en septiembre 2015

RESUMEN

La investigación tuvo como finalidad cuantificar la concentración de los metales Ni, Cd, Zn, Mn, Fe y Co en los lixiviados provenientes de columnas de suelo dentro de las cuales se han colocado pilas gastadas durante cinco meses de irrigación, con el objeto de analizar repercusiones en el ambiente y la salud pública, a consecuencia de la disposición final de las mismas. Se emplearon muestras de pilas alcalinas, Ni-Cd y Ni-MH de marca comercial, tamaños AA, disponibles en el mercado venezolano. Se evaluaron dos condiciones, las pilas cerradas (degradación natural) y abiertas mecánicamente (degradación acelerada) enterradas en la columna de suelo. Los resultados obtenidos, excedieron los niveles de Fe (para los tres tipos de pilas) y Ni (para las Ni-Cd) en términos de concentración (mg/L), permisibles por las normativas ambientales venezolanas, quedando los valores de Co, Zn, Mn y Cd, por debajo de los límites permitidos.

Palabras clave: Pilas; espectroscopía de absorción atómica; lixiviada; contaminación; residuos tecnológicos

ABSTRACT

The research was aimed quantify the concentration of the metals Ni, Cd, Zn, Mn, Fe and Co in leachates from soil columns into which were placed spent batteries for five months of irrigation, in order to analyze impact on the environment and public health, as a consequence of the disposal of the same. Samples of alkaline, Ni-Cd and Ni-MH trademark, AA sizes, available in the Venezuelan market were used. Two conditions were evaluated, the batteries

closed (natural degradation) and open mechanically (accelerated degradation) buried in the soil column. The results, exceeded the levels of Fe (for the three types of batteries) and Ni (for Ni-Cd) in terms of concentration (mg/L), allowable by Venezuelan environmental regulations, remaining values of Co, Zn, Mn and Cd, below allowable limits.

Key words: Batteries; atomic absorption spectroscopy; leachate; pollution; technological waste

INTRODUCCIÓN

En la sociedad actual, se aprecia como la mayoría de los dispositivos, equipos electrodomésticos y aparatos electrónicos que se usan en la vida cotidiana, requieren de energía eléctrica para su funcionamiento. Toda esta electricidad se genera en grandes plantas por medio de varios medios, desde allí la misma puede fluir en alto voltaje de transmisión a la centrales eléctricas múltiples y esta energía a su vez, es transmitida por medio de transformadores de las estaciones eléctricas por cables colgados o subterráneos, donde finalmente llegan a los hogares y diferentes negocios (Root, 2011).

Todo lo anterior suena muy fácil cuando esta energía se aplica a aparatos que la toman de forma directa a tomacorrientes fijos, sin embargo, hay que tener en cuenta que esto limita a aquellos dispositivos que son de tipo móvil o inalámbricos, y que a diferencia de los aparatos anteriores, pueden funcionar sin necesidad de estar conectados permanentemente a la red eléctrica (Marcano y Delvasto, 2014; Root, 2011).

Como consecuencia, es necesario disponer de dispositivos capaces de almacenar y suministrar energía eléctrica de manera portátil para permitir el funcionamiento de los aparatos eléctricos y electrónicos de tipo móvil (Marcano, 2013). A estos dispositivos se les denomina generalmente pilas o baterías. Una pila es una celda electroquímica, o un conjunto de celdas electroquímicas combinadas que sirven como fuentes de corriente eléctrica directa a un voltaje constante y aunque en un principio una batería funciona igual que las celdas electroquímicas, la batería tiene la ventaja de poseer todos los componentes necesarios sin requerir aditamentos auxiliares (Chang, 2005), lo que en palabras más sencillas, es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica.

Debido a la gran funcionalidad de las pilas, su comercialización y uso se ha incrementado tras el pasar de los años de forma exponencial, bien sea de tipo primaria (no recargables) como secundarias (recargable). En la actualidad, infinidad de aparatos electrónicos de uso cotidiano necesitan de pilas, sean del tipo que sean, como es el caso de los teléfonos celulares o inalámbricos, radios, computadores portátiles, aparatos de reproducción de música, cámaras digitales, calculadoras, relojes de pulsera, juguetes, entre otros (Marcano, 2013).

Una vez que las pilas se han agotado, idealmente se deberían recolectar en sitios seguros mientras se obtiene la forma en que puedan procesarse para recuperar los componentes metálicos valiosos que contienen y así, evitar que los mismos pasen al ecosistema causando catástrofes ambientales debido a la contaminación que originan (Delvasto, 2011). Sin embargo, esto no sucede y la mayoría de las personas simplemente las ven como un material del cual hay que deshacerse pues ya no sirven, por lo que se deben tirarlas a la basura (Flores, 2008).

Varios de los componentes usados en la fabricación de pilas son tóxicos y, por tanto, contaminan el ambiente pudiendo afectar la salud humana. Según Prospero (2005), los elementos más frecuentes de contaminación de suelos y aguas provocada por la mala disposición de pilas desgastadas, que contienen metales como Hg, Zn, Ni, Cd, Pb y Mn; a esta clase de contaminantes se engloban bajo la categoría de metales pesados, ya que su dispersión en medios corrosivos como los basurales, generan ácidos por descomposición de la materia orgánica formando compuestos que posteriormente contaminarán las aguas subterráneas (Marcano y Delvasto, 2014).

Un simple cálculo podría arrojar que una sola pila alcalina puede contaminar hasta 167 mil litros de agua, sin embargo, la magnitud de estos daños dependerá, de la forma, lugar y volumen en que se dispongan o traten una vez gastados. Dado lo anterior y sin el conocimiento preciso desde cuándo, y dónde, se han estado desechando las pilas gastadas, es comprensible que si las mismas no son correctamente dispuestas al

final de su cadena de uso, liberarán al ambiente grandes volúmenes de sustancias nocivas, tóxicas, carcinógenas y mutagénicas (Delvasto, 2011).

Se han realizados pocas investigaciones en relación al impacto ambiental de estos metales provenientes de las pilas en desuso por diversas actividades antropogénicas. En Venezuela no se han comunicado debidamente a la sociedad o no son de conocimiento público, los estudios rigurosos del impacto ambiental ocasionado por la utilización, manejo y disposición final inadecuada de las pilas en desuso para equipos electrónicos de uso personal. (Delvasto, 2011). Por ello, se requieren de acciones que conlleven a la solución de esta problemática.

Una forma de encaminar estos esfuerzos es a partir de estudios pertinentes que conlleven a cuantificar los metales provenientes de pilas primarias o secundarias gastadas, mediante un ecosistema simulado (columna de suelo), y determinar si la presencia de estos metales exceden o no los parámetros establecidos por la normativa, para así categorizar a las pilas y baterías gastadas, como un residuo sólido contaminante para la salud pública y el ambiente.

Objetivo

Cuantificar la concentración de níquel (Ni), cadmio (Cd), zinc (Zn), cobalto (Co), hierro (Fe) y manganeso (Mn) presentes en los lixiviados que provienen de la degradación natural y acelerada de pilas y baterías gastadas, a través de la técnica de espectroscopía de absorción atómica.

MÉTODO

Investigación descriptiva, según Arias (1999), pues se refiere a la caracterización de un hecho con el fin de establecer su estructura o comportamiento. A tales efectos, para este caso se plantea la determinación cuantitativa de los metales pesados Ni, Cd, Zn, Co, Fe y Mn en los lixiviados provenientes de la irrigación de un suelo cuando en el mismo se han dispuesto pilas en desuso, a fin de establecer si los valores cuantificados superan los límites establecidos por las normativas, venezolanas, para posteriormente establecer de manera cuantitativa la

peligrosidad de este residuo doméstico, tanto para el ambiente como para la salud pública, cuando los mismos son dispuestos de manera no controlada en basureros o vertederos.

Por otro lado, esté enmarcada en una investigación experimental, ya que los datos se van a recoger de manera sistemática cuando se simule en el laboratorio las condiciones propias de la disposición inadecuada de pilas y baterías gastadas en el suelo, determinando así como varía la concentración de metales provenientes de dichas baterías en los lixiviados al ser irrigado sucesivamente con agua, con la finalidad de reproducir un proceso de meteorización acelerada en el sistema suelo/batería gastada.

La población estuvo conformada por las pilas y baterías en desuso, tomándose como muestra las pilas de tipo alcalina (primarias), Níquel-Cadmio (Ni-Cd) y Níquel-Hidruro Metálico (Ni-MH) (secundarias), de marca comercial, que están disponibles en el mercado venezolano y de tamaño AA.

El procedimiento se divide básicamente en la degradación de las muestras de pilas gastadas, el diseño, montaje y procedimiento de riegos de las columnas de percolación; determinación del pH y conductividad eléctrica en los lixiviados obtenidos en las columnas de percolación y finalmente, la determinación de la concentración de los metales pesados Ni, Cd, Co, Zn, Mn y Fe presentes en los lixiviados. A continuación se detallan cada uno.

Degradación acelerada de las muestras de pilas gastadas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH, de tamaño AA

Siguiendo la metodología planteada por Marcano (2013), en primer lugar, se tomó una prensa de metal y se fijó sobre una base dura y plana para luego colocar la muestra de pila gastada sobre la misma de forma horizontal, una vez determinada su masa mediante una balanza analítica. La pila quedó sujeta, para proceder de forma segura a cortarla longitudinalmente con ayuda de una segueta de metal.

Dicho corte tuvo con la finalidad de exponer los componentes metálicos que están en el interior de la pila, para que queden expuestos y entren en contacto con el suelo y el agua destilada que simula un proceso de lluvia, según se explica en los ensayos de lixiviación estática en columnas de percolación (ver figura 1).



Figura 1. De izquierda a derecha, fotografía de las muestras de pilas gastadas de tipo Ni-MH, Ni-Cd y Alcalina que sufrieron un proceso de degradación acelerada. Tamaños AA.

Se consideró que el corte no era suficiente, por lo que se tomó la pila abierta y se colocó forma vertical en la prensa de metal. Con ayuda de la tuerca que permite el abrir y cerrar la prensa de metal, se procedió a fijar la pila en la posición antes mencionada y se ejerció presión para que el corte longitudinal inicial, se expandiera mucho más, permitiendo así una abertura mucho mayor en relación a la realizada inicialmente. De esta manera se logró que la disponibilidad de los metales pesados presentes en las pilas, fuese mayor que aquellas pilas que no han sufrido ninguna degradación acelerada (ver figura 2).

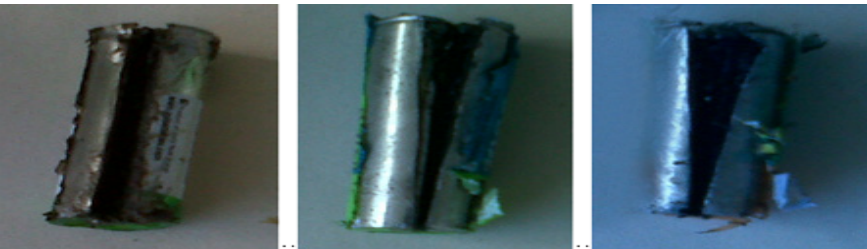


Figura 2. De izquierda a derecha, fotografía de las muestras de pilas de tipo Alcalina, Ni-Cd y Ni-MH gastadas, que sufrieron un proceso de degradación acelerada, aplicándosele fuerza de forma vertical, tamaños AA, de marca comercial.

Ensayos de Lixiviación Estática a partir de Columnas de Percolación

Diseño, montaje y procedimiento de riegos de las columnas de percolación

Las columnas fueron construidas tomando en los cuenta datos geométricos incluidos en la norma ASTM E2242-02 (2012), ya que representan un ensayo que permite un procedimiento de extracción por medio de columnas de percolación, con el fin de determinar el potencial de disolución y movilidad en agua de ciertos componentes para su posterior análisis.

Se construyeron siete (7) columnas con tubos de acrílico de 3mm de espesor, diámetro 4" y 45 cm de longitud. Además, se emplearon tubos pequeños de diámetro 5/8" y 15 cm de longitud para fabricar el sistema de descarga en las columnas, se colocó debajo de los mismos, un envase de plástico forrado con papel aluminio, para recoger el lixiviado, con la finalidad de evitar contaminación en la muestra por agentes externos así como la, pérdida de la misma por evaporación.

En el interior de la columna, se colocaron dos mallas de plástico y entre ellas, una lana de fibra de vidrio, con la finalidad de filtrar el líquido recogido al final de la columna, ya que de acuerdo a la norma, esto evitaría el paso de restos sólidos mayores o iguales a 0,45 micras, y de ser así, proceder a centrifugar el líquido obtenido (ASTM, 2012).

Se colocaron las mayas de plásticos y la fibra de vidrio y se agregó un total de 45 esferas de vidrio y 1500g de arena silíceo lavada, para dar una altura aproximada de 15cm. De acuerdo a Volke y Velasco (2002) el empleo de arena silíceo lavada permite la eliminación de impurezas granulares, sólidos en suspensión, coloides y otras sustancias presentes en el agua, actuando como un agente filtrante, permitiendo obtener una solución mucho más homogeneizada. Seguidamente, se agregaron irrigaciones de agua de chorro hasta que la columna estuviera sobresaturada; una vez sobresaturada se realizaron dos últimos riegos con agua destilada.

Posteriormente, se agregaron 2100g de suelo natural distribuidas en 1400g primeramente, para luego agregar la pila gastada y finalmente, el resto de la masa de suelo natural, con la finalidad de que la pila quedara en las 2/3 partes de la altura del suelo natural agregado, ya que en la realidad, estos residuos electrónicos al entrar en contacto con el suelo en el ambiente, no están a niveles muy bajos, sino por el contrario, se encuentran generalmente en la superficie o muy cerca la misma.

En total, se elaboraron siete columnas de percolación: la primera consistió en solo suelo natural sin ninguna pila gastada; la segunda en suelo natural con una pila de tipo alcalina en degradación natural; la tercera en suelo natural con una pila de tipo alcalina en degradación acelerada; la cuarta con suelo natural y una pila tipo Ni-Cd con degradación natural; la quinta con suelo natural y una pila tipo Ni-Cd en degradación acelerada; la sexta en suelo natural con una pila de tipo Ni-MH con degradación natural; la séptima en suelo natural con una pila tipo Ni-MH con una degradación acelerada (ver figura 3).

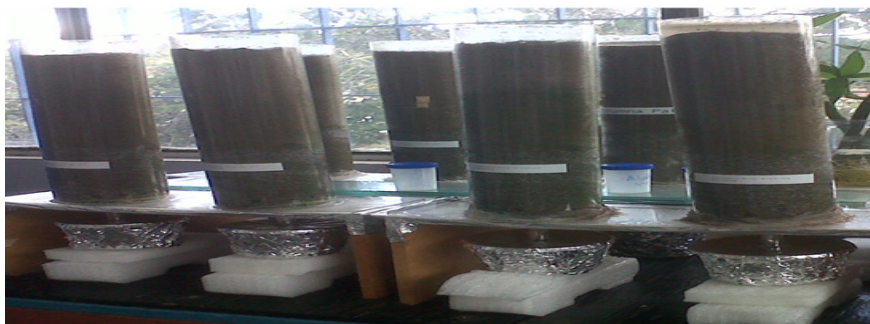


Figura 3. Fotografía de las columnas de percolación ensambladas y con las muestras de pilas gastadas en su interior.

Una vez confeccionadas las siete columnas de percolación, se agregaron 335mL de agua destilada durante 20 semanas. El riego se hizo semanalmente (mismo día) para intercalar ciclos de riego/sequedad de seis días, es decir, las columnas fueron irrigadas siempre los días lunes, muestras que desde el martes, miércoles, jueves, viernes, sábado hasta el domingo se dejaron sin riego, para nuevamente realizar el ciclo de riego/sequedad.

Los ciclos de irrigación con agua destilada, de acuerdo a Casas (2003) simulan un proceso de precipitación, visto desde una perspectiva meteorológica, la cual es cualquier forma de hidrometeoro que cae de la atmósfera y llega a la superficie terrestre. Este fenómeno incluye lluvia, llovizna, nieve, aguanieve o granizo. Por otro lado, las cantidades de precipitación sobre un punto de la superficie terrestre son llamadas pluviosidad o monto pluviométrico.

El volumen empleado de agua destilada buscó simular condiciones pluviométricas equivalentes a 1300mm por año, una cifra similar a la que se registra en Maturín, Venezuela (lugar de procedencia del suelo natural empleado) y obtenida de las estadísticas publicadas por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMED).

Se agregaron 335mL de agua destilada durante 20 semanas, para un total de 20 riegos, con lo cual se simularon aproximadamente dos años de exposición continua de las muestras de pilas gastadas al ambiente con ciclos de riego/sequedad. Este valor de 335mL de agua destilada fue obtenido empleando los valores del área de la columna de suelo en metros cuadrados, los valores de pluviosidad de Maturín equivalente a un año y finalmente, la equivalencia de cada volumen a agregar por el tiempo que se disperso en la experimentación.

El empleo de este tipo de columnas de percolación para el desarrollo del trabajo experimental fue importante, ya que de acuerdo a ASTM (2012), este tipo de columnas implica que el líquido añadido a la misma, irá descendiendo a través del material por acción de la gravedad y de esta forma, ambas fases entran en contacto disolviendo las sustancias solubles para obtener el líquido extraído o lixiviado en el fondo de la columna. Además, este método proporciona un procedimiento para determinar el potencial contaminante del lixiviado y la movilidad de ciertos componentes en el material bajo estudio, para este caso, los metales pesados presentes en las pilas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH con lo cual se podría dar respuesta al objetivo planteado.

Determinación del pH y la conductividad eléctrica de los lixiviados obtenidos en las columnas de percolación.

La determinación del pH y la conductividad eléctrica de los lixiviados obtenidos durante veinte (20) semanas de riego, en las siete columnas de suelo se realizó utilizando un medidor multiparamétrico de aguas marca Thermo Scientific. El mismo fue calibrado mediante el empleo de tres soluciones patrón con pH iguales a cuatro, siete y diez; y soluciones patrón con conductividad eléctrica iguales a 12,9mS/cm y 1412 μ S/cm. Las lecturas, tanto de pH como de conductividad eléctrica, se hicieron inicialmente a los 10 minutos de agitación, luego se realizaron dos medidas cada 20 minutos y luego, cinco medidas cada 30 minutos, hasta lograr la estabilidad del parámetro a medir. Esta experiencia se realizó por triplicado con la finalidad de garantizar exactitud y precisión en las medidas.

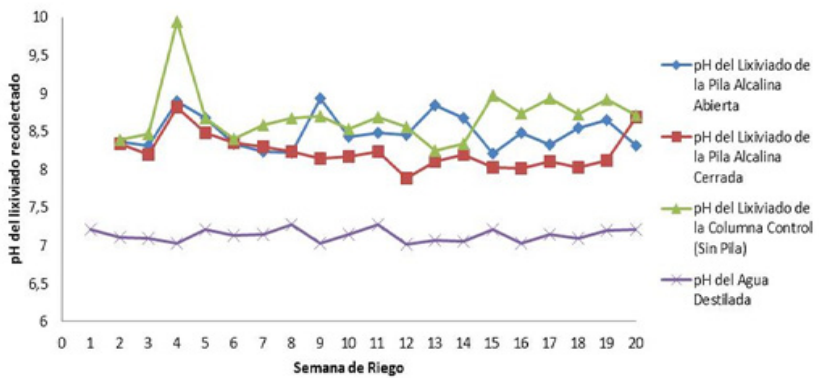
Determinación de la concentración de los metales pesados Ni, Cd, Co, Zn, Mn y Fe presentes en los lixiviados obtenidos de las columnas de percolación mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica

Una vez obtenido los lixiviados de cada columna de percolación, y ya medidos los parámetros como pH y conductividad eléctrica, se procedió a la cuantificación de los metales pesados Ni, Cd, Co, Zn, Mn y Fe presentes en los mismos, mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica. Es importante mencionar que, para estos elementos metálicos, no existe la presencia de ninguna sustancia interferente en el análisis que pueda permitir variaciones pequeñas e incontroladas en su magnitud en los valores de absorbancia a obtenerse (Skoog, 2005).

RESULTADOS

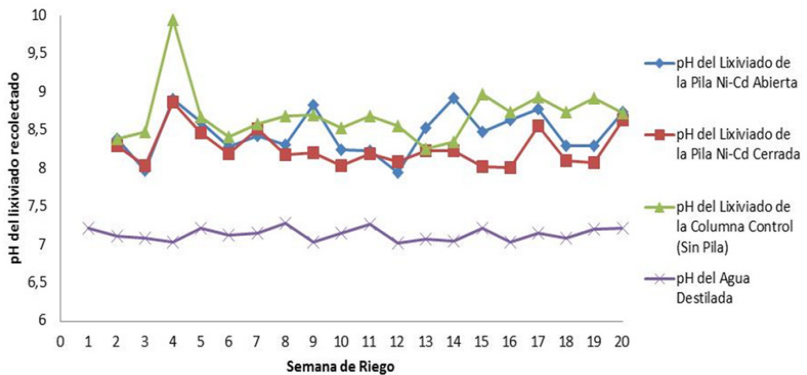
Evolución de los pH en los lixiviados obtenidos durante el riego de las columnas de percolación

Los valores obtenidos para el pH, se representan en las gráficas 1, 2 y 3, estando el pH del lixiviado en función del número de la semana de riego para cada columna de suelo, desde la semana 1 hasta la semana 20.



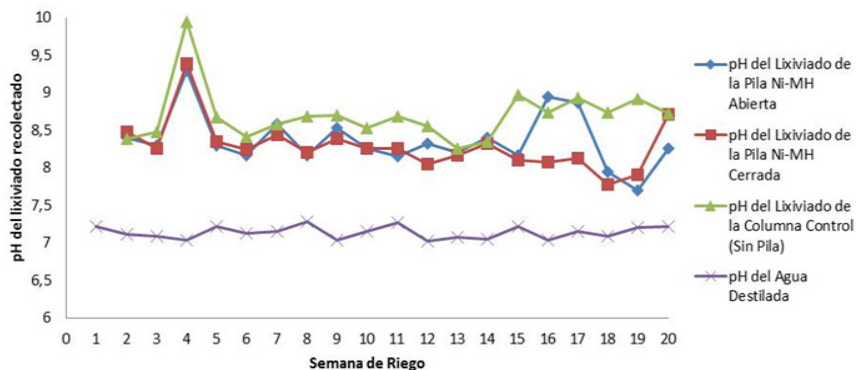
Gráfica 1. Resultados obtenidos experimentalmente del pH de los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila alcalina abierta, cerrada y, la columna control desde la semana 1 a la 20 de riego.

Nota. El pH del agua destilada corresponde al medido antes de ser agregado en la columna de suelo, ya que el mismo no fue recolectado.



Gráfica 2. Resultados obtenidos experimentalmente del pH de los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-Cd abierta, cerrada y, la columna control desde la semana 1 a la 20 de riego.

Nota. El pH del agua destilada corresponde al medido antes de ser agregado en la columna de suelo, ya que el mismo no fue recolectado.



Gráfica 3. Resultados obtenidos experimentalmente del pH de los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-MH abierta, cerrada y, la columna control desde la semana 1 a la 20 de riego.

Nota. El pH del agua destilada corresponde al medido antes de ser agregado en la columna de suelo, ya que el mismo no fue recolectado.

Los resultados obtenidos desde la semana uno hasta la catorce de riego, para los valores de pH en las columnas que contienen pilas que han sufrido un proceso de degradación acelerada y natural, se mantuvieron dentro de un rango de 7,5 y 10; siendo en su mayoría alcalinos y por encima del pH ligeramente neutro del agua destilada con que se realizaron los riegos.

Igualmente, es importante mencionar que en los tres tipos de pilas gastadas, los valores de pH son mucho más altos cuando las mismas han sufrido un proceso de degradación acelerada en relación a aquellas que se degradan de forma natural, esto se debe según Moreno (2003); Cordero y otros (2007), a la posible disolución rápida del electrolito en el medio, en cuanto a sólidos disueltos y a la concentración de los iones hidronio u oxhidrilos en el medio, que se encuentran mayormente disponibles, arrojando valores de pH bajos o altos, de acuerdo sea el caso y a las condiciones en que se realice la experimentación.

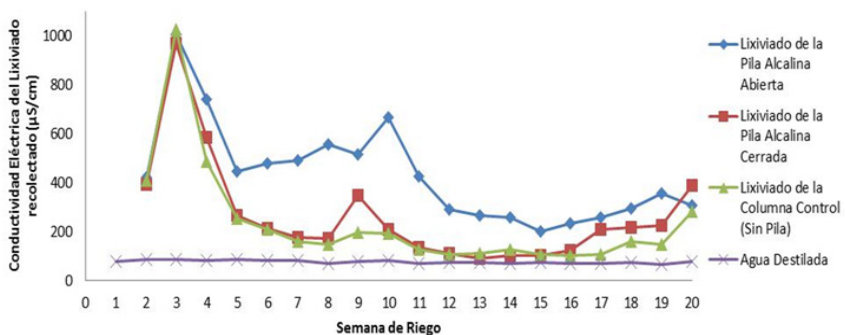
De acuerdo a Vincent y Scrosati (1999) y Besenhard (1999), el electrolito empleado en las pilas de tipo alcalina, es una solución acuosa concentrada de KOH (30-45% en peso de KOH), seleccionada principalmente por su alta conductividad eléctrica, o en otros casos,

solución acuosa concentrada de NaOH. La misma situación se repite en las pilas de tipo Ni-Cd, donde se emplean los mismos electrolitos y para las pilas de tipo Ni-MH pequeñas adiciones de LiOH y NaOH (Othmer, 2003).

Aunado a lo anterior, se puede apreciar como todos los electrolitos presentes en las pilas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH son bases, por lo que su pH corresponderá a una tendencia ligeramente básica, permitiendo la justificación de porque los valores obtenidos experimentalmente en el pH de los lixiviados es ligeramente básico, como se mencionó anteriormente, siendo mayor en las pilas que se degradan aceleradamente en relación a las que lo hacen de forma natural, ya que las primeras permiten una disposición más rápida de este electrolito a entrar en contacto con el agua destilada, permitiendo elevar los valores de pH, tal como se registró experimentalmente.

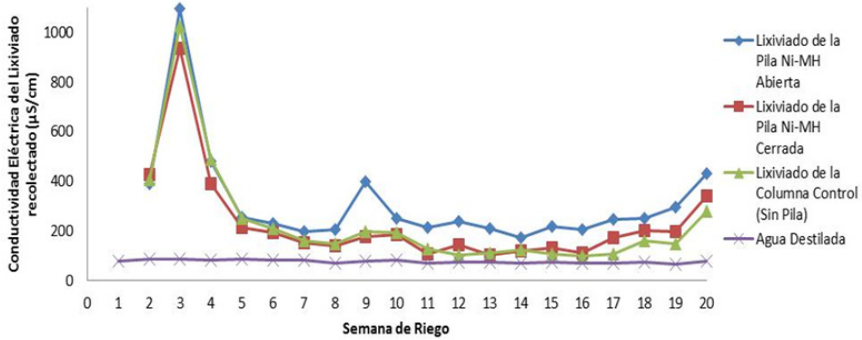
Evolución de la conductividad eléctrica en los lixiviados obtenidos durante el riego de las columnas de percolación

Los valores obtenidos para el parámetro pH, los representados en las gráficas 4, 5 y 6, donde la conductividad eléctrica del lixiviado está en función del número de la semana de riego, para cada columna de suelo, desde la semana 1 hasta la semana 20 de riego.



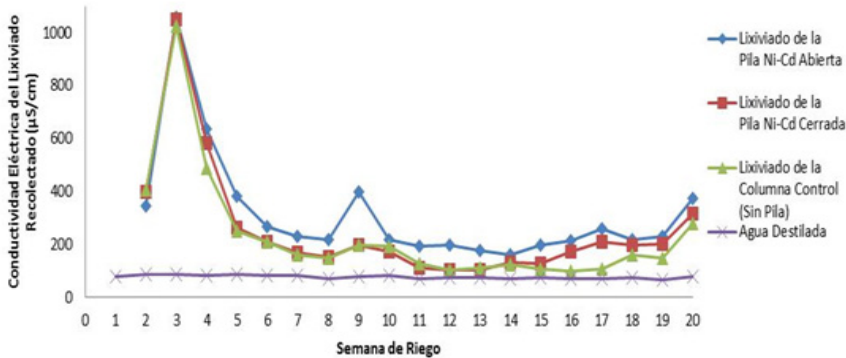
Gráfica 4. Resultados obtenidos experimentalmente de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila alcalina abierta, cerrada y, la columna control desde la semana 1 a la 20 de riego.

Nota. conductividad eléctrica del agua destilada corresponde a la medida antes de ser agregada en la columna de suelo, ya que el mismo no fue recolectado.



Gráfica 5. Resultados obtenidos experimentalmente de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-Cd abierta, cerrada y, la columna control desde la semana 1 a la 20 de riego.

Nota. La conductividad eléctrica del agua destilada corresponde a la medida antes de ser agregada en la columna de suelo, ya que el mismo no fue recolectado.



Gráfica 6. Resultados obtenidos experimentalmente de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-MH abierta, cerrada y, la columna control desde la semana 1 a la 20 de riego.

Nota. La conductividad eléctrica del agua destilada corresponde a la medida antes de ser agregada en la columna de suelo, ya que el mismo no fue recolectado.

Como se observa en los resultados obtenidos experimentalmente para la conductividad eléctrica, la misma siempre es mayor cuando la pila ha sufrido un proceso de degradación acelerada, en relación a la que se degrada de forma natural, sin embargo, esta última (a pesar de no estar bajo las mismas condiciones que la primera), presentó valores de conductividad no por mucha diferencia, específicamente en las pilas de tipo Ni-Cd y Níquel-MH (ver gráficas 5 y 6); esto se debe a que según Cordero y otros (2003), a que el proceso electroquímico de las pilas no se agota cuando esta deja de entregar energía, sino que continúa produciendo corrosión por diferencia de potencial, que deriva en la destrucción de la envoltura metálica.

Por otro lado, en relación a los valores de conductividad de los tres tipos de pilas que han sufrido un proceso de degradación acelerada, estos son elevados y están siempre por encima de la conductividad eléctrica del agua destilada con la que se realizaron los riegos, ya que su capacidad de conducir electricidad se debe a la disposición rápida de la presencia de sales en los lixiviados a obtenerse en las columnas de suelo, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica y los cuales provienen de las pilas desgastadas (Cordero, Velasco, Paredes y Castillo, 2003).

Sin embargo, esta situación no es siempre constante, ya que se ha notado, a diferencia de la pila alcalina abierta, como la conductividad eléctrica de las pilas Ni-Cd y Ni-MH gastada fue disminuyendo tras el pasar de las semanas, mucho más marcado a partir del riego diez. Esto se debe a que aproximadamente, a partir de la semana ocho de riego, se observó el crecimiento progresivo de plantas en lo alto de la columna, lo que trajo como consecuencia una disminución gradual de los volúmenes de los lixiviados, impidiendo que los componentes metálicos provenientes de las pilas gastadas se disolvieran con mayor eficacia y fueran arrastrados a lo largo de la columna; y que, al momento de obtenerse el lixiviado, había poca cantidad de iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica (Castells, 2000).

Otra posible razón aunada a esta disminución de la conductividad, se debió a la presencia de plantas en las columnas de suelo, y que de acuerdo a lo planteado por Raven, Evert y Eichhorn (1992), las plantas requieren de ciertos elementos (micronutrientes) metálicos que son esenciales para su funcionamiento y crecimiento, y que están dispuestos en disolución en forma de cationes, haciendo referencia a la nutrición vegetal, la cual es el conjunto de procesos mediante los cuales los vegetales toman sustancias del exterior y las transforman en materia propia y energía.

Los micronutrientes funcionan como cofactores, componentes no proteicos que intervienen en las reacciones enzimáticas. El hierro, por ejemplo, es un componente metálico de los citocromos, proteínas de las cadenas de transporte de electrones de los cloroplastos y las mitocondrias, se encuentra en forma de Fe^{2+} y Fe^{3+} , participando en reacciones enzimáticas y en moléculas de transporte de electrones en los procesos de fotosíntesis, respiración y fijación de nitrógeno (Campbell y Reece, 2005). Otros elementos metálicos como el Mn y el Zn, que se encuentra en forma de Mn^{2+} y Zn^{2+} , respectivamente, actúan como activadores de enzimas que participan en la respiración y metabolismo del nitrógeno, necesario para la fotosíntesis.

Todos estos elementos metálicos de gran importancia para el crecimiento y desarrollo de las plantas están presentes en las pilas (Arrieta y Lujan, 2007), por lo que se esperaba que a través de los ensayos de lixiviación estática en las columnas de percolación, los mismos fueran arrastrados a lo largo de la misma formando un lixiviado e incrementando así la conductividad eléctrica de los mismos debido a la presencia de estas especies cargadas que transportaran la energía eléctrica. Sin embargo, de acuerdo a las necesidades propias de la planta de alimentarse, esto no ocurrió como se esperaba, lo que presume la justificación de la disminución de dicho parámetro.

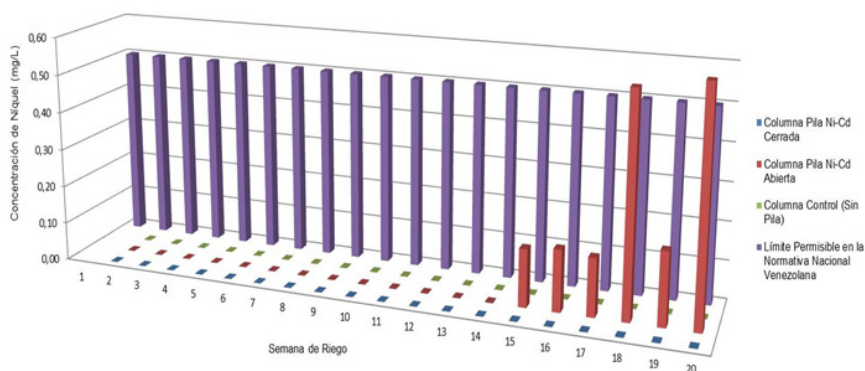
Determinación de la concentración de los metales pesados Ni, Cd, Co, Zn, Mn y Fe presentes en los lixiviados obtenidos de las columnas de percolación mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica

Níquel (Ni): No se detectó su presencia en términos de concentración (mg/L) en las columnas que contenían muestras de pilas de tipo alcalina ni en la columna control. Se detectó concentración de este metal en las columnas que contenían muestras de pilas Ni-Cd y Ni-MH en un proceso de degradación acelerada y a partir de la semana 15 de riego, excediendo los límites permitidos por la Norma para la Clasificación y Control de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (1995), la cual establece un valor permisible de 0,5mg/L; sólo para el caso de la columna con pila Ni-Cd con degradación acelerada (ver cuadro 1 y gráfica 7 y 8).

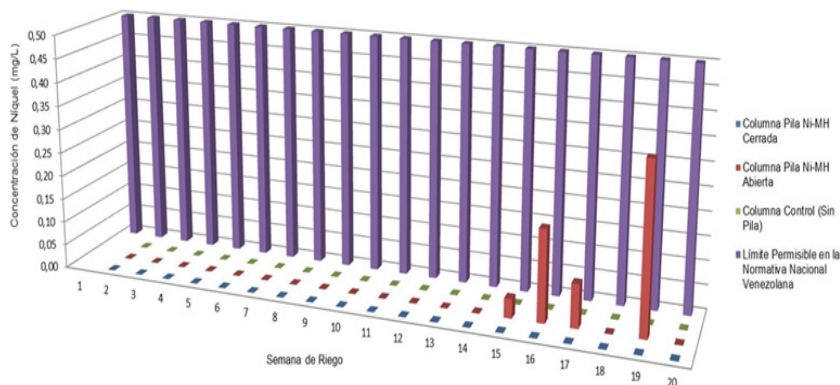
Cuadro 1. Resultados obtenidos de la concentración de Ni en los lixiviados

Columna	Tipo de pila	Concentración de níquel (mg/L)					
		S15	S16	S17	S18	S19	S20
1	NP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	Ni-Cd*	0,15	0,16	0,15	0,57▲	0,19	0,60▲
7	Ni-MH*	0,04	0,19	0,09	0,0	0,35	0,0

Nota. S15= Semana 15; S16= Semana 16; S17= Semana 17; S18= Semana 18; S19= Semana 19; S20= Semana 20; NP= No Posee. * Proceso de degradación acelerada. ▲Sobrepasa los límites permisibles por la Normativa Nacional, Decreto 883.



Gráfica 7. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Ni en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-Cd abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.



Gráfica 8. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Ni en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-MH abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.

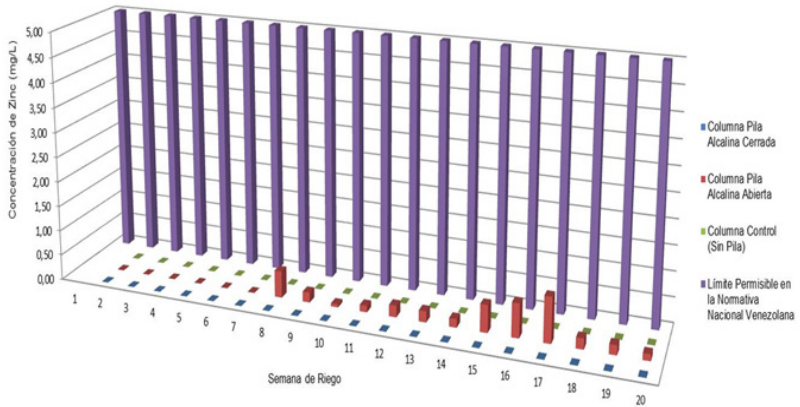
Cadmio (Cd): no se detectó su presencia en términos de concentración (mg/L) en ninguna de las siete columnas de percolación.

Zinc (Zn): no se detectó su presencia en términos de concentración (mg/L) en las columnas que contenían muestras de pilas de tipo Ni-Cd, Ni-MH ni en la columna control. Se detectó concentración de este metal en la columna que contenía una muestra de pila alcalina en un proceso de degradación acelerada y a partir de la semana ocho de riego, sin exceder los límites permitidos por la Norma para la Clasificación y Control de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (1995), la cual establece un valor permisible de 5,0mg/L (ver cuadro 2 y gráfica 9).

Cuadro 2. Resultados obtenidos de la concentración de Zn en los lixiviados.

C	Tipo de pila	Concentración de Zn (mg/L)												
		S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20
1	NP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	Alcalina*	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5	0,7	0,9	0,2	0,2	0,1

Nota. S8= Semana 8; S9= Semana 9; S10= Semana 10; S11= Semana 11; S12= Semana 12; S13= Semana 13; S14= Semana 14; S15= Semana 15; S16= Semana 16; S17= Semana 17; S18= Semana 18; S19= Semana 19; S20= Semana 20; C= Columna; NP= No Posee. *Proceso de degradación acelerada.



Gráfica 9. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Zn en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila alcalina abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.

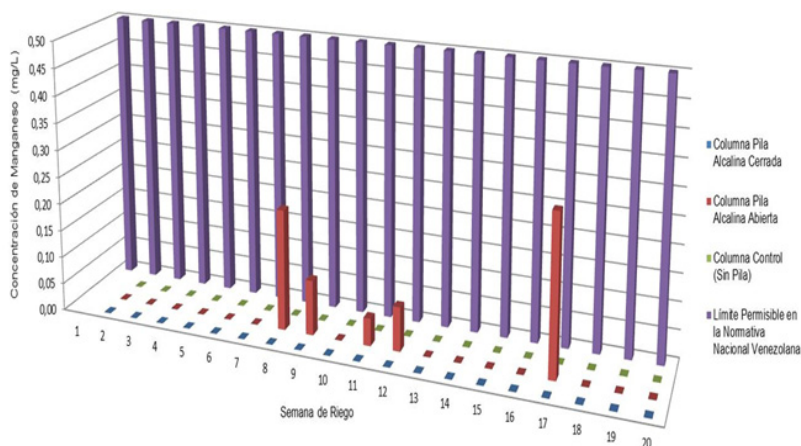
Manganeso (Mn): no se detectó su presencia en términos de concentración (mg/L) en las columnas que contenían muestras de pilas de tipo Ni-Cd, Ni-MH, ni en la columna control. Se detectó concentración de este metal en la columna que contenía una muestra de pila alcalina en un proceso de degradación acelerada y a partir de la semana ocho de riego, sin exceder los límites permitidos por la Norma para la Clasificación y Control de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (1995), la cual establece un valor permisible de 0,5mg/L (ver cuadro 3 y gráfica 10).

Cuadro 3. Resultados obtenidos de la concentración de Mn en los lixiviados

Nota. S8= Semana 8; S9= Semana 9; S11= Semana 11; S12= Semana 12; S17= Semana

Columna	Tipo de pila	Concentración de Mn (mg/L)				
		S8	S9	S11	S12	S17
1	NP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	Alcalina*	0,22	0,10	0,05	0,08	0,29

17; NP= No Posee. *Proceso de degradación acelerada.



Gráfica 10. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Mn en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila alcalina abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.

Cobalto (Co): no se detectó su presencia en términos de concentración (mg/L) en ninguna de las siete columnas de percolación.

Hierro (Fe): no se detectó la presencia en términos de concentración (mg/L), en la columna control, sin embargo, para las columnas que contenían muestras de pilas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH si se detectó concentración de este metal, sobrepasando los límites permitidos por la Norma para la Clasificación y Control de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (1995), la cual establece un valor permisible de 10mg/L, en aquellas columnas que tenían muestras de pilas con un proceso de degradación acelerada. Las muestras de pilas de tipo alcalina y Ni-Cd en degradación natural, arrojaron concentraciones de hierro por debajo del límite permitido, mientras que para la pila Ni-MH estuvo completamente ausente (ver cuadros 4 y 5), (ver gráficas 11, 12 y 13).

Cuadro 4. Resultados obtenidos de la concentración de Fe en los lixiviados desde la semana 6 a la 13 de riego.

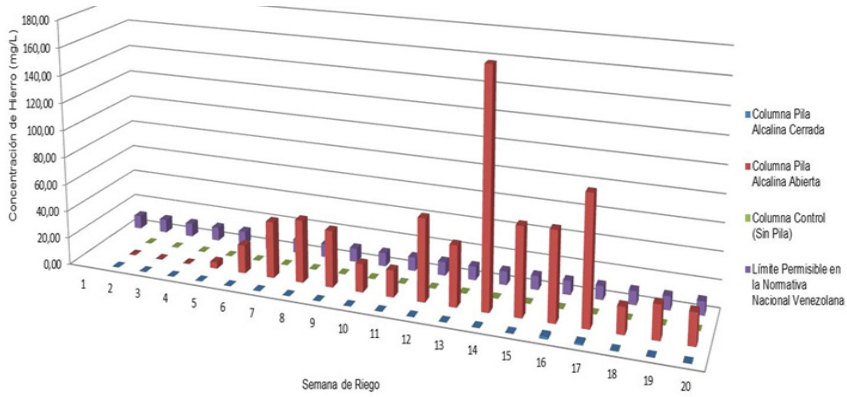
C	Tipo de pila	Concentración de Fe (mg/L)							
		S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
1	NP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	Alcalina*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	Alcalina**	20,7▲	41,3▲	45,6▲	41,2▲	20,5▲	19,5▲	59,8▲	44▲
4	Ni-Cd*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,0
5	Ni-Cd**	0,0	0,0	0,81	0,0	0,0	0,0	0,96	0,0
6	Ni-MH**	0,0	0,36	1,74	0,0	0,0	0,14	1,71	0,0

Nota. S7= Semana 7; S8= Semana 8; S9= Semana 9; S10= Semana 10; NP= No Posee. *Proceso de degradación natural. ** Proceso de degradación acelerada. ▲Sobrepasa los límites permisibles por la Normativa Nacional, Decreto 883.

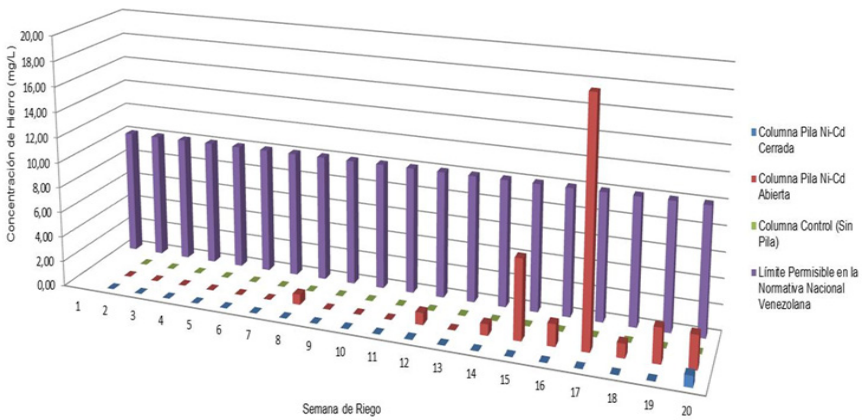
Cuadro 5. Resultados obtenidos de la concentración de Fe en los lixiviados desde la semana 14 a la 20 de riego.

C	Tipo de pila	Concentración de Fe (mg/L)						
		S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20
1	NP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	Alcalina*	0,02	0,06	1,72	1,11	0,0	0,0	0,0
3	Alcalina**	169,8▲	64,0▲	64,5▲	92,5▲	19,3▲	24,8▲	23,3▲
4	Ni-Cd*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,86
5	Ni-Cd**	0,88	6,24	1,72	18,8▲	1,1	2,7	2,6
7	Ni-MH**	1,86	7,86	19,9▲	16,9▲	0,0	21,1▲	25,8▲

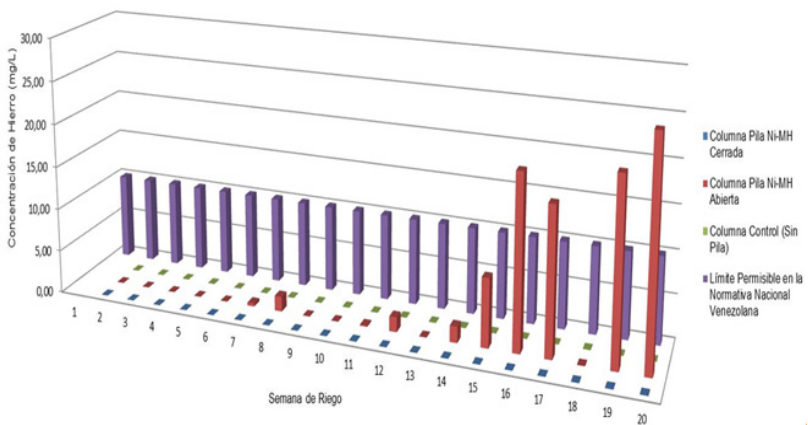
Nota. S14= Semana 14; S15= Semana 15; S16= Semana 16; S17= Semana 17; S18= Semana 18; S19= Semana 19; S20= Semana 20; NP= No Posee. *Proceso de degradación natural. ** Proceso de degradación acelerada. ▲Sobrepasa los límites permisibles por la Normativa Nacional, Decreto 883.



Gráfica 11. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Fe en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila alcalina abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.



Gráfica 12. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Fe en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-Cd abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.



Gráfica 13. Resultados obtenidos experimentalmente de la concentración (mg/L) de Fe en los lixiviados provenientes de la columna que contiene una pila Ni-MH abierta, cerrada y la columna control, desde la semana 1 a la 20 de riego.

CONCLUSIONES

- Para las pilas alcalinas con un proceso de degradación acelerada, el Fe se encuentra muy por encima de los límites permitidos (10mg/L) por la norma, alcanzando picos máximos de hasta 169,8mg/L en los lixiviados colectados al final de la columna de suelo. Por otro lado, para el Zn y el Mn se registraron picos máximos de 0,89 y 0,29mg/L, respectivamente, estando por debajo de los límites permitidos en la norma. En las pilas alcalinas, con un proceso de degradación natural, no se registraron valores para Zn y Mn, pero si para Fe, siendo el pico máximo cuantificado en los lixiviados de 1,72mg/L, sin exceder los límites permitidos.
- Para las pilas Ni-Cd con un proceso de degradación acelerada, el Fe se encontró por encima de los límites permitidos (10mg/L) por la norma, alcanzando picos máximos de hasta 18,8mg/L en los lixiviados colectados. La misma situación se repite para el Ni (siendo el permitido 0,5mg/L) con picos máximos de 0,60mg/L. El Cd por su parte, estuvo

ausente. Las pilas Ni-Cd con un proceso de degradación natural, no registraron valores para Ni y Cd pero si para Fe, siendo el pico máximo cuantificado en los lixiviados de 0,86mg/L, muy por debajo de los límites permitidos.

- Para las pilas Ni-MH con un proceso de degradación acelerada, el Fe es el único metal que se encuentra por encima de los límites permitidos (10mg/L) por la norma, alcanzando picos máximos de hasta 25,8mg/L en los lixiviados. El Ni alcanza picos máximos de hasta 0,35mg/L quedando por debajo del límite permitido. En relación al Co, su ausencia es total. Las pilas Ni-MH con un proceso de degradación natural, no registraron valores para ninguno de los tres metales.

- Los resultados obtenidos bajo las condiciones de esta investigación (durante cinco meses de irrigación) reflejaron que las pilas desgastadas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH con un proceso de degradación acelerada, son una fuente de contaminación del agua, específicamente para los metales Fe y Ni.

REFERENCIAS

- Álvarez J. (2001) *Contaminación del suelo debido a procesos industriales. Curso sobre contaminación de suelos y aguas subterráneas*. Valencia: Ediciones Universidad Politécnica de Valencia
- Arias F. (1999) *El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica*. (5ta. ed.) Caracas: Episteme
- Arrieta J. y Luján, M. (2007) Caracterización de la generación y evaluación de riesgos de las pilas y baterías en desuso en la ciudad de Cochabamba. Acta Nova [Revista en Línea] 3(4) Disponible en: <http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/ran/v3n4/v3n4a02.pdf> [Consulta: 2012, Octubre, 14]
- ASTM (2012) ASTM E2242 - 12e1 *Standard Test Method for Column Percolation Extraction of Mine Rock by the Meteoric Water Mobility Procedure*. [Página Web en línea] Disponible en: <http://www.astm.org/Standards/E2242.htm> [Consultado: 2012, Diciembre 31]
- Besenhard J. (1999) *Handbook of Battery Materials*. Alemania: Wiley-CVH.
- Campbell, N. y Reece, J. (2005) *Biología*. (7ma. ed.) España: Edit. Médica Panamericana

- Casas J. (2003) *Compendio de Geografía General*. Madrid: Salabamba
- Castells X. (2000) *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos
- Chang R. (2005) *Química*. (8va. ed.) España: McGraw-Hill
- Cordero R., Velasco, M., Paredes, M. y Castillo, J. (2007) *Contaminación de agua por pilas botón*. Trabajo no publicado, Universidad Autónoma de Puebla, México
- Delvasto P. (2011) *Pilas y Baterías Gastadas: Problema Ambiental, Conciencia Ciudadana, Reto Tecnológico y Oportunidad de Negocio*. *Commodities Venezolanos*, 5(2), 12-13
- Flores B. (2008) *Reducción en la contaminación causada por el desecho de baterías*. Trabajo no publicado, Instituto Marymount, México
- García I. y Dorronsoro, C. (1999) *Contaminación por metales pesados*. *Edafología*. 16(2), 95-107
- Marcano K. (2013) *Cuantificación de los metales Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe, a través de la técnica de espectroscopía de absorción atómica, en el suelo y los lixiviados, durante el proceso de degradación de pilas y baterías en desuso*. Trabajo no publicado, Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Instituto Pedagógico de Caracas, Caracas
- Marcano K. y Delvasto, P. (2014) *Pilas y baterías desgastadas: Impacto sobre la salud pública y el ambiente*. Trabajo no publicado, Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Instituto Pedagógico de Caracas, Caracas
- Moreno D. (2003) *Toxicología ambiental*. Madrid: McGraw-Hill
- Norma para la Clasificación y el Control de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (Decreto No. 883). (1995, Diciembre 18). *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, 5021 (Extraordinario), Octubre 11, 1995
- Othmer K. (2003) *Batteries Secondary Cells*, Vol. III Nueva York: John Wiley & Sons, Inc
- Prosperi S. (2005) *Impacto ambiental producido por las pilas en desuso*. Trabajo no publicado, UNAM, México
- Raven P., Evert R. y Eichhorn S. (1992) *Biología de las plantas*. Vol. 2. Barcelona: Reverté
- Root M. (2011) *The tab Battery Book*. New York: McGraw-Hill.
- Skoog D. (2005). *Principios de química analítica*. (8a ed). México: McGraw Hill

- Vincent, C. y Scrosati, B. (1997) *Modern Batteries – An Introduction to Electrochemical Power Sources* (2da. ed.) Oxford: Butterworth-Heinemann
- Volke T. y Velasco, J. (2002) *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. [Documento en Línea] Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/download/372.pdf> [Consulta: 2013, Octubre, 13]