

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**EVALUACIÓN DEL LIXIVIANTE RELINA (UREA + 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**

CÉSAR MARTÍN MORA CRUZ

cesar.mora01@epn.edu.ec

DIRECTOR: Ing. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA Ph.D

diana.endara@epn.edu.ec

DMQ, septiembre 2022

CERTIFICACIONES

Yo, CÉSAR MARTÍN MORA CRUZ 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.



CÉSAR MARTÍN MORA CRUZ

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por CÉSAR MARTÍN MORA CRUZ, bajo mi supervisión.



DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

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.

CÉSAR MARTÍN MORA CRUZ

ING. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA (PhD)

DEDICATORIA

El presente trabajo se lo dedico a mis padres que han sido un apoyo muy grande en todo el transcurso de la carrera, a mis hermanos que me han ayudado incondicionalmente, a mis profesores que han sido un ejemplo a seguir, a mi novia que ha sido un gran apoyo en mis estudios, a los amigos verdaderos que me han ayudado en las situaciones más difíciles.

AGRADECIMIENTO

Deseo agradecer inmensamente a mi tutora de tesis, Ph.D. Diana Endara Dranichnikova, docente e investigadora en el departamento de metalurgia extractiva, por su gran aporte académico, su vasta experiencia e invaluable consejos transmitidos.

Agradezco con mucho afecto a la facultad de ingeniería Química y Agroindustria, por facilitarme la realización del presente trabajo.

A toda mi familia que me ha apoyado incondicionalmente en el proceso del trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IIV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO ¡Error! Marcador no definido.	
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos	2
1.3 Alcance	2
1.4 Marco teórico	4
1.4.1 Reciclaje de metales.....	4
1.4.2 Recuperación de metales.....	4
1.4.2.1 Proceso mecánico.....	5
1.4.2.2 Proceso pirometalúrgico.....	5
1.4.2.3 Proceso hidrometalúrgico.....	5
1.4.3 Plomo en baterías automotrices.....	5
1.4.4 Recuperación de plomo en baterías automotrices	6
1.4.5 Alternativa a recuperación plomo en baterías automotrices	7
1.4.6 Deep Eutectic Solvents (DES)	7
1.4.6.1 Uso de DES en la lixiviación de metales.....	9
2 METODOLOGÍA.....	10
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	14
3.1 Resultados	14
3.2 Conclusiones.....	21
3.3 Recomendaciones.....	21
4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
5 ANEXOS.....	24

ANEXO I. Diagrama de reciclaje CX Engitec – Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA	24
ANEXO II. Cálculos de recuperaciones.....	25
ANEXO III. Caracterización de la muestra.....	28
ANEXO IV. Reactivos utilizados.....	30

RESUMEN

El reciclaje de plomo es un proceso alternativo para la obtención de dicho metal en la producción de baterías, pero normalmente se recupera por vía pirometalúrgica que produce mucha contaminación. Por otro lado, la vía hidrometalúrgica utiliza solventes contaminantes que consisten en ácidos y bases fuertes. Estas son las razones para plantear la investigación de utilizar solventes verdes conocidos como “DES” (Deep Eutectic Solvents), en el presente trabajo. Se evaluó la aplicación del solvente eutéctico profundo (DES): relina para lixiviación de plomo de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de baterías automotrices de la planta Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA. La experimentación se dividió en 3 partes, en las cuales se tomaron en cuenta 3 variables importantes: tiempo, temperatura y presión. Adicionalmente a esto se realizaron por duplicado los ensayos para verificar la influencia de calcinación. Se preparó la solución lixivante con 107,5 mg de yodo y 10 g de relina, después se realizaron los ensayos correspondientes a 30, 50 y 80 °C. Se realizó un ensayo extra en un reactor hidrotermal a 120 °C. La cantidad de muestra tomada fue de 200 mg. Se tomaron alícuotas de 0,1 mL cada hora hasta las 8 horas. Se realizó un tratamiento previo de pulverización a la muestra. Finalmente, se analizaron las alícuotas mediante absorción atómica para medición de plomo. Como resultado se obtuvo una máxima recuperación de plomo de 29,6 %. Las mejores condiciones para la lixiviación de escorias de baterías fueron: temperatura 120 °C, tiempo 3h, presión y pretratamiento de calcinación.

PALABRAS CLAVE: DES, recuperación de plomo, reciclaje, baterías, relina

ABSTRACT

Lead recycling is an alternative process for obtaining this metal in the production of batteries, but it is normally recovered by pyrometallurgical process, which produces a lot of pollution. On the other hand, the hydrometallurgical route uses polluting solvents consisting of strong acids and bases. This is the reason for the investigation of green solvents known as "DES" (Deep Eutectic Solvents). The objective of this work was to evaluate the application of the deep eutectic solvent (DES): reline for the recovery of lead from the slag obtained from the automotive battery recycling process at the "Baterias Ecuador FABRIBAT CIA LTDA plant". The experimentation was divided into 3 parts, which considered 3 important variables: time, temperature and pressure, in addition to this, the tests were carried out in duplicate to verify the influence of calcination. The leaching solution was prepared with 107.5mg of iodine and 10g of reline, then the corresponding tests were carried out at 30, 50 and 80 °C. An extra test was carried out in a hydrothermal reactor at 120°C. The amount of sample taken was 200mg. Aliquots of 0.1 mL were taken every hour up to 8 hours. A spray pre-treatment was performed on the sample. Finally, the aliquots were analyzed by atomic absorption for lead measurement. As a result, a maximum lead recovery of 29,6% was obtained. The optimal conditions for battery slag leaching were: temperature: 120°C, time: 3h, pressured and calcination pretreatment.

KEYWORDS: DES, lead recovery, recycling, batteries, reline

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

El reciclaje ha sido una alternativa muy importante a tomar en cuenta en el mundo actual, debido a que la industria moderna amenaza constantemente al medio ambiente. Por lo tanto, se ha desarrollado procesos alternativos que disminuyan el impacto ambiental, una de éstas es el reciclaje. La industria automotriz depende en gran medida de plomo metálico para la producción de baterías de vehículos, por lo tanto, es indispensable el desarrollo de un novedoso método de reciclaje de este importante componente.

El reciclaje de plomo es un proceso alternativo para la obtención de dicho metal en la producción de baterías de vehículos, pero normalmente se recupera el plomo de estas baterías por vía pirometalúrgica, proceso que requiere de considerable cantidad de energía y produce mucha contaminación. También existe la vía hidrometalúrgica que consiste en la lixiviación para la recuperación del metal, un problema con esta alternativa es el uso excesivo de ácidos fuertes contaminantes que disuelven el plomo, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc.

Una alternativa para el uso de ácidos fuertes es la utilización de solventes conocidos como líquidos iónicos o "DES" (Deep Eutectic Solvents), los cuales son solventes líquidos provenientes de la mezcla de cloruro de colina con ciertos compuestos orgánicos como urea, glicerina, etilenglicol, etc. El solvente estudiado en este proyecto fue la relina, solvente compuesto de cloruro de colina con urea. Es un DES actualmente muy investigado que puede reemplazar otros solventes con la ventaja de que su uso evita la contaminación de los cuerpos acuáticos y suelos adyacentes.

En el presente proyecto se utilizó un agente oxidante para mejorar la lixiviación el cual fue yodo (yodo-yoduro). Las muestras que se sometieron a lixiviación fueron escorias obtenidas en el proceso de reciclaje de plomo desarrollado por Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA, debido a que aún se encuentra cierta cantidad considerable de plomo en la escoria que se podría recuperar. Se realizaron 2 ensayos simultáneos, una muestra sin calcinar y otra calcinada a $T=300^{\circ}\text{C}$, ambas con tratamiento previo de pulverización. Se evaluaron los tiempos de lixiviación, temperaturas y presión. Finalmente, se tomaron varias alícuotas para medir la cantidad de plomo disuelto mediante la técnica de absorción atómica.

El fin del presente trabajo fue determinar las mejores condiciones para la lixiviación del plomo de la escoria del proceso de reciclaje de baterías de plomo usadas de una manera menos contaminante y más eficiente.

1.1 Objetivo general

Evaluar la aplicación del solvente eutéctico profundo (DES): relina para lixiviación de plomo de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de baterías automotrices.

1.2 Objetivos específicos

1. Lixiviar plomo de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de baterías automotrices mediante la aplicación de solventes eutécticos profundos.
2. Establecer las mejores condiciones para la lixiviación del plomo presente en la escoria empleando relina como solvente eutéctico profundo (DES) preparados a partir de cloruro de colina y urea.
3. Establecer la influencia de la temperatura, tiempo de lixiviación y presión en la lixiviación de plomo de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de baterías automotrices y comparar los resultados.

1.3 Alcance

En base a la información recopilada se plantea una metodología para la lixiviación de plomo presente en las escorias del proceso de reciclaje de las baterías de automóviles, en la que se va a partir de una muestra de escorias ácidas provenientes de la planta Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA. La metodología planteada tendrá como etapas las siguientes:

a. Etapa de diseño

Se realizó una investigación bibliográfica previa para realizar la experimentación con parámetros previamente estudiados y que este trabajo se enfoque únicamente en sus objetivos. Se utilizará el solvente eutéctico profundo (Relina) acompañado de yodo que actúa como agente oxidante para mejorar la lixiviación. La experimentación tomará en cuenta 3 variables a analizar: tiempo, temperatura y presión. Se realizaron por duplicado los ensayos para verificar la influencia de calcinación. El análisis de plomo en el solvente se realizará mediante la técnica de absorción atómica (AA). Consiguiente a esto se realizarán cálculos para determinar porcentajes de recuperación de plomo por lixiviación. Finalmente, se determinarán las mejores condiciones para la lixiviación, así como también los mejores resultados entre condiciones.

b. Etapa de implementación

- Preparación de la muestra

Se homogenizó la muestra llegada directamente de la planta de reciclaje de baterías, se tomaron 100 g de escoria ácida, para posteriormente pasar por una separación manual del plomo metálico libre dentro de la escoria que pudo haber quedado del proceso anterior para evitar errores en los resultados. Después se realizó una pulverización de la muestra para mejorar la lixiviación a un tamaño de partícula de aproximadamente 150 micras.

Se dividió la muestra a la mitad para realizar los ensayos con una muestra calcinada y sin calcinar. A la muestra calcinada se le realizó un tratamiento térmico a 300 °C con el fin de oxidar toda la materia que existiese en la muestra y de este modo mejorar la lixiviación.

- Preparación de DES

Se pesaron 23,25 g de cloruro de colina (ChCl) y se secaron en una mufla a 120°C. Después se pesaron 20 g de Úrea. Posteriormente, se mezclaron estos dos componentes en un vaso de precipitación con agitación y calentamiento hasta que toda la mezcla cambie de fase a líquida.

- Preparación de solución lixivante

Se pesaron 107,5 mg de yodo para mezclarlo con 10 g solvente (relina), para posteriormente llevar a un calentamiento en plancha con agitación de 200 rpm por aproximadamente 20 minutos hasta que se disuelva todo el yodo.

- Ensayos de lixiviación

Se ajustó la temperatura de la solución a 30 °C y después se añadieron 200 mg de muestra pulverizada con agitación. Posteriormente se tomaron alícuotas de 0,1 mL en determinados tiempos para todas las etapas experimentales. Se realizaron varias experimentaciones analizando la influencia de: tiempo, temperatura y presión como se detalla a continuación:

Etapa 1: Lixiviación con variación en el tiempo

Se realizaron para la muestra calcinada y sin calcinar. Se tomaron alícuotas por 24 h en los intervalos de: 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 24 h.

Etapa 2: Lixiviación con cambio en la temperatura.

Se realizarán ensayos a tres diferentes temperaturas: 30, 50 y 80 °C. Se tomaron alícuotas cada hora durante 8 h.

Etapa 3. Lixiviación con cambios de presión

Se utilizó un reactor hidrotermal para controlar la temperatura y presión, y determinar la influencia de la presión en la lixiviación. En primer lugar, se ajustó la temperatura de una mufla a 120°C y se colocaron dos reactores hidrotermales con muestra y solución lixivante. Se tomó una alícuota de cada ensayo a las 24 horas.

- *Determinación de la eficiencia de lixiviación*

Las alícuotas tomadas se filtraron usando papel filtro y se pasaron a un matraz aforado de 50 mL. Posteriormente, se añadieron 665 µL de ácido nítrico y se aforó con agua destilada. Finalmente se colocó en viales para enviar a análisis por absorción atómica.

c. Etapa de análisis de resultados

Con los resultados de AA se calcularon los porcentajes de plomo para cada etapa experimental. Finalmente se reportaron las mejores condiciones de tiempo de lixiviación, temperatura y presión.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Reciclaje de metales

El reciclaje es una alternativa muy importante actualmente debido al avance tecnológico del hombre y a la generación considerable de basura electrónica que causa graves impactos negativos en el medioambiente. (Berenguer, Trista, & Deas, 2006). El reciclaje metálico consiste en la recuperación de materiales para elaborar diferentes productos de manera que se reduzca la materia prima y se obtenga un ahorro tanto económico como energético y de recursos. (Norgate & Rankin, 2002)

1.4.2 Recuperación de metales

La recuperación de metales se puede realizar mediante varios caminos tales como: procesos mecánicos, pirometalurgia, hidrometalurgia, electro-obtención, etc. (Li, Liu, & Han, 2016)

1.4.2.1 *Proceso mecánico*

Este método incluye procesos físicos sucesivos tales como molienda, concentración magnética, cribado o tamizado y separación densimétrica. (Timothy & Abbas, 2009)

1.4.2.2 *Proceso pirometalúrgico*

Consiste en la utilización de calor para separar la ganga (silicatos, sulfuros, boratos, etc.) de los metales de interés, es el método más utilizado para la recuperación de metales en residuos a pesar de ser el que más energía consume y más contaminante, debido a que se producen gases tóxicos que se liberan a la atmósfera. (Cuesta & Villa, 2019)

1.4.2.3 *Proceso hidrometalúrgico*

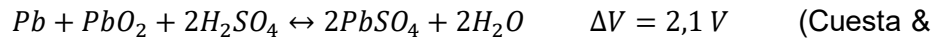
Consiste en la utilización de solventes para lograr lixiviar los metales dentro de la matriz de un residuo. Normalmente la lixiviación se realiza con solventes ácidos o básicos que logran atacar los metales de interés para obtener una solución que posteriormente se la realiza un tratamiento de obtención del metal puro, tales como: electrowinning, precipitación, etc. (Ballantyne, Hallett, & Riley, 2018)

1.4.3 Plomo en baterías automotrices

El plomo es un metal pesado tóxico que se utiliza como electrodo en baterías de vehículos debido a que producen un amperaje suficiente para diversos motores eléctricos a bajo costo, este tipo de baterías se denominan baterías de plomo ácido, el otro electrodo utilizado para la generación de energía eléctrica en estas baterías es dióxido de plomo (PbO_2). Siendo así el plomo la terminal positiva (ánodo) y el dióxido de plomo la terminal negativa (cátodo). Como electrolito se utiliza ácido sulfúrico en solución. (Alba & Muñoz, 2017)

La configuración de las baterías de plomo ácido consiste en una caja plástica llena de placas de plomo (ánodo) y placas de óxido de plomo (cátodo), conectadas en serie para aumentar el voltaje a aproximadamente 12 V, sumergidas en ácido sulfúrico como electrolito y con un aislante en medio para evitar corto-circuitos. (Jung, Zhang, & Zhang, 2016)

La reacción redox que se produce dentro de una batería de Pb-ácido es la siguiente:



(Cuesta & Villa, 2019)

Nótese que la reacción tiene flecha en doble sentido, esto quiere decir que la reacción puede ser reversible (cargar la batería), este aspecto es muy conveniente para el caso de vehículos a combustión interna, ya que el alternador puede recargar la energía revirtiendo el flujo de electrones formando una celda electroquímica. Pero esa cualidad no es para siempre, reduce la vida útil de la batería ya que cierta parte de sulfato de plomo producido se deposita en el fondo del sistema y deja de participar en el proceso. (Jung, Zhang, & Zhang, 2016)

1.4.4 Recuperación de plomo en baterías automotrices

Normalmente las industrias recicladoras de baterías de automóviles utilizan un proceso que empieza con el chancado y separación de componentes tanto plásticos como metálicos. En la siguiente tabla se muestra los componentes principales de la batería plomo-ácido. (Hernández, Torres, & Gasca, 2014)

Tabla 1.4.4.1 Componentes principales de una batería plomo ácido (Errington, Hawkins, & Lim, 2015)

	Componente de batería				
	Ánodo (malla de Pb)	Cátodo (pasta)	Aislante	Estructura de batería	Electrolito
Composición	Pb, Sb, Ca, Sn	PbO ₂ , PbSO ₄	PE, fibra de vidrio	PP, PE	H ₂ SO ₄ y agua
%Peso	25 - 29	35 - 55	4 - 8	5 - 8	11 - 28

La industria Britannia Refined Metals (BRM) utiliza el método Engitec CX (Errington, Hawkins, & Lim, 2015) para el reciclaje de plomo en baterías, el cual se divide en tres partes muy diferenciadas:

- Proceso de separación física
- Desulfuración y producción de sulfato de sodio
- Fundición-refinación y tratamiento de gases

El proceso completo se puede apreciar en el anexo I. (Errington, Hawkins, & Lim, 2015)

El problema que radica en este método es la generación de contaminación en los gases de chimenea tales como material particulado, CO, NO, NO₂, NO_x, SO₂, H₂S, etc. (Troncoso & Jara, 2011)

1.4.5 Alternativa a recuperación de plomo en baterías automotrices

La alternativa más común estudiada es la utilización de la vía hidrometalúrgica con diferentes solventes tanto ácidos como básicos. En primer lugar, se desmantela la batería mediante trituradoras, separadores, etc. Luego se recupera el electrolito que usualmente es ácido sulfúrico en solución. Finalmente se lixivia el componente metálico para la recuperación en solución del plomo. El problema radica en la utilización de solventes muy agresivos para el medio ambiente, lo cual ha enfocado a la comunidad científica en la búsqueda de solventes alternativos amigables. (Ferracin, Chácon, Davoglio, & Rocha, 2002)

Una alternativa importante realizada en China es un proceso hidrometalúrgico basado en la realización de una celda de combustible hidrógeno-dióxido de plomo para el reciclaje de la pasta de las baterías. Según el artículo “Management of used lead acid battery in China: Secondary lead industry progress, policies and problems.” el proyecto está en fase piloto (Tian, Gong, & Wu, 2014).

En el estudio realizado por (Ferracin, Chácon, Davoglio, & Rocha, 2002) se especifica la utilización de agentes lixiviantes alternativos, los cuales son: ácido tetrafluor bórico, glicerol + hidróxido de sodio, tartrato de sodio y potasio + hidróxido de sodio. Siendo el mejor lixiviante la combinación de tartrato de sodio y potasio + hidróxido de sodio. Sin embargo, esta alternativa de recuperación de plomo produciría alta contaminación del agua.

Por otro lado, (Ballantyne, Hallett, & Riley, 2018) indica la utilización de agentes lixiviantes más verdes y especiales, denominados Deep Eutectic Solvents (DES). El plomo se disuelve en forma de sales solubles con una estructura de un DES, para después realizar un proceso de electrowinning y obtener el metal puro.

1.4.6 Deep Eutectic Solvents (DES)

Los Deep Eutectic Solvents son conocidos como una clase de líquidos iónicos debido a que poseen características y propiedades similares con éstos. Son sistemas formados por la unión de ácidos o bases de Lewis o Bronsted, los cuales contienen varias especies catiónicas o aniónicas. Por otro lado, los líquidos iónicos son formados principalmente por

un tipo de anión o catión. A pesar de ser similares con respecto a sus propiedades físicas, tienen propiedades químicas muy diferentes entre sí. (Su, Xiong, & Guo, 2018)

Estos solventes son llamados solventes verdes ya que al poseer baja presión de vapor se mejora el control de sus vapores a pesar de ser irremediable su emisión en ambientes líquidos. Aunque al ser de bajo tiempo de descomposición tampoco es un problema para el ecosistema acuático (Villa, 2017)

La estructura de estos solventes es de iones grandes y no simétricos de bajo punto de fusión. Son normalmente obtenidos por la unión de una sal de amonio con una sal metálica o un donador de enlaces de hidrógeno. (Landa-Castro, 2020)

Un ejemplo de una sal de amonio es el cloruro de colina (ChCl), comúnmente utilizado para desarrollar DES, su fórmula es $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{-Cl}^-$. Este compuesto no es tóxico y es de relativamente bajo costo. Está caracterizado como una provitamina en ciertos países de Europa y es producida con el fin de preparar un suplemento alimenticio para animales. Su producción se la realiza por medio de una reacción en fase gaseosa de ácido clorhídrico, óxido de etileno y tri-metilamina. (Smith & Abbott, 2014)

La característica de fase más primordial en esta clase de solventes es que su punto de fusión (congelamiento) varía de forma eutéctica con respecto a la composición de los componentes. El punto eutéctico de un DES es la composición a la cual se llega a la temperatura más baja posible de una mezcla entre dos componentes para que la mezcla se encuentre como líquida (como indica la siguiente figura), especialmente se busca que esta temperatura sea más baja que la temperatura ambiente para poder controlar su eficiencia lixivante para generalmente metales pesados. (Smith & Abbott, 2014)

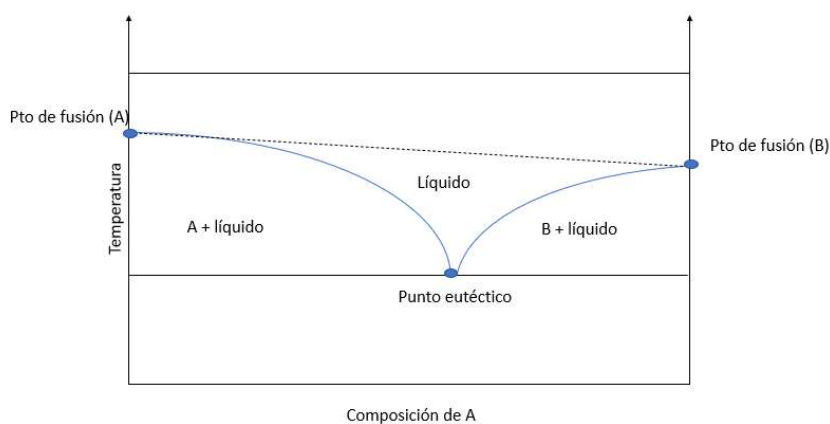


Figura 1.4.6.1 Diagrama de fases de una mezcla eutéctica (Realizado por: Martín Mora)

El solvente utilizado en el presente trabajo fue relina (su estructura se especifica en la figura a continuación), el cual es la mezcla de cloruro de colina con urea en la proporción molar de 1:2, los cuales tienen como punto de fusión por separado de 303 y 134 °C respectivamente, mientras que la disolución eutéctica tiene como punto de congelación 12 °C que es por debajo de la temperatura ambiente, por lo tanto, es fácil su manejo. (Smith & Abbott, 2014)

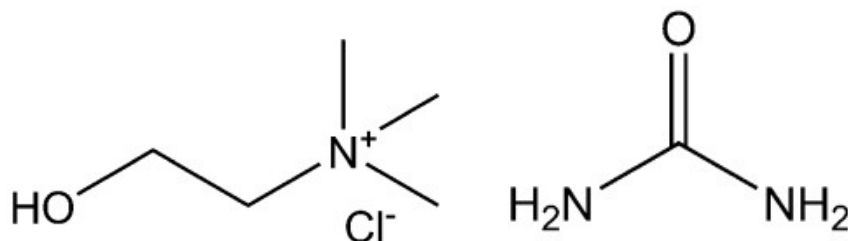


Figura 1.4.6.2. Estructura química del cloruro de colina y la urea, respectivamente. (Smith & Abbott, 2014)

Las características más importantes de la relina se pueden apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 1.4.6.1 Propiedades y características físicas de la Relina (Alonso, Baeza, Chinchilla, Gómez, & Guillena, 2018)

	Relación ChCl- Urea	T. fusión(°C)	Densidad (g/cm³)	Viscosidad (cP)	Biodegradabilidad (%)	T. de preparación (°C)
Relina	1:2	12	1.25	750 (25°C)	97.1	75

1.4.6.1 Uso de DES en la lixiviación de metales

Se han realizado varias investigaciones del uso de DES para lixiviación de metales, tal como indica el estudio de (Ballantyne, Hallett, & Riley, 2018) en el que usa Etalina, el cual es un DES que combina el etilenglicol con cloruro de colina en proporción 2:1. En el mismo, se muestra que el dióxido de plomo es la forma de plomo más soluble en la Etalina, por lo que es una buena alternativa para la lixiviación de escorias de baterías.

Otro estudio realizado por (Rusen & Ali, 2017) indica la lixiviación de zinc y plomo mediante la utilización de un DES, denominado Relina que combina la urea con cloruro de colina en proporción 2:1. En esta investigación se indica que existe una máxima recuperación de zinc de 56 %. Por lo tanto, la relina es un buen solvente para la recuperación de metales. También se afirma que la lixiviación mejora con la temperatura a pesar de disolver hierro

indeseable. Dichos solventes DES son alternativas muy consideradas en la comunidad científica ya que son seguros, limpios y de baja toxicidad.

2 METODOLOGÍA

En el presente trabajo se dio un enfoque cuantitativo, debido a que se realiza mediciones de la variable concentración de plomo mediante análisis de absorción atómica.

El trabajo es del tipo exploratorio, debido a que se investigó la eficiencia de un solvente poco conocido y no se tiene claramente definida su manera de trabajar en la lixiviación de escorias de baterías de plomo.

- **Preparación de muestra**

Para la experimentación del presente trabajo, en primer lugar se homogenizó la muestra obtenida de la planta de reciclaje Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA. Se tomaron 100 g de escoria ácida, después se realizó una clasificación manual del plomo metálico libre dentro de la escoria para evitar errores en los resultados. Posteriormente se realizó un proceso de pulverización a un diámetro de partícula de aproximadamente 150 micrómetros por 30 s, para ayudar a lixiviación, como se muestra en la fotografía de la figura 2.1.



Figura 2.1. Preparación de muestra (pulverización)

Se dividió nuevamente la muestra para separar la mitad y realizar calcinación en una estufa a 300 °C por 24 h con el fin de oxidar todas las formas presentes de plomo en la muestra y que de este modo se mejore la lixiviación.

- **Caracterización de la muestra**

Se realizaron dos análisis a la muestra utilizada en el presente trabajo, se realizó en primera instancia un análisis de Fluorescencia de Rayos X de una pastilla prensada de la muestra. Se utilizó un equipo X S8 Tiger, con el programa Spectra Plus.

También, se realizó un análisis de Difracción de Rayos, utilizando un difractómetro D8 ADVANCE y el software Diffrac plus (EVA) para la cuantificación.

- **Preparación de DES**

Se pesaron 23,25 g de cloruro de colina y se secaron en una mufla a 120 °C durante media hora. Después se pesaron 20 g de Úrea anhidra. Posteriormente, se esperó hasta que se enfríe el cloruro de colina hasta temperatura ambiente, finalmente se mezclaron los dos componentes en un vaso de precipitación a 80 °C sobre una plancha de calentamiento con agitación y temperatura controladas hasta obtener una solución clara y sin turbidez.

- **Preparación de solución lixivante**

Se pesaron 107,5 mg de yodo-yoduro, después se mezclaron con 10 g de solvente (relina) de tal manera que tenga una concentración de yodo de 0,1 N. Se realizó la mezcla mediante un matraz y una plancha de calentamiento hasta 70 °C y con agitación constante de 200 rpm por aproximadamente 20 minutos hasta que se disuelva totalmente el yodo-yoduro. (Ver figura 2.2)

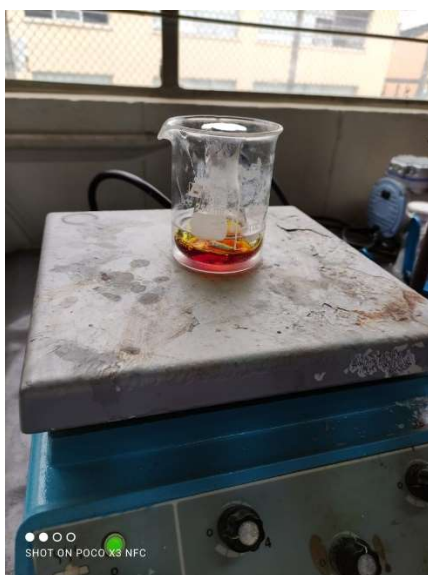


Figura 2.2. Preparación de solución lixivante (Relina)

- **Ensayos de lixiviación**

Se ajustó la temperatura de la solución en una plancha de calentamiento con control de temperatura para mantener a 30°C , después se añadieron 200 mg de muestra pulverizada y luego se ajustó agitación continua a 200 rpm. Posteriormente se tomaron alícuotas de 0,1 mL en determinados tiempos para las diferentes etapas experimentales.



Figura 2.3. Inicio de lixiviación en plancha de calentamiento

1. *Lixiviación con variación en el tiempo*

Se realizaron ensayos para la muestra calcinada y sin calcinar. Se ajustó la temperatura de la plancha de calentamiento a 70°C aproximadamente para obtener un baño maría con una temperatura de 30°C. Se encendió la agitación a 200 rpm. Se tomaron alícuotas por 24 h en los intervalos de: 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 24 horas, para verificar la cinética de la lixiviación y obtener el mejor para el proceso de lixiviación.

2. *Lixiviación con cambio en la temperatura*

Se realizaron ensayos a tres temperaturas diferentes: 30, 50 y 80 °C, manteniendo la agitación constante de 200 rpm. Se tomaron alícuotas cada hora durante 8h. En este caso se desea verificar la influencia de la temperatura en la lixiviación.

3. *Lixiviación con cambio de presión*

Se utilizaron reactores hidrotermales para el control de temperatura y con volumen constante, es decir, a presión controlada. Se ajustó una mufla a una temperatura de 120°C y se esperó hasta la estabilización de la temperatura. Mientras tanto se prepararon los reactores hidrotermales, donde se colocó la solución lixiviante con la muestra. Finalmente, se colocaron los reactores dentro de la mufla y se esperó 24 h para tomar las alícuotas. En este caso se desea verificar la influencia de la presión en la lixiviación de plomo de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de las baterías de automotores.

- **Determinación de la eficiencia de lixiviación**

Las alícuotas se filtraron usando papel filtro, luego se aforaron a un matraz de 50 mL. Posteriormente, se añadieron 665 µL de HNO₃ y se aforó con agua destilada. Finalmente se colocaron en viales para realizar análisis por absorción atómica, como se muestra en la figura a continuación.



Figura 2.4. Toma de alícuotas para análisis de absorción atómica

- **Análisis de resultados**

Con los resultados obtenidos en absorción atómica para análisis de plomo en solución, se determinaron los porcentajes de recuperación de plomo para cada etapa experimental, mediante cálculos. Se reportaron las mejores condiciones de tiempo, temperatura y presión.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

En el primer ensayo realizado a temperatura constante de 30°C y con agitación de 200 rpm, se llegaron a los siguientes resultados de recuperación de plomo. Éstos se presentan en la figura 3.1.

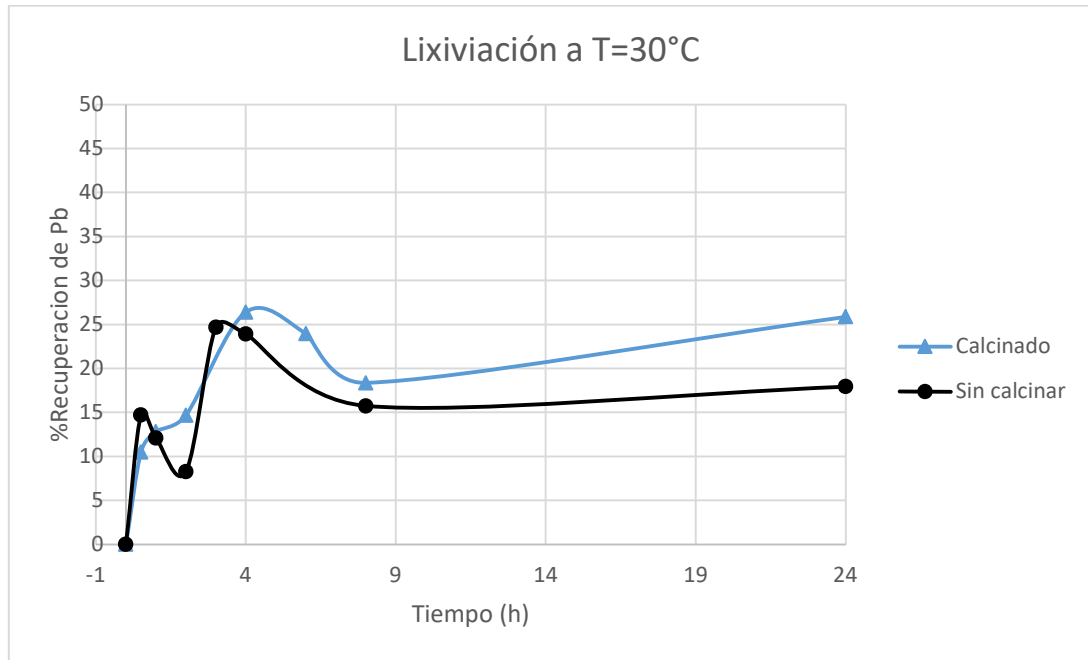


Figura 3.1. Resultados de cinética de lixiviación a 30°C de muestras calcinadas y sin calcinar

Se puede apreciar en dichos resultados claramente que la lixiviación mejora con respecto a un tratamiento térmico previo de calcinación, el cual se realizó a 300 °C. La recuperación de plomo mejora debido a que existe mayor cantidad de plomo en forma de óxidos en la muestra calcinada ya que la termodinámica de los óxidos de plomo favorece a la formación de estos compuestos oxidados. (González, 1999). Se infiere que el plomo se encuentra en forma de óxidos debido a los pretratamientos realizados en las muestras, es decir la calcinación, ya que se sabe que el plomo a una temperatura de 300°C únicamente sufre una oxidación. (González, 1999)

La tendencia de la lixiviación es ascendente con el tiempo, esta característica es común en las gráficas de recuperación de metales, aunque como se puede observar existen varios puntos en los que difiere la recuperación siempre ascendente, esto sucede debido a que en la toma de alícuotas se extrae cierta cantidad de escoria (reactivo) lo cual provoca un

cambio de dirección en la lixiviación, se favorece la producción de reactivo y se disminuyen los productos disueltos. (Atienza & Morais, 2017).

Las máximas recuperaciones para este ensayo se presentan en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Recuperaciones máximas a 30°C

	Muestra sin calcinar	Muestra calcinada
Recuperaciones máximas (%)	24,7	26,4
Tiempo óptimo (h)	3	4

Se puede apreciar que el tiempo en el cual se llega a la máxima lixiviación no es el tiempo máximo, por lo tanto, existe un tiempo óptimo que oscila entre 3-4 horas. Por esta razón los posteriores ensayos se realizaron únicamente hasta las 8 horas de lixiviación, excepto en los ensayos en reactores hidrotermales que si se realizaron hasta 24 horas.

Los resultados del siguiente ensayo realizado a una temperatura de 50°C se presentan en la figura 3.2.

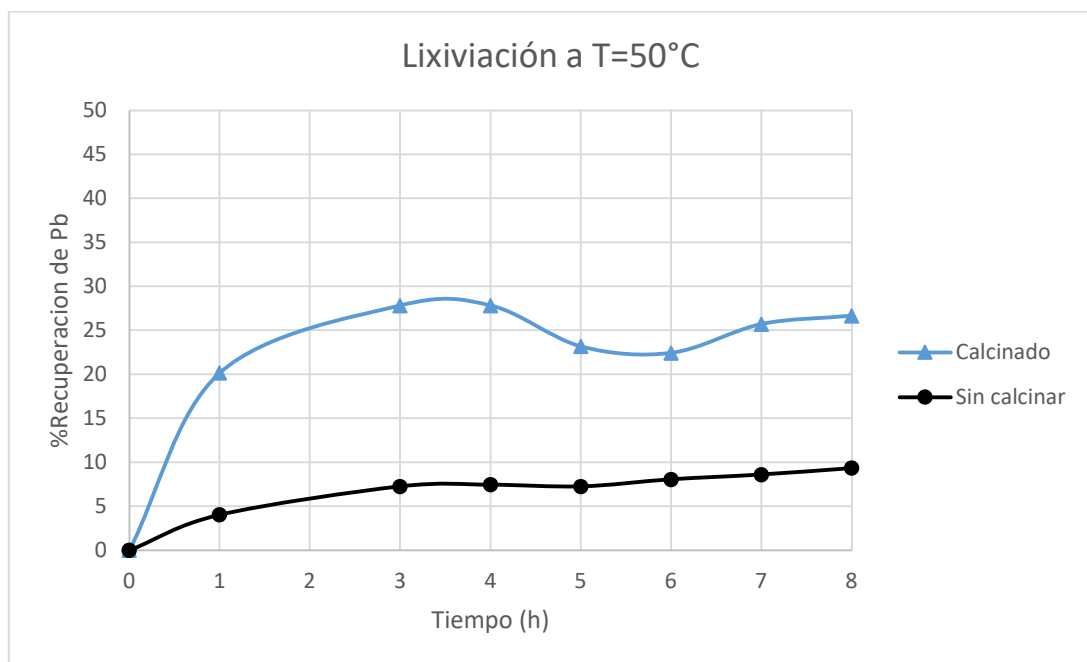


Figura 3.2. Resultados de cinética de lixiviación a 50°C de muestras calcinadas y sin calcinar

En este ensayo se puede apreciar claramente que en la muestra calcinada se recupera el plomo de mejor manera que en la muestra sin calcinar. También se puede apreciar que se mejora la recuperación debido al aumento de la temperatura. Se sabe que en la mayoría de los casos la solubilidad de ciertas sustancias mejora con el aumento de la temperatura, esto es debido a que aumenta la velocidad de las moléculas y del mismo modo aumenta la interacción entre reactivos, lo cual favorece la lixiviación. (Villa & Agudelo, 2018)

Las máximas recuperaciones para este ensayo se presentan en la tabla 3.2

Tabla 3.2. Recuperaciones máximas a 50°C

	Muestra sin calcinar	Muestra calcinada
Recuperaciones máximas (%)	9,4	27,8
Tiempo óptimo (h)	8	3

Como se puede apreciar, la recuperación para el caso de la muestra sin calcinar es ligeramente constante después de las 3 horas, lo cual podría interpretarse como que la lixiviación termina a ese tiempo.

A continuación, en la siguiente figura, se muestran los resultados del 3er ensayo realizado a 80 °C.

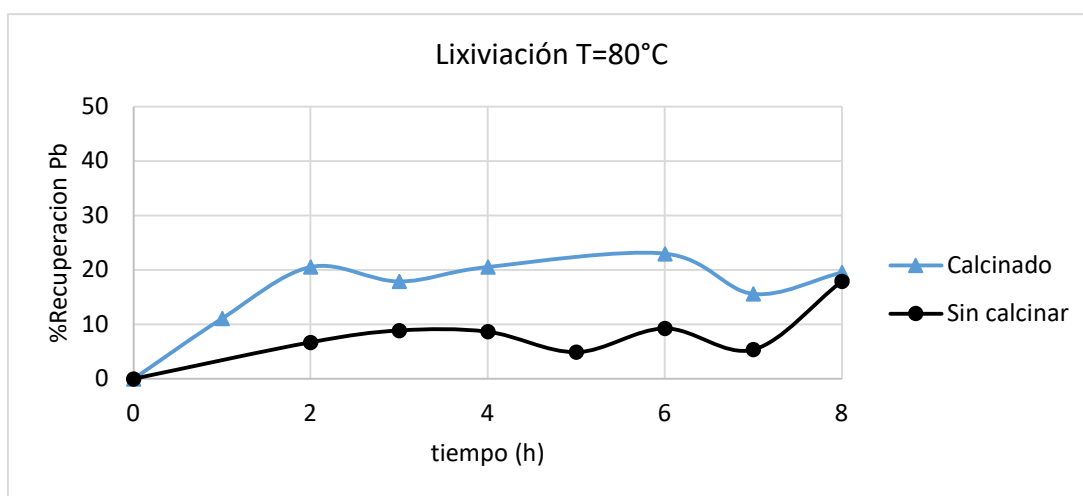


Figura 3.3. Resultados de cinética de lixiviación a 80 °C de muestras calcinadas y sin calcinar

En el 3er ensayo presentado se puede observar de igual manera que la lixiviación mejora con la muestra calcinada. Sin embargo, se puede apreciar que la máxima recuperación disminuye con respecto al anterior ensayo, esto es debido a que posiblemente exista una baja selectividad del solvente al aumentar la temperatura. Según el estudio realizado por (Zaldaña & Zavaleta, 2016), la selectividad varía con la temperatura ya que cada especie química tiene diferente termodinámica, la cantidad de otros metales como el hierro, zinc, etc, interfiere en el proceso de lixiviación.

Las máximas recuperaciones para este ensayo se presentan en la tabla 3.3

Tabla 3.3. Recuperaciones máximas a 80°C

	Muestra sin calcinar	Muestra calcinada
Recuperaciones máximas (%)	18,0	23,0
Tiempo óptimo (h)	8	6

En este caso, el tiempo óptimo para la muestra calcinada fue de 6 horas, lo cual también tiene influencia con la temperatura y componentes que interfieren en la cinética de lixiviación.

En la figura 3.4 se puede apreciar los resultados del último ensayo realizado en reactores hidrotermales controlados en una estufa a 120°C por un tiempo de 24h.

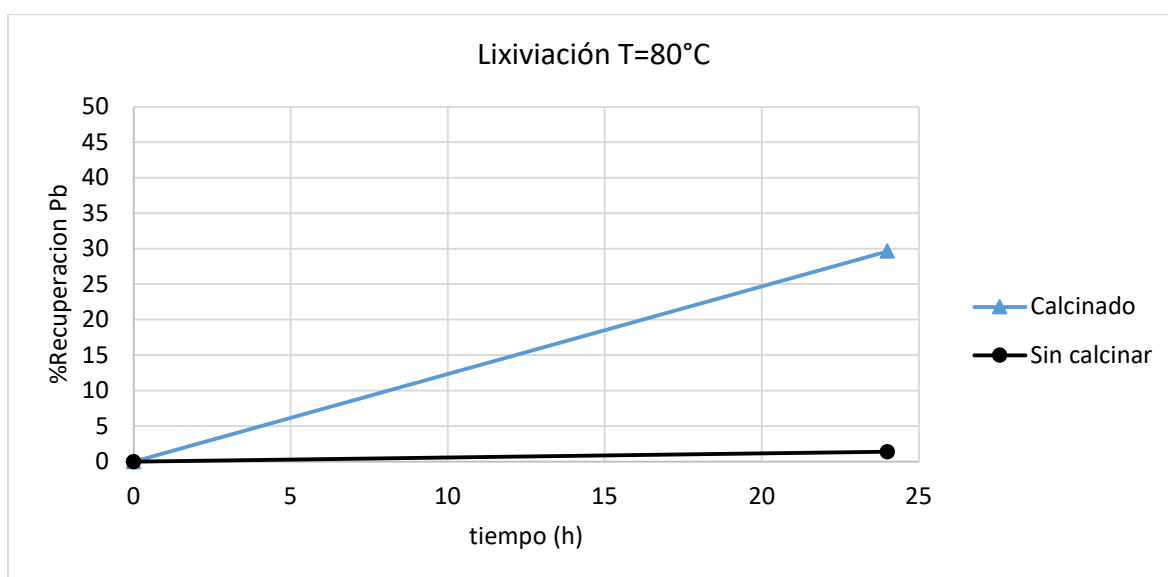


Figura 3.4. Resultados de lixiviación a 120°C de muestras calcinadas y sin calcinar

Como se puede observar la máxima recuperación fue de 29,64 %, la cual se obtuvo mediante la utilización de un reactor cerrado a presión a 120 °C. A pesar de no existir agitación continua, la recuperación aumenta en el reactor hidrotermal debido a que la presión influye de manera positiva a la lixiviación. La temperatura es otro factor muy importante para la lixiviación de plomo, en este caso 120 °C es ideal para el ensayo.

Finalmente se puede apreciar una tabla comparativa de las máximas recuperaciones de todos los ensayos.

Tabla 3.5. Comparación entre recuperaciones de los diferentes ensayos

Condición de la muestra	Muestra sin calcinar				Muestra calcinada			
	30	50	80	120	30	50	80	120
Temperatura (°C)	30	50	80	120	30	50	80	120
Recuperaciones máximas (%)	24,7	9,4	18,0	1,4	26,4	27,8	23,0	29,6

Se puede apreciar que la máxima recuperación en todos los ensayos fue de 29,6 % en el ensayo realizado con la muestra calcinada a una temperatura de 120°C. La razón es claramente el aumento de presión y temperatura, ya que estos factores ayudan a la interacción entre solvente-soluto, a pesar de no poseer una agitación continua dentro del reactor hidrotermal la recuperación fue máxima para la muestra calcinada.

En el artículo “ Fundamental Studies on Electrochemical Deposition of Lead from Lead Oxide in 2:1 Urea/Choline Chloride Ionic Liquids.” se especifica que la máxima solubilidad del óxido de plomo en la resina es de 0,075 M (Yang & Reddy, 2014). Esta solubilidad se puede comparar con la máxima recuperación de plomo en el ensayo de lixiviación a 30°C. Se calculó la recuperación obtenida en forma de concentración molar y se muestran los resultados en la siguiente tabla comparando con los datos bibliográficos.

Tabla 3.6. Comparación entre recuperaciones de los diferentes ensayos

	Muestra calcinada a 30°C	Resultado de artículo bibliográfico (Yang & Reddy, 2014)
Concentración (M)	0,280	0,075

Como se puede apreciar, la solubilidad obtenida en el estudio de Yang et al., es más baja que la experimental, esto es debido a que los autores realizaron los ensayos con óxido de plomo (II) puro. Sin embargo, en la muestra de escoria de baterías se encuentra plomo en forma de varios compuestos tales como: $PbSO_4$, PbS , PbO , PbO_2 y Pb .

En el estudio presentado por (Su, Xiong, & Guo, 2018) se realizó un ensayo de lixiviación con relina a suelos que contenían plomo, en la siguiente tabla se comparan los resultados con los obtenidos en esta experimentación.

Tabla 3.7. Comparación entre recuperaciones de bibliografía y recuperaciones experimentales (Su, Xiong, & Guo, 2018)

	Máxima recuperación Reactor hidrotermal T=120°C	Resultado de artículo bibliográfico
Recuperación de plomo (%)	29,6	68,7

Como se puede apreciar la recuperación obtenida en el presente trabajo es bajo con respecto al dato bibliográfico, esto es debido a las condiciones de los dos trabajos. En primer lugar, el agente oxidante utilizado en el presente trabajo es yodo (I_2) mientras que en el trabajo realizado por (Su, Xiong, & Guo, 2018) se utiliza ácido oxálico. Por otro lado, la toma de alícuotas en este trabajo fue una limitante debido a que se extrae cierta cantidad de muestra que se pierde en el proceso de filtración. Finalmente, el origen de la muestra en el presente artículo fue de escorias de una planta de reciclaje de baterías automotrices, mientras que en el estudio citado se usaron suelos contaminados con plomo de una mina en China.

En el artículo publicado de: (Rojas, Echeverry, & Sierra, 2018), se realiza un estudio de la recuperación de plomo de la misma fuente que esta investigación, es decir del reciclaje de baterías. A continuación, se presenta la comparación de los resultados.

Tabla 3.8. Comparación entre recuperaciones de bibliográficas (Rojas, Echeverry, & Sierra, 2018)

	Máxima recuperación Reactor hidrotérmal T=120°C	Resultado de artículo bibliográfico		
		Solvente	Relina	Citrato de sodio
Recuperación de plomo (%)	29,6		76,8	99,0

Como se puede observar, la recuperación del presente trabajo es baja con respecto a los resultados del artículo de Rojas. Esto es debido a que se utilizaron otros solventes que son mejores lixiviantes para las diferentes formas del plomo, en su mayoría para PbO y PbO₂. (Rojas, Echeverry, & Sierra, 2018).

3.2 Conclusiones

- La relina es una buena alternativa para la recuperación de plomo en el reciclaje de baterías automotrices con una recuperación máxima de 29,6 %.
- Se obtuvieron las mejores condiciones para la lixiviación de plomo de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de baterías, las cuales fueron:
 1. Velocidad de agitación: 300 rpm
 2. Pretratamiento de calcinación: Sí
 3. Temperatura: 120 °C
 4. Tiempo de lixiviación: 3 h
 5. Presurización: Sí
- Las recuperaciones obtenidas en el presente artículo son bajas con respecto a diferentes ensayos realizados en otras investigaciones similares, debido a las condiciones de cada prueba hecha en los diferentes trabajos.
- La influencia de la temperatura en el presente ensayo es positiva para la lixiviación hasta cierto punto, debido a que también se favorece la disolución de otros metales que interfieren.

- La mejor alternativa para la lixiviación de escorias de reciclaje de baterías es mediante un reactor a volumen constante y con control de temperatura para mejorar la lixiviación.

3.3 Recomendaciones

- Se recomienda controlar el porcentaje de sólidos para la lixiviación, ya que existe cierta cantidad de muestra sólida que se extrae con la alícuota e interfiere con el equilibrio de la reacción.
- Se recomienda controlar la concentración del solvente para verificar la mejor condición para la lixiviación.
- La concentración de yodo se debe variar como agente oxidante ya que en otras fuentes bibliográficas se puede apreciar su importante influencia.
- Se recomienda evitar la humedad en la preparación de la Relina, debido a que puede causar que con el tiempo la solución se enturbie.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alba, C., & Muñoz, M. (2017). Estudio y fabricación de una batería ácido plomo. *Tecnológico de Estudios Superiores de Cuautitlán Izcalli*.
- Alonso, D., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., & Guillena, G. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de Química*.
- Atienza, J., & Morais, S. (2017). Equilibrios de solubilidad. *Universitat Politècnica de Valencia*.
- Ballantyne, A., Hallett, J., & Riley, J. (2018). Lead acid battery recycling for the twenty-first century. *Royal Society open science*.
- Berenguer, M., Trista, J., & Deas, D. (2006). El reciclaje, la industria del futuro. *Ciencia en su PC*.
- Cuesta, I., & Villa, W. (2019). Análisis de factibilidad técnica del proceso pirometalúrgico para reciclaje de baterías de vehículos con motores eléctricos en Ecuador. *Universidad Politécnica Salesiana*.
- Errington, B., Hawkins, P., & Lim, A. (2015). ISASMELT para reciclaje de plomo. *Xstrata Technology*.

- Ferracin, L., Chácon, A., Davoglio, R., & Rocha, L. (2002). Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process. *Elsevier*.
- González, P. (1999). Química de los metales. *Alambique 21*.
- Hernández, O., Torres, J., & Gasca, G. (2014). Reciclaje de pilas y extracción de metales. *Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México*(10).
- Jung, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2016). *Lead-Acid Battery Technologies: Fundamentals, Materials, and Applications*. New York: CRC Press.
- Landa-Castro, M. (2020). Electrodeposición de nanopartículas bimetálicas Pd-Co usando el disolvente eutéctico profundo Reline. *Congreso de la sociedad mexicana de electroquímica*.
- Li, M., Liu, J., & Han, W. (2016). Recycling and management of waste lead-acid batteries: A mini-review. *Waste Management and Research*, 298-306.
- Norgate, T., & Rankin, W. (2002). The role of metals in sustainable development. *Green Processing*, 49-55.
- Rojas, N., Echeverry, L., & Sierra, S. (2018). Termo-cinética de la lixiviación de plomo a partir de baterías recicladas. *Ingeniería y desarrollo*.
- Rusen, A., & Ali, M. (2017). Investigation of Various Metal Recoveries from Zinc Plant Leach Residue by Choline-Chloride Agent. *Ingenta Connect*.
- Smith, E., & Abbott, A. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *ACS*.
- Su, M., Xiong, H., & Guo, Q. (2018). Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent Enhanced Removal of Lead from Mining Area Soil in the Presence of Oxalic Acid. *Yunnan Minzu University*.
- Su, M., Xiong, H., & Guo, Q. (2018). Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent Enhanced Removal of Lead from Mining Area Soil in the Presence of Oxalic Acid. *Yunnan Minzu University*.
- Tian, X., Gong, Y., & Wu, Y. (2014). Management of used lead acid battery in China: Secondary lead industry progress, policies and problems. *Elsevier*, 6-7.
- Timothy, E., & Abbas, M. (2009). The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries. *Power Sources*.
- Troncoso, M., & Jara, M. (2011). Proyecto de viabilidad técnica y ambiental de la gestión del reciclaje y la disposición final de las baterías de plomo-ácido de 12 voltios en Guayaquil. *Universidad de Guayaquil*.
- Villa, L. (2017). Análisis comparativo de agentes lixiviantes orgánicos para el reciclaje de plomo a partir de baterías de automóvil. *Universidad Nacional de Colombia*.
- Villa, L., & Agudelo, W. (2018). Thermodynamic study of the leaching of recycled lead with sodium citrate. *Ciencia en Desarrollo*.

- Yang, H., & Reddy, R. (2014). Fundamental Studies on Electrochemical Deposition of Lead from Lead Oxide in 2:1 Urea/Choline Chloride Ionic Liquids. *Electrochimica Society*.
- Zaldaña, E., & Zavaleta, G. (2016). "Influencia de la temperatura y de la granulometría en el pre-tratamiento por lixiviación alcalina (Na_2S y NaOH) de un mineral refractario con contenido de arsénico(As) procedente de Sayapullo, para incrementar la recuperación de oro mediante cianuración. *Universidad Nacional de Trujillo*.

5 ANEXOS

ANEXO I. Diagrama de reciclaje CX Engitec - Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA

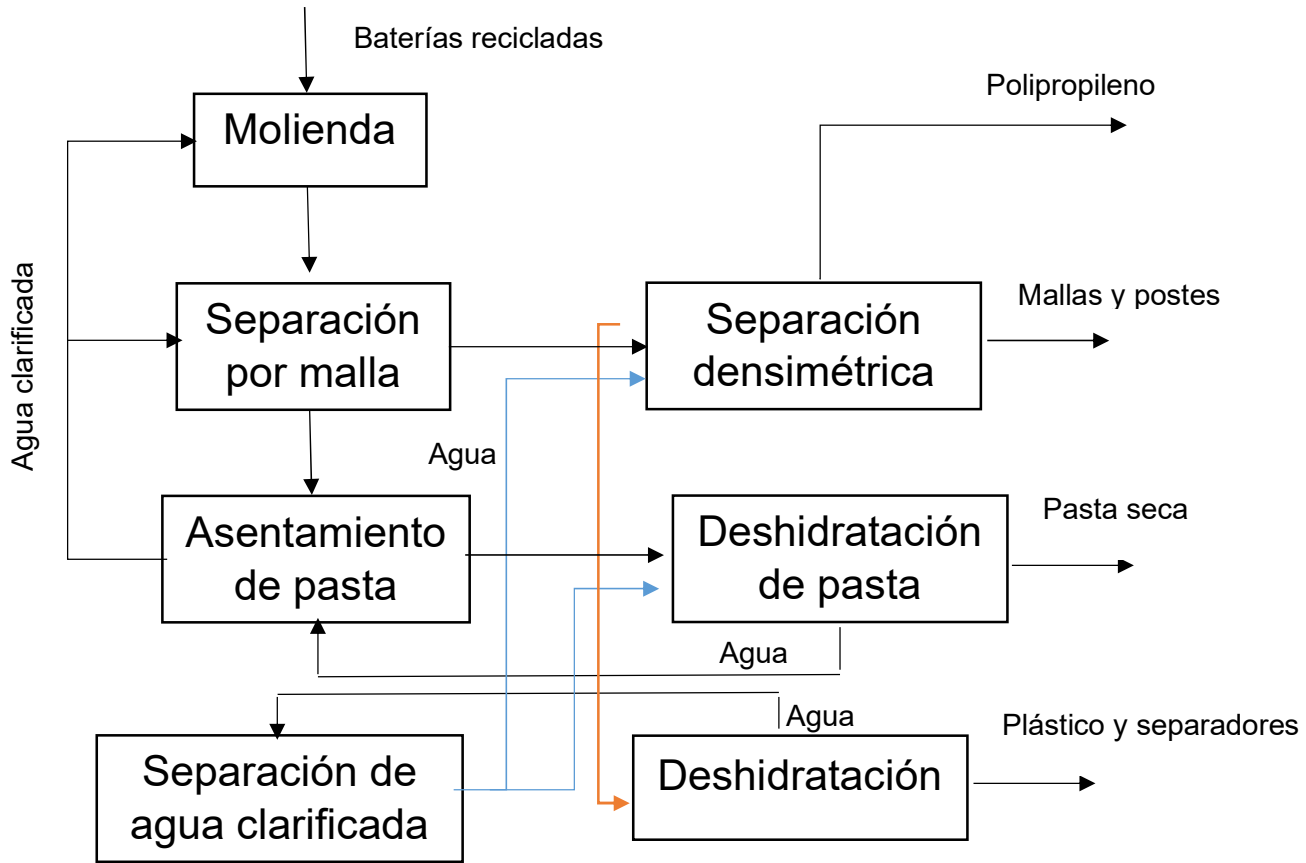


Figura A1. Diagrama de CX Engitec (Realizado por: Martín Mora)

ANEXO II. Cálculo de recuperaciones

Tabla A1. Cálculos para recuperaciones de plomo 1er ensayo T=30°C sin calcinar

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alícuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm ³)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
0.5	0.74	0.73	50	0.0365	100	365	1.1191	9.99	8.926816192	3.25828791	14.7225993
1	0.61	0.6	50	0.03	100	300	1.1191	9.99	8.926816192	2.678044857	12.100766
2	0.42	0.41	50	0.0205	100	205	1.1191	9.99	8.926816192	1.829997319	8.26885716
3	1.48	1.47	50	0.0735	120	612.5	1.1191	9.99	8.926816192	5.467674917	24.7057311
4	1.67	1.66	50	0.083	140	592.8571429	1.1191	9.99	8.926816192	5.292326742	23.9134191
6	0.03	0.02	50	0.001	100	10	1.1191	9.99	8.926816192	0.089268162	0.40335887
8	1.26	1.25	50	0.0625	160	390.625	1.1191	9.99	8.926816192	3.487037575	15.7562061
24	0.9	0.89	50	0.0445	100	445	1.1191	9.99	8.926816192	3.972433205	17.9494705

Tabla A2. Cálculos para recuperaciones de plomo 2do ensayo T=30°C con calcinación

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alícuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm ³)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
0.5	0.53	0.52	50	0.026	100	260	1.1191	9.99	8.926816192	2.32097221	10.48733105
1	0.71	0.7	50	0.035	110	318.1818182	1.1191	9.99	8.926816192	2.840350606	12.83414639
2	0.81	0.8	50	0.04	110	363.6363636	1.1191	9.99	8.926816192	3.246114979	14.66759588
3	0.63	0.62	50	0.031	100	310	1.1191	9.99	8.926816192	2.767313019	12.50412549
4	1.32	1.31	50	0.0655	100	655	1.1191	9.99	8.926816192	5.847064605	26.42000707
6	1.08	1.07	50	0.0535	90	594.4444444	1.1191	9.99	8.926816192	5.306496292	23.97744493
8	0.83	0.82	50	0.041	90	455.5555556	1.1191	9.99	8.926816192	4.066660709	18.37523817
24	1.55	1.54	50	0.077	120	641.6666667	1.1191	9.99	8.926816192	5.72804039	25.88219522

Tabla A3. Cálculos para recuperaciones de plomo 3er ensayo T=50°C sin calcinar

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alícuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm ³)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.02	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
1	0.22	0.2	50	0.01	100	100	1.1191	9.99	8.926816192	0.892681619	4.033588866
2	0.18	0.16	50	0.008	100	80	1.1191	9.99	8.926816192	0.714145295	3.226871093
3	0.38	0.36	50	0.018	100	180	1.1191	9.99	8.926816192	1.606826914	7.260459959
4	0.39	0.37	50	0.0185	100	185	1.1191	9.99	8.926816192	1.651460995	7.462139402
5	0.38	0.36	50	0.018	100	180	1.1191	9.99	8.926816192	1.606826914	7.260459959
6	0.42	0.4	50	0.02	100	200	1.1191	9.99	8.926816192	1.785363238	8.067177732
7	0.49	0.47	50	0.0235	110	213.6363636	1.1191	9.99	8.926816192	1.90709255	8.617212578
8	0.53	0.51	50	0.0255	110	231.8181818	1.1191	9.99	8.926816192	2.069398299	9.350592372

Tabla A4. Cálculos para recuperaciones de plomo 4to ensayo T=50°C calcinado

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alicuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm3)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
1	1.01	1	50	0.05	100	500	1.1191	9.99	8.926816192	4.463408096	20.16794433
2	0.46	0.45	50	0.0225	100	225	1.1191	9.99	8.926816192	2.008533643	9.075574949
3	1.39	1.38	50	0.069	100	690	1.1191	9.99	8.926816192	6.159503172	27.83176318
4	1.39	1.38	50	0.069	100	690	1.1191	9.99	8.926816192	6.159503172	27.83176318
5	0.93	0.92	50	0.046	80	575	1.1191	9.99	8.926816192	5.13291931	23.19313598
6	0.9	0.89	50	0.0445	80	556.25	1.1191	9.99	8.926816192	4.965541507	22.43683807
7	1.03	1.02	50	0.051	80	637.5	1.1191	9.99	8.926816192	5.690845322	25.71412902
8	1.2	1.19	50	0.0595	90	661.1111111	1.1191	9.99	8.926816192	5.901617371	26.66650417

Tabla A5. Cálculos para recuperaciones de plomo 5to ensayo T=80°C sin calcinar

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alicuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm3)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
1	0.95	0.94	50	0.047	100	470	1.1191	9.99	8.926816192	4.19560361	18.95786767
2	0.31	0.3	50	0.015	90	166.6666667	1.1191	9.99	8.926816192	1.487802699	6.72264811
3	0.45	0.44	50	0.022	100	220	1.1191	9.99	8.926816192	1.963899562	8.873895506
4	0.44	0.43	50	0.0215	100	215	1.1191	9.99	8.926816192	1.919265481	8.672216062
5	0.23	0.22	50	0.011	90	122.2222222	1.1191	9.99	8.926816192	1.091055312	4.929941948
6	0.47	0.46	50	0.023	100	230	1.1191	9.99	8.926816192	2.053167724	9.277254392
7	0.25	0.24	50	0.012	90	133.3333333	1.1191	9.99	8.926816192	1.190242159	5.378118488
8	0.9	0.89	50	0.0445	100	445	1.1191	9.99	8.926816192	3.972433205	17.94947045

Tabla A6. Cálculos para recuperaciones de plomo 6to ensayo T=80°C calcinado

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alicuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm3)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
1	0.56	0.55	50	0.0275	100	275	1.1191	9.99	8.926816192	2.454874453	11.09236938
2	1.03	1.02	50	0.051	100	510	1.1191	9.99	8.926816192	4.552676258	20.57130322
3	0.81	0.8	50	0.04	90	444.4444444	1.1191	9.99	8.926816192	3.967473863	17.92706163
4	1.03	1.02	50	0.051	100	510	1.1191	9.99	8.926816192	4.552676258	20.57130322
5	0.45	0.44	50	0.022	100	220	1.1191	9.99	8.926816192	1.963899562	8.873895506
6	1.15	1.14	50	0.057	100	570	1.1191	9.99	8.926816192	5.088285229	22.99145654
7	0.63	0.62	50	0.031	80	387.5	1.1191	9.99	8.926816192	3.459141274	15.63015686
8	0.98	0.97	50	0.0485	100	485	1.1191	9.99	8.926816192	4.329505853	19.562906

Tabla A7. Cálculos para recuperaciones de plomo 7mo ensayo T=120°C sin calcinar en reactor hidrotermal

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alícuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm ³)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
24	0.08	0.07	50	0.0035	100	35	1.1191	9.99	8.926816192	0.312438567	1.411756103

Tabla A8. Cálculos para recuperaciones de plomo 8vo ensayo T=120°C calcinado en reactor hidrotermal

t (h)	Pb (mg/L) AA	Pb (mg/L)	Dilución (mL)	Pb (mg)	Volumen de alícuota (µL)	Pb en DES (mg/L)	Densidad DES (g/cm ³)	Masa DES (g)	Volumen DES (mL)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0.01	0	50	0	100	0	1.1191	9.99	8.926816192	0	0
24	1.48	1.47	50	0.0735	100	735	1.1191	9.99	8.926816192	6.561209901	29.64687817

ANEXO III. Caracterización de muestra

Elemento	Muestra
	Contenido (%)
Fe	26.33
Na	11.67
S	9.57
Pb	5.36
Si	2.13
Al	0.77
Ca	0.63
Ba	0.33
Sn	0.33
P	0.17
Mn	0.15
Cu	0.13
Ce	0.12
Mg	0.12
K	0.12
Cl	0.06
Zn	0.05
Ti	0.05
Cr	0.04
Ni	0.02
Se	0.01

Tabla A1. Resultados de análisis de fluorescencia de rayos X

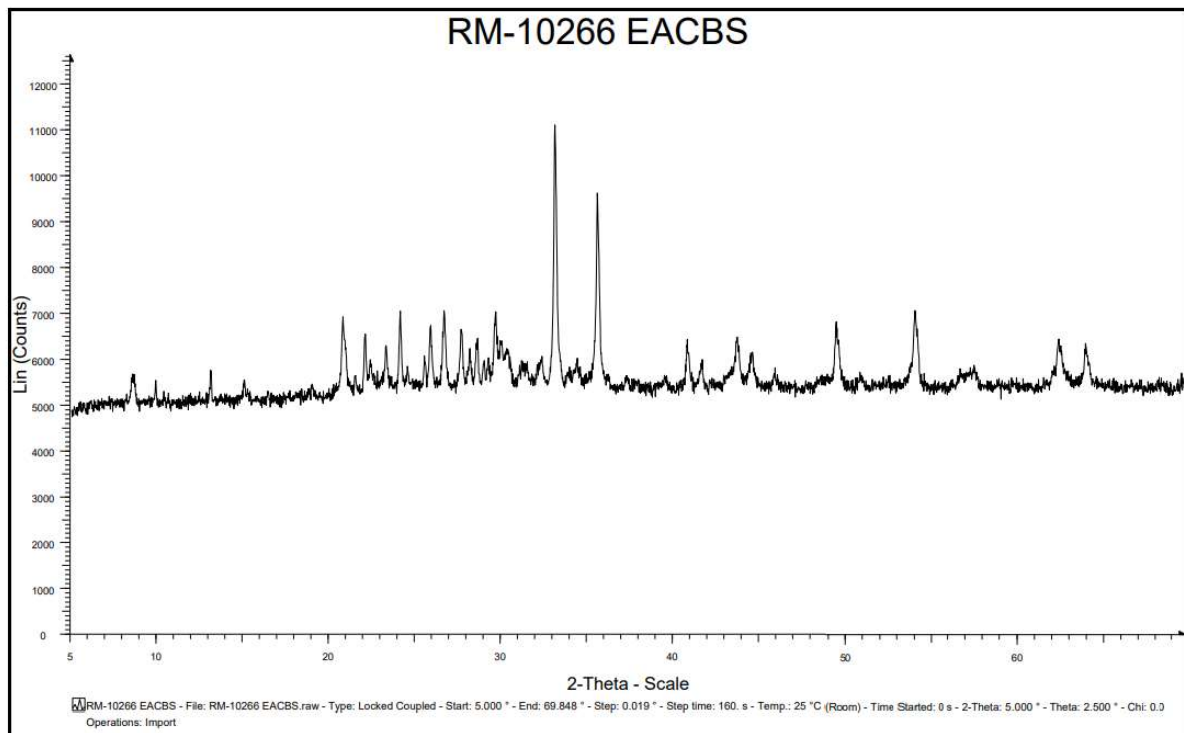


Figura A2. Resultados de análisis de difracción de rayos X

ANEXO IV. Reactivos utilizados

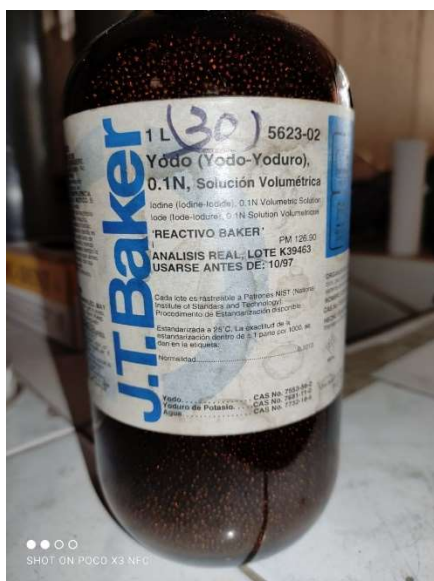


Figura A3. Reactivo yodo-yoduro