

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

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

**EVALUACIÓN DEL LIXIVIANTE GLICELINA (GLICERINA +
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/A QUÍMICO**

MARÍA FERNANDA BAUTISTA TOAPANTA

maria.bautista02@epn.edu.ec

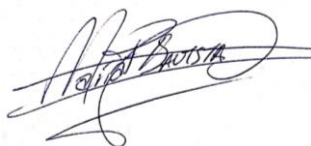
DIRECTOR: Ing. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA Ph.D

diana.endara@epn.edu.ec

DMQ, septiembre 2022

CERTIFICACIONES

Yo, MARÍA FERNANDA BAUTISTA TOAPANTA 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.



MARÍA FERNANDA BAUTISTA TOAPANTA

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por MARÍA FERNANDA BAUTISTA TOAPANTA, 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.

MARÍA FERNANDA BAUTISTA TOAPANTA

ING. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA (PhD)

AGRADECIMIENTO

A Dios por permitirme culminar con éxitos mis estudios universitarios en presencia de mis amados padres y hermanos.

A mis padres Rodrigo y Martha por ser el apoyo incondicional a lo largo de la carrera y a mis hermanos Mónica, Javier y Martha por cada una de las palabras y acciones de apoyo que han permitido la formación de la persona que soy actualmente.

A mis estimados profesores del Departamento de Metalurgia Extractiva Doctora Diana Endara y Doctor Carlos Aragón que han sabido guiarme para poder sacar adelante el presente trabajo, gracias por la enseñanza, confianza y la dedicación.

A mis estimados amigos y futuros colegas Bryan Guerrero, Luis Trujillo, Dianita Toapanta, Dayana Mena, Dayana Campo, Eduardo Coro, Pedro Rocha y Karla Cisneros con quienes he compartido muchos de los momentos más difíciles y divertidos de mi vida.

A todas aquellas personas que no necesitan ser mencionadas y que me han acompañado en este duro y largo camino de preparación profesional, muchas gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
AGRADECIMIENTO.....	III
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	IV
RESUMEN.....	VI
ABSTRACT.....	VII
1. DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	1
1.1 Objetivo general.....	2
1.1 Objetivos específicos.....	2
1.2 Alcance	3
1.3 Marco teórico	4
1.3.1 El plomo.....	4
1.3.2 Baterías ácidas de plomo (BPA).....	4
1.3.3 Reciclaje de baterías.....	5
1.3.4 Alternativas para tratamiento de escorias de baterías	6
1.3.5 Disolventes Eutécticos Profundos.....	8
2. METODOLOGÍA.....	10
2.1 Caracterización química y mineralógica de escorias de BPA de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA.....	10
2.2 Equipos y materiales usados para el proceso de lixiviación de plomo de escorias de BPA de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA.....	11
2.3 Reactivos usados para el proceso de lixiviación de Pb de escorias de BPA.....	11
2.4 Parte experimental.....	12
2.4.1 nPreparación de muestra	12
2.4.2 Preparación del Solvente Eutéctico Profundo (DES)	12
2.4.3 Preparación de solución lixivante.....	13
2.4.4 Ensayos de lixiviación	13
2.4.5 Determinación de la eficiencia de lixiviación	14
3. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	15
3.1 Resultados	15
3.1.1 Caracterización química y mineralógica de escorias de BPA de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA	15
3.1.2 Ensayos de lixiviación	17
3.1.3 Condiciones óptimas de lixiviación	26

3.2	Conclusiones.....	28
3.3	Recomendaciones	29
4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
5	ANEXOS.....	34
	ANEXO I. Análisis de muestras	35
	ANEXO II. Fichas Técnicas.....	40

RESUMEN

El tratamiento más común en el reciclaje de baterías de plomo ácido (BPA) es la fusión, en la cual se desprende gases y residuos sólidos (escorias con aproximadamente 2-6 % de Pb), que son potenciales fuentes de contaminación. Dentro de la hidrometalurgia, la lixiviación con disolvente eutécticos profundos (DES por sus siglas en inglés) se presenta como una alternativa a la recuperación de plomo debido a sus ventajas en el ámbito ambiental y costos. Por lo cual, el objetivo del presente trabajo es evaluar la aplicación del (DES) glicelina, para la lixiviación del Pb proveniente de las escorias obtenidas del proceso de reciclaje de BPA. Para esto se preparó glicelina en relación molar de 1:2 de cloruro de colina-glicerina con concentración de 0,1 N de yodo (Gly-I). Los ensayos de lixiviación se realizaron añadiendo 10 g de Gly-I y 0,2 g de muestra, posteriormente se reguló el sistema a diferentes temperaturas (30, 50 y 80 ° C) y agitación constante para cada ensayo. Una vez alcanzada la temperatura se dejó pasar intervalos de tiempo para obtener cada alícuota, que posteriormente fue analizada por absorción atómica. Con las lecturas de Pb obtenidas se realizaron graficas de recuperación en función del tiempo para las diferentes etapas experimentales, con las cuales, se evidenció que el aumento de la presión y temperatura influyen en la cantidad de plomo lixiviado. Al comparar los resultados se determinó que las mejores condiciones experimentales se obtuvieron con la muestra calcinada lixiviada en Gly-I a 50 °C durante 2 h con recuperación de 39,74 % de Pb lixiviado.

PALABRAS CLAVE: Lixiviación, escorias de baterías, solvente eutéctico profundo, cloruro de colina, óxidos de plomo

ABSTRACT

The most common treatment in the recycling of lead acid batteries (LABs) is melting, which releases gases and solid residues (slags with approximately 2-6 % of Pb), which are potential sources of contamination. Within hydrometallurgy, deep eutectic solvent leaching (DES) is presented as an alternative to lead recovery due to its environmental and cost advantages. Therefore, the objective of the present work is to evaluate the application of (DES) glyceline for the leaching of Pb from slags obtained from the LABs recycling process. For this purpose, glyceline was prepared in a 1:2 molar ratio of choline chloride-glycerin with a concentration of 0.1 N iodine (Gly-I). The leaching tests were performed by adding 10 g of Gly-I and 0.2 g of sample, then the system was regulated at different temperatures (30, 50 and 80 ° C) and constant agitation for each test. Once the temperature was reached, time intervals were allowed to pass to obtain each aliquot, which was subsequently analyzed by atomic absorption. With the Pb readings obtained, recovery plots were made as a function of time for the different experimental stages, which showed that the increase in pressure and temperature influences the amount of lead leached. When comparing the results, it was determined that the best experimental conditions were obtained with the calcined sample leached in Gly-I at 50 °C for 2 h with a recovery of 39.74 % of leached Pb.

KEYWORDS: Leaching, battery slag, deep eutectic solvent, choline chloride, lead oxide

1. DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

La industria automotriz ha crecido significativamente dentro del país y con ello, el incremento de baterías de plomo ácidas (BPA) y proporcionalmente la cantidad de escorias provenientes del proceso de reciclaje de las BPA. El componente principal de dichas baterías es el plomo (Pb) y generalmente es recuperado por procesos pirometalúrgicos, que involucran grandes cantidades de energía y generación de gases que contaminan al ambiente y desechos sólidos (escorias) que tienen altas cantidades de plomo, por ende, estas escorias no pueden ser liberadas al ambiente. Alternativas a este proceso es la vía hidrometalúrgica, sin embargo, el uso de reactivos altamente corrosivos como ácido sulfúrico o hidróxido de sodio también generan efluentes que pueden afectar suelos y fuentes de agua. En los últimos años, se ha investigado la aplicación de solventes eutécticos profundos (DES por sus siglas en inglés) para la lixiviación y recuperación de metales preciosos dentro de matrices complejas como desechos minerales y electrónicos. Adicional a esto, varios estudios han evaluado la actividad de los DES en la disolución de óxidos metálicos como CuO, Cu₂O, PbO, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ entre otros. La formación de un DES se da mediante la reacción de cloruro de colina con urea, ácidos carboxílicos o polioles en relación estequiométrica generalmente de 1:2. Para el presente trabajo se usó cloruro de colina (ChCl) y glicerina (C₃H₈O₃) para la formación del DES (Glicelina), adicional a esto se buscó mejorar las cantidades de plomo disuelto en la solución con la presencia de yodo (I₂). La matriz a tratar fue escorias de BPA obtenidas del proceso de reciclaje de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT LTDA. Para los diferentes análisis, se prepararon 2 muestras una calcinada y otra sin calcinar, las cuales fueron previamente reducidas de tamaño hasta 105 µm. Se plantearon 3 etapas experimentales en las cuales se realizaron lixivaciones a diferentes condiciones, en las que se buscó evaluar la cantidad de plomo disuelto en la solución lixivante en función del tiempo, temperatura y presión. Finalmente, los resultados obtenidos de absorción atómica para las diferentes etapas de lixiviación, fueron usados para calcular el porcentaje de recuperación del plomo teniendo en cuenta la cantidad de Pb en la muestra inicial. Esto se realizó con el fin de reportar los mayores porcentajes de recuperación y las mejores condiciones para la lixiviación de la muestra tratada. La importancia del estudio de los DES radica en la alta selectividad que posee como disolvente para metales como el plomo, adicionalmente se presentan ventajas al uso de estos componentes como su alta biodegradabilidad, facilidad de formación, obtención y bajo costo de adquisición.

1.1 Objetivo general

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

1.2 Objetivos específicos

1. Lixiviar plomo de baterías automotrices mediante la aplicación de solventes eutécticos profundos.
2. Establecer las mejores condiciones para la lixiviación del plomo presente en la escoria de BPA, empleando glicelina como solvente eutéctico profundo (DES) preparados a partir de cloruro de colina y glicerina.
3. Comparar la recuperación de plomo obtenida de la escoria ácida para establecer la influencia de la temperatura, tiempo de lixiviación y presión.

1.3 Alcance

En el presente trabajo se plantea como punto de partida la determinación de condiciones iniciales de trabajo en base a referencias bibliográficas referente al uso de DES como medio de lixiviación. En base a la información recopilada se planteó una metodología para la lixiviación de plomo presente en baterías de automóviles, en la que se va a partir de una muestra de escorias ácidas provenientes de la plata Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA. Para esto se detalló una fase de diseño, implementación y análisis de resultados como se indica a continuación.

a. Fase de diseño

En base a la revisión bibliográfica se ha determinado las variables a ser analizadas para la matriz de escorias de plomo ácidas (muestra), glicelina como agente lixivante (DES) y yodo como reactivo oxidante. La parte práctica se desarrollará en 3 etapas, en la cual se va a experimentar el proceso de lixiviación en función del tiempo (etapa 1), variación de temperatura (etapa 2) y variación de la presión (etapa 3), para cada etapa se incluye la lectura de plomo disuelto en el solvente eutéctico profundo por medio de absorción atómica (AA) y posteriormente se determinarán los porcentajes de recuperación de cada una de las etapas de lixiviación.

b. Implementación

Para llevar a cabo la parte experimental se ha dividido por secciones las actividades a realizarse, comenzando por la preparación de la muestra (separación, pulverización y calcinación), preparación de la glicelina (Gly mezcla de $C_3H_8O_6 + ChCl$ y calentamiento), preparación de la solución lixivante (Gly+yodo), ensayos de lixiviación (en función de tiempo, temperatura y presión) y finalmente la determinación de la eficiencia de lixiviación (preparación de muestras para Absorción atómica (AA)).

c. Análisis de resultados

Se realiza en base a las lecturas por AA de Pb lixiviado. Las mejores condiciones de trabajo se determinarán, con el cálculo previo de los porcentajes de recuperación de plomo obtenido para cada una de las etapas experimentales, dicha comparación se la realizará mediante la cantidad de Pb inicial en la muestra y la cantidad de Pb disuelto en Gly-I. Los mejores resultados producto de los cambios en temperatura, presión y tiempo de lixiviación serán considerados para determinar las mejores condiciones experimentales para la lixiviación de plomo en la muestra de escoria de BPA.

1.4 Marco teórico

1.4.1 El plomo

El plomo es un metal pesado con bajo punto de fusión, el cual, debido a sus propiedades (maleabilidad, resistencia a la corrosión, facilidad para formar aleaciones entre otros) es usado para diferentes aplicaciones (ASTDR, 2007). Sus usos más comunes es la formación de aleaciones para usarse en cañerías, baterías, pesas, proyectiles y municiones, revestimientos de cables, sin embargo, su uso principal radica en la conformación de baterías para automóviles (Quiroz, 2021). Se estima que la producción anual de plomo supera los 9 millones de toneladas (Gomes et al., 2011), de las cuales un 86% se destina a la manufactura de baterías plomo-ácido denominadas BPA (Pan et al., 2012).

Cabe recalcar que, el plomo es considerado un metal pesado por ende la exposición a largo plazo al plomo (sales) de un adulto puede causar nefropatía y disminución del rendimiento del sistema nervioso y afecta extremadamente al desarrollo cerebral de un niño (Sun et al., 2017).

1.4.2 Baterías de plomo ácido (BPA)

Las baterías de plomo-ácido (BPA) son dispositivos electroquímicos que permiten el almacenamiento de energía, considerados dentro de la clasificación de baterías secundarias, debido a que son recargables (permiten acumular energía). La configuración de estas baterías es de tipo conductor iónico o electrolito (ácido sulfúrico comúnmente), la placa negativa de plomo, recubrimiento de fibras sintéticas o aislante y la placa positiva cubierta por óxido de plomo (De Alba & Muñoz, 2017).

Las baterías de plomo-ácido fueron el primer tipo de batería utilizada para el almacenamiento de energía. Aunque tienen baja densidad de energía, las BPA tienen un funcionamiento robusto, control simple, bajo costo y son más amigables con el medio ambiente que otros tipos de baterías y actualmente son las únicas baterías que trabajan en circuito cerrado. En Europa, más del 99 % de las BPA se reciclan al cumplir su vida útil, para su uso posterior como nuevas BPA (Jiang & Song, 2022).

Las BPA se implementan en los mercados estacionarios y de transporte, principalmente proporcionando encendido de arranque por rayo (SLI) para todo tipo de vehículos, incluidos automóviles, bicicletas eléctricas y vehículos de transporte. También, proporcionan

cantidades significativas de almacenamiento de energía para el sector industrial, por ejemplo: el respaldo de batería de telecomunicaciones, el suministro de energía ininterrumpida y los centros de datos y las carretillas elevadoras (Department of Energy, 2020). Las ventas globales anuales de BPA han crecido más del 20 % a \$ 37 mil millones de 2013 a 2018. Para estos años representaron más del 70 % de todos los mercados recargables, cabe señalar que el 75 % de las ventas de plomo-ácido son dirigidos al sector automotriz (Jiang & Song, 2022; Karden, 2017). Actualmente, el mercado de BPA se valoró en USD 39,93 mil millones en 2020, y se prevé un incremento con un alcance a los USD 54,45 mil millones para 2027, registrando una tasa de crecimiento anual de más del 3,9 % durante 2022-2027 (Mordor Intelligence, 2021).

1.4.3 Reciclaje de baterías

Actualmente, las BPA son usadas debido a sus costos bajos, seguridad y su alta capacidad para ser recicladas (Insinga et al., 2019). A nivel mundial alrededor del 60 % de las baterías usadas son de plomo, el consumo de plomo está asociado a la generación de este metal a partir de materiales reciclados en un 50 %, debido a que el costo energético para reciclar es menor en un 35 y 40 % del costo energético gastado para producir plomo a partir de menas minerales (Smaniotto et al., 2009).

Al final del ciclo de vida de una batería, el plomo gastado se recoge y se entrega a plantas de reciclaje, donde a menudo se refina el metal para un uso posterior (Tian et al., 2017). De forma general el tratamiento para la recuperación de plomo incluye los siguientes procedimientos: 1) Trituración y separación de la batería a temperatura ambiente y 2) separar la pasta de plomo, las rejillas de plomo, la carcasa de plástico y el ácido residual (Blanpain et al., 2014). Para reciclar el plomo refinado de la pasta de plomo se utilizan procesos pirometalúrgicos tradicionales, esta es la principal fuente emisora de contaminación de toda la línea de producción (Gomes et al., 2011). El proceso pirometalúrgico de los residuos de BPA es la principal tecnología usada en todo el mundo por las ventajas que presenta (su corta duración, baja inversión en equipos y gran capacidad de procesamiento). En la Figura 1.1 se muestra el proceso de reciclaje común para las BPA (W. Wang et al., 2021).

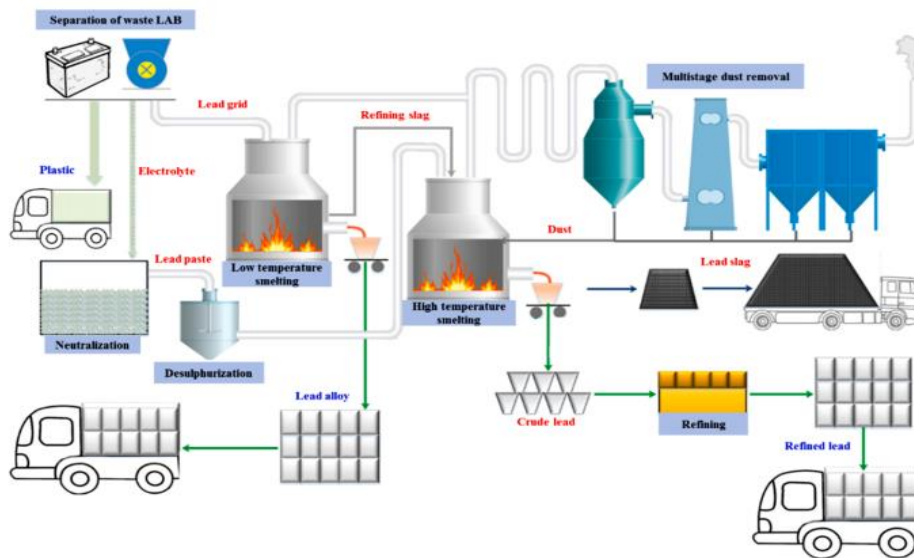


Figura 1.1 Proceso de reciclaje común de BPA (Wang et al., 2021)

En la recuperación de plomo metálico la fundición genera gran cantidad de subproducto conocido como escoria con una composición elevada de hierro y plomo en aproximadamente un 60 % y 6 % respectivamente, debido al alto contenido de metal pesado las escorias no pueden ser desechadas al ambiente (Smaniotto et al., 2009).

Se puede estimar que entre 100–400 kg de escoria de desecho son producidas por cada tonelada de producto obtenido (plomo metálico) y puede contener aproximadamente un 2 % de plomo, que puede convertirse en un contribuyente potencial a la contaminación ambiental (W. Wang et al., 2021). Por lo cual, es necesario buscar alternativas a la fusión para la recuperación de plomo.

El avance tecnológico en el proceso de reciclaje de las BPA busca lograr un desarrollo sostenible de los recursos del Pb y reducir la contaminación secundaria proveniente del reciclaje. Sin embargo, se sabe que la principal fuente de contaminación es la producción y reciclaje, por lo que es conveniente que se desarrollen procesos de mejora en la vida útil de las baterías, para reducir la contaminación ambiental (Pan & Bian, 2014).

1.4.4 Alternativas para tratamiento de escorias de baterías

Las formas más comunes de tratar los residuos de baterías son mediante procesos pirometalúrgicos, que permiten la recuperación de plomo (Y. Li et al., 2021). Sin embargo, son altamente contaminantes debido a la cantidad de gases generados (dióxido de azufre,

material particulado entre otros), que al ser liberados al ambiente contribuyen al deterioro de la capa de ozono y generan problemas en la salud de las personas (Villa et al., 2018a).

Como alternativa al tratamiento pirometalúrgico han nacido varias alternativas dentro del campo de la hidrometalurgia, en la cual, la aplicación de procesos electroquímicos permite la recuperación de plomo metálico de alta pureza (Pan et al., 2012). La hidrometalurgia juega un papel crucial en la extracción de metales, siendo la lixiviación una de las alternativas para el desarrollo de nuevos métodos para la obtención de metales provenientes de matrices complejas como lo son las baterías de automóviles. A partir de esto, se ha propuesto el cambio de agentes lixiviantes (ácidos inorgánicos) a ácidos orgánicos (Lu et al., 2022).

Debido a que los solventes usados en procesos de lixiviación son considerados agresivos para el medio ambiente, seguridad (generan daños a equipos) y salud, se buscan procesos de separación más seguros y limpios (Yuan et al., 2022). Los solventes eutécticos profundos (DES) han sido considerados como una alternativa debido a su facilidad de preparación, alta biodegradabilidad y baja toxicidad (Ach-Sah et al., 2018; Mukhopadhyay et al., 2016). Estudios también reportan el uso de DES para la recuperación y separación de metales de diferentes matrices (desechos electrónicos, minerales, suelos aguas residuales, entre otros) (Abbott et al., 2017; Shishov et al., 2017a; Yuan et al., 2022).

Se tiene en consideración que los DES aparecen como una alternativa muy interesante considerando sus ventajas, incluido su bajo costo, alta selectividad, composición variable, baja presión de vapor, difícil volatilización y mayor biodegradabilidad para los componentes formados principalmente con cloruro de colina (ChCl) (Wang et al., 2022).

Estudios realizados en los últimos años, señalan que el uso de DES como lixiviantes verdes ha permitido la recuperación de metales como zinc, cobalto, cobre, níquel con recuperaciones mayores al 50 % de los metales de interés presentes en baterías de litio usadas (Landa-Castro et al., 2020; Liu et al., 2022) .

El estudio realizado por Pan et al., (2013) sobre un proceso hidrometalúrgico de plomo ecológico basado en una pila de combustible de hidrógeno y óxido de plomo, permitió determinar las condiciones óptimas de funcionamiento del sistema (la concentración de NaOH, la temperatura, la concentración de PbO y la densidad de corriente), con lo cual, se evidenció que el proceso de recuperación y obtención de plomo con una pureza de 99,9992 % mediante el proceso hidrometalúrgico, es posible y apto para las BPA con un rendimiento del 99,5-99,8 %, que es superior al de los procesos pirometalúrgicos existentes (95-97%) (Pan et al., 2013).

Pateli et al., (2020) Indica que los métodos hidrometalúrgicos son procesos menos intensivos en energía que pueden ser útiles para sistemas más complejos y de bajo contenido metálico a diferencia de los procesos pirometalúrgicos que requieren de elevadas cantidades de energía y altas temperaturas (1200 °C aproximadamente), e incluyen también la pérdida del metal en las escorias que se generan.

1.4.5 Disolventes Eutécticos Profundos

Los Disolventes eutécticos profundos (DES por sus siglas en inglés) son sistemas formados por una mezcla eutéctica de ácidos y bases de Lewis o Brønsted que pueden contener una variedad de especies aniónicas y/o catiónicas (Smith et al., 2014). Adicionalmente, los DES poseen puntos de fusión menores a los puntos de fusión de cada componente individual (García et al., 2015). También, presentan conductividades eléctricas apreciables (Marcus, 2019).

Los DES contienen iones grandes y no simétricos que tienen una baja energía de reticulación, por lo cual, estos compuestos presentan bajos puntos de fusión (Smith et al., 2014). Se encuentran conformados por una red de aceptores de enlaces de hidrógeno (HBA) y donantes de enlaces de hidrógeno (HBD) que favorecen al proceso de disolución de los analitos objetivo. Los HBA generalmente son sales de amonio cuaternario y los HBD pueden ser aminas, ácidos carboxílicos, alcoholes, polioles o hidratos de carbono (Shishov et al., 2017b; Smith et al., 2014).

Los DES pueden ser formados a partir de diferentes sales de amonio cuaternario y ácidos carboxílicos. Las mezclas se pueden formar teniendo en cuenta la fracción molar del ácido carboxílico (Abbott et al., 2004). Al mezclar cloruro de colina con ácido malónico por ejemplo se mejora la capacidad de reducción del DES y en consecuencia se incrementa la eficiencia en la lixiviación (Lu et al., 2022).

Uno de los componentes más comúnmente usado es el cloruro de colina (ChCl) como HBA, que al ser combinado con componentes HBD como la urea, los ácidos carboxílicos y los polioles (materiales baratos y seguros), permiten preparar distintos DES. Debido a sus propiedades solvatantes los DES se han aplicado a estudios sobre solubilidad de óxidos metálicos como CuO, Cu₂O, PbO, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ (Pateli et al., 2020; Topçu et al., 2021).

Dentro de la hidrometalurgia el uso de solventes implica un proceso de disolución seguida de precipitación química selectiva o ganancia electroquímica. El uso de DES junto con

catalizadores redox como el yodo, han sido estudiados por Abbott et al., (2015) en el cual, se observó que el par redox yodo/yoduro fue un fuerte agente oxidante que permitió solubilizar metales como oro en etalina (proporción 1:2 de ChCl-etilenglicol). Adicionalmente, estudios realizados por Jenkin et al., (2015), demuestra que la capacidad de disolución de una variedad de metales puede incrementarse usando yodo (I_2) como agente oxidante dentro de un DES.

Si bien la mayoría de las investigaciones se ha centrado en analizar el comportamiento electroquímico de la deposición de plomo en el DES a partir de reactivos puros, se ha explorado muy poco la aplicación de DES (ChCl-Urea, ChCl-Etilenglicol, ChCl-Glicerina) en matrices complejas como la escoria del reciclaje de BPA. Por lo cual, el presente trabajo busca evaluar la actividad de la glicelina principalmente (Gly-I) como agente lixivante en el proceso de lixiviación del plomo proveniente de escorias obtenidas del proceso de reciclaje de baterías automotrices. Teniendo en cuenta que este proceso es una alternativa medioambientalmente amigable y económicamente viable.

2. METODOLOGÍA

El diseño del presente trabajo fue de tipo exploratorio debido a que en este se busca examinar un tema escasamente estudiado, el cual, ha sido poco abordado dentro de la investigación para escorias de baterías ácidas de plomo. El proyecto se ha desarrollado como un trabajo experimental, a partir del análisis de alícuotas y obtención de concentraciones del analito de interés se busca cuantificar la cantidad recuperada del componente de estudio. Por lo cual, el enfoque de la investigación fue de tipo cuantitativo, basado en mediciones numéricas, mediante la recolección de datos y medición de parámetros (concentración de plomo lixiviado en función del tiempo, temperatura y presión). La recolección de información se basó en fuentes científicas orientadas a la recuperación de metales preciosos (revistas, tesis, análisis), de las cuales se extrajeron información base para la determinación de las condiciones de trabajo iniciales para la parte experimental.

2.1 Caracterización química y mineralógica de escorias de BPA de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA

La caracterización de las escorias ácidas provenientes de la plata Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA fueron realizadas en base al Análisis Elemental ICP-MS para la determinación elemental de trazas de plomo en la muestra inicial. También, se realizó el Análisis Elemental FRX para determinar el porcentaje de plomo y otros elementos abundantes en la muestra, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X con el equipo X S8 Tiger (Bruker, Karlsruhe, Alemania). También, se realizó el análisis de composición mineralógica mediante la técnica de difracción de rayos X en el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA).

2.2 Equipos y materiales usados para el proceso de lixiviación de plomo de escorias de BPA de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA

Los equipos y materiales necesarios para la preparación de la muestra sólida, lixiviación y preparación de muestras líquidas para absorción atómica, se muestran en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1 Equipos usados para el proceso de lixiviación de Pb en escoria de BPA

Cantidad	Equipo
1	Balanza analítica (sensibilidad de 0.0001)
1	Sorbona
1	Reactor hidrotermal pequeño
1	Plancha de agitación con control de temperatura
1	Pulverizadora

Tabla 2.2. Materiales usados para el proceso de lixiviación de Pb en escoria de BPA

Cantidad	Material
3	Vaso de precipitación (1 de 250 mL y 2 de 50 mL)
3	Erlenmeyers (2 de 50 mL y 1 de 250 mL)
2	Matraces de aforo (50 mL)
8	Tubos de ensayo
1	Jeringuilla (1mL)
2	Embudos de separación pequeños
1	Papel filtro
1	Micropipeta

2.3 Reactivos usados para el proceso de lixiviación de Pb de escorias de BPA

En la Tabla 2.3. se muestran los reactivos necesarios para la formación del solvente eutéctico y lixiviación de plomo de escorias de baterías ácidas de plomo.

Tabla 2.3. Reactivos necesarios para la lixiviación de Pb de escorias de BPA

Reactivo	Características	Peso molecular (g/mol)
Cloruro de colina	Grado analítico Marca Sigma Aldrich Pureza >98%	139,62
Glicerol	Grado analítico Fischer Scientific Pureza 99,5%	92,09
Yodo	Solución 0,1N Reactivo Baker	126.90
Ácido nítrico	Pureza 99,8%	63,01

2.4 Parte experimental

2.4.1 Preparación de muestra

La muestra de escorias de BPA fue homogenizada y cuarteada, luego, se tomaron 100 g (muestra madre). La muestra madre se extendió en una bandeja y se realizó un proceso de separación manual del plomo libre presente (Pb observable a simple vista), con el fin de evitar interferencias en los posteriores análisis. Una vez finalizado el proceso de separación, se pulverizó a un tamaño de partícula de 105 μm .

La muestra madre tratada fue dividida en dos cantidades de 50 g, para posteriormente, trabajar con 2 muestras diferentes. La muestra 1 sin calcinar (MSC) y una muestra 2 calcinada (MC). Para la muestra 2 se realizó un proceso de calcinación durante 24 h a 300 °C, este proceso se realizó con el fin de lograr que el analito de estudio se encuentre en su forma más soluble (óxidos).

2.4.2 Preparación del Solvente Eutéctico Profundo (DES)

Para la preparación de 10 g de glicelina, se pesaron cantidades de cloruro de colina (previamente secada a 80 °C por 30 min) y glicerina de manera que la relación molar fue de 1:2 y se calentó a 80 °C durante 1 h con agitación continua hasta que se obtuvo una mezcla homogénea transparente. Las proporciones tomadas para la preparación del DES (Glicelina) fueron realizadas en base a la recopilación bibliográfica realizada por (Abbott et al., 2011; Marcus, 2019),

2.4.3 Preparación de solución lixiviante

A la glicelina preparada, se le añadió 0,1077 g de yodo de tal manera que la concentración del oxidante fue de 0,1 N en el solvente. La solución se preparó en un Erlenmeyer de 50 mL, y su disolución se realizó en un baño María a 60 °C en el cual se introdujo el matraz con la mezcla de glicelina y yodo (Gly-I) por 20 min con agitación continua a 200 rpm, hasta que el yodo fue disuelto por completo. Se añadió yodo con el fin de mejorar las capacidades de solubilizar metales del DES en base a los estudios realizados por Jenkin et al., (2016) y Abbott et al., (2015)

2.4.4 Ensayos de lixiviación

La solución de Gly-I se reguló y se mantuvo a una temperatura determinada con ayuda de un baño María colocado sobre la plancha de calentamiento, luego se colocaron 200 mg de la muestra de escoria pulverizada y se mantuvo la mezcla bajo agitación continua hasta que se completó un específico intervalo de tiempo. Para la determinación de plomo mediante AA se tomaron alícuotas de 0,1 mL de la solución lixiviada en tiempos determinados. Este procedimiento se realizará para las diferentes etapas experimentales como se detalla a continuación.

Etapa 1: Lixiviación en función del tiempo

Se mantiene la solución lixiviante Gly-I a temperatura (30 °C), presión ambiental y velocidad de agitación (200 rpm) constante para las 2 muestras (calcinada y sin calcinar), las alícuotas se toman durante 24 h de forma en que se obtengan alícuotas a: 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 20 y 24 h.

Etapa 2: Lixiviación con cambio en la temperatura.

Para evaluar el parámetro de temperatura se realizaron 3 experimentaciones en las cuales, la solución lixiviante preparada (Gly-I), fue regulada a diferentes temperaturas con 30, 50 y 80 °C, manteniendo constante la agitación a 200 rpm y temperatura en cada experimentación. Las alícuotas fueron tomadas cada hora, durante 8h.

Etapa 3. Lixiviación con cambios de presión

Para verificar de concentración de Pb en función de la presión se trabajó en reactores hidrotermales, precalentados en una estufa a 120°C con agua y posteriormente se colocó la solución lixivante, junto con 200 mg de la muestra en los cuales se mantuvo constante la temperatura (120 °C).

2.4.5 Determinación de la eficiencia de lixiviación

Las alícuotas de 0,1 mL tomadas en cada una de las etapas para las 2 muestras se filtraron en embudos de separación, sobre balones de aforo de 50 mL. Una vez colocada la muestra sobre el papel filtro se añadieron 5 mL de agua destilada con el fin de ayudar a la disolución del lixiviado. A cada balón se adicionó 665 µL ácido nítrico concentrado (HNO₃) de manera que las soluciones contuvieron 2 % del ácido. Posteriormente, cada matraz se aforó con agua destilada. Por último, las muestras fueron colocadas en viales para analizar la concentración de plomo por absorción atómica de llama (AA) en el equipo Perkin Elmer AA 300 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EE. UU).

Finalmente, con los resultados obtenidos de absorción atómica (Pb lixiviado en Gly-I) y la caracterización inicial de la muestra (concentración inicial de Pb) se determinaron los porcentajes de recuperación para cada etapa experimental. Para dilucidar de mejor manera los resultados obtenidos se realizaron gráficas de recuperación de Pb en función de las variables analizadas (tiempo, temperatura y presión) como se indica en la sección de resultados y discusión.

3. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

3.1.1 Caracterización química y mineralógica de escorias de BPA de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA

El análisis químico de la muestra mediante la técnica de fluorescencia de rayos X realizado para la muestra de escorias de BPA provenientes de la empresa Baterías Ecuador FABRIBAT CIA LTDA se realizó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Pluss. En la Tabla 3.1 se dan a conocer los resultados obtenidos. El detalle del análisis se puede observar la sección de Anexos.

Tabla 3.1 Composición química elemental de escorias de BPA empleadas en este estudio

Elemento	Contenido (%)
Fe	25,06
S	11,07
Na	10,84
Pb	3,57
Si	1,92
Al	0,58
Ca	0,45
Ba	0,37
Sn	0,30
Cl	0,14
K	0,13
Mn	0,13
Cu	0,12
Ti	0,6
Zn	0,6
P	0,5
Cr	0,5
Se	0,4
Ni	0,1
Mo	---

De los resultados presentados en la Tabla 3.1 se puede apreciar que existe un 3,57 % del analito de interés (Pb), sin embargo, existe mayoritariamente la presencia de hierro en un 25,06 %, sodio con 10,84 % y azufre con un 11,07 %. Adicionalmente, existió la baja presencia de elementos como el titanio y zinc con el 0,6 %; fósforo y cromo con un 0,5 %; selenio con 0,4 % y níquel con 0,1 %.

Adicional al análisis químico, se realizó el análisis elemental mediante el ICP-MS para la lectura de plomo y hierro de cada una de las muestras (calcinada y sin calcinar), los

resultados se muestran en la Tabla 3.2 el detalle de los análisis se puede apreciar en el Anexo I.

Tabla 3.2 Resultados del análisis elemental para las muestras de escorias de BPA empleadas en este estudio

N°	Tipo de muestra	Contenido de plomo (mg/kg)	Contenido de hierro (%)
1	Sin calcinar	91398 (9,139%)	28,5
2	Calcinada	52520 (5,252%)	20,7

Del análisis para las dos muestras se puede observar que existe una mayor presencia del hierro con un 28,5 % para la muestra sin calcinar y del 20,7 % en la muestra calcinada. Mientras que los valores para plomo resultaron ser 3 y 4 veces menores al contenido de hierro para las muestras sin calcinar y calcinada respectivamente.

Como parte complementaria, se realizó el análisis de Difracción de Rayos X para la determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en las muestras empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA). Mediante esta técnica, no se obtuvieron resultados favorables para la muestra sin calcinar debido a la naturaleza de la matriz (compleja con componentes mayoritariamente de tipo amorfo). Mientras que, para el caso de la muestra calcinada no se logró tener una respuesta adecuada sobre la mineralogía de la muestra, sin embargo, se pudo identificar la presencia de: anglesita ($PbSO_4$) y hematita (Fe_2O_3) (ver Anexo 1). Se debe señalar que el límite de detección del equipo empleado es del 1 % para compuestos con cristalización definida, al tener alta presencia de material amorfo los resultados obtenidos no son determinantes.

En trabajos previos realizados en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) sobre la evaluación de disolventes eutécticos profundos para la lixiviación de metales como el Cu, Pb, Fe y Zn, se han obtenido los siguientes resultados para la glicelina se liberó entre un 109 y 205 mg de Pb/kg de DES cuando la fuente es óxido y alrededor de 105 y 134 mg de Pb/kg de Gly para sulfuros. También se mostró que se logra liberar entre 41 y 54 mg de Fe en fuentes de óxidos, mientras que para sulfuros se liberó 25 y 50 mg de Fe/kg de Gly.

De forma similar, en el trabajo realizado por Abbott et al., (2005) sobre la extracción selectiva de metales de matrices de óxidos mixtos usando líquidos iónicos a base de colina, se determinó que la solubilidad del PbO_2 fue de 9157 ppm, mientras que para los óxidos de hierro fue de 49 y 40 ppm para el Fe_2O_3 y Fe_3O_4 respectivamente en un sistema de cloruro de colina-úrea (relina) en relación molar de 1:2 a 60°C. Dichos estudios realizados en base a la matriz analizada permiten evidenciar la importancia de la caracterización de

la muestra con el fin de determinar las especies presentes y la solubilidad de estas en el DES de interés.

En base a estos estudios, se espera que en el presente trabajo la cantidad de hierro existente en las muestras no interfiera en la selectividad del DES de forma significativa para la lixiviación de Pb en Gly, ya que como se observa la glicelina tiene una mayor afinidad para liberar plomo que hierro. La presencia de óxidos de hierro en la muestra calcinada y la solubilidad en el DES puede significar un problema debido a la cantidad de hierro presente en la muestra calcinada (20,7 %) que es aproximadamente 4 veces mayor a comparación de la cantidad de plomo presente (5,2 %). Si bien la solubilidad del plomo es mayor a la solubilidad de las especies de hierro, la presencia del hierro puede interferir en la formación de complejos y en consecuencia reducir la capacidad de solubilizar el plomo. Sin embargo, el análisis de estos factores se encuentra fuera del alcance de este proyecto.

3.1.2 Ensayos de lixiviación

Resultados de etapa I (Lixiviación en función del tiempo)

Para evaluar los cambios en la cantidad de plomo lixiviado se realizaron diferentes pruebas, la primera parte experimental se trabajó con temperatura de 30 °C, a presión atmosférica y agitación de 200 rpm. Para estas condiciones se evaluó el tiempo como parámetro principal como se muestra en la Figura 3.1.

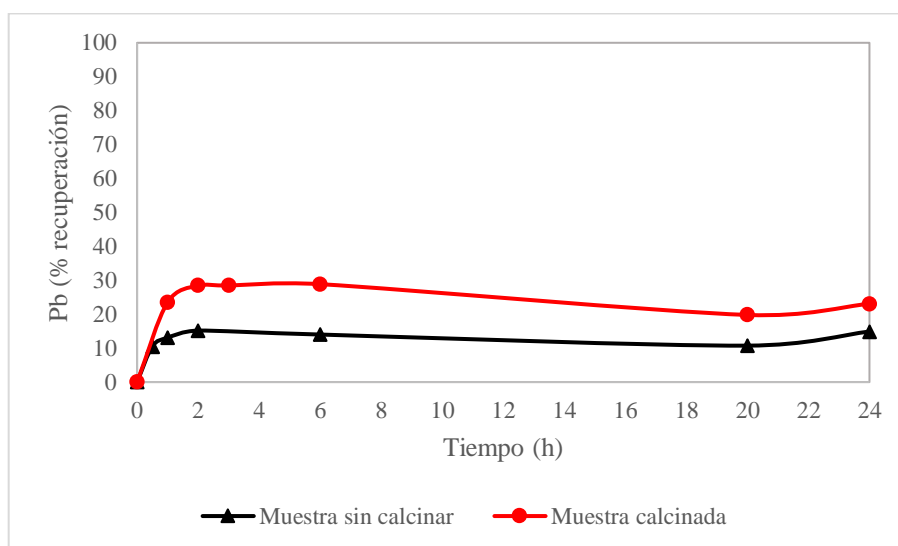


Figura 3.1 Recuperación en función del tiempo para la muestra calcinada y sin calcinar a 30 °C ,200 rpm y presión atmosférica

En la Figura 3.1 se observa la tendencia de los porcentajes de recuperación obtenidos para el proceso de lixiviación de las muestras tratadas en 24 h, como se puede notar, los valores obtenidos para la recuperación de Pb lixiviado mediante el DES (glicelina) tienen un comportamiento creciente hasta las 2 primeras horas de lixiviación. En la primera hora se recupera el 13,06 % y 23,49 % de plomo lixiviado para la MSC y MC respectivamente, con el paso del tiempo se observaron los valores máximos de recuperación correspondientes a 15,16 % para MSC y 28,43 % para MC (a 2 h). A partir de la tercera hasta la sexta hora la cantidad de plomo recuperado para ambos casos se mantiene constante. Posteriormente, a las 6h la recuperación empezó a decrecer llegando a recuperaciones de 10,73 % y 19,78 % a las 20 h de lixiviación. Finalmente, a las 24 h la recuperación volvió a crecer a 14,89 % para MSC y 23,08 % para MC. Esta tendencia puede atribuirse a los errores sistemáticos dentro de la parte experimental, principalmente en la toma de alícuotas (0,1 mL) al ser un volumen pequeño y con la alta viscosidad del DES la cantidad de alícuota tomada no fue exactamente la misma.

El comportamiento inestable en casos de lixiviación de matrices complejas como son las BPA para la recuperación de Pb, se ha presentado en estudios similares por ejemplo: Rojas Reyes et al.,(2018) en su artículo Termo-Cinética de la lixiviación de plomo a partir de baterías recicladas mediante lixiviantes como EDTA, presentó una tendencia similar logrando una recuperación de Pb del 99% en 30 min y con el paso del tiempo se redujo, lo cual se puede justificar por la desestabilización de los complejos formados o por el principio de Le Chatelier. Por esta razón, el diseño de un proceso en el cual se incluya la extracción del licor a un determinado tiempo y posterior suministro de nuevos reactivos es necesario, para lograr una cinética de reacción con pendiente positiva y se logre un proceso continuo (Rojas Reyes et al., 2018).

Para ambos casos a partir de las 6 h las recuperaciones presentan una mínima variación, por lo cual, para el ensayo posterior (etapa II) se realizó teniendo en cuenta un límite de 6 h para la lixiviación.

El análisis de tiempo de lixiviación para las muestras se realizó a la temperatura de 30 °C con el fin de tener una temperatura cercana a la temperatura ambiental y con esto apreciar las propiedades iniciales del DES (densidad y viscosidad principalmente). La densidad de trabajo para la preparación de glicelina fue tomada en base a estudios anteriores realizados en el DEMEX con un valor de densidad a 15 °C de 1,18 g/cm³ valor que es similar al encontrado por Abbott et al., (2011) para la glicelina con composición del 33 % de ChCl (correspondiente a la relación 1:2 de glicerina: ChCl) que fue de 1,18 g/cm³. De la misma forma la viscosidad (μ) disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual, afecta la

transferencia de masa, debido a la disminución de la resistencia interna de las moléculas que hace que estas fluyan fácilmente (Yuan et al., 2022). Estos factores serán relevantes para los resultados de la segunda etapa (lixiviación en función de la temperatura).

Resultados de Etapa II (lixiviación en función de la temperatura)

Las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 muestran los resultados obtenidos de la recuperación de plomo lixiviado para diferentes temperaturas, para las muestras sin calcinar y calcinadas respectivamente. Cabe recalcar que, para la representación de estas gráficas se eliminaron puntos atípicos, con el fin de evitar distorsiones en las tendencias de las recuperaciones.

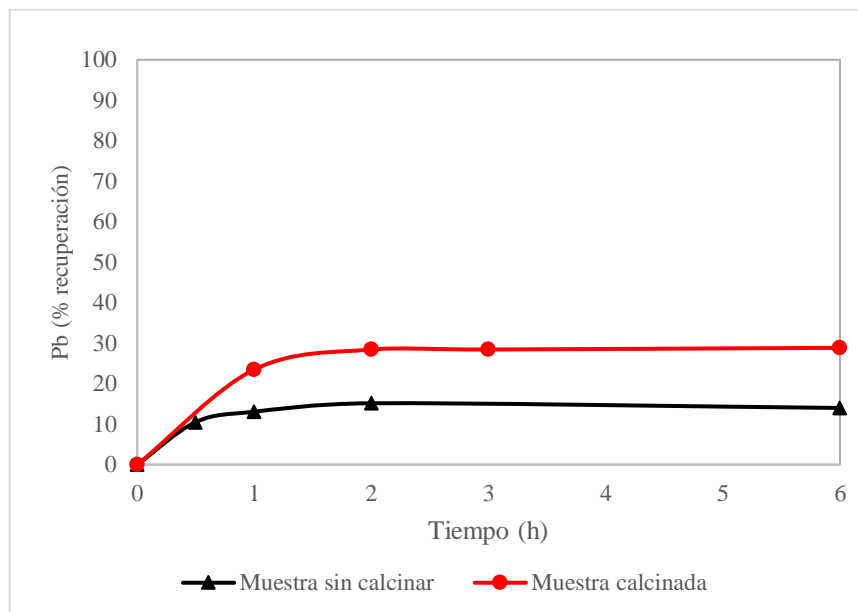


Figura 3.2. Recuperación de plomo proveniente de escorias de BPA mediante glicelina y yodo 0,1 N a T=30°C, presión atmosférica y 200 rpm

Como se explicó en la sección anterior para la temperatura de 30 °C (Figura 3.2) las propiedades de la glicelina son similares a los valores a condiciones ambientales, por lo cual, las magnitudes de densidad y viscosidad son elevadas para este ensayo, es decir, la movilidad de las moléculas va a ser menor a comparación de los casos que se trabajará a temperaturas más altas (50 °C y 80 °C). Se debe mencionar que para este caso la muestra calcinada en 2 h de lixiviación se logró obtener una recuperación de 28,44 % valor que es 1,9 veces mayor que lo obtenido con la muestra sin calcinar (15,17%).

Para la temperatura de 30 °C para las dos muestras las recuperaciones máximas no superaron el 30 %, esto debido a que el DES usado presentó una alta densidad (1,178 g/cm³) a dicha temperatura. A altas viscosidades la movilidad de la muestra dentro

del DES es limitada y en consecuencia la transferencia de masa de un componente al otro es menor. Cabe recalcar que, la viscosidad del glicerol es de 1200 cp a temperatura ambiente, razón por la cual su uso como disolvente es bajo, sin embargo, al combinarlo con una sal (ChCl) sus propiedades cambian significativamente. El estudio realizado por Abott et al. (2011) evidencia que, los cambios en las propiedades del componente eutéctico pueden darse por factores como la relación molar del ChCl-Gly y la temperatura. Para el caso de la viscosidad esta disminuye con el aumento de la temperatura, por ejemplo, el aumento de 33 % de ChCl disminuye la viscosidad del DES y disminuye el punto de congelación del glicerol de 17,8 °C a -40 °C.

En la Figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos del proceso de lixiviación de plomo a 50°C para las 2 muestras analizadas en función del tiempo.

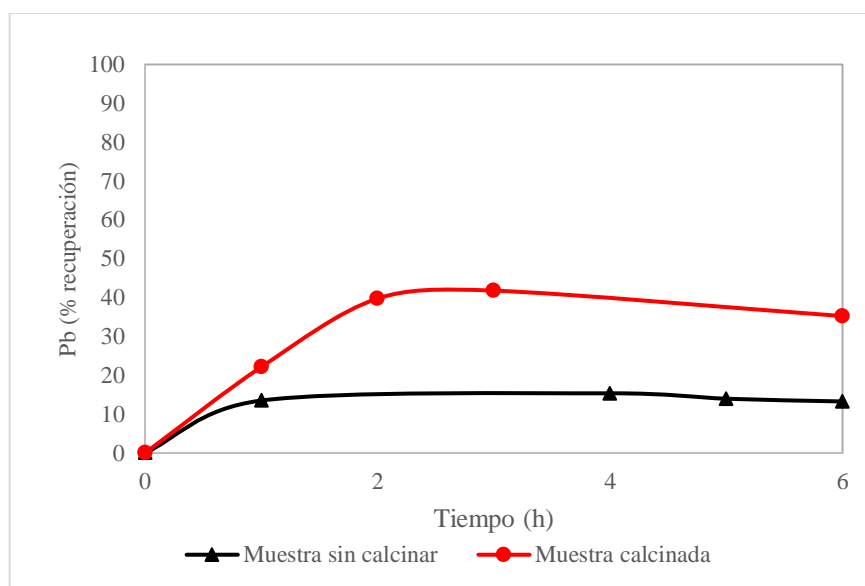


Figura 3.3. Recuperación de plomo proveniente de escorias de BAP mediante glicelina y yodo 0,1 N a T=50 °C, presión atmosférica y 200 rpm

La recuperación de plomo a la temperatura de 50 °C se muestra en la Figura 3.3. Se puede observar una tendencia similar a la mencionada con la temperatura de 30 °C. Con la MC se obtiene mayor recuperación de Pb a comparación de la MSC. Para un tiempo de 2 horas se tiene que la cantidad de Pb máximo recuperado fue de 39,74 % y 15,36 % para MC y MSC respectivamente, es decir se obtiene una recuperación 2,6 veces mayor para MC con referencia a MSC. La diferencia entre las recuperaciones a 50 °C es mayor a las obtenidas en el mismo tiempo para una temperatura más baja (30 °C).

En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos para el tratamiento de la muestra de escorias de BPA a temperatura de 80°C, lixiviado con Gly-I, a presión atmosférica y 200 rpm.

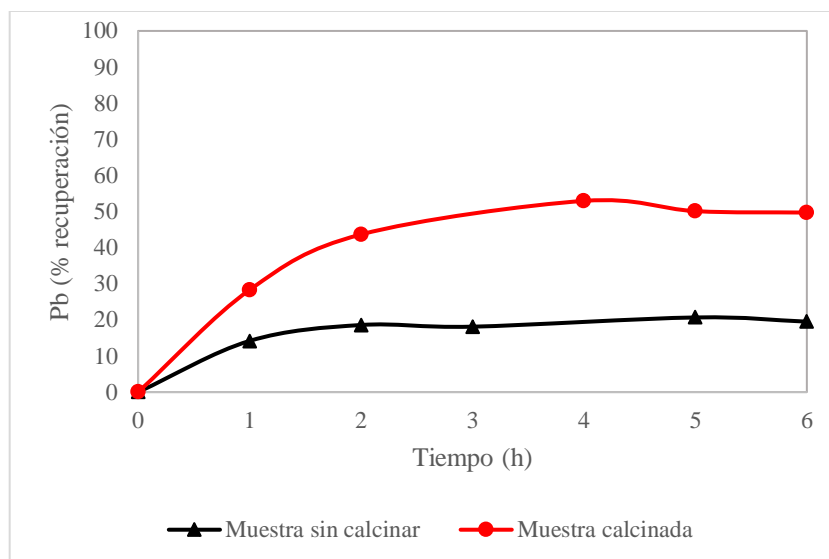


Figura 3.4. Recuperación de plomo proveniente de escorias de BPA mediante glicelina y yodo a T=80 °C, presión atmosférica y 200 rpm

En los resultados obtenidos para la lixiviación a 80 °C (Figura 3.4) la tendencia en recuperación es creciente para MSC y MC, llegando a ser similares a los casos anteriores, en donde se obtuvo mayores cantidades de recuperación de Pb con la MC. Esto se puede apreciar con el incremento en un 57 % de Pb lixiviado con la muestra calcinada a partir de las 2 h de tratamiento en donde se obtuvieron los valores máximos de recuperación para ambos casos. Cabe recalcar que, para la MC se observa un punto mayor de recuperación del 52,93 % con un tiempo de tratamiento de 4 h, sin embargo, este se puede considerar un punto atípico producto de errores sistemáticos generados en las tomas de muestras en la parte experimental.

Los resultados de lixiviación de plomo usando las temperaturas de 30 °C, 50 °C y 80 °C correspondientes a las muestras sin calcinar y calcinadas presentan tendencias similares para la recuperación del plomo lixiviado, en las cuales, la mayor recuperación para todos los casos se obtuvo con la muestra calcinada. Esto debido a la transformación química que sufrieron los compuestos con plomo, al ser sometidos a calor y en presencia de oxígeno (condiciones de calcinación). El efecto principal de la calcinación de la muestra fue alterar la composición mineralógica (formación de compuestos de Pb), incremento de la porosidad, reducción de la humedad y el área superficial de la muestra, estos factores pueden alterar de forma positiva el proceso de lixiviación, permitiendo obtener mayor

cantidad de elementos disueltos (Li et al., 2018) . La presencia del agua en las matrices de análisis es desfavorable en la extracción de metales, sin embargo, a temperaturas cercanas a 400 °C se puede lograr una eliminación casi total del agua (Al-Bassam, 2018). Por lo cual, el proceso de calcinación previo de la muestra es favorable.

El aumento de la temperatura influye también en las propiedades como la viscosidad de la glicelina, es conocido que, los DES menos viscosos poseen mayor capacidad de ser solventes. Por lo cual, la capacidad de disolver compuestos por parte de la glicelina es mayor a altas temperaturas ya que como se demuestra en el estudio de Abbott et al., (2011) a altas temperaturas la viscosidad de la glicelina disminuye.

Se debe mencionar también que la presencia del yodo promueve la oxidación de elementos, permitiendo la formación de una mayor cantidad de compuestos solubles como se ha indicado en el estudio de Abbott et al., (2015) realizado para el DES etalina en donde se observó que el yodo es un potencial catalizador redox, ya que presenta una alta solubilidad, rápida transferencia de electrones y tiene una alta capacidad de oxidar la mayoría de los elementos, incluidos los metales preciosos como el oro.

Villa et al., (2018).realizó un estudio de lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio en el cual menciona que el agente lixivante permite la formación de complejos con el sulfato de plomo ($PbSO_4$) y el óxido de plomo (PbO) casos en los cuales el plomo ingresa con la valencia correspondiente a Pb^{2+} . Adicional a esto, las especies como dióxido de plomo (PbO_2) y plomo metálico (Pb^0) no forman complejos con el lixivante. En pro de mejorar la cantidad de compuestos solubles se añadió hidracina como un agente reductor para reducir Pb^{+4} (valencia correspondiente al PbO_2) para formar Pb^{+2} y un oxidante (H_2O_2) para convertir el Pb^0 a Pb^{+2} .

Para la muestra de análisis se busca que los compuestos de Pb presentes tengan la forma más soluble (óxidos) como el PbO y PbO_2 , (Liao et al., 2016), por lo cual, la presencia del yodo como oxidante busca favorecer estos procesos. Sin embargo, se debe mencionar que los óxidos metálicos que se encuentran compuestos por su estado de oxidación mayor, son más estables ya que poseen una menor distancia entre iones y son más difíciles de disolver, esto debido a que la solubilidad de los óxidos metálicos se relaciona directamente con su energía de red, a energías de red altas, menos soluble es el compuesto (Pateli et al., 2020).

El estudio de la disolución de óxidos metálicos (OM) en DES ha sido estudiado por Pateli et al., (2020) en su recopilación de información enuncia que la solubilidad de los OM es mayor en compuestos con HBDs ácidos, es decir se sugiere que el DES se encuentre

formado por ChCl y un ácido por ejemplo el ácido malónico, esta mezcla muestra solubilidades más altas de OM debido a que los protones presentes actúan como aceptores de oxígeno, permitiendo la ruptura de los enlaces metal-óxido. Pero se debe tener en cuenta que el potencial de selectividad de los DES para la disolución depende de las interacciones de los metales con los HBD, por esta razón, el sistema ChCl-urea (básica) presenta solubilidad alta para PbO y ZnO mientras que la disolución es insignificante para los óxidos de hierro (Pateli et al., 2020).

Si bien el sistema cloruro de colina-glicerina-yodo ha presentado resultados cercanos al 50 % de recuperación a la temperatura más alta estudiada, este valor sigue siendo bajo a comparación de otros DES que presentan mayores solubilidades como la relina (Cloruro de colina+urea) o la etalina (Cloruro de colina + Etilenglicol). En el estudio realizado por Pateli et al., (2020) en el cual, se buscó evaluar el efecto del HBD (úrea, etilenglicol y glicerina) en la solubilidad de óxidos metálicos como el PbO, se evidenció que para los casos analizados la relina presenta la mayor solubilidad del óxido de plomo seguido de la etalina y por último la glicelina a 50°C en un tiempo de lixiviación de 48 h con agitación a 500rpm.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los resultados obtenidos de recuperación en función de la temperatura teniendo en cuenta la naturaleza de la muestra (sin calcinar y calcinar).

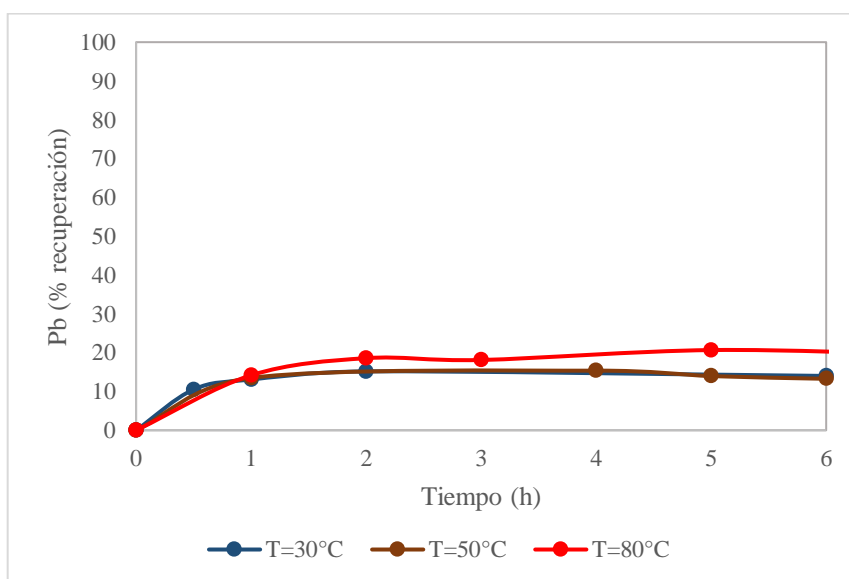


Figura 3.5. Recuperación de Pb de escorias de BPA mediante glicelina y yodo 0,1 N a diferentes temperaturas, presión atmosférica y 200 rpm para la muestra sin calcinar

La Figura 3.5 muestra los resultados logrados para diferentes tiempos de lixiviación para la muestra 1 (MSC) en función las temperaturas 30, 50 y 80 °C. Se puede apreciar que para la MSC la variación en las cantidades de Pb recuperado a las diferentes temperaturas fue mínima, de tal forma que para la primera hora de lixiviación la recuperación para las 3 temperaturas fue la misma con un valor de $\approx 14,20\%$. A las 2 h se puede apreciar los puntos de máxima recuperación, siguiendo la tendencia, para este tiempo no existieron cambios en los resultados para las temperaturas de 30 y 50 °C (recuperación de $15,35\%$), mientras que para los 80 °C se logró recuperar el $18,57\%$. es decir, se obtuvo una diferencia de $3,17\%$ en la cantidad máxima de Pb lixiviado.

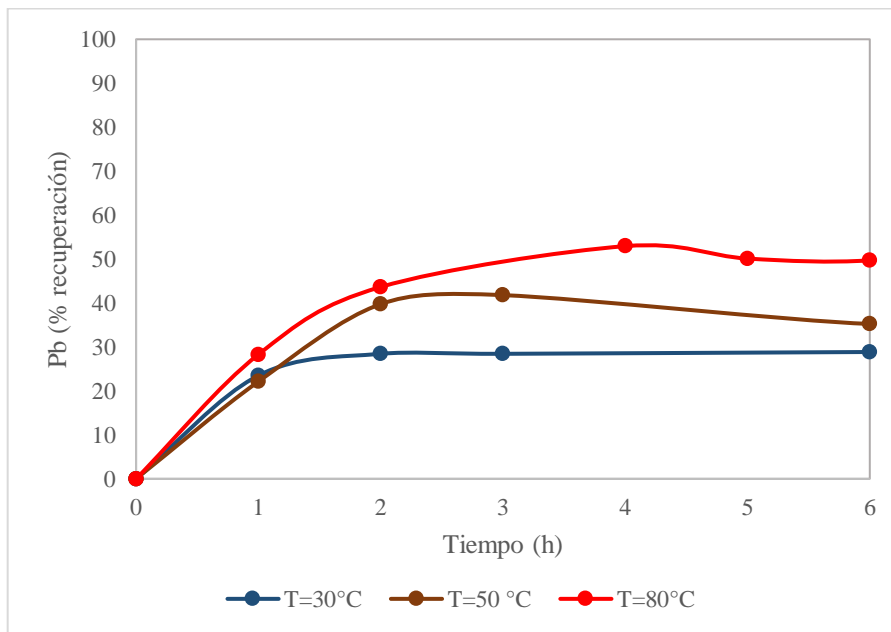


Figura 3.6. Recuperación de Pb de escorias de BAP mediante glicelina y yodo 0,1 N a diferentes temperaturas, presión atmosférica y 200 rpm para la muestra calcinada

En la Figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos para la muestra 2 (MC) a 30, 50 y 80 °C. El comportamiento de la recuperación en función del tiempo para la MC es similar al caso de la MSC. En la primera hora de la lixiviación se logró una recuperación del $\approx 22,12\%$ a 30 y 50 °C, mientras que a 80 °C se obtuvo un $28,28\%$ de plomo lixiviado. Con el paso del tiempo las recuperaciones incrementan, al llegar a las 2 h tratamiento, se obtiene $28,44\%$, $39,74\%$ y $43,64\%$ correspondiente a la lixiviación a 30, 50 y 80 °C. Es decir, solo se logra una diferencia de $11,30\%$ a 50 °C y $15,2\%$ a 80 °C con respecto al valor obtenido a 30 °C.

Con los resultados obtenidos para las 3 temperaturas, se puede evidenciar que con la muestra calcinada a 300 °C (menor a la $T_{\text{fusión Pb}} 327,5 \text{ °C}$), la recuperación de plomo es favorecida. El efecto de la temperatura sobre el proceso de lixiviación es evidente, se debe mencionar que el incremento de la temperatura modifica la viscosidad del DES y la reducción de este parámetro permite una mayor movilidad de las partículas. Al trabajar con una muestra calcinada, cuyos cambios físicos ayudan a obtener una superficie porosa (mejora el contacto entre la muestra y el lixivante), cambios químicos como la oxidación de elementos (generan mayores especies solubles) y la eliminación de agua, permiten la mejora del proceso. Al combinar estos parámetros se lograron mejores resultados, obteniendo así una recuperación de 43,64 % de Pb con la muestra calcinada y temperatura de lixiviación de 80 °C.

Resultados de Etapa III (lixiviación en función de la presión)

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos de recuperación de plomo lixiviado en Gly-I con cambio de presión, cabe destacar que la presión fue modificada mediante el uso de reactores hidrotermales.

Tabla 3.3. Resultados de recuperación de plomo lixiviado de escorias BAP en Gly-I

Tipo de muestra	Recuperación de plomo (%)	
	Sin calcinar	Calcinada
24	6,86	51,62

Se da a conocer los valores de recuperación logrados mediante el uso de reactores hidrotermales para la lixiviación de plomo de la matriz de BPA después de 24 h a 120 °C. Se puede apreciar que con la muestra calcinada se logró una recuperación del 51,62 % de Pb, mientras que con la muestra sin calcinar se logró recuperar únicamente 6,86 % de Pb. Es decir que, la lixiviación de la MC a las mismas condiciones de operación fue 7,5 veces mayor que la lixiviación de la MSC. Si bien en la literatura actual no existen registros amplios sobre la lixiviación hidrotérmica con DES, trabajos como el de Zheng et al., (2020) da a conocer que la tasa de lixiviación hidrotérmica es más alta que la lixiviación tradicional y evita el uso de contaminantes como ácidos fuertes y reductores como el H_2O_2 . También se señala que, el comportamiento de lixiviación para la recuperación de componentes terciarios y secundarios de baterías de ión litio (LIBs por sus siglas en inglés) mejoran con el tiempo alcanzando una eficiencia en la lixiviación del 90, 55 y 15 % para Ni, Li y Co en 10 min de tratamiento a 120 °C.

Para el presente proyecto la tercera etapa experimental fue de tipo exploratorio con la finalidad de dilucidar la cantidad de plomo recuperado trabajando con autoclaves a altas temperaturas (120 °C), la ventaja de este tipo de lixiviación permite generar equilibrios más favorables y una mayor velocidad de reacción. Para el caso de los sulfuros que son componentes casi insolubles a condiciones ambientales de lixiviación (en tanques abiertos), su capacidad de solubilizarse es mayor si se mantiene altas presiones (Godines, 2010).

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la Figura 3.1 (recuperación de Pb en función del tiempo), es desventajoso que la lixiviación a presión se realice únicamente analizando los resultados a las 24 h de tratamiento ya que como se observó con la tendencia presentada a 30 °C la recuperación de plomo disminuye a tiempos elevados de tratamiento (> 20 h). Cabe mencionar que, el incremento de la temperatura para las diferentes muestras presenta la misma tendencia, por lo cual, el tiempo de lixiviación trabajando a presión debe ser menor, sabiendo que la cinética de este proceso mejora a altas temperaturas y presiones.

Finalmente, se puede apreciar que la MC presentó un mayor porcentaje de recuperación con un 51,62 % de Pb, valor que para todas las experimentaciones realizadas en las etapas I y II es mayor en un 16,00 % aproximadamente a la condición más favorable con respecto a la temperatura (43,64 % a 80 °C).

3.1.3 Mejores condiciones de lixiviación

Para el análisis de las mejores condiciones de trabajo se tomaron en cuenta los parámetros: tipo de muestra, tiempo de lixiviación, temperatura de lixiviación y lixiviación a presión.

De los resultados presentados en la primera etapa experimental (ver Figura 3.1) se determinó que el tiempo de lixiviación límite fue de 6 h de tratamiento, sin embargo, para las 2 h de lixiviación se lograron los valores máximos de recuperación.

En la segunda etapa experimental (Figuras 3.2, 3.3 y 3.4) se pudo apreciar que para la muestra calcinada se obtuvieron porcentajes de recuperación mayores a los obtenidos con la muestra sin calcinar. Sin embargo, para verificar las mejores condiciones con respecto a la temperatura, se analizaron los resultados de recuperación de Pb a 50 y 80°C respectivamente.

Para estas 2 temperaturas con la muestra calcinada la diferencia entre ambas fue de 4 % de Pb recuperado, por lo cual, teniendo en cuenta que elevar la temperatura de 50 a 80 °C es un gasto energético adicional al proceso de calcinación, y que el incremento en el porcentaje de recuperación es mínimo (4 %), la mejor temperatura de trabajo sería de 50 °C. Cabe mencionar que, de forma general a lo largo de la historia los procesos hidrometalúrgicos se han llevado a cabo a temperaturas menores a 50°C, los procesos a altas temperaturas pueden desarrollarse a alta presión, pero son menos comunes (Al-Bassam, 2018). En la Tabla 3.3 se muestra un resumen de los principales resultados obtenidos con respecto a los cambios de temperatura y tipo de muestra para el presente estudio.

Tabla 3.3 Resumen de resultados para variación de temperatura

Muestra	Temperatura (°C)	Porcentaje de Recuperación (%)	Diferencia entre muestra (%)
MSC	30	15,35	13,09
MC	30	28,44	
MSC	50	15,35	24,39
MC	50	39,74	
MSC	80	18,57	25,07
MC	80	43,64	

Cabe mencionar que, al trabajar con autoclaves se logra la mejor recuperación con un 51,63 % de Pb, sin embargo, el tiempo de tratamiento para lograr esta recuperación fue de 24 h, de manera que al comparar con el mejor valor correspondiente a 50 °C se tiene una diferencia de aproximadamente 12 % con respecto a la recuperación lograda con la muestra calcinada a 50 °C. Bajo este criterio se debe tener en cuenta que para ambos casos los mejores resultados se obtuvieron con la muestra calcinada. Por lo cual, las mejores condiciones de trabajo para el presente proceso se logran con cambios de temperatura trabajando con la muestra calcinada a 50°C en presencia de yodo como oxidante.

3.2 Conclusiones

El proceso para la lixiviación del plomo proveniente de escorias de BPA utilizando glicelina con presencia de un oxidante fuerte como el yodo (en concentración de 0,1 N en el lixiviante), permitió la recuperación de Pb lixiviado, en cada una de las etapas experimentales analizadas (Variación de tiempo de 0-24 h, incremento de temperatura 30, 50, 80 °C y cambios de presión). El DES (glicelina) tuvo la capacidad de solubilizar plomo, sin embargo, la recuperación máxima del metal de interés fue de 52 %.

La influencia de la calcinación previa de la muestra a 300 °C por 24 h permitió obtener mayores recuperaciones a las mismas condiciones de lixiviación en comparación a la muestra sin calcinar.

El incremento en la recuperación de plomo se encuentra relacionado a la reducción de la humedad, incremento en la porosidad y mejora del área de contacto de la muestra. Para la MC se obtuvieron diferencias en recuperación del 13,09 %; 24,39 % y 25,07 % en comparación a la MSC para las temperaturas de 30 °C, 50 °C y 80 °C respectivamente.

La temperatura mejoró las capacidades de disolución del DES al reducir la viscosidad de la glicelina mejorando la transferencia de masa entre el lixiviante. De hecho, la recuperación de Pb en glicelina aumentó en un 3,22 % para la muestra sin calcinar y en un 15,25 % para la muestra calcinada cuando se realizó la disolución a una mayor temperatura 80 °C frente a las temperaturas más bajas de 30 y 50 °C.

Se verificó que la lixiviación en reactores hidrotermales a altas temperaturas (120 °C) permite la solubilización de especies de plomo que no alcanzaron a disolverse a 30 °C y esto se vio reflejado en un incremento en la recuperación de 51,62 % de Pb para la muestra calcinada en 24 h.

La mayor recuperación de las 3 etapas experimentales se logró con el cambio a presión, trabajado con autoclaves a 120 °C sin agitación con una recuperación de 51,62 % de plomo lixiviado en 24 h.

Las mejores condiciones de operación para el proceso hidrometalúrgico planteado teniendo en cuenta los requerimientos energéticos del proceso fue mediante la lixiviación en glicelina con concentración de 0,1 N de yodo tratado a 50 °C para la muestra calcinada obteniendo un valor de recuperación de 39,74% de Pb lixiviado.

3.3 Recomendaciones

La cantidad de reactivos usados en el presente trabajo fueron bajos (0,2 g de muestra y 10 g de Gly-I), la relación de la cantidad de muestra y solución lixivante con cada alícuota tomada representa un cambio en el volumen significativo para las siguientes alícuotas, por lo cual, se recomienda que las cantidades de reactivos para las futuras experimentaciones se dupliquen.

Para cada extracción de alícuota que se retire a los diferentes tiempos se debe incorporar la misma cantidad de solución lixivante con el fin de lograr una cinética de reacción positiva y obtener un proceso continuo.

Cambiar el DES para futuras investigaciones es importante teniendo en cuenta que para matrices complejas como las escorias de BPA se requiere un tratamiento con DES de tipo básico (Relina), por su mayor afinidad para disolver plomo.

Realizar la caracterización completa de la muestra con el fin de determinar las especies presentes para poder experimentar con la implementación de reactivos reductores u oxidantes con el fin de mejorar la disolución de los metales de interés.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Abbott, A. P., Al-Bassam, A. Z. M., Goddard, A., Harris, R. C., Jenkin, G. R. T., Nisbet, F. J., & Wieland, M. (2017). Dissolution of pyrite and other Fe-S-As minerals using deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 19(9), 2225–2233. <https://doi.org/10.1039/c7gc00334j>
- [2] Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- [3] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Shikotra, P. (2005). Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, 44(19), 6497–6499. <https://doi.org/10.1021/ic0505450>
- [4] Abbott, A. P., Harris, R. C., Holyoak, F., Frisch, G., Hartley, J., & Jenkin, G. R. T. (2015). Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 17(4), 2172–2179. <https://doi.org/10.1039/c4gc02246g>
- [5] Abbott, A. P., Harris, R. C., Ryder, K. S., D'Agostino, C., Gladden, L. F., & Mantle, M. D. (2011). Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chemistry*, 13(1), 82–90. <https://doi.org/10.1039/c0gc00395f>
- [6] Achsah, R. S., Shyam, S., Mayuri, N., & Anantharaj, R. (2018). Thermodynamic properties of deep eutectic solvent and ionic liquid mixtures at temperatures from 293.15 K to 343.15 K. *AIP Conference Proceedings*, 1951. <https://doi.org/10.1063/1.5031718>
- [7] Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR). (2007). *Resumen de Salud Pública Plomo*. www.atsdr.cdc.gov/es/
- [8] Al-Bassam, A. Z. M. (2018). Mineral processing Deep Eutectic Solvents. In *Minerals Engineering* (Vol. 87). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>
- [9] Blanpain, B., Arnout, S., Chintinne, M., R. Swinbourne, D., 2014. Chapter 8-leadrecycling. In: Worrell, E., Reuter, M.A. (Eds.), *Handbook of Recycling*. Elsevier, Boston, pp. 95-111
- [10] De alba, C. A., & Muñoz, M. G. (2017). Estudio y fabricacion de una bateria de ácido plomo. *Temas de Ciencia y Tecnología*, 21(61), 23–28. https://www.utm.mx/edi_anteriores/temas61/T61_1E3_Estudio_y_fabricacion_bateria.pdf
- [11] Department of Energy, U. (2020). *Energy Storage Grand Challenge: Energy Storage Market Report*. <https://energy.gov/energy-storage-grand-challenge/downloads/energy-storage->
- [12] García, G., Atilhan, M., & Aparicio, S. (2015). An approach for the rationalization of melting temperature for deep eutectic solvents from DFT. *Chemical Physics Letters*, 634, 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.06.017>

- [13] Godines, E. (2010). *Lixiviación de galena a elevada presión y temperatura empleando: Ácido cítrico, carbonato, acetato y citrato de amonio* [Tesis]. Instituto Politécnico Nacional.
- [14] 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>
- [15] Insinga, M. G., Oliveri, R. L., Sunseri, C., & Inguanta, R. (2019). Template electrodeposition and characterization of nanostructured Pb as a negative electrode for lead-acid battery. *Journal of Power Sources*, 413, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.033>
- [16] Jenkin, G. R. T., Al-Bassam, A. Z. M., Harris, R. C., Abbott, A. P., Smith, D. J., Holwell, D. A., Chapman, R. J., & Stanley, C. J. (2016). The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals. *Minerals Engineering*, 87, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>
- [17] Jiang, S., & Song, Z. (2022). A review on the state of health estimation methods of lead-acid batteries. In *Journal of Power Sources* (Vol. 517). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230710>
- [18] Karden, E. (2017). Development trends for future automobiles and their demand on the battery. In *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles* (pp. 3–25). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00001-5>
- [19] Landa-Castro, M., Aldana-González, J., Montes de Oca-Yemha, M. G., Romero-Romo, M., Arce-Estrada, E. M., & Palomar-Pardavé, M. (2020). Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline). *Journal of Alloys and Compounds*, 830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154650>
- [20] 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>
- [21] Li, Y., Zhang, X., Yang, Y., Guo, X., Zhi, J., Zhao, Y. Z., & Guo, J. (2021). Synergic optimization of pollution prevention and resource recovery of secondary lead smelting industry based on two-stage BPNLP network model. *Journal of Cleaner Production*, 284. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124717>
- [22] Liao, Y. S., Chen, P. Y., & Sun, I. W. (2016). Electrochemical study and recovery of Pb using 1:2 choline chloride/urea deep eutectic solvent: A variety of Pb species PbSO₄, PbO₂, and PbO exhibits the analogous thermodynamic behavior. *Electrochimica Acta*, 214, 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.053>
- [23] Liu, M., Ma, W., Zhang, X., Liang, Z., & Zhao, Q. (2022). Recycling lithium and cobalt from LIBs using microwave-assisted deep eutectic solvent leaching technology at low-temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 126466. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126466>

- [24] Lu, B., Du, R., Wang, G., Wang, Y., Dong, S., Zhou, D., Wang, S., & Li, C. (2022). High-efficiency leaching of valuable metals from waste Li-ion batteries using deep eutectic solvents. *Environmental Research*, 212. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113286>
- [25] Marcus, Y. (2019). Deep Eutectic Solvents. In *Deep Eutectic Solvents*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00608-2>
- [26] Mordor Intelligence. (2021). *Mercado de Baterías de Plomo-Ácido: Crecimiento, tendencias, impacto de COVID-19 y pronósticos (2022-2027)*. <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/lead-acid-battery-market>
- [27] Mukhopadhyay, S., Mukherjee, S., Adnan, N. F., Hayyan, A., Hayyan, M., Hashim, M. A., & sen Gupta, B. (2016). Ammonium-based deep eutectic solvents as novel soil washing agent for lead removal. *Chemical Engineering Journal*, 294, 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.030>
- [28] Pan, J., & Bian, Y. (2014). Development and current situation of the recovery technology for lead acid batteries. *Revista de La Universidad de Tecnología Química de Pekín*, 41(3).
- [29] Pan, J., Sun, Y., Li, W., Knight, J., & Manthiram, A. (2013). A green lead hydrometallurgical process based on a hydrogen-lead oxide fuel cell. *Nature Communications*, 4. <https://doi.org/10.1038/ncomms3178>
- [30] Pan, J., Zhang, C., Sun, Y., Wang, Z., & Yang, Y. (2012). A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution. *Electrochemistry Communications*, 19(1), 70–72. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.028>
- [31] Pateli, I. M., Thompson, D., Alabdullah, S. S. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R. T., & Hartley, J. M. (2020). The effect of pH and hydrogen bond donor on the dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 22(16), 5476–5486. <https://doi.org/10.1039/d0gc02023k>
- [32] Quiroz, G. A. (2021). *EFFECTIVIDAD DE TRATAMIENTOS APLICADOS PARA DISMINUIR LA CONCENTRACIÓN DE PLOMO EN SANGRE EN PERSONAL QUE LABORA EN UNA FÁBRICA DE PRODUCCIÓN DE BATERÍAS PARA AUTOMÓVILES* [Trabajo de fin de carrera, Universidad Internacional SEK]. <https://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/4369/1/Analuisa%20Quiroz%20Gabriela.pdf>
- [33] Rojas Reyes, N. R., Echeverry Vargas, L., & Sierra Pérez, S. (2018). Thermo-kinetics of lead leaching from recycled batteries. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 155–171. <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10944>
- [34] Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S., & Andruch, V. (2017a). Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. In *Microchemical Journal* (Vol. 135, pp. 33–38). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.015>
- [35] Smaniotto, A., Antunes, A., Filho, I. do N., Venquiaruto, L. D., de Oliveira, D., Mossi, A., di Luccio, M., Treichel, H., & Dallago, R. (2009). Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1677–1680. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.026>

- [36] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 21, pp. 11060–11082). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [37] Sun, Z., Cao, H., Zhang, X., Lin, X., Zheng, W., Cao, G., Sun, Y., & Zhang, Y. (2017). Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead. In *Waste Management* (Vol. 64, pp. 190–201). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.007>
- [38] Tian, X., Wu, Y., Hou, P., Liang, S., Qu, S., Xu, M., & Zuo, T. (2017). Environmental impact and economic assessment of secondary lead production: Comparison of main spent lead-acid battery recycling processes in China. *Journal of Cleaner Production*, 144, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.171>
- [39] Topçu, M. A., Kalem, V., & Rüşen, A. (2021). Processing of anode slime with deep eutectic solvents as a green leachant. *Hydrometallurgy*, 205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105732>
- [40] Villa, L., Agudelo, W., & Rojas, N. (2018a). Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio. *Ciencia En Desarrollo*, 9(2), 119–126. <http://www.scielo.org.co/pdf/cide/v9n2/0121-7488-cide-9-02-119.pdf>
- [41] Wang, S., Xu, C., Lei, Z., Li, J., Lu, J., Xiang, Q., Chen, X., Hua, Y., & Li, Y. (2022). Recycling of zinc oxide dust using ChCl-urea deep eutectic solvent with nitrilotriacetic acid as complexing agents. *Minerals Engineering*, 175. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107295>
- [42] Wang, W., He, Y., Wu, Y., & Pan, D. (2021). Impact of waste slag reuse on the sustainability of the secondary lead industry evaluated from an emergy perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105386>
- [43] Yuan, Z., Liu Wai Fen Yong, H., She, Q., & Esteban, J. (2022). Estado y avances de los solventes eutécticos profundos para la separación y recuperación de metales. *Green Chemistry*, 5. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/gc/d1gc03851f>
- [44] Zheng, Q., Watanabe, M., Iwatate, Y., Azuma, D., Shibazaki, K., Hiraga, Y., Kishita, A., & Nakayasu, Y. (2020). Hydrothermal leaching of ternary and binary lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study. *Journal of Supercritical Fluids*, 165. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104990>

5 ANEXOS

ANEXO I. Análisis de muestras

ANEXO AI. Análisis mediante Fluorescencia de Rayos X



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

Resultados de Análisis

Solicitante: Leda. 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

ANEXO AII. Análisis elemental de plomo de la muestra sin calcinar

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-SD001
Fecha de Emisión del Informe: 30 Jun 2022



INFORME
de RESULTADOS
de ANÁLISIS

Identificación de la muestra, cliente b):	MUESTRA SIN CALCINAR		
Fecha de Muestreo b):	13 Jun 2022	Fecha Medición	Método Adoptado de Referencia / Método Interno
No. Reporte Gruentec:	2206376-SD001		

Metales en peso seco			
Hierro % ^(*)	28.5	27 Jun 2022	EPA 6020 B / MM-AG/S-39
Plomo mg/kg ^(*)	91398	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 $U=u/100 \cdot C$, 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

Firma digitalmente certificada
LAURA ESTRELLA SORIA
C.I. 0908001430000
ENGLITA ROMÁN VIZO
C.I. 0908001430000
C.I. 0908001430000
CERTIFICACION DE
SIGNACION DE
Módulo Operativo para documentos
Firma: 0223.06.22 14:04:28.98

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.

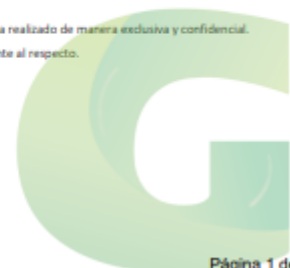
Nota 3: Sin la aprobación del laboratorio no se debe reproducir este informe, excepto si se lo realiza en su totalidad.

📍 QUITO Eloy Alfaro 57-157
y Belsario Quevedo (San Juan de Cumbaya)

☎ 02-6014-371 / 0984680711

✉ info@gruentec.com

www.gruentec.com



ANEXO AIII. Análisis elemental de plomo de la muestra calcinada



Cliete: 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 Medición	Método Adaptado de Referencia / Método Interno
Fecha de Muestreo b):	13 Jun 2022		
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 análisis (u)
 Hierro = 28.0% ; Plomo = 28.0%

Valor e Interpretación de la Incertidumbre por método o análisis (U)
 El valor de la incertidumbre de cada medición (U) se determina mediante la fórmula $U=u/100\%$, donde C es el valor de la medición.
 El rango de incertidumbre obtenido se encuentra en el intervalo C±U

ISABEL
LAURA
ESTRELLA
SORIA

Formas de contacto:
 GRUENTEC S.A. S.R.L.
 Av. Bolívar y Eloy Alfaro
 QUITO - ECUADOR
 Telf: 0990574352
 info@gruentec.com
 www.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 57-157
 y Belisario Quevedo (San Juan de Cumbaya)
 02-6014-371 / 0984680711
 info@gruentec.com
www.gruentec.com



Página 1 de 1

ANEXO AIV. Análisis por Difracción de rayos X



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA

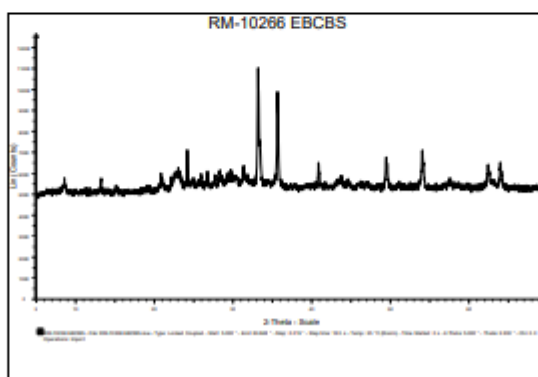
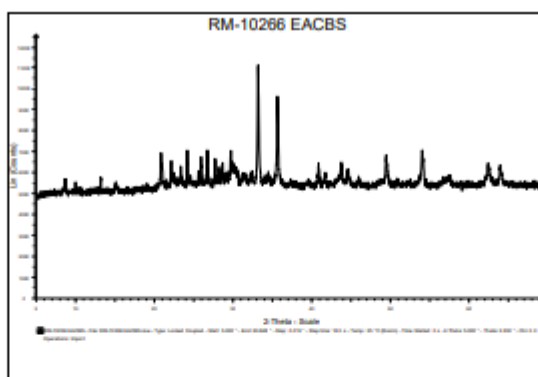


Resultados Análisis de Difracción de Rayos X

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*)

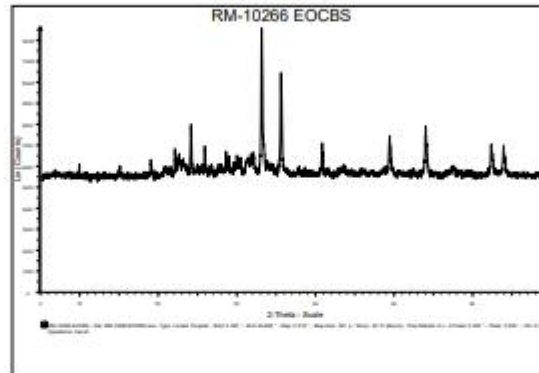
La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en las muestras se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA) para cualificación. A continuación, se presentan los difractogramas obtenidos. Debido a las condiciones de las muestras (alto contenido 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.





ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



NOTA: Se recomienda calcinar las muestras hasta 950 °C.

Ing. Ernesto de la Torre PhD.
Jefe de Departamento

MSc. Evelyn Criollo
Jefa de Laboratorio

ANEXO II. Fichas Técnicas

Ficha Técnica 1

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función del tiempo en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		1	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		24	
Temperatura (°C)		30	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,05	
Masa de yodo (g)		0,108	
Tipo de muestra		sin Calcinar	
Masa de muestra (mg)		200	
% de Pb		0,09139	
Masa de Pb en la muestra (mg)		18,2796	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII1. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
0,5	1,920	10,501
1	2,389	13,068
2	2,773	15,168
6	2,559	14,002
20	1,962	10,735
24	2,723	14,899

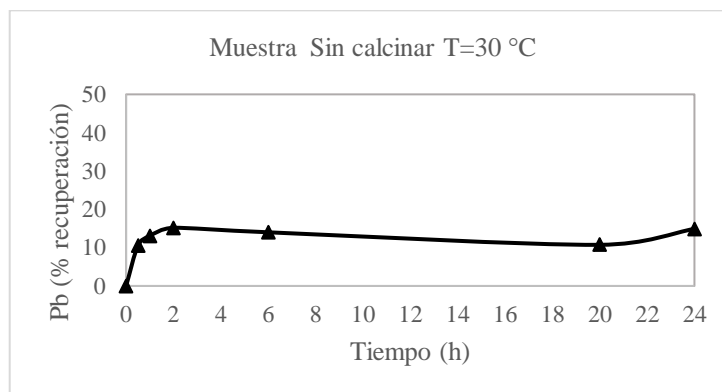


Figura AII.1. Recuperación de plomo de escorias de BPA

Ficha Técnica 2

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función del tiempo en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		2	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		24	
Temperatura (°C)		30	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,2	
Masa de yodo (g)		0,109	
Tipo de muestra		Calcinada	
Masa de muestra (mg)		200	
% de Pb		0,05252	
Masa de Pb en la muestra (mg)		10,504	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII.2. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
1	2,468	23,493
2	2,987	28,439
3	2,987	28,439
6	3,031	28,851
20	2,078	19,784
24	2,424	23,081

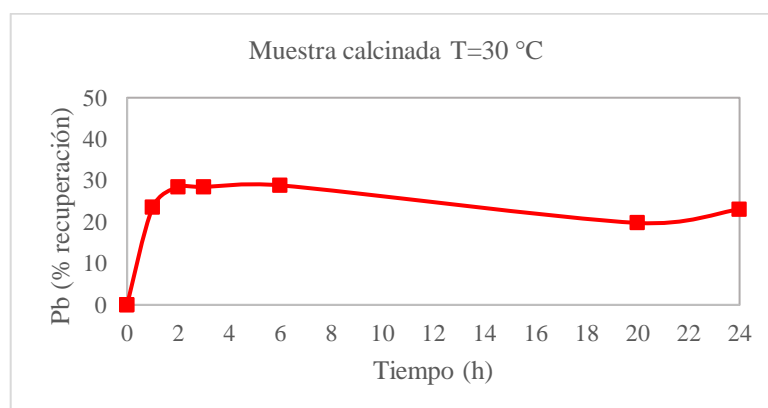


Figura AII.2. Recuperación de plomo de escorias de BPA

Ficha Técnica 3

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función de la temperatura en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		3	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		8	
Temperatura (°C)		50	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,02	
Masa de yodo (g)		0,1069	
Tipo de muestra		Sin calcinar	
Masa de muestra (mg)		200	
% de Pb		0,091398	
Masa de Pb en la muestra (mg)		18,2796	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII.3. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
1	2,467	13,4944
4	2,807	15,3557
5	2,552	13,9597
6	2,424	13,2617

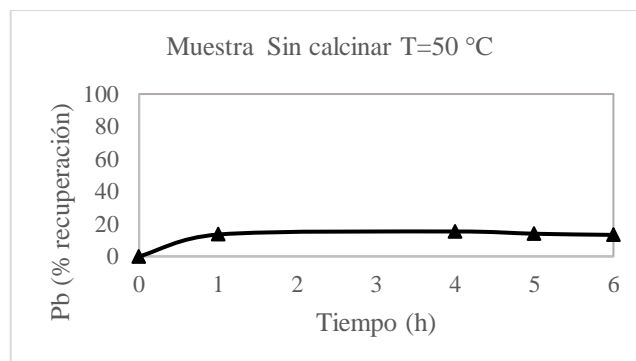


Figura AII.3. Recuperación de plomo de escorias de BPA

Ficha Técnica 4

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función de la temperatura en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		4	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		8	
Temperatura (°C)		50	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,18	
Masa de yodo (g)		0,1067	
Tipo de muestra		Calcinada	
Masa de muestra (mg)		200,8	
% de Pb		0,05252	
Masa de Pb en la muestra (mg)		10,546	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII.4. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
1	2,333	22,1247
2	4,191	39,7426
3	4,407	41,7911
6	3,716	35,2357

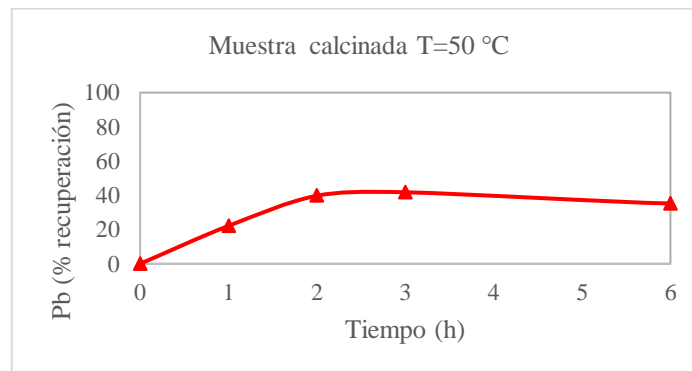


Figura AII.4. Recuperación de plomo de escorias de BPA

Ficha Técnica 5

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función de la temperatura en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		5	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		8	
Temperatura (°C)		80	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,01	
Masa de yodo (g)		0,1062	
Tipo de muestra		Sin calcinar	
Masa de muestra (mg)		200,2	
% de Pb		0,09139	
Masa de Pb en la muestra (g)		18,2979	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII.5. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
1	2,592	14,1641
2	3,399	18,5758
3	3,314	18,1114
5	3,781	20,6656
7	3,569	19,5046

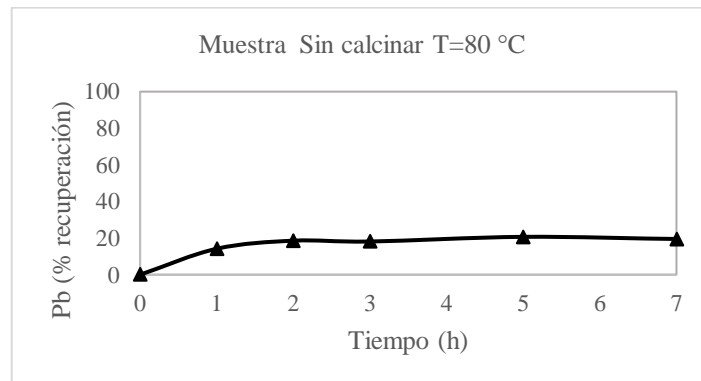


Figura AII.5. Recuperación de plomo de escorias de BPA

Ficha Técnica 6

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función de la temperatura en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		6	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		8	
Temperatura (°C)		80	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,02	
Masa de yodo (g)		0,1082	
Tipo de muestra		Calcinada	
Masa de muestra (mg)		200,4	
% de Pb		0,05252	
Masa de Pb en la muestra (mg)		10,52501	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII.6. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
1	2,97708	28,2858
2	4,59321	43,6409
4	5,57139	52,9348
5	5,27368	50,1062
6	5,23115	49,7021

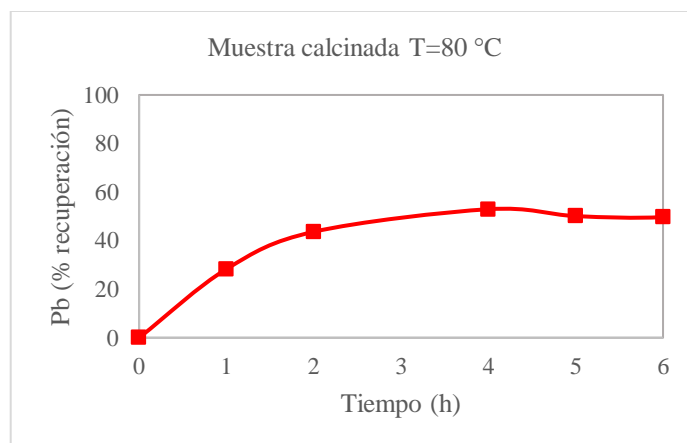


Figura AII.6. Recuperación de plomo de escorias de BPA

Ficha Técnica 7

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función de la presión en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		7	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)	24		
Temperatura (°C)	120		
Velocidad de agitación	200		
Masa de DES (g)	10		
Masa de yodo (g)	0,1089		
Tipo de muestra	Sin calcinar		
Masa de muestra (mg)	200,4		
% de Pb	0,091398		
Masa de Pb en la muestra (mg)	18,31616		
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)	100		
Volumen de aforo (mL)	50		
Volumen de HNO ₃ (µL)	665		

Tabla AII.7. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
24	0,721	6,856

Ficha Técnica 8

Objetivo: Evaluar la recuperación de plomo en función de la presión en el DES (glicelina) con yodo 0,1 N.

Ensayo		8	
Compuesto	Plomo	DES	Glicelina
Condiciones experimentales			
Tiempo de ensayo (h)		24	
Temperatura (°C)		120	
Velocidad de agitación		200	
Masa de DES (g)		10,16	
Masa de yodo (g)		0,1066	
Tipo de muestra		Calcinada	
Masa de muestra (mg)		200,5	
% de Pb		0,05252	
Masa de Pb en la muestra (mg)		10,53026	
Condiciones de muestreo			
Volumen de alícuota (µL)		100	
Volumen de aforo (mL)		50	
Volumen de HNO ₃ (µL)		665	

Tabla AII.8. Plomo disuelto en glicelina y yodo 0,1N

t (h)	Pb total DES (mg)	%Recuperación
0	0	0
24	5,433	51,625