

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

RECUPERACIÓN DE PLOMO DE ESCORIAS USANDO SOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (DES)

EVALUACIÓN DEL LIXIVIANTE ETALINA (ETANOL + CLORURO DE COLINA) EN LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO DE ESCORIAS OBTENIDAS DEL PROCESO DE RECICLAJE DE BATERÍAS AUTOMOTRICES

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

CARLOS IVÁN CORREA DEFAZ

carlos.correa01@epn.edu.ec


DIRECTOR: DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

diana.endara@epn.edu.ec

DMQ, septiembre de 2022

CERTIFICACIONES

Yo, CARLOS IVÁN CORREA DEFAZ declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'CARLOS CORREA', written over a horizontal line.

CARLOS IVÁN CORREA DEFAZ

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por CARLOS CORREA, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Diana Endara', written over a horizontal line.

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

CARLOS IVÁN CORREA DEFAZ

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

DEDICATORIA

A mis padres, ya que su esfuerzo y apoyo incondicional me han permitido culminar esta etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis padres Carlos y María, que con su cariño y paciencia me han acompañado no solo en mi carrera, sino a lo largo de toda mi vida, procurando que no me falte nada y siempre animándome a seguir adelante.

Agradezco a mis abuelitas Zoilita y Manuelita, que desde la distancia envían siempre a mi familia sus buenos deseos.

Agradezco a mis hermanos Andrés y Sebas, no somos los más unidos, pero sé que cuento con su apoyo.

Agradezco a mis mascotas Cuqui, Estrellita, Hanna y Mortadelo, su cariño incondicional me dio animo en los momentos difíciles y su compañía hizo que no me sintiera solo en las largas noches de desvelo.

Agradezco a los amigos que hice a lo largo de la carrera, en especial a Edwin, Alison, Melanie e Irina que me apoyaron en los momentos más difíciles. También agradezco a mis amigos incondicionales Aylin y Josué, pues sé que cuento con su amistad a pesar del tiempo y la distancia.

Agradezco a mis profesores que me han guiado a través de esta etapa. En especial agradezco a Liliana Guzmán por abrirme las puertas del LACBAL donde conocí gente de la cual aprendí y con la que me divertí a partes iguales.

Finalmente, agradezco a mi directora Diana Endara y al Departamento de Metalurgia Extractiva por abrirme las puertas y prestarme apoyo para realizar mi Trabajo de Integración Curricular.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. Contenido

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN	VI
ABSTRACT	VII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE	1
1.1 Objetivo general	1
1.2 Objetivos específicos	2
1.3 Alcance	2
1.4 Marco teórico	2
Baterías de plomo-ácido	2
Reciclaje de Baterías de plomo - ácido.....	3
Escorias secundarias.....	4
Recuperación de metales de escorias secundarias	4
Solventes Eutécticos Profundos (DES).....	5
Aplicaciones de los Solventes Eutécticos Profundos (DES).....	6
2 METODOLOGÍA	7
Obtención de la muestra.....	7
Caracterización y preparación de la muestra	7
Lixiviación de escorias de plomo	8
Caracterización del lixiviado y evaluación de resultados.....	8
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	9
3.1 Resultados y Discusión de Resultados	9
Análisis de especies químicas	9
Efecto del pretratamiento de calcinación.....	10
Efecto de la temperatura.....	12
Lixiviación hidrotermal	15
3.2 Conclusiones.....	15
3.3 Recomendaciones.....	16
4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17
5 ANEXOS.....	21

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el uso del DES Etalina en la lixiviación de plomo de escorias secundarias derivadas del reciclaje de baterías automotrices. Para ello se realizó la caracterización química de las escorias y posteriormente se ejecutaron ensayos de lixiviación atmosférica empleando yodo como agente oxidante, con variación de tiempo, temperatura y pretratamiento de calcinación. Se incluyó además un ensayo de lixiviación hidrotermal. El análisis mineralógico señaló la presencia de anglesita y hematita en la muestra calcinada, pero no fue posible cuantificar las especies debido a la gran cantidad de material amorfo. En la muestra sin calcinar el material amorfo imposibilitó la identificación y cuantificación de especies minerales. A través de los ensayos de lixiviación se demostró que la variable de mayor influencia en la recuperación fue el pretratamiento de calcinación, con una variación máxima del 31,11 % respecto a la muestra sin calcinar a 80 °C. Se observó además que para las muestras calcinadas y sin calcinar la recuperación disminuyó con el incremento de temperatura de 50 a 80 °C, lo que se atribuyó a la generación de precipitados en forma de sulfatos de plomo y hierro. En cuanto a la lixiviación hidrotermal, esta resultó en una disminución drástica de la recuperación debido a la generación de precipitados y a la degradación del solvente. Finalmente, las mejores condiciones corresponden a la lixiviación atmosférica a 50 °C de escorias calcinadas durante un periodo de 8 horas. A estas condiciones la recuperación final de plomo fue de 49,23 %.

PALABRAS CLAVE: Solvente Eutéctico Profundo (DES), etalina, plomo, escorias secundarias, lixiviación hidrotermal.

ABSTRACT

This study evaluated the use of DES Ethaline in the recovery of lead from secondary slag derived from automotive batteries recycling. To this end, chemical characterization of the slags was performed and subsequently atmospheric leaching tests, with iodine as oxidizing agent, were carried out with varying time, temperature, and calcination pretreatment. A hydrothermal leaching test was also included. Mineralogical analysis demonstrated the presence of anglesite and hematite in calcined sample, but it was not possible to quantify the species due to the large amount of amorphous material. For the non-calcined sample, amorphous material made it impossible to identify and quantify mineral species. Through leaching tests, it was demonstrated that the variable with greatest influence on recovery was the calcination pretreatment, with a maximum variation of 31,11% compared to the non-calcined sample at 80 °C. It was noted that for calcined and non-calcined samples, the recovery decreased with temperature increase from 50 to 80 °C, which was attributed to the generation of precipitates as lead and iron sulfates. As for hydrothermal leaching, it resulted in a drastic decrease in recovery due to precipitates generation and solvent degradation. Thus, optimal conditions correspond to atmospheric leaching of calcined sample at 50 °C for 8 hours, with a final recovery of 49,23%.

KEYWORDS: Deep Eutectic Solvent (DES), ethaline, lead, secondary slag, hydrothermal leaching.

3 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE

Las baterías de plomo-acido (BPA) son una de las fuentes más prácticas de energía debido a su fiabilidad y bajo costo. En la actualidad su principal aplicación se da en la industria automotriz, como fuente de energía para una gran variedad de automóviles, montacargas, scooters, entre otros (Z. Li & Zhang, 2016).

La producción de BPA se desarrolla en un sistema de circuito cerrado, donde el 98 % de sus componentes pueden ser reciclados, siendo los derivados de plomo los componentes que más se reciclan (Ballantyne et al., 2018). El proceso de reciclaje más común involucra el uso de métodos pirometalúrgicos que se caracterizan por ser fáciles de operar a gran escala, sin embargo, este proceso puede llegar a causar problemas serios de contaminación en el agua y suelo debido a la generación de contaminantes como escorias secundarias de la etapa de fundición (Daniel et al., 2003).

Debido al potencial contaminante de las escorias y a la pérdida de material aprovechable, no es recomendable disponer al ambiente las escorias secundarias sin un tratamiento previo. En este contexto el método hidrometalúrgico de lixiviación es una de las alternativas para reducir la toxicidad de las escorias, a la vez que se recuperan materiales de interés. Sin embargo, estos métodos emplean ácidos minerales fuertes que permiten la lixiviación selectiva del plomo, pero a la vez generan un nuevo residuo peligroso que debe ser tratado para prevenir la contaminación del ambiente (Pan et al., 2019).

Para evitar la generación de residuos peligrosos del proceso hidrometalúrgico, desde inicios del siglo XXI se ha investigado el uso de solventes verdes conocidos como Solventes Eutécticos Profundos (DES por sus siglas en inglés), que se caracterizan por su estabilidad, baja peligrosidad y biodegradabilidad. Estos solventes tienen el potencial de disolver una amplia variedad de especies que contienen metales en forma de óxidos y tienen un costo relativamente bajo (Smith et al., 2014), por lo cual son una opción atractiva para la recuperación de plomo

Así pues, este trabajo presenta la evaluación del uso del DES Etalina para la lixiviación de plomo en las escorias secundarias originadas en el proceso de reciclaje de plomo, como una alternativa a los métodos tradicionales de lixiviación en medio ácido.

3.1 Objetivo general

Evaluar la aplicación del solvente eutéctico profundo (DES) Etalina para la lixiviación del plomo presente en escorias obtenidas tras el proceso de reciclaje de baterías automotrices.

3.2 Objetivos específicos

1. Efectuar la caracterización de la escoria para determinar la concentración y formas químicas en las que se encuentra el plomo y verificar así que el tratamiento propuesto sea el adecuado.
2. Establecer las mejores condiciones para la lixiviación del plomo presente en la escoria empleando el solvente eutéctico profundo (DES) Etalina preparado a partir de cloruro de colina y etilenglicol.

3.3 Alcance

El alcance de este trabajo abarca el análisis y discusión de los resultados obtenidos de forma empírica durante los ensayos de lixiviación desarrollados en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva. Para ello se llevarán a cabo las siguientes etapas:

- Revisión bibliográfica para establecer las condiciones de preparación del solvente eutéctico profundo (DES) Etalina, así como variables de tiempo y temperatura de referencia para los ensayos de lixiviación.
- Preparación y acondicionamiento de la muestra de escorias de plomo, que incluye la extracción manual del plomo libre y la aplicación del pretratamiento de calcinación.
- Ejecución de ensayos de lixiviación en condiciones controladas y análisis químico de las muestras obtenidas.
- Análisis y discusión del efecto de temperatura, tiempo y pretratamientos en la cantidad de plomo lixiviado de las muestras de escorias de plomo.
- Elaboración del informe final y socialización del trabajo de integración.

3.4 Marco teórico

Baterías de plomo-ácido

Las baterías de plomo ácido (BPA) fueron las primeras baterías secundarias (recargables) en ser desarrolladas. Desde su invención en 1859 por el físico francés Gastón Planté, sus 150 años de desarrollo han resultado en numerosas aplicaciones como fuente práctica de energía debido a su confiabilidad, seguridad, bajo costo, así como su capacidad de ser recicladas casi por completo. En la actualidad su principal uso es en la industria automotriz,

que emplea más de 600 millones de baterías para una variedad de vehículos, incluidos automóviles, montacargas, scooters, entre otros (Jung et al., 2016).

La BPA consiste en placas de plomo (Pb) unidas al terminal negativo y dióxido de plomo (PbO₂) unidas al terminal positivo. Estas placas están sumergidas en una solución de agua y ácido sulfúrico que funciona como el medio electrolítico (Johnson, 2014). Los principales componentes de una BPA se muestran en la Figura 1.

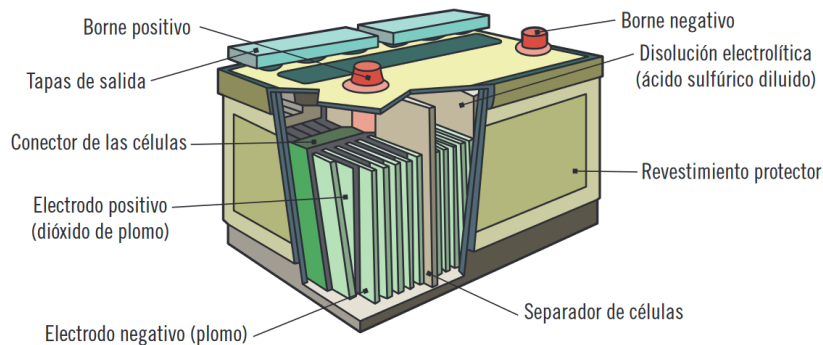


Figura 1. Componentes de una batería de plomo-ácido (Ariza Elena, 2012)

Reciclaje de Baterías de plomo - ácido

Al final de la vida útil de las BPA estas generan varios residuos derivados de sus componentes: Un electrolito (H₂SO₄ diluido), materia orgánica (polipropileno, polietileno, cloruro de polivinilo, plástico de acrilonitrilo, entre otros), plomo metálico (placas de rejilla y conectores) y pasta de plomo. (M. Li et al., 2016) . De manera general la disposición de los residuos de las BPA tiene la ruta descrita en la Figura 2.

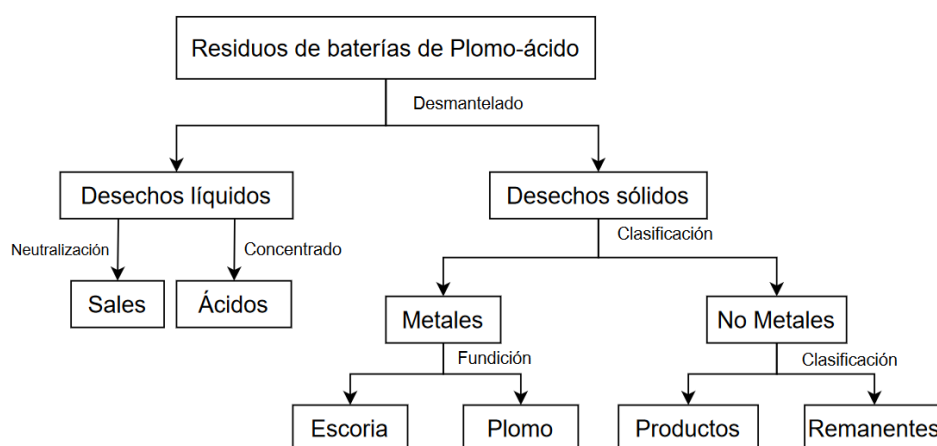


Figura 2. Ruta de disposición de desechos de baterías automotrices (M. Li et al., 2016)

En la ruta de disposición de residuos de BPA la recuperación de plomo es de gran importancia para el suministro de plomo en la industria, ya que a nivel global 60-66 % del

plomo proviene del reciclaje de diversas fuentes (BPA, escorias, tuberías, polvo de plomo, entre otros), a la vez que en países como China el 85 % del total de plomo secundario se genera en el reciclaje de BPA (W. Zhang et al., 2016).

En la actualidad la pirometalurgia es el método más común para la recuperación de plomo en estado fundido a través de una operación a alta temperatura ($> 1000^{\circ}\text{C}$) con o sin la remoción de compuestos sulfurados. Se trata de una operación simple, rápida y capaz de adaptarse a la producción de larga escala, sin embargo, presenta desventajas como la generación de emisiones atmosféricas de dióxido de azufre (SO_2) y material particulado derivado del plomo, uso intensivo de energía, y baja tasa de recuperación que resulta en la generación de escorias de alto contenido de plomo (M. Li et al., 2016; W. Zhang et al., 2016).

Escorias secundarias

Las escorias secundarias son los residuos más abundantes del proceso de reciclaje de plomo por medios pirometalúrgicos (Lewis & Beautelement, 2002). Físicamente presentan color negro y apariencia vidriosa durante su generación, pero al contacto con la intemperie se estabilizan y adquieren color café (Gomes et al., 2011). Su densidad varía entre 3.6 y 3.9 g/cm^3 debido al alto contenido de óxidos de hierro. En cuanto a su composición mineralógica, las escorias secundarias presentan altas concentraciones de complejos de hierro compuestos de wustita (FeO), pirrotita (FeS), magnetita (Fe_3O_4), y en menor cantidad fayalita (Fe_2SiO_4). El plomo se presenta en cantidades pequeñas de galena (PbS), anglesita (PbSO_4), litargirio (PbO) y fases metálicas de plomo (Pan et al., 2019).

Recuperación de metales de escorias secundarias

Algunas escorias resultantes de procesos pirometalúrgicos tienen un alto potencial contaminante si no se almacenan de forma adecuada, además suponen la pérdida de metales de interés. Existen diferentes aproximaciones para la recuperación de estos metales desde la vía hidrometalúrgica, una de estas involucra la lixiviación selectiva de diferentes metales en medio ácido o básico. Algunos de estos estudios se describen a continuación.

Shibayama et al. (2010) llevaron a cabo la lixiviación en una muestra pre calcinada de escoria que contenía As, Cu, Pb, Ca, Fe, y S empleando como lixiviante soluciones de H_2SO_4 y NaOH , con el objetivo de remover arsénico y recuperar cobre. En este estudio se alcanzó una recuperación del 85 % del cobre en la solución lixiviante y la remoción casi

total de arsénico. En cuanto al plomo, este no se disolvió en la solución lixivante y el 97 % del plomo se mantuvo en la muestra sometida al tratamiento térmico.

Kim et al. (2017) emplearon un enfoque de lixiviación con base de HNO_3 para la recuperación selectiva de Pb y otros metales (Cu, Ni, Zn) en una muestra de escoria secundaria. La recuperación inicial de plomo fue del 0,03 %, sin embargo, al añadir Fe (III) como agente oxidante se obtuvo una recuperación de 82 %. Adicionalmente, llevaron a cabo una lixiviación a presión en un autoclave a 160 °C que resultó en una disminución drástica en la recuperación de plomo (< 5 %) atribuida a la generación de precipitados insolubles de plomo y hierro.

Gargul et al. (2019) emplearon un enfoque de lixiviación con base de ácido cítrico para la recuperación de Cu y Pb en escorias de un proceso de fundición flash. Se obtuvieron recuperaciones de 85 % para el Pb y de 26 % de Cu a las condiciones óptimas de concentración y temperatura del medio lixivante.

Abdel Basir & Rabah (1999) realizaron lixivaciones con ácido clorhídrico (HCl) potenciado con H_2O_2 en una muestra de escoria de una fundición de latón con alto contenido de cobre, zinc y plomo. Se obtuvo una recuperación máxima de aproximadamente 80 % del plomo en la muestra de escoria. Se demostró además que el medio básico y el ácido sulfúrico no son adecuados para la lixiviación selectiva de plomo.

En la mayoría de los estudios mencionados el enfoque para la recuperación de plomo emplea ácidos minerales fuertes los cuales son altamente corrosivos y pueden generar daños al ambiente si no se tratan adecuadamente. En ese sentido una opción menos agresiva y amigable con el ambiente es el uso de solventes eutécticos profundos como agente lixivante.

Solventes Eutécticos Profundos (DES)

A inicios del siglo XXI los Solventes Eutécticos Profundos (DES) aparecieron como una nueva clase de solventes verdes. Los DES se componen por dos o tres componentes que son capaces de asociarse entre ellos a través de interacciones de enlaces hidrógeno para formar una mezcla eutéctica líquida a una temperatura menor que el punto de fusión de sus componentes. El interés en estos solventes se debe a su facilidad de síntesis, bajo costo de producción, uso de componentes relativamente seguros, además de su estabilidad y biodegradabilidad (de Oliveira Vigier & Jérôme, 2019; Q. Zhang et al., 2012).

Los solventes eutécticos más estudiados en literatura son aquellos basados en cloruro de colina (ChCl) debido a su capacidad de disolver un amplio rango de especies como cloruros

y óxidos metálicos. En este trabajo la mezcla con etilenglicol (EG) en relación molar 2:1 EG/ChCl, conocida como “Etalina”, es de especial interés pues su viscosidad relativamente baja (comparada con otros DES) la hace ideal para aplicaciones hidrometalúrgicas (el Achkar et al., 2021; Smith et al., 2014; Y. Zhang et al., 2020).

Aplicaciones de los Solventes Eutécticos Profundos (DES)

A continuación, se describen algunos estudios en los que se emplean DES con base de ChCl para la recuperación de metales

Lanaridi et al. (2022) estudiaron la lixiviación con varios DES a base de cloruro de colina para la recuperación de metales preciosos (Pt, Pd y Rh) en catalizadores de autos usados. Se hace especial énfasis en el uso de agentes oxidantes para mejorar significativamente la recuperación. Empleando las mejores condiciones obtienen una recuperación del 100 % de Pt, 100 % de Pd y 50 % de Rh.

ZHU et al. (2019) emplearon el DES ChCl-urea-EG en relación molar 2:4:1 para la lixiviación selectiva de zinc en polvo de óxido de zinc, resultando en una recuperación del 85,2 % cuando la lixiviación se lleva a cabo a 80 °C.

Huang et al. (2021) emplearon el solvente eutéctico Etalina combinado con EDTA para la recuperación de Pb en suelos contaminados. Se alcanzó una recuperación del 95,79 % de plomo bajo condiciones óptimas de temperatura, relación L/S y concentración de lixivante.

Estos estudios demuestran la viabilidad del uso de DES para la recuperación de metales de como Pb, además, en conjunto con los estudios de lixiviación ácida descritos anteriormente constituyen una referencia con la cual se establece la metodología de este estudio que incluye el uso de un agente oxidante, pretratamiento de la muestra, y la variación de temperatura.

4 METODOLOGÍA

El desarrollo de este trabajo tiene su base en el método empírico, en el cual se emplea la experimentación para cumplir con los objetivos planteados. Los ensayos realizados tienen un enfoque cuantitativo en la medida que se determinó la cantidad de plomo lixiviado (recuperación) a través de los datos numéricos obtenidos en ensayos fisicoquímicos. Finalmente, la información empleada para el establecimiento de variables, estado del arte y discusión de resultados se recuperó de fuentes bibliográficas que incluyen libros, tesis, artículos científicos, entre otros documentos académicos. A continuación, se describen las etapas de desarrollo de la experimentación.

Obtención de la muestra

Las escorias tienen su origen en la pila de almacenamiento de una planta dedicada a la fabricación de baterías automotrices ubicada en la ciudad de Quito. Estas muestras fueron transportadas al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional (EPN).

Caracterización y preparación de la muestra

Preparación de la muestra

La muestra fue homogeneizada y cuarteada hasta obtener aproximadamente 100 g. El plomo libre presente en la muestra se retiró manualmente para evitar interferencias en los ensayos de lixiviación.

Tratamientos previos

El tamaño de partícula de la muestra fue reducido mediante pulverización hasta un tamaño referencial de 105 μm . La mitad de la muestra fue calcinada a 300 °C para evaluar su efecto en la lixiviación de plomo.

Caracterización química

La composición mineralógica de la muestra se evaluó mediante difracción de rayos X (DRX) empleando el equipo Bruker AXS D8 Advance model (Bruker, Karlsruhe, Alemania). Para la composición química de la muestra se llevó a cabo un análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el equipo Bruker S8 Tiger (Bruker, Karlsruhe, Alemania).

Lixiviación de escorias de plomo

Síntesis del DES Etalina

El solvente se preparó a partir de los reactivos cloruro de colina (ChCl) (98 % de grado analítico – Sigma Aldrich) y etilenglicol (EG) (99 % de grado analítico – Sigma Aldrich) en relación molar 1:2. Los reactivos se mezclaron con agitación continua en baño maría a 60 °C hasta obtener un líquido transparente.

Ensayos de lixiviación

La lixiviación se llevó a cabo en un recipiente agitado añadiendo 0,2 g de muestra en 10 g de solvente con previa adición de yodo (agente oxidante) hasta una concentración 0,1 M. La temperatura se controló con baño maría sobre una plancha de agitación. Para el análisis de concentración de plomo se extrajeron alícuotas de 0,1 mL de lixiviado y se aforaron hasta 50 mL junto con 665 µL ácido nítrico (HNO₃).

Lixiviación hidrotermal

La lixiviación se llevó a cabo a 120 °C en un reactor a presión (reactor hidrotermal) sin agitar, añadiendo 0,2 g de muestra en 10 g de solvente con yodo 0,1 M. Para el análisis de concentración de plomo se extrajo una alícuota de 0,1 mL de lixiviado luego de 24 h y se aforó hasta 50 mL junto con 665 µL ácido nítrico (HNO₃).

Variables de control

Las mejores condiciones se determinaron partiendo de las siguientes variables:

- Efecto del pretratamiento de calcinación: muestra calcinada y sin calcinar
- Efecto del tiempo: 0 a 24 horas.
- Efecto de la temperatura: 30 °C, 50 °C y 80 °C.
- Efecto de la presión: lixiviación hidrotermal

Caracterización del lixiviado

La concentración de plomo en la solución del lixiviado se evaluó mediante absorción atómica en el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EEUU). Los resultados reportados se utilizaron para el cálculo de la recuperación, que se empleó como base para la determinación de las condiciones óptimas de lixiviación del plomo contenido en escorias secundarias.

5 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Resultados y Discusión de Resultados

Análisis de especies químicas

El análisis DRX permite la identificación de las formas químicas de diversos minerales que presentan fases cristalinas en una muestra metalúrgica (Carretero & Pozo, 2008). El presente trabajo busca identificar las formas mineralógicas más comunes del plomo en escorias secundarias como: galena (PbS), anglesita (PbSO₄), litargirio (PbO) y plomo en fases metálicas (Pan et al., 2019), ya que la recuperación de los metales de interés está relacionada con su forma mineralógica (Aydoğan et al., 2007).

El alto contenido de material amorfo imposibilitó la identificación de minerales en la muestra sin calcinar, mientras que en la muestra calcinada se identificó la presencia de anglesita (PbSO₄) y hematita (Fe₂O₃), sin posibilidad de cuantificación (Figura 3).

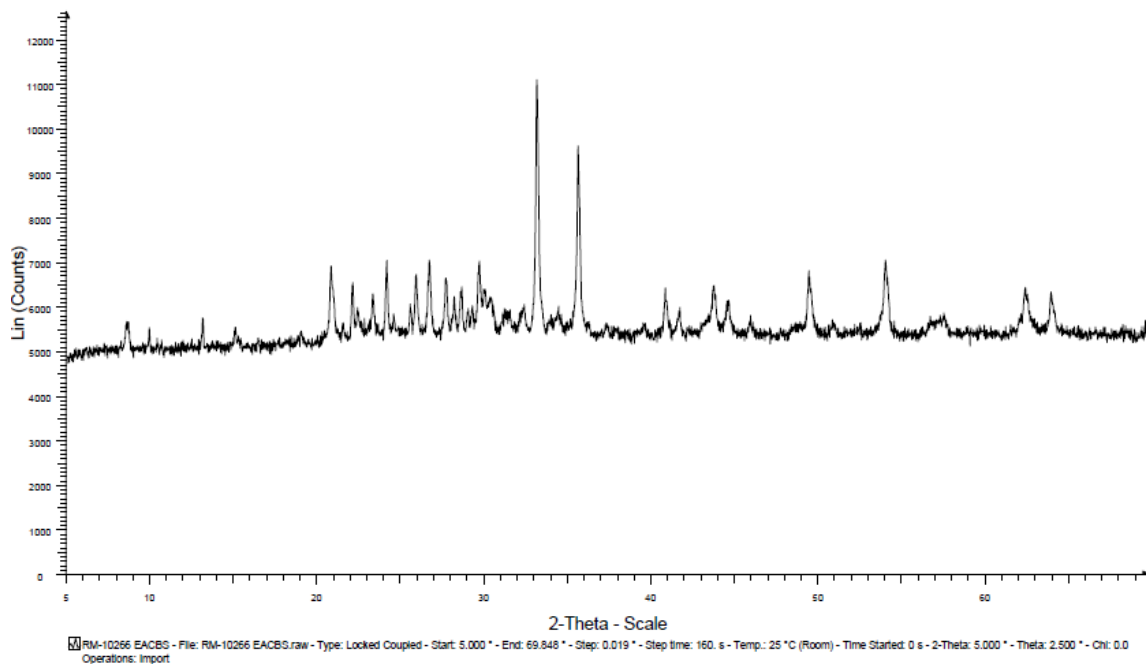


Figura 3. Difractograma de escorias de plomo con pretratamiento de calcinación

La presencia de fases amorfas se puede atribuir al contenido de impurezas en el material reciclado o al rápido enfriamiento de las escorias luego del proceso de reciclaje de plomo.

Los resultados del análisis elemental por FRX se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de las muestras de escorias de plomo

Elemento	Contenido (%)	
	Sin Calcinar	Calcificada
Fe	25,06	26,33
Na	10,84	11,67
S	11,07	9,57
Pb	3,57	5,36
Si	1,92	2,13
Al	0,58	0,77
Ca	0,45	0,63
Cu	0,12	0,13

La presencia del Fe como uno de los elementos mayoritarios coincide con la descripción de la composición general de las escorias secundarias, que se forman principalmente de complejos metálicos de hierro (Pan et al., 2019). Por otro lado, el azufre es un indicativo de la presencia de sulfatos o sulfuros metálicos, mientras que el Si puede atribuirse a la presencia de silicatos extraídos como impurezas. Adicionalmente los elementos Fe, Pb y S confirman la presencia de las dos especies reportadas en el análisis DRX para el caso de la muestra calcificada.

Efecto del pretratamiento de calcinación

En la Figura 4 se presentan los resultados de los ensayos de lixiviación a 30 °C.

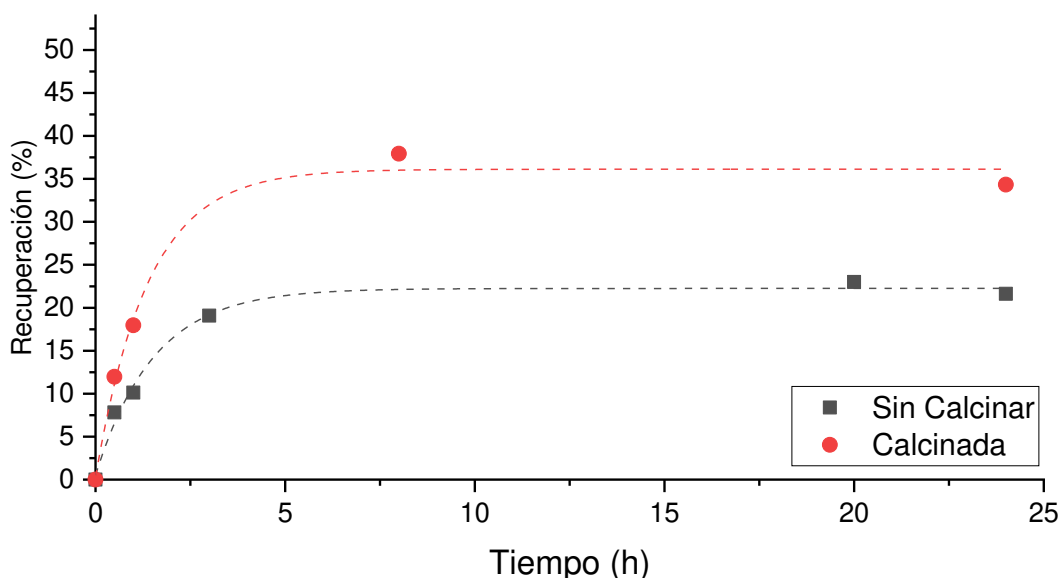


Figura 4. Recuperación de plomo en lixiviación de escorias de plomo (T=30 °C)

En un periodo de 24 h se obtuvo una recuperación de 21,61 % para la muestra sin calcinar, y de 34,33 % para la muestra calcificada. Existe una diferencia de 12,72 % en la

recuperación luego de la aplicación del pretratamiento de calcinación, además se observó que la recuperación máxima se obtiene de 5 a 8 h por lo cual se empleó este periodo de tiempo como referencia para los siguientes ensayos que se presentan más adelante.

En la Figura 5 se observa que, a 50 °C en un periodo de 7 horas, se obtiene una recuperación de 19,70 % para la muestra sin calcinar, y para la muestra calcinada se obtiene una recuperación de 49,23 %, esto representa una diferencia de 29,53 %.

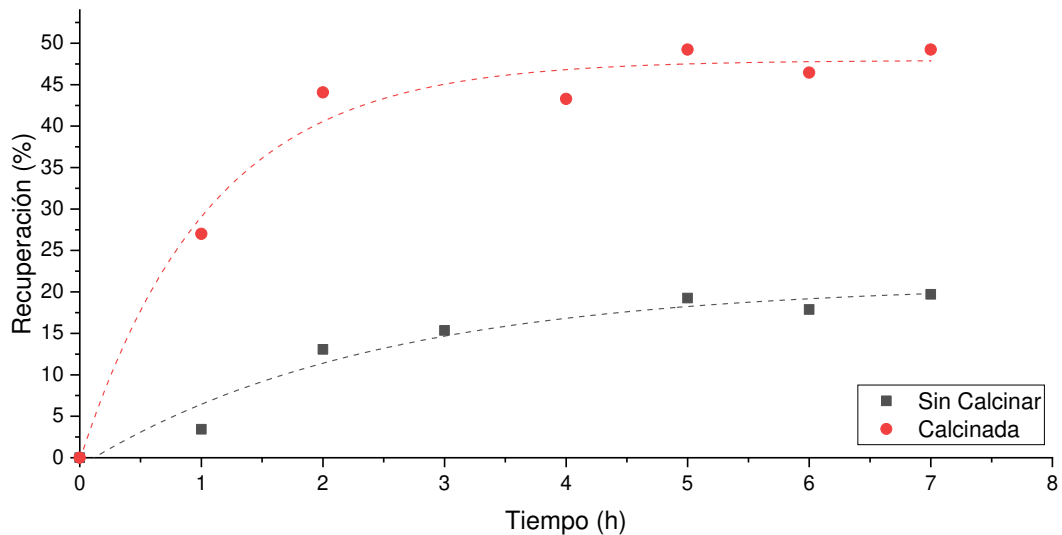


Figura 5. Recuperación de plomo en lixiviación de escorias de plomo (T=50 °C)

En la Figura 6 se muestra que, a 80 °C en un periodo de 8 horas, se obtiene una recuperación final de 44,42 % en la muestra calcinada, mientras que para la muestra sin calcinar se obtiene una recuperación final de 13,11 %, esto representa una variación de 31,31 % en la recuperación.

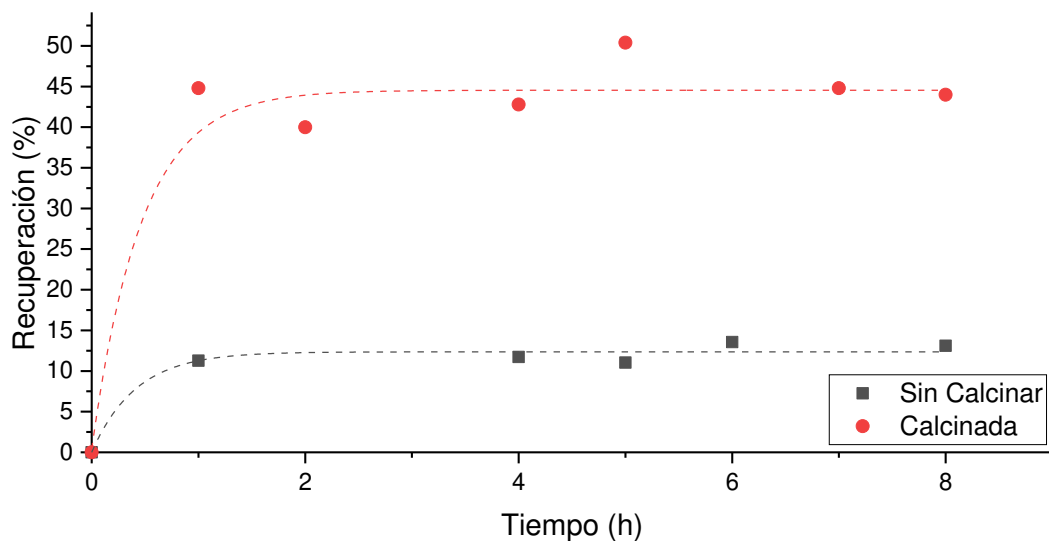


Figura 6. Recuperación de plomo en lixiviación de escorias de plomo (T=80 °C)

En todos los casos las muestras sometidas al pretratamiento de calcinación presentaron mayor recuperación en comparación con las muestras originales. La mejora en la recuperación se asocia a diversas modificaciones químicas y morfológicas de la muestra que ocurren durante la calcinación. Esto se describe en los estudios de G. Li et al. (2018) y Garces-Granda et al. (2018) en el que se reportan mejoras en la recuperación de níquel y cobalto en muestras calcinadas de laterita con alto contenido de hierro debido a la modificación en el área superficial por la evaporación de agua durante la calcinación, a esto se suma la degradación y modificación de especies químicas por el incremento de temperatura. En conjunto estos efectos resultan en el incremento de la porosidad, incremento en la densidad de defectos estructurales y modificación de la reactividad de la superficie, lo cual favorece la lixiviación.

Efecto de la temperatura

Los resultados de los ensayos de lixiviación para la muestra sin calcinar, en función de la temperatura, se presentan en la Figura 7. Se observa que la muestra lixiviada a 80 °C alcanza un punto de inflexión en la recuperación durante la primera hora, mientras que las muestras lixiviadas a menores temperaturas alcanzan este punto a partir de la tercera hora. Esto se debe a que el incremento de la temperatura influye en la rapidez de recuperación (Peeters et al., 2020), pero en este caso no influye en la cantidad recuperada.

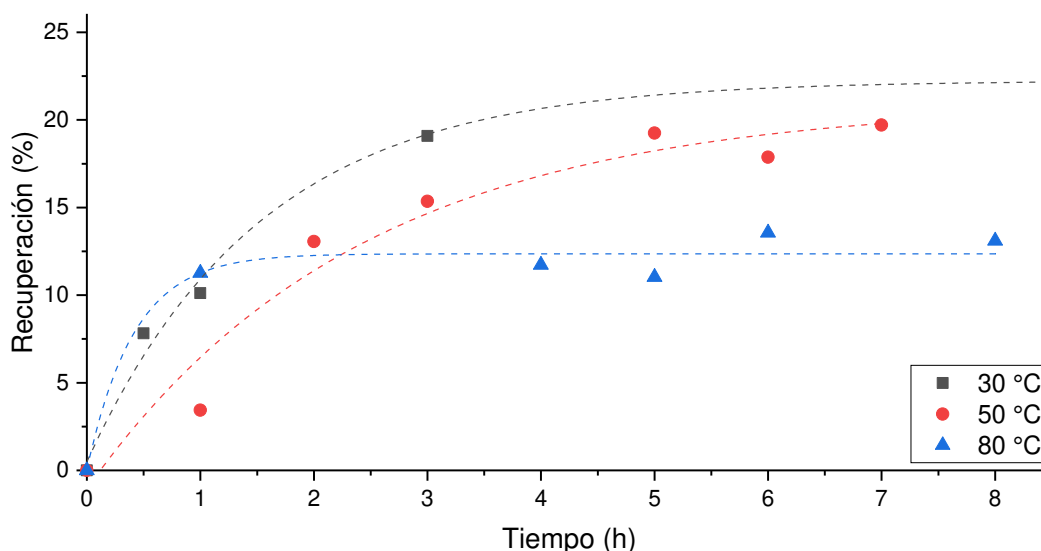


Figura 7. Recuperación de plomo en lixiviación de escorias de plomo sin calcinar

La recuperación se ve limitada con el incremento de la temperatura en vista de que el máximo de 22 % alcanzado para las muestras sin calcinar corresponde a la lixiviación a 30 °C en 24 horas, además se presenta una disminución del 6,29 % en la recuperación final al comparar los ensayos a 80 y 50 °C en un periodo de 8 horas. En síntesis, la

recuperación disminuye con la temperatura. Este comportamiento ha sido reportado en los trabajos de Forte et al. (2017) y Palden et al. (2020) en los que la disminución en la recuperación se atribuye a la formación de precipitados de plomo en forma de sulfatos sobre la superficie del sólido a partir de 50 °C, lo cual inhibe la acción del solvente. La presencia de sulfatos propensos a precipitar tiene relación con el resultado del análisis FRX de la muestra sin calcinar, donde el azufre se encuentra en mayor proporción que el plomo. Esto a su vez indicaría la presencia de otros sulfatos como el de hierro, sin embargo, al no poder establecer resultados cuantitativos en el análisis DRX no fue posible confirmar y describir este fenómeno a detalle.

Para las muestras calcinadas la compilación de ensayos de lixiviación en función de la temperatura se muestra en la Figura 8.

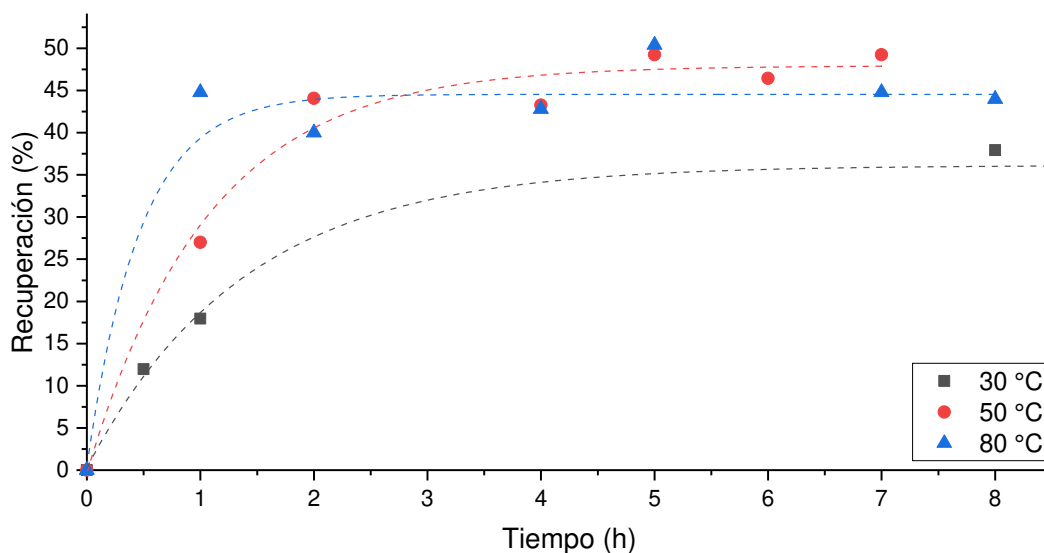


Figura 8. Recuperación de plomo en lixiviación de escorias de plomo calcinadas

Para el caso de la lixiviación de muestras calcinadas en un periodo de 8 horas, el porcentaje de recuperación incrementó en 14,9 % respecto a la recuperación final al comparar los ensayos de 30 y 50 °C, mientras que para los ensayos de 30 y 80 °C se reporta un incremento del 9,66 %. Al comparar el ensayo de 30 °C con los ensayos a 50 y 80 °C se observa que existe un aumento en la recuperación con el incremento de temperatura, posiblemente por la disminución de la viscosidad que favorece la transferencia de masa (Tang et al., 2022), y por los efectos de la calcinación discutidos anteriormente. Sin embargo, el ensayo a 80 °C presenta una disminución del 5,24 % en comparación con el ensayo a 50 °C. Esto puede relacionarse con la presencia de anglesita ($PbSO_4$) reportada en el análisis DRX de la muestra calcinada, ya que la presencia de sulfato de plomo como

precipitado puede inhibir la acción del solvente (Aydoğan et al., 2007), disminuyendo así la recuperación.

La variación en la recuperación final en función de la temperatura se muestra en la Figura 9.

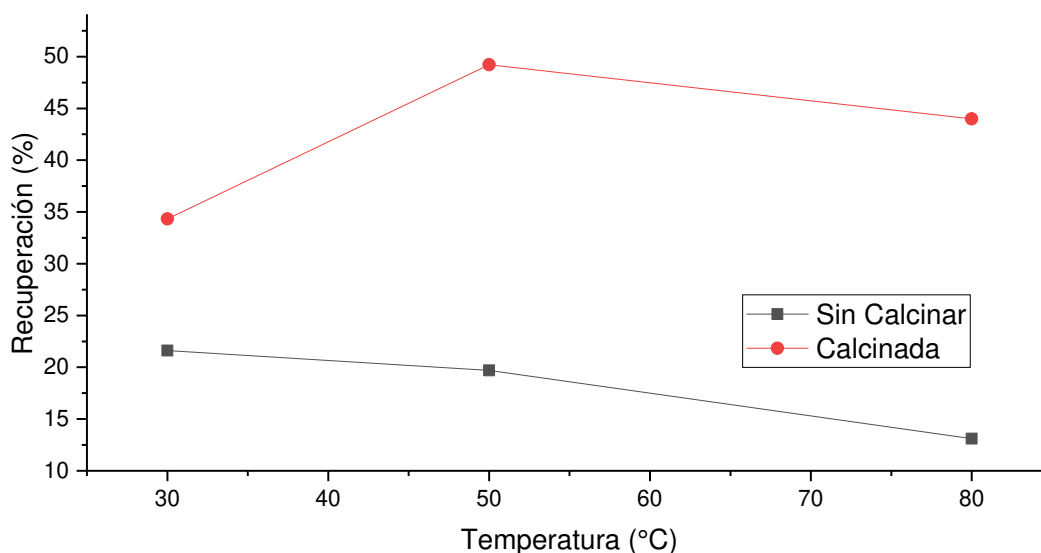


Figura 9. Recuperación final de plomo en función de la temperatura

La recuperación presenta un incremento con la temperatura únicamente en la lixiviación de muestras calcinadas, sin embargo, pese a existir esta variación, es evidente que el efecto del incremento de temperatura en la recuperación es significativamente menor al ser comparado con el efecto del pretratamiento de calcinación, en el que se alcanza una variación máxima de 31,11 % para el ensayo a 80 °C.

Se refleja entonces que en este trabajo la variable con más impacto en la recuperación de plomo es el pretratamiento de calcinación.

Otro aspecto por destacar es que la disminución de la recuperación para los ensayos a 50 y 80 °C en ambos tipos de muestra coincide con los resultados reportados por Palden et al. (2020) donde la recuperación de plomo en una escoria secundaria con EDTA no varía significativamente con la temperatura en el rango de 25 °C a 80 °C, lo que se atribuye a la presencia de fases de plomo que resultan insolubles incluso en condiciones severas de temperatura.

Finalmente, se establece que para la operación a presión atmosférica el mejor escenario para la lixiviación es: 50 °C con muestra calcinada durante un periodo de 8 horas, ya que presenta la mayor recuperación (49,23 %) en comparación con el resto de los ensayos de lixiviación.

Lixiviación hidrotermal

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la lixiviación en reactor hidrotermal.

Tabla 2. Lixiviación en reactor hidrotermal por tipo de muestra

Tipo de muestra	Recuperación (%)
Sin calcinar	1,60
Calcinada	23,51

La lixiviación hidrotermal resulto en la disminución de la recuperación de plomo de 18,1 % para la muestra sin calcinar y de 25,72 % para la muestra calcinada, respecto a las recuperaciones finales a las condiciones óptimas en operación atmosférica. La lixiviación hidrotermal se emplea para operar a temperaturas sobre el punto de ebullición normal, incrementando así la velocidad de reacción y la selectividad de los metales de interés, sin embargo, para el caso del DES etalina esta técnica pudo no ser adecuada ya que empieza a degradarse a partir de 107 °C (Delgado-Mellado et al., 2018), lo cual puede reducir la eficiencia de la lixiviación. La disminución en la recuperación también se puede atribuir a la generación de precipitados de hierro o plomo en la superficie con el incremento de temperatura que inhibe la transferencia de masa con el solvente. Ejemplos de este fenómeno fueron reportados por Korkmaz (2014) que emplean un reactor hidrotermal para la lixiviación ácida de níquel, y por Kim et al. (2017) que llevan a cabo la lixiviación ácida de Pb, Cu, Ni y Zn en un autoclave.

5.2 Conclusiones

Los análisis químicos resultaron en la confirmación de la presencia de plomo, hierro, azufre y otros elementos que aportan indicios del contenido mineral de la muestra, sin embargo, no fue posible determinar de forma cuantitativa la mineralogía de las muestras debido al alto contenido de material amorfo, a pesar de ello en la muestra calcinada se identificaron dos componentes que son comunes en las escorias de plomo que son: anglesita (PbSO_4) y hematita (Fe_2O_3).

El pretratamiento de calcinación es la variable que más impacto tiene en la recuperación de Pb, pues alcanza una diferencia máxima en recuperación del 31,11 % en comparación con la muestra sin calcinar durante los ensayos a 80 °C. Esto se atribuye al incremento en el área superficial por la evaporación de agua durante la calcinación, además de la degradación y modificación de especies químicas.

En la muestra sin calcinar el incremento de temperatura resulta en la disminución de la recuperación debido a la generación de sulfatos de plomo y hierro no solubles en la superficie de la muestra. En la muestra calcinada el incremento de temperatura desde 30 °C a 50 °C resulta en el incremento de la recuperación, sin embargo, al incrementar de 50 °C a 80 °C la recuperación disminuye, lo que se atribuye una vez más a la generación de precipitados. En este contexto, las condiciones óptimas para la operación a presión atmosférica corresponden a la lixiviación a 50 °C de la muestra calcinada durante un periodo de 8 horas.

La lixiviación hidrotermal resulto en la disminución drástica de la recuperación de plomo debido a la generación de precipitados de plomo y hierro por el incremento en la temperatura, y por la degradación del solvente. Resultados similares han sido reportados en lixivitaciones hidrotermales en medio ácido.

Finalmente, las condiciones óptimas corresponden a la lixiviación a presión atmosférica a 50 °C de escorias calcinadas durante un periodo de 8 horas. A estas condiciones la recuperación final fue de 49,23 %

5.3 Recomendaciones

Realizar el análisis mineralógico (DRX) de la muestra con previa calcinación a 950 °C para generar fases cristalinas reconocibles.

Ejecutar ensayos de lixiviación con intervalos cortos de recolección de alícuotas durante las 3 primeras horas de operación, pues en este periodo ocurre el cambio más pronunciado en la recuperación.

Integrar el enfoque de cinética de la reacción para corroborar los fenómenos ocurridos durante la lixiviación, principalmente aquellos relacionados con el incremento de temperatura.

Incluir en futuros estudios el análisis de superficie (BET o MEB) para determinar los cambios generados en la muestra debido al pretratamiento de calcinación.

Incluir en futuros estudios el análisis mineralógico y de superficie de los remanentes solidos para definir los cambios químicos que ocurren en la superficie de la muestra al finalizar la lixiviación.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel Basir, S. M., & Rabah, M. A. (1999). Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag. *Hydrometallurgy*, 53(1), 31–44. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00030-4)
- Ariza Elena, J. (2012). *Mantenimiento del sistema de carga con alternador* (1a ed.). IC Editorial.
- Aydođan, S., Aras, A., Uçar, G., & Erdemođlu, M. (2007). Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 89(3–4), 189–195. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2007.07.004>
- Ballantyne, A. D., Hallett, J. P., Riley, D. J., Shah, N., & Payne, D. J. (2018). Lead acid battery recycling for the twenty-first century. *Royal Society Open Science*, 5(5), 171368. <https://doi.org/10.1098/rsos.171368>
- Carretero, M., & Pozo, M. (2008). *Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente*. Parainfo.
- Daniel, S. E., Pappis, C. P., & Voutsinas, T. G. (2003). Applying life cycle inventory to reverse supply chains: a case study of lead recovery from batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 37(4), 251–281. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00070-8)
- de Oliveira Vigier, K., & Jérôme, F. (2019). Synthesis and Properties. En *Deep Eutectic Solvents* (pp. 1–23). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527818488.ch1>
- Delgado-Mellado, N., Larriba, M., Navarro, P., Rigual, V., Ayuso, M., García, J., & Rodríguez, F. (2018). Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 37–43. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.03.076>
- el Achkar, T., Greige-Gerges, H., & Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2021 19:4, 19(4), 3397–3408. <https://doi.org/10.1007/S10311-021-01225-8>
- Forte, F., Horckmans, L., Broos, K., Kim, E., Kukurugya, F., & Binnemans, K. (2017). Closed-loop solvometallurgical process for recovery of lead from iron-rich secondary lead smelter residues. *RSC Advances*, 7(79), 49999–50005. <https://doi.org/10.1039/c7ra09150h>

- Garces-Granda, A., Lapidus, G. T., & Restrepo-Baena, O. J. (2018). The effect of calcination as pre treatment to enhance the nickel extraction from low-grade laterites. *Minerals Engineering*, *120*, 127–131. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.02.019>
- Gargul, K., Boryczko, B., Bukowska, A., Jarosz, P., & Małeckki, S. (2019). Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, *19*(3), 648–656. <https://doi.org/10.1016/J.ACME.2019.02.001>
- Gomes, G. M. F., Mendes, T. F., & Wada, K. (2011). Reduction in toxicity and generation of slag in secondary lead process. *Journal of Cleaner Production*, *19*(9–10), 1096–1103. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2011.01.006>
- Huang, K., Shen, Y., Wang, X., Song, X., Yuan, W., Xie, J., Wang, S., Bai, J., & Wang, J. (2021). Choline-based deep eutectic solvent combined with EDTA-2Na as novel soil washing agent for lead removal in contaminated soil. *Chemosphere*, *279*, 130568. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130568>
- Johnson, N. M. (2014). Battery technology for CO₂ reduction. En *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance: Towards Zero Carbon Transportation* (pp. 582–631). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9780857097422.3.582>
- Jung, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2016). *Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials and Applications*. CRC Press.
- Kim, E., Horckmans, L., Spooren, J., Vrancken, K. C., Quaghebeur, M., & Broos, K. (2017). Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues. *Hydrometallurgy*, *169*, 372–381. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2017.02.027>
- Korkmaz, K. (2014). *Comparative study of high pressure and atmospheric acid leaching for the extraction of nickel and cobalt from refractory nickel laterite ores*. Middle East Technical University.
- Lanaridi, O., Platzer, S., Nischkauer, W., Betanzos, J. H., Iturbe, A. U., del Rio Gaztelurrutia, C., Sanchez-Cupido, L., Siriwardana, A., Schnürch, M., Limbeck, A., Konegger, T., & Bica-Schröder, K. (2022). Benign recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts using choline-based deep eutectic solvents. *Green Chemistry Letters and Reviews*, *15*(2), 404–414. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2068973/FORMAT/EPUB>

- Lewis, A. E., & Beautement, C. (2002). Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining. *Waste Management*, 22(6), 677–685. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00012-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00012-0)
- Li, G., Zhou, Q., Zhu, Z., Luo, J., Rao, M., Peng, Z., & Jiang, T. (2018). Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phosphoric acid: An alternative for value-added processing of laterite. *Journal of Cleaner Production*, 189, 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.083>
- Li, M., Liu, J., & Han, W. (2016). Recycling and management of waste lead-acid batteries: A mini-review. *Waste Management & Research: The Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 34(4), 298–306. <https://doi.org/10.1177/0734242X16633773>
- Li, Z., & Zhang, Y. (2016). Applications of Lead-Acid Batteries. En J. Jung, L. Zhang, & J. Zhang (Eds.), *Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications* (pp. 319–331). CRC Press.
- Palden, T., MacHiels, L., Onghena, B., Regadío, M., & Binnemans, K. (2020). Selective leaching of lead from lead smelter residues using EDTA. *RSC Advances*, 10(69), 42147–42156. <https://doi.org/10.1039/d0ra08517k>
- Pan, D., Li, L., Tian, X., Wu, Y., Cheng, N., & Yu, H. (2019). A review on lead slag generation, characteristics, and utilization. *Resources, Conservation and Recycling*, 146, 140–155. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.036>
- Shibayama, A., Takasaki, Y., William, T., Yamatodani, A., Higuchi, Y., Sunagawa, S., & Ono, E. (2010). Treatment of smelting residue for arsenic removal and recovery of copper using pyro–hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.05.116>
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. https://doi.org/10.1021/CR300162P/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2012-00162P_0004.JPEG
- Tang, S., Zhang, M., & Guo, M. (2022). A Novel Deep-Eutectic Solvent with Strong Coordination Ability and Low Viscosity for Efficient Extraction of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(2), 975–985. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06902>

- Zhang, Q., de Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/C2CS35178A>
- Zhang, W., Yang, J., Wu, X., Hu, Y., Yu, W., Wang, J., Dong, J., Li, M., Liang, S., Hu, J., & Kumar, R. V. (2016). A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 108–122. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.03.046>
- Zhang, Y., Poe, D., Heroux, L., Squire, H., Doherty, B. W., Long, Z., Dadmun, M., Gurkan, B., Tuckerman, M. E., & Maginn, E. J. (2020). Liquid Structure and Transport Properties of the Deep Eutectic Solvent Ethaline. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(25), 5251–5264. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.0C04058/SUPPL_FILE/JP0C04058_SI_002.TXT
- ZHU, X. lin, XU, C. ying, TANG, J., HUA, Y. xin, ZHANG, Q. bo, LIU, H., WANG, X., & HUANG, M. ting. (2019). Selective recovery of zinc from zinc oxide dust using choline chloride based deep eutectic solvents. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(10), 2222–2228. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65128-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65128-9)

7 ANEXOS

ANEXO I

Fichas técnicas de ensayos de lixiviación

Ficha Técnica N° 1

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación atmosférica con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Sin calcinar
Temperatura (°C)	30
Tiempo total del ensayo (h)	24
Agitación (RPM)	200
Masa de etalina (g)	10,03
Masa de escoria (mg)	200,2
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	91398
Pb en la escoria (mg)	18,30
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F1.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
0,5	0,34	1,43	7,82
1	0,44	1,85	10,12
3	0,83	3,49	19,08
20	1,10	4,21	22,99
24	0,94	3,95	21,61

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

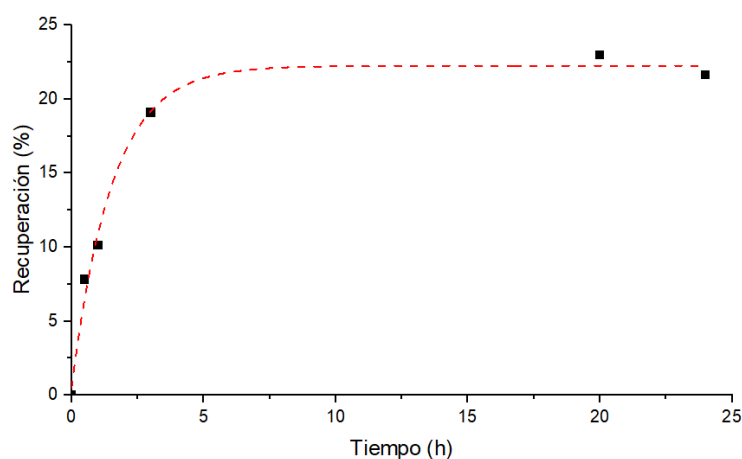


Figura F1.1. Recuperación plomo en el DES etalina

Ficha Técnica N° 2

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación atmosférica con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Calcinada
Temperatura (°C)	30
Tiempo total del ensayo (h)	24
Agitación (RPM)	200
Masa de etalina (g)	10,02
Masa de escoria (mg)	200,5
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	52520
Pb en la escoria (mg)	10,53
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F2.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
0,5	0,30	1,26	11,97
1	0,45	1,89	17,96
8	0,95	3,99	37,92
24	0,86	3,69	34,33

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

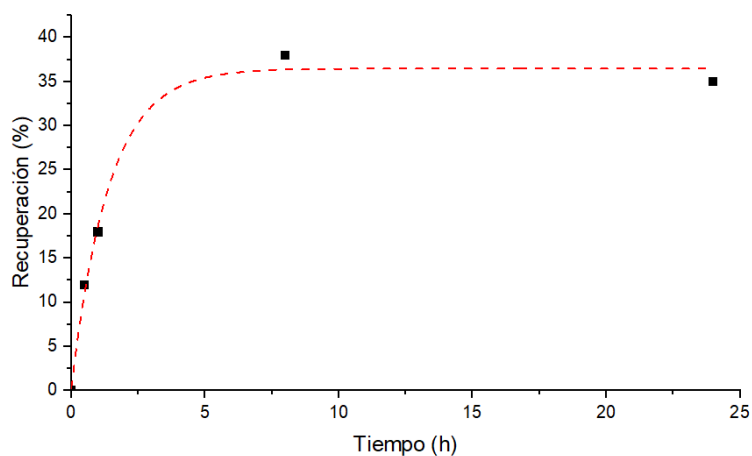


Figura F2.1. Recuperación plomo en el DES etalina

Ficha Técnica N° 3

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación atmosférica con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Sin calcinar
Temperatura (°C)	50
Tiempo total del ensayo (h)	7
Agitación (RPM)	200
Masa de etalina (g)	10,00
Masa de escoria (mg)	200,3
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	91398
Pb en la escoria (mg)	18,31
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F3.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
1	0,15	0,63	3,44
2	0,57	2,39	13,06
3	0,67	2,81	15,35
5	0,84	3,52	19,25
6	0,78	3,27	17,87
7	0,86	3,61	19,70

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

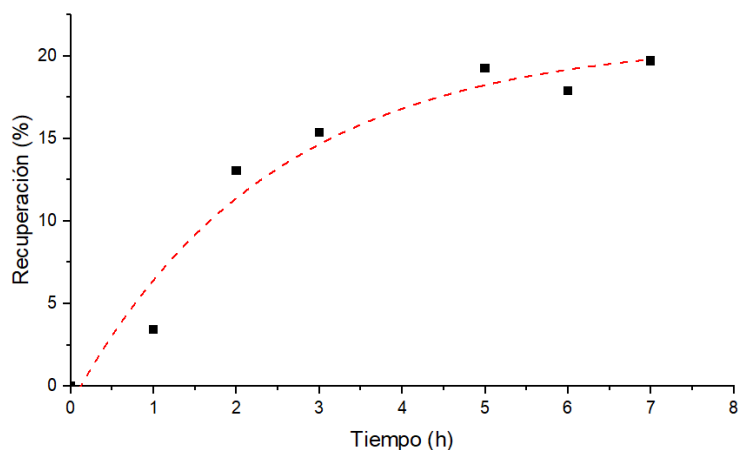


Figura F3.1. Recuperación plomo en el DES etalina

Ficha Técnica N° 4

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación atmosférica con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Calcinada
Temperatura (°C)	50
Tiempo total del ensayo (h)	7
Agitación (RPM)	200
Masa de etalina (g)	10,10
Masa de escoria (mg)	203,2
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	52520
Pb en la escoria (mg)	10,67
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F4.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
1	0,68	2,88	26,99
2	1,11	4,70	44,06
4	1,09	4,62	43,27
5	1,24	5,25	49,23
6	1,17	4,96	46,45
7	1,24	5,25	49,23

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

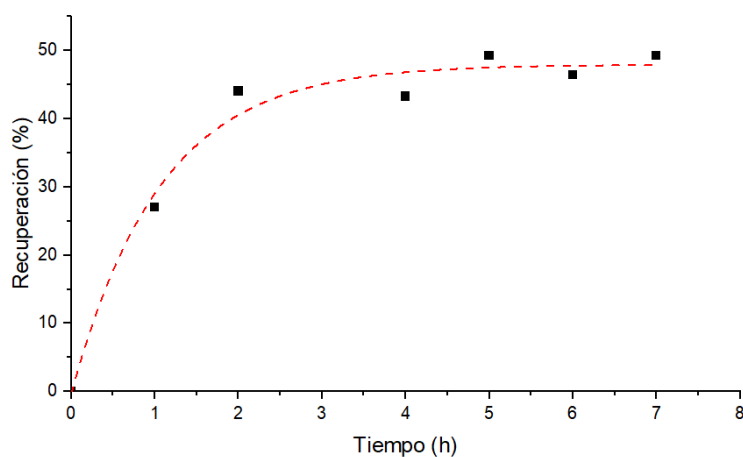


Figura F4.1. Recuperación plomo en el DES etalina

Ficha Técnica N° 5

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación atmosférica con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Sin calcinar
Temperatura (°C)	80
Tiempo total del ensayo (h)	7
Agitación (RPM)	200
Masa de etalina (g)	10,03
Masa de escoria (mg)	200,2
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	91398
Pb en la escoria (mg)	18,30
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F5.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
1	0,49	2,06	11,27
4	0,51	2,15	11,73
5	0,48	2,02	11,04
6	0,59	2,48	13,57
8	0,57	2,40	13,11

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

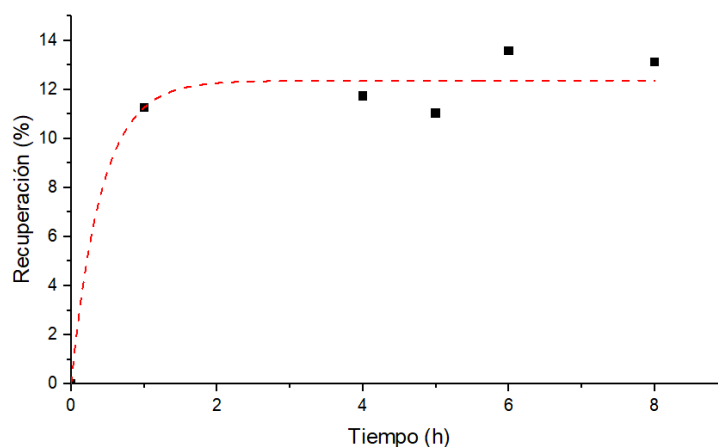


Figura F5.1. Recuperación plomo en el DES etalina

Ficha Técnica N° 6

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación atmosférica con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Calcinada
Temperatura (°C)	80
Tiempo total del ensayo (h)	7
Agitación (RPM)	200
Masa de etalina (g)	10,05
Masa de escoria (mg)	200,7
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	52520
Pb en la escoria (mg)	10,54
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F6.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
1	1,12	4,72	44,79
2	1,00	4,22	39,99
4	1,07	4,51	42,79
5	1,26	5,31	50,39
7	1,12	4,72	44,79
8	1,10	4,64	43,99

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

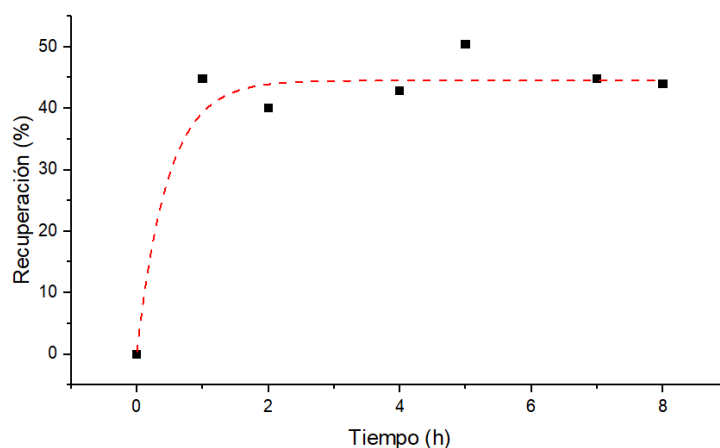


Figura F6.1. Recuperación plomo en el DES etalina

Ficha Técnica N° 7

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación hidrotermal con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Sin calcinar
Temperatura (°C)	120
Tiempo total del ensayo (h)	24
Agitación (RPM)	Sin agitación
Masa de etalina (g)	10,05
Masa de escoria (mg)	201,2
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	91398
Pb en la escoria (mg)	18,39
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F7.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
24	0,07	0,30	1,60

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

Ficha Técnica N° 8

Objetivo: Evaluar la cantidad de plomo recuperado durante la lixiviación hidrotermal con el solvente eutéctico profundo etalina.

Condiciones del ensayo	
Pretratamiento de escoria	Calcificada
Temperatura (°C)	120
Tiempo total del ensayo (h)	24
Agitación (RPM)	Sin agitación
Masa de etalina (g)	10,00
Masa de escoria (mg)	200,7
Concentración de Pb en la escoria (ppm)	52520
Pb en la escoria (mg)	10,53
Condiciones de muestreo	
Volumen de alícuota (µL)	10
Volumen de aforo (mL)	50
Solución de aforo	Solución al 2 % de HNO ₃

Tabla F8.1. Plomo recuperado durante la lixiviación

t (h)	Pb (mg/L)*	Pb en DES (mg)	Recuperación (%)
0	0,00	0,00	0,00
24	0,59	2,47	23,51

* Valores corregidos considerando el blanco a tiempo 0

ANEXO II
Resultados de análisis químicos y mineralógicos

Análisis FRX de la muestra sin calcinar (Muestra 1)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

Resultados de Análisis

Solicitante: Lcda. Bruna Salgado

Referencia: RM - 10266

Fecha: 28/03/2022

Muestras recibidas: Tres muestras sólidas denominadas:

Muestra 1: EABS (Código registrado según cliente).

Muestra 2: EBBS (Código registrado según cliente).

Muestra 3: EOBS (Código registrado según cliente).

Resultados Análisis Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico de la muestra se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Pluss. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis:

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)
Fe	25,06	23,66	21,62
S	11,07	9,71	10,90
Na	10,84	10,47	11,85
Pb	3,57	3,53	0,89
Si	1,92	2,37	1,81
Al	0,58	0,85	0,65
Ca	0,45	0,53	0,43
Ba	0,37	0,39	0,43
Sn	0,30	0,34	0,21
Cl	0,14	0,08	0,06
K	0,13	0,12	0,13
Mn	0,13	0,13	0,15
Cu	0,12	0,12	0,09
Mg	0,06	0,14	0,05
Ti	0,06	0,05	0,06
Zn	0,05	0,05	0,03
P	0,05	0,04	0,04
Cr	0,04	0,03	0,07
Se	0,02	0,02	0,02
Ni	0,01	---	---
Mo	---	---	0,02

Nota: La muestra fue analizada mediante pastilla prensada, por lo cual los resultados son semi-cuantitativos.

ERNESTO HALE
DE LA TORRE
CHAUVIN

Firmado digitalmente
por ERNESTO HALE DE
LA TORRE CHAUVIN
Fecha: 2022.03.29
10:39:42 -05'00'

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento



Firmado digitalmente por:
EVELYN PAMELA
CRIOLLO TIRADO

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

Análisis DRX de la muestra calcinada (EACBS)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

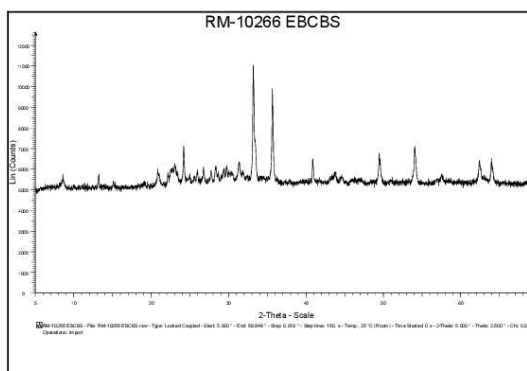
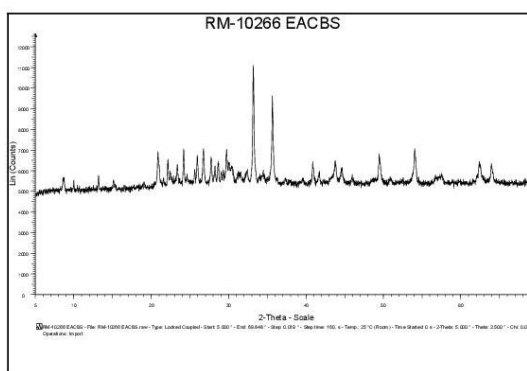


Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

Solicitante : Ing. Bruna Salgado.
No. Referencia : RM - 10266
Fecha : 07 - 06 - 2022
Muestras recibidas : Tres muestras sólidas denominadas:
Muestras : EACBS, EBCBS, EOCBS (Código registrado según cliente)

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en las muestras se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA) para cualificación. A continuación, se presentan los difractogramas obtenidos. Debido a las condiciones de las muestras (alto contenido de material amorfo), no permite tener una respuesta adecuada para esta técnica de análisis, sin embargo, se puede identificar presencia de: anglesita (PbSO_4), hematita (Fe_2O_3).

El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos con cristalización definida. A continuación, se adjunta los difractogramas obtenidos.



Análisis FRX de la muestra calcinada (Muestra 1)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

Resultados de Análisis

Solicitante: Lcda. Bruna Salgado.

Referencia: RM - 10266

Fecha: 07/06/2022

Muestras recibidas: Tres muestras sólidas denominadas:

Muestra 1: EACBS (Código registrado según cliente).

Muestra 2: EBCBS (Código registrado según cliente).

Muestra 3: EOCBS (Código registrado según cliente).

Resultados Análisis Fluorescencia de Rayos X

El análisis químico de la muestra se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Pluss. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis:

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)
Fe	26,33	24,57	24,10
Na	11,67	11,73	15,25
S	9,57	9,66	10,29
Pb	5,36	4,50	1,91
Si	2,13	2,44	2,06
Al	0,77	0,94	0,84
Ca	0,63	0,60	0,46
Ba	0,33	0,37	0,36
Sn	0,33	0,35	0,24
P	0,17	0,11	0,07
Mn	0,15	0,14	0,17
Cu	0,13	0,12	0,09
Ce	0,12	---	---
Mg	0,12	0,15	0,08
K	0,12	0,11	0,12
Cl	0,06	0,05	0,03
Zn	0,05	0,05	0,03
Ti	0,05	0,06	0,05
Cr	0,04	0,03	0,06
Ni	0,02	0,01	0,01
Mo	---	---	0,02
Se	0,01	0,01	0,01
V	---	---	0,01

Nota: La muestra fue analizada mediante pastilla prensada, por lo cual los resultados son semi-cuantitativos.

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

Contenido de plomo en la muestra calcinada



Cliente: Ing. Bruna Salgado Gaspar
Quito, Francisco Andrade Marín E6-80 y Eloy Alfaro
Telf: 0990574352

Actividad principal del cliente: Investigación
Atn: Ing. Bruna Salgado
Proyecto: Análisis de escoria
Fecha de Recepción: 20 Jun 2022
Tipo de Muestra b): 1 Muestra de Sólido
Fecha de Término de Análisis: 27 Jun 2022
Identificación Gruentec: 2206376-SD002
Fecha de Emisión del Informe: 30 Jun 2022

INFORME de RESULTADOS de ANÁLISIS

Identificación de la muestra, cliente b):	MUESTRA CALCINADA 24H		
Fecha de Muestreo b):	13 Jun 2022	Fecha Medición	Método Adaptado de Referencia / Método Interno
No. Reporte Gruentec:	2206376-SD002		

Metales en peso seco

Hierro % (*)	20.7	27 Jun 2022	EPA 6020 B / MM-AG/S-39
Plomo mg/kg (*)	52520	27 Jun 2022	EPA 6020 B / MM-AG/S-39

Acreditaciones

Notas y Aclaraciones

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación del SAE

Lugar de ejecución del Análisis: Todos los análisis presentados fueron realizados en la Matriz Quito.

- a) Los equipos utilizados en los ensayos presentados cuentan con sus debidos certificados de calibración o sus homólogos, solicitar al Laboratorio en caso de requerirlos
- b) Información proporcionada por el cliente, Gruentec no se responsabiliza por la veracidad de la misma.
- d) Gruentec cumple con todas las condiciones ambientales requeridas para los ensayos, en caso de requerirlas, solicitar.

Porcentaje de Incertidumbre por método o analito (u)

Hierro = 28.0% ; Plomo = 28.0%

Valor e Interpretación de la Incertidumbre por método o analito (U)

El valor de la incertidumbre de cada medición (U) se determina mediante la fórmula $U = C \pm 100\%$, donde C es el valor de la medición.

El rango de incertidumbre obtenido se encuentra en el intervalo $C \pm U$

ISABEL
LAURA
ESTRELLA
SORIA

Firmado digitalmente por ISABEL
LAURA ESTRELLA SORIA
DN: CN=ISABEL LAURA ESTRELLA
SORIA, O=GRUENTEC S.A.,
S.A. 24 Jun 2022 16:05:05
+05:00, email=gruentec@gruentec.com

Ing. Isabel Estrella
Gerente de Operaciones

Nota 1: Este informe de resultados, opiniones y/o interpretaciones están basados en la información y la muestra provista por el cliente, para quien se ha realizado de manera exclusiva y confidencial.

Nota 2: La toma de la muestra, objeto de este informe fue realizada por el cliente. Gruentec no se responsabiliza por la información provista por el cliente al respecto.

Nota 3: Sin la aprobación del laboratorio no se debe reproducir este informe, excepto si se lo realiza en su totalidad.

QUITO Eloy Alfaro S7-157
y Belisario Quevedo (San Juan de Cumbaya)
 02-6014-371 / 0984680711
 info@gruentec.com
www.gruentec.com

