



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“Estudio de la Reducción de Pastas de Baterías Ácidas
Recicladas”**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

***MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
INGENIERIA METALURGICA***

P R E S E N T A
ANGÉLICA SÁNCHEZ MARTÍNEZ

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. ALEJANDRO CRUZ RAMIREZ
DR. RICARDO. G. SÁNCHEZ ALVARADO**





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 11:45 horas del día 11 del mes de Junio del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
“Estudio de la reducción de pastas de baterías de Plomo ácidas recicladas”

Presentada por el alumno:

SÁNCHEZ
Apellido paterno

MARTÍNEZ
Apellido materno

ANGÉLICA
Nombre(s)

Con registro:

A	1	1	0	2	9	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ

DR. RICARDO GERARDO SÁNCHEZ ALVARADO

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS

DRA. MARÍA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ



DR. JOSÉ FEDERICO CHAVEZ ALCALÁ

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 4 del mes de junio del año 2013, la que suscribe **Ing. Angélica Sánchez Martínez** alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro **A110299**, adscrita a la Sección de Posgrado de Investigación de la ESIQIE, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Alejandro Cruz Ramírez** y **Dr. Ricardo G. Sánchez Alvarado** ceden los derechos del trabajo titulado “**Estudio de la Reducción de Pastas de Baterías de Plomo Ácidas Recicladas**”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ange20_84@hotmail.com; alex73ipn@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Angélica Sánchez Martínez
Nombre y firma del alumno(a)

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Vida útil de las baterías	5
II.2 Partes principales de una batería ácido-plomo	5
II.3 Evolución de los componentes de la batería ácido-plomo	6
II.4 Fases previas al reciclado	8
II.4.1 Recolección	9
II.5 Proceso de reciclado para las baterías ácido-plomo.	11
II.5.1 Drenado de las baterías	12
II.5.2 Fragmentación o ruptura de la batería	12
II.5.3 Separación de los diferentes componentes que constituyen a la batería ácido-plomo	12
II.5.4 Desulfuración de la pasta de plomo antes de su reducción	13
II.6 Reducción del plomo	16
II.6.1 Diagrama de predominancia del plomo Pb-O-S	22
II.6.2 Refinación del plomo	23
II.6.3 Decobrizado	24
II.6.4 Suavizado	24
II.6.5 Proceso de deplataado	25
II.7 Técnicas de recuperación secundaria	25
II.8 Residuos peligrosos	27
II.9 Efectos tóxicos del plomo	27
II.9.1 Reglamentación en México sobre residuos peligrosos de baterías de plomo	28
II.9.2.1 NOM-052-SEMARNAT.1993	28
II.9.2.2 NOM-053-SEMARNAT.1993	29

II.10 Estado del arte.	29
III ESTUDIO TERMODINÁMICO (FACTSAGE 6.3)	31
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
IV.1 Equipos y materias primas	35
IV.2 Diagrama de flujo	36
IV.3 Diseño experimental	38
IV.3.1 Drenado de las baterías	38
IV.3.2 Fragmentación de baterías	38
IV.4. Técnicas de análisis	39
IV.4.1 Análisis químico de las pastas	39
IV.4.2 Análisis por difracción de rayos X	40
IV.4.3 Microscopio electrónica de barrido (MEB)	40
IV.5 Pruebas de fusión de la pasta	41
IV.6 Preparación de la pasta de las baterías ácido-plomo	41
IV.7 Variables en el proceso de reducción de las pastas	42
IV.8 Reducción de las pastas	42
IV.9 Caracterización de las muestras	44
IV.10 Lixiviación de las escorias	45
V. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	47
V.1 Fragmentación de la batería ácido-plomo	47
V.2 Caracterización de las pastas y partes metálicas	47
V.2.1 Difracción de rayos X de la pasta fina y gruesa	49
V.2.2 Fotomicrografías de las pastas fina y gruesa	50
V.3 Reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo	52
V.3.1 Análisis químico del lingote	54
V.3.2 Patrones de difracción de rayos X de los lingotes	54

V.3.3. Análisis químico de las escorias	55
V.3.4 Patrones de difracción de rayos X para las escorias	56
V.3.5 MEB y microanálisis de las escorias	57
V.4 Reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo con 50% Na₂CO₃ y grafito	63
V.4.1 Análisis químico del lingote obtenido con adiciones de grafito	64
V.4.2 Patrones de difracción de rayos X del lingote	64
V.4.3 Análisis químico de las escorias obtenidas con 50% Na ₂ CO ₃ /grafito	65
V.4.4 Patrones de difracción de rayos X de las escorias obtenidas con 50% Na ₂ CO ₃ /x grafito	66
V.4.5 MEB y microanálisis de las escorias obtenidas con 50% Na ₂ CO ₃ /x grafito	67
V.5 Reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo con 50% Na₂CO₃ y sílice	70
V.5.1 Análisis químico del lingote con adiciones de sílice	71
V.5.2 DRX de los lingotes con 50% Na ₂ CO ₃ / xSiO ₂	72
V.5.3 Análisis químico de las escorias con adiciones de sílice	73
V.5.4 DRX de las escorias obtenidos con 50% Na ₂ CO ₃ / xSiO ₂	73
V.5.5 MEB y microanálisis de las escorias obtenidas con 50% Na ₂ CO ₃ /x Sílice	74
V.6. Cálculo de la eficiencia de las reacciones	77
V.6. 1 Balance de masa	82
V.7 Diagramas de estabilidad de fases	82
V.8 Estabilidad de las escorias	88
VI CONCLUSIONES	90
VII REFERENCIAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Rutas de obtención del plomo	3
Figura 2 Gráfica del reciclado de plomo a nivel mundial ¹	4
Figura 3 Partes de la batería plomo-ácido	6
Figura 4 Diagrama de flujo del proceso de reciclado de las baterías plomo-ácido	10
Figura 5 Diagrama de Ellingham de la fusión de plomo secundario	19
Figura 6 Diagrama de Ellingham de la mata PbS-FeS	20
Figura 7 Diagrama binario Na ₂ S-FeS	20
Figura 8 Diagrama de predominancia de áreas en el sistema Pb-S-O a una 1000°K	23
Figura 9 Esquema del horno ISASMELT	26
Figura 10 Ventana principal del programa FactSage6.3	32
Figura 11 Ventana del modulo Reactants Equilib	32
Figura 12 Ventana menú-Equilib para definir condiciones finales del sistema	33
Figura 13 Resultados del sistema de estudio del programa FactSage 6.3	33
Figura 14 ventana de la gráfica Setup	34
Figura 15. Diagrama del Diseño experimental	37
Figura 16 Fotografías de a) corte transversal de la batería, b) toma de muestra de las partes metálicas y c) fragmentación completa de la batería.	38
Figura 17 Componentes de las baterías plomo-ácido: a) pastas; b) rejillas y c) caja	39
Figura 18 Difractometro Bruker D8	40
Figura 19 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6300	41
Figura 20 Sistema Experimental	41
Figura 21 a) Crisol de SiC y b) Horno de resistencias	43
Figura 22 (a) Controlador digital y (b) Termómetro tipo k.	43
Figura 23 Vaciado de plomo líquido	43
Figura 24 Desarrollo para llevar a cabo la etapa de lixiviación de la escoria.	46
Figura 25 Difractograma de las Pastas a) Fina y b) Gruesa	49
Figura 26 Fotomicrografía de MEB de la Pasta fina con mapeo composicional para	50
Figura 27 Fotomicrografía de MEB de la Pasta Gruesa con mapeo composicional para	51
Figura 28 Análisis Cualitativo por EDS de las Pastas a) Fina y b) Gruesa	51
Figura 29 Difractogramas de los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con carbonato de sodio para; a) 5 %Na ₂ CO ₃ ; b) 10 %Na ₂ CO ₃ ; c) 15 %Na ₂ CO ₃ ,	55
Figura 30 Difractogramas de las escorias obtenidas de las pruebas de fusión de las pastas con carbonato de sodio para; a) 15 %Na ₂ CO ₃ ; b) 10 %Na ₂ CO ₃ ; c) 5 %Na ₂ CO ₃ ,	57

Figura 31 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 5% Na ₂ CO ₃ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	58
Figura 32 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 10% Na ₂ CO ₃ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	59
Figura 33 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 15% Na ₂ CO ₃ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio	60
Figura 34 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 25% Na ₂ CO ₃ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio	60
Figura 35 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio	61
Figura 36 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 75% Na ₂ CO ₃ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio	62
Figura 37 Análisis Cualitativo por EDS de las Escorias con adiciones de Na ₂ CO ₃ con a) 5% b) 10%, c) 15%, d) 25%, e) 50% y f) 75%	62
Figura 38 Difractograma de los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con 50% Na ₂ CO ₃ y adiciones de grafito; a) 5%C; b) 5.5%C; y c) 6%C	65
Figura 39 Difractograma de las escorias obtenidas de las pruebas de fusión de las pastas con 50% Na ₂ CO ₃ y adiciones de grafito; a) 5%C; b) 5.5%C; y c) 6%C	66
Figura 40 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ – 5%C con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	68
Figura 41 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ – 5.5%C con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	68
Figura 42 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ – 6%C con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	69
Figura 43 Análisis Cualitativo por EDS de las Escorias con adiciones de 50% Na ₂ CO ₃ y	70
Figura 44 Difractograma de los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con 50 % Na ₂ CO ₃ y adiciones de sílice; a) 2% SiO ₂ ; b) 5% SiO ₂ ; y c) 15% SiO ₂	72
Figura 45 Difractograma de las escorias obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con 50 % y adiciones de sílice; a) 15% SiO ₂ ; b) 5% SiO ₂ ; y c) 2% SiO ₂	74
Figura 46 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ – 2%SiO ₂ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	75
Figura 47 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ – 5%SiO ₂ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	76
Figura 48 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na ₂ CO ₃ – 15%SiO ₂ con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio	77
Figura 49 Análisis Cualitativo por EDS de las Escorias con adiciones de 50% Na ₂ CO ₃ y	77
Figura 50 Efecto del Na ₂ CO ₃ sobre la recuperación del plomo metálico	80

Figura 51 Efecto del grafito sobre la recuperación del plomo metálico	81
Figura 52 Efecto de la sílice sobre la recuperación del plomo metálico	81
Figura 53 Balance de masa	82
Figura 54 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 30) a 926.85°C y 1atm	83
Figura 55 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 31) a 850°C-1atm	84
Figura 56 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 31) a 900°C-1atm	85
Figura 57 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 34) a 850°C-1atm	86
Figura 58 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 34) a 900°C-1atm	87
Figura 59 Diagrama de estabilidad de fases $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ a 850°C-1atm	89

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Composición de las baterías plomo-ácido	8
Tabla 2 Parámetros del equipo DRX	40
Tabla 3 Parámetros de Experimentación	42
Tabla 4 Composición de las Baterías Plomo-Ácido	47
Tabla 5 Composición química de las partes metálicas que conforman a la batería	48
Tabla 6 Análisis Químico de las Pastas	48
Tabla 7 Pesos de los productos obtenidos del proceso de reducción de las pastas	53
Tabla 8 Análisis químico del lingote metálico	54
Tabla 9 Análisis químico de las escorias	56
Tabla 10 Productos obtenidos del proceso de reducción de las pastas con adiciones de grafito y 50% de Na_2CO_3 .	63
Tabla 11 Cantidad de grafito total consumido en el proceso de reducción de las pastas.	64
Tabla 12 Análisis químico del lingote	64
Tabla 13 Análisis químico de las escorias con 50% $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-xC}$	66
Tabla 14 Productos obtenidos del proceso de reducción de las pastas con adiciones de sílice y 50% de Na_2CO_3 .	71
Tabla 15 Análisis químico de los lingotes con 50% $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-xSiO}_2$	71
Tabla 16 Análisis químico de las escorias con 50% $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-xSiO}_2$	73
Tabla 17 Recuperación de plomo metálico con adiciones de Na_2CO_3 , grafito y sílice	79
Tabla 18 Concentración de plomo en las escorias.	88

RESUMEN

En este trabajo se determinó que las baterías ácido-plomo están conformadas por 23% de electrolito (H_2SO_4 + agua destilada), 8% plásticos y 69% de plomo metálico y pasta. La pasta, tema de interés en este trabajo, está constituida de 14.95 %PbS, 18.96 %PbSO₄ y 66.09 %PbO₂. Los componentes metálicos (pernos, puentes y rejillas) están constituidos por plomo metálico con altos contenidos de antimonio, hasta 1.47 %.

Las pastas fueron tratadas vía pirometalurgia mediante la adición de carbonato de sodio, grafito y sílice. La reacción de reducción se llevó a cabo en un crisol de carburo de silicio a una temperatura de 850°C obteniendo plomo metálico en una sola etapa. La máxima recuperación de plomo metálico fue de 89.64% con una pureza de 99.93 % Pb a partir de una escoria con 50% Na₂CO₃. Para mejorar la eficiencia de reducción de las pastas y tratar de obtener escorias estables se llevaron a cabo pruebas de fusión variando el porcentaje de adición de grafito y sílice.

El análisis por DRX de las escorias obtenidas con adiciones de Na₂CO₃, C y SiO₂ básicamente muestra la presencia de sulfatos, sulfuros y silicatos de plomo y sílice. Los resultados de MEB muestran diferentes morfologías de las escorias. Las escorias de soda forman aglomerados de diferentes tamaños de partículas y placas delgadas, mientras que las escorias con grafito presentaron formas aciculares, placas y escorias con apariencia a una roca fundida y en las de sílice se obtuvieron partículas con morfología en forma de ramas y porosas. Las escorias obtenidas se lixiviaron bajo la norma NOM-052-SEMARNAT 1993 para determinar su grado de toxicidad. La escoria con Na₂CO₃ obtuvo el nivel de toxicidad más bajo, presentando 8 ppm de plomo, sin embargo, este valor sobrepasa el límite máximo permisible 5 ppm. También se calcularon diagramas de equilibrio usando el programa FACTSage 6.3 en base a las condiciones experimentales del trabajo. Se determinó que las cantidades óptimas de C y SiC para una máxima recuperación de plomo son 8 y 4 g respectivamente.

ABSTRACT

This work shows that lead-acid battery is constituted by 23% sulphuric acid, 8% plastic and 68% lead metallic and paste. Paste consists of 14.95% PbS, 18.96% PbSO₄ and 66.09% PbO₂. Metallic components are constituted by poles, bridges which present higher antimony content of 1.47 %.

Paste was treated by pyrometallurgical process by adding soda ash, graphite and silica. The reduction reaction was carried out into a silicon carbide crucible at 850°C and 1 atm, obtaining metallic lead in one step.

A highest recovery of 89.64 % of metallic lead was obtained with 50% Na₂CO₃ reaching a purity of 99.93 % Pb. Several amounts of C and SiO₂ were added to the test with 50 % Na₂CO₃ in order to improve paste reduction efficiency and chemical stable slag.

The XRD analysis of the slags with additions of Na₂CO₃, C and SiO₂ shows the presence of lead sulfate, lead sulfide, lead silicate and silica. SEM results shown different slag morphology. Soda slag shows agglomerates of different particle sizes and plates morphologies, while the graphite slag has acicular shapes, plates and slag that look like a rock cast and SiO₂ additions shown slag with branches and porous morphologies.

Slags were leached according to NOM-052-SEMARNAT 1993 to determinate their toxicity. Soda slag obtained the lower toxicity level with 8 ppm Pb; however, exceeds the maximum permissible limit of 5 ppm of Pb.

In this work, equilibrium diagrams were calculated with thermodynamic software FACTSage 6.3 according to the experimental factors considered in this work. The optimal amounts of C and SiC were of 8 and 4 g, respectively in order to obtain the higher recovery of metallic lead.

I. INTRODUCCIÓN

El reciclaje, recuperación de recursos, gestión de residuos y protección del medio ambiente han sido los principales problemas en casi todas las industrias de extracción y procesamiento. Estas áreas se encuentran estrechamente ligadas entre sí, y la importancia de cada una de ellas ha ido en aumento en los últimos años. La contaminación ambiental generada por la mayoría de las industrias ha provocado conciencia en el manejo de los residuos generados, así como por los efectos secundarios derivados de la reutilización de una serie de productos industriales.

En el caso concreto del plomo, éste es uno de los metales que en los últimos años ha tenido un enorme avance en el reciclado, ya que se puede reutilizar un número indefinido de veces en la fundición, obteniendo como producto final plomo secundario, el cual es en todo similar al plomo primario obtenido a partir del tratamiento de minerales.

A nivel mundial más de 5 millones de toneladas de plomo metálico se consumen anualmente, entre sus principales usos se encuentran: pigmentos, rodillos de extrusión, municiones, cables, soldaduras, y sobre todo en la fabricación de baterías de plomo ácido, debido a que el 75% de plomo producido se utiliza en su manufactura ⁽¹⁾. La mayoría de las baterías son del tipo arranque (SLI), la vida de la batería es limitada, menor que la del automóvil, por lo que cada vehículo a lo largo de su vida, desecha varias baterías, creándose así un flujo continuo de residuos plomíferos a partir de las baterías.

Gran parte del plomo, en particular las baterías de plomo ácido, se recuperan y reutilizan. Según el Consejo Internacional sobre Baterías (Battery Council Internacional, BCI) ⁽¹⁾. Entre 2007 y 2009, la producción total nacional de plomo primario en México aumentó de 137,133 a 143,838 toneladas métricas ⁽²⁾. Los principales estados productores de plomo primario en México son Zacatecas (45.7% del total) y Chihuahua (30.1% del total).

Existen pocos datos sobre la producción secundaria de plomo por reciclaje de baterías plomo-acido en México. Sin embargo, la capacidad de reciclaje de plomo secundario supera ampliamente su producción primaria. México se ubica en el quinto lugar a nivel mundial en la producción de plomo y la fabricación de baterías representa más del 75% del consumo de plomo de México⁽³⁾. Estimaciones indican que en México se recicla alrededor del 80% de las baterías de plomo ácido. Existen 255 compañías que manejan plomo en México; siendo una de las más importantes “Enertec” que recibe alrededor del 75% de las baterías recolectadas⁽¹⁾. Enertec opera como subsidiaria de la empresa estadounidense Johnson Controls Inc. y sus marcas en México incluyen LTH, América, Full – Power, Diener, Cronos, Monterrey, Hitec y Nation Wide. En la actualidad, Johnson Controls México tiene cuatro plantas de fabricación de baterías y dos de reciclaje⁽²⁾.

Existen tres métodos principales para el reciclaje del plomo: Separación de componentes a través de operaciones unitarias de tratamientos de molienda, hidrometalurgia y pirometalurgia. La chatarra obtenida luego de fragmentar la batería es una mezcla de diversas sustancias: plomo metálico, óxido de plomo, sulfato de plomo y otros metales en pequeñas cantidades como cobre, antimonio, arsénico, estaño y plata. Con el fin de aislar el plomo metálico de estas mezclas, se lleva a cabo la reducción de las pastas mediante procesos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos y una combinación entre ambas.

Existen diversos estudios acerca de la reducción de pastas tratadas por diferentes métodos ya sea vía pirometalúrgica⁽⁴⁾ o hidrometalúrgica⁽⁵⁾ o una combinación de ambas⁽⁶⁾. Los reactivos que se utilizan para el tratamiento de las pastas son carbonato de sodio o hidróxido de sodio, carbono como reductor y en algunos casos hierro y sílice. Sin embargo, no se tiene claro el efecto de estos componentes en la recuperación de plomo metálico. En este trabajo se llevo a cabó la reducción de las pastas mediante el proceso pirometalúrgico empleando diferentes cantidades de carbonato de sodio a 850 °C en un crisol de carburo de silicio en un horno eléctrico. Los lingotes y escorias obtenidos fueron analizados mediante MEB, DRX y Absorción atómica. Se llevó a cabo un estudio termodinámico con el módulo EQUILIB del programa FACTSage 6.3 para determinar las especies presentes en la escoria. También se realizaron pruebas de lixiviación de las escorias para determinar su grado de toxicidad.

II. ANTECEDENTES

La producción de plomo a nivel mundial se obtiene de dos formas, en primer lugar se tiene la producción primaria a partir del beneficio de minerales. De las minas se extraen diferentes minerales con contenidos de plomo siendo los principales la galena (PbS), anglesita ($PbSO_4$) y cerusita ($PbCO_3$). Estos minerales pasan por procesos de conminución y concentración para obtener un concentrado de plomo. La refinación del plomo primario puede seguir el mismo proceso que el plomo a reciclar y puede llevarse a cabo hidro o pirometalúrgicamente. Otra ruta de obtención de plomo es mediante el reciclado de materiales con plomo, que en su mayoría son baterías plomo-ácido recicladas. En la Figura 1 se muestra el esquema de la obtención de plomo mediante fuentes primarias (minerales) y secundarias (reciclado de componentes con plomo).

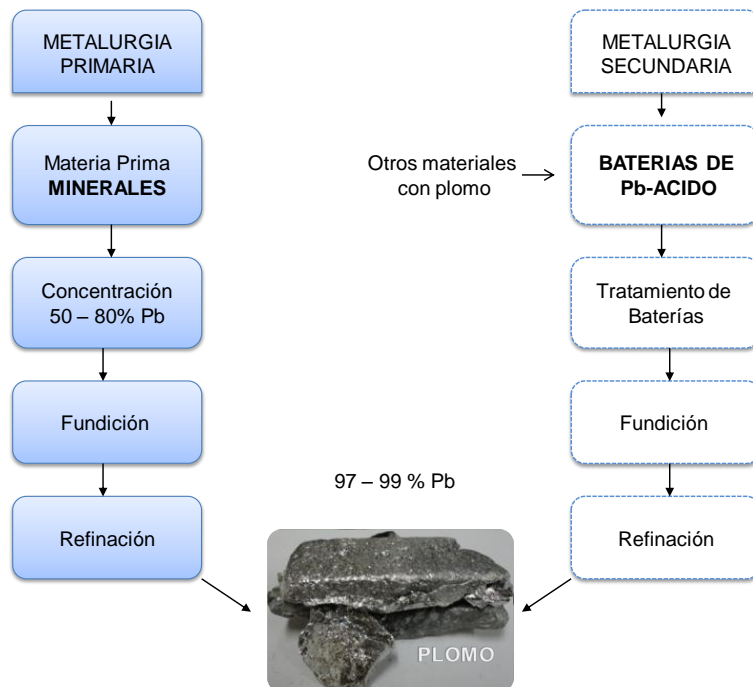


Figura 1 Rutas de obtención del plomo ⁽⁴⁾

A pesar de que el plomo tiene un gran impacto en el medio ambiente y en la salud humana, estos no han sido factores que amenacen su producción y su uso en la fabricación de diversos componentes. Por el contrario, se ha vuelto parte esencial en la vida de la sociedad moderna con un crecimiento progresivo ya que el ser humano depende de la energía portátil⁽⁸⁾. Las baterías son fuentes de almacenamiento de energía las cuales no necesitan de ninguna conexión con la red eléctrica pública o con algún generador.

Existen dos clases de baterías: las “baterías primarias” y las “baterías secundarias” (batería de plomo - ácido). Ésta última ha dominado en la mayoría de las aplicaciones automotrices, casi desde el nacimiento de éstas, debido a que el plomo es especialmente adecuado para las baterías por las características que presenta (buena conductividad, resistencia a la corrosión y la reacción reversible entre el óxido de plomo y el ácido sulfúrico)⁽⁹⁾. El sector de las baterías de plomo es el consumidor mayoritario de plomo en el mundo y está previsto que gran parte de la producción de plomo en un futuro cercano será a partir del reciclaje de baterías de plomo⁽¹⁰⁾. En la Figura 2 se muestran los principales países recicladores de plomo (2008), siendo Estados Unidos el principal reciclador de plomo seguido de China y Alemania.

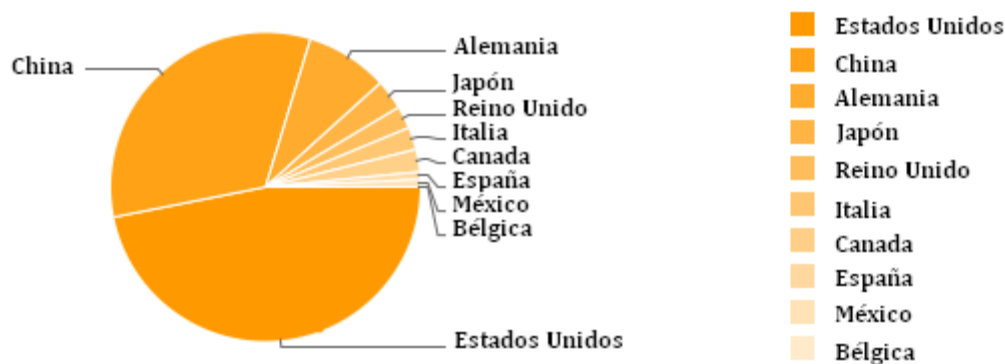


Figura 2 Gráfica del reciclado de plomo a nivel mundial⁽¹⁰⁾

II.1. Vida útil de las baterías

La vida útil de la batería es el tiempo en el que puede recargarse y retener la carga aplicada. Cuando la batería ya no puede recibir carga o retenerla adecuadamente, su vida útil termina y se convierte en una “batería usada o gastada”, ya inútil para la aplicación para la que fue diseñada. La principal causa que determina el fin de vida útil de una batería es el proceso de sulfatación, el cual comienza cuando el sulfato de plomo se precipita sobre las placas de la batería, cubriéndolas e impidiendo las reacciones que producen la energía eléctrica⁽¹⁾.

En condiciones ideales, una batería de automóvil puede durar hasta seis años, pero son diversos los factores que contribuyen a reducir su vida útil de seis años a 4 años⁽¹¹⁾, entre estos destacan: a) Proceso de carga incompleto; b) Permanencia del acumulador sin usarse durante un período demasiado prolongado o intervalo entre dos cargas demasiado prolongado; c) Altas temperaturas, que aceleran el proceso de sulfatación; d) Intensificación del proceso de descarga, cuanto mayor es la descarga, menos dura el acumulador y e) Bajo nivel del electrolito, las placas expuestas al aire se sulfatan inmediatamente.

II.2 Partes principales de una batería ácido-plomo

La batería de plomo ácido es un dispositivo electroquímico que almacena energía en forma electroquímica a través de las reacciones químicas de oxidación de plomo metálico a sulfato de plomo que ocurre en el ánodo y la reducción de óxido de plomo a sulfato de plomo que ocurre en el cátodo, utilizando un conductor iónico al que se le denomina electrolito. Mientras la batería se descarga se forma sulfato de plomo en ambos electrodos (reacción 1), cuando se recarga se invierten las reacciones y el sulfato de plomo se transforma nuevamente en plomo y óxido de plomo (reacción 2).



En la Figura 3. Se observan las partes que conforman a una batería de plomo ácido, las principales son: a) Tapa y carcasa. Originalmente hechas de ebonita, pero ahora es más común su fabricación de polipropileno o copolímero; b) Electrolito. Solución de ácido sulfúrico; c) Puente de enlace. Hecho de aleación de plomo y antimonio, hacen contacto eléctrico entre las placas de la misma polaridad y también entre elementos separados; d) Pasta positiva y negativa. Compuesta de Pb, PbSO_4 y PbO_2 ; e) Placas de separación. Divisiones hechas de PVC u otros materiales porosos que evitan el contacto físico entre dos placas contiguas al tiempo que permiten la circulación de iones de la solución electrolítica y f) Separadores. Suelen formar parte del monobloque o carcasa y están hechos del mismo material para proporcionar aislamiento químico y eléctrico entre los elementos eléctricos.

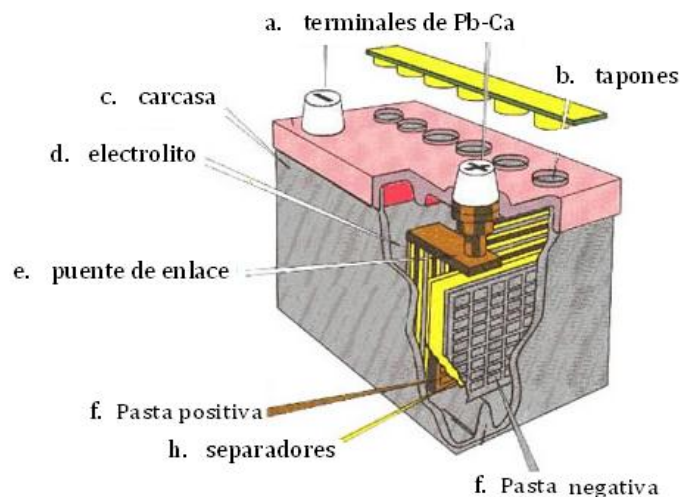


Figura 3 Partes de la batería plomo-ácido ⁽¹²⁾

II.3 Evolución de los componentes de la batería ácido-plomo ⁽¹³⁾

Las baterías ácido-plomo usadas en los automóviles han tenido cambios significativos con el paso del tiempo paralelamente a la evolución del automóvil, hablando en términos de equipos eléctricos y electrónicos. A mediados de los años 70's las baterías de plomo ácido estaban constituidas básicamente por:

- a) Rejillas positivas y negativas con aleaciones de Pb/Sb (4-6 % Sb). Para realizar esta aleación se utiliza plomo primario y secundario. El antimonio es seleccionado específicamente para hacer la fundición más fácil y al mismo tiempo facilitar el manejo de las rejillas durante el proceso de manufactura.
- b) La pasta activa del óxido de plomo y del plomo metálico (convirtiéndose en sulfato de plomo después de mezclarse con el ácido sulfúrico) es preparada con plomo de alta pureza.
- c) Separador: hasta hace pocos años los separadores eran a base de PVC (cloruro de polivinilo). Sin embargo, este material provoca grandes problemas durante el reciclado, ya que durante el proceso pirometalúrgico se libera cloro en el aire.
- d) Carcasa. Se utilizaba el caucho endurecido y la baquelita pero con menos frecuencia que la ebonita, la cual es una goma altamente reticulada con resistencia al ácido y elevada resistencia estructural. Sin embargo, la ebonita también representa grandes problemas en el reciclado.

Posteriormente, las baterías de plomo ácido fueron modernizándose sustituyendo al PVC por el polipropileno (PP), debido a que este material presenta una baja gravedad específica, lo que hace más factible su separación de otros componentes, así como su recuperación con un cierto grado de pureza permitiendo un buen reciclaje.

La introducción de las baterías de plomo ácido libres de mantenimiento tuvo una importante aceptación dentro del mercado por los siguientes beneficios: (1) El uso de una aleación más fácil de manipular Pb/Ca (3% Ca) para el electrodo positivo y negativo. (2) Eliminación del Sb de las rejillas. (3) El uso de un separador que envuelve al electrodo positivo para evitar cortocircuitos y (4) La eliminación del espacio que era destinada para coleccionar la pasta activa de la parte inferior de la batería.

La aleación Pb-Ca se produce a partir de una pasta suave de plomo de alta pureza y el calcio, debido a que este último presenta una gran afinidad por el oxígeno se debe someter a una modificación. Por lo tanto, el tiempo de tratamiento debe ser lo más rápido posible y la aleación no se puede almacenar por mucho tiempo.

A pesar de que se ha tenido una gran evolución en la constitución de los materiales que conforman a las baterías, sobre todo la sustitución de PVC por el propileno en algunos países en vías de desarrollo se continúa produciendo las baterías con separadores de PVC. Dependiendo de los tipos de baterías que se utilicen, su forma y diseño, la composición de los materiales de las baterías de arranque varían ⁽⁴⁾. En la Tabla 1 se muestra una comparación de composición entre una batería antigua y una moderna.

Tabla 1 Composición de las baterías plomo-ácido ⁽⁴⁾

Composición de un Acumulador de Arranque de 12V-44Ah-210A en Caja de Hule Duro	
Componentes con contenido de plomo	58.8%
Hule duro	17.7%
Ácido sulfúrico	26.2%
Separadores (PVC)	2.3%
	100%
Peso total aproximadamente	15Kg
Composición de un Acumulador de Arranque de 12V-55Ah-210A en Caja de PP	
Componentes con contenido de plomo	63.9%
Componentes de PP	5.0%
Ácido sulfúrico	28.6%
Separadores (PP, PVC, celulosa)	2.5%
	100%
Peso total aproximado	13 a 14 Kg

II.4 Fases previas al reciclado⁽¹¹⁾

Antes de llegar a la planta de reciclado, se debe poner cuidado en la recolección, transporte y almacenamiento de los acumuladores usados para prevenir efectos adversos en la salud, así como la contaminación del medio ambiente.

Dado que estas actividades se realizan antes de llegar a la planta de reciclado, a estas etapas se les denomina “fases previas al reciclado” y básicamente consisten en la recolección, transporte y almacenamiento de las baterías.

II.4.1 Recolección

Para llevar a cabo el reciclado de acumuladores de plomo se debe instaurar una infraestructura de recolección apropiada y eficaz. La planificación de esta infraestructura debe hacerse con mucho cuidado, ya que afecta a diferentes sectores de la sociedad como son los vendedores de chatarra, los negocios de compraventa de acumuladores, los procesadores de plomo secundario y los consumidores, que constituyen una red organizada en la que se mantiene una corriente constante de material de desecho de plomo que alimenta el proceso de reciclado. Se requieren de medidas de control en los lugares de recolección para evitar accidentes que afecten al ser humano, al medio ambiente o ambos. Algunos puntos a considerar son:

- a. El drenado de los acumuladores no debe realizarse en los puntos de recolección: con excepción de unos pocos acumuladores secos que pueden llegar al punto de recolección, casi todos los acumuladores usados contendrán su electrolito de ácido sulfúrico. El derrame de este líquido puede resultar peligroso para la salud humana y para el medio ambiente debido a que el electrolito tiene un alto contenido de plomo en forma de iones solubles y de partículas, su acidez es muy alta y puede causar quemaduras y daños en caso de derrame accidental.
- b. Los acumuladores deben almacenarse en lugares adecuados en los puntos de recolección. El lugar ideal para almacenar las baterías ácido-plomo usados es dentro de un contenedor ácido-resistente, que puede simplemente sellarse y utilizarse también para transportarlos, con lo que se reduciría al mínimo la posibilidad de un derrame accidental.
- c. En los puntos de recolección no deben almacenarse grandes cantidades de acumuladores usados, aún después de crear un lugar de almacenamiento protegido, el punto de recolección no deberá abarrotarse con un gran número de acumuladores usados, ni deberá convertirse en lugar de almacenamiento permanente.

- d. En los puntos de recolección no deben venderse los acumuladores a fundidoras de plomo no autorizadas, dado que las fundidoras no autorizadas son una de las fuentes de contaminación por plomo más importantes, tanto para los seres humanos como para el medio ambiente.

En la Figura 4 se muestra de manera general los pasos para el reciclado de las baterías plomo-ácido, el cual contiene las fases previas al reciclado, explicado previamente y el proceso de reciclado, explicado a continuación.

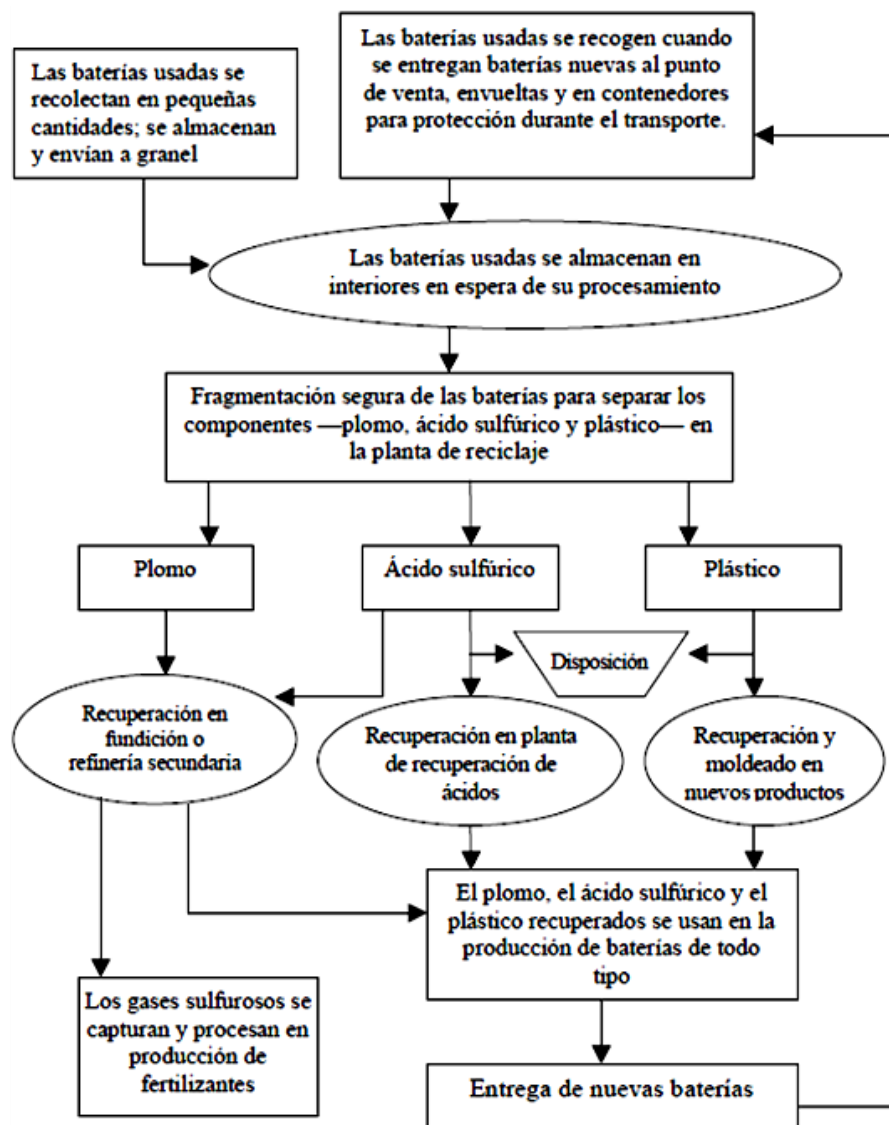


Figura 4 Diagrama de flujo del proceso de reciclado de las baterías plomo-ácido⁽¹⁾

II.5 Proceso de reciclado para las baterías ácido-plomo.

Los crecientes problemas ambientales han generado una sociedad cada vez más consciente de limitar el consumo de recursos no renovables y la producción de residuos. Con esto surge la necesidad de utilizar y/o crear tecnología de reciclaje y reutilización de los materiales al final de su ciclo de vida. El reciclaje del plomo se lleva a cabo principalmente por la generación de desechos durante el proceso de producción, así como el reciclaje de baterías al final de su ciclo de vida.

Las baterías de ácido-plomo aún cuando han cumplido su ciclo de vida, siguen siendo muy valiosas. Esto se debe a los componentes básicos de la batería (plástico y plomo) que pueden ser reciclados. Las técnicas de recuperación de las baterías se clasifican en ⁽⁹⁾: a) Métodos directos. Las baterías son nuevamente tratadas tal y como son recibidas; b) Métodos semi-directos. Las baterías son tratadas después de retirar la carcasa y c) Métodos indirectos. Las baterías son destruidas y los componentes con contenidos diferentes de plomo son separados de otros componentes en una etapa de preparación mecánica. Así que los componentes que contienen plomo pueden fundirse por separado, mientras que los no metálicos pueden ser desechados como desperdicio o revendidos.

En los países en desarrollo, las baterías de ácido-plomo agotadas se reciclan tanto en instalaciones industriales o en pequeñas empresas informales. Los fundidores de reciclaje industrial usan el metal de las rejillas y la pasta con plomo para producir plomo secundario. En contraste el sector informal con frecuencia usa solo las partes metálicas (rejillas, terminales y puentes) de las baterías para producir artículos como soldaduras. El resto de las partes de las baterías se envían al relleno sanitario.

En la mayoría de los países en desarrollo, la carcasa de las baterías son rotas de forma manual, sobre todo cuando son de baquelita, y son llevadas al relleno sanitario. Mientras que el resto de las piezas que contienen plomo son llevadas al horno para su fusión⁽¹⁴⁾. La tecnología de reciclaje a nivel mundial consiste de las siguientes etapas:

II.5.1 Drenado de las baterías

El electrolito contenido en las baterías de plomo ácido es tratado mediante la neutralización con hidróxido de sodio. Esto precipita el plomo como hidróxido de plomo, compuesto que se separa decantando o filtrando para después ser llevado al horno. El ácido neutralizado, en esencia sulfato de sodio diluido en agua, se puede tratar para usarlo en la industria textil o en la elaboración de detergentes.

II.5.2 Fragmentación o ruptura de la batería

La primera operación en el reciclado de las baterías es la separación de los componentes no metálicos del metal mediante el proceso de trituración y clasificación física. De esta manera, los componentes orgánicos reutilizables se recuperan y las sustancias peligrosas tales como el PVC, no se introducen en el horno ⁽¹⁾. La fragmentación de la batería se lleva a cabo de forma manual utilizando un martillo o con un molino de dientes.

II.5.3 Separación de los diferentes componentes que constituyen a la batería ácida-plomo⁽¹⁶⁾

Después de fragmentar la batería se pasa a la operación de flotación, conocido como separación hidrodinámica en donde la separación se lleva a cabo por diferencia de densidades de los materiales que constituyen a la batería de acuerdo a la ley de Stokes.

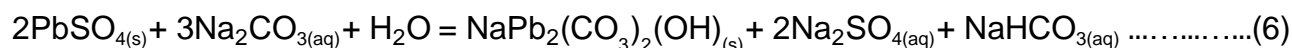
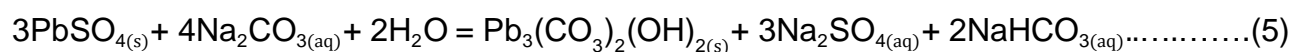
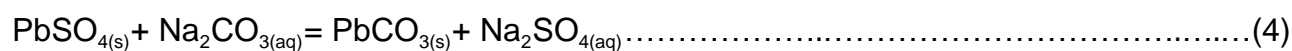
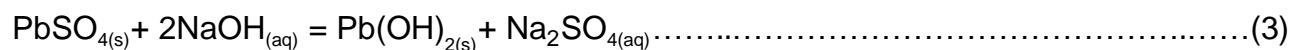
La densidad del polipropileno es menor que la del agua y la densidad del plomo es mucho mayor que esta, entonces el material se sedimenta o flota según sea el caso. Los polímeros se limpian y son enviados para su reciclaje o para usos alternativos.

Los componentes que contienen plomo son enviados al reciclado de plomo secundario para su posterior tratamiento excepto la pasta de plomo, la cual es confinada en otro lugar para su posterior tratamiento de desulfuración.

II.5.4 Desulfuración de la pasta de plomo antes de su reducción ⁽¹⁷⁾

Antes de llevar a cabo la reducción de las pastas con carbono, ésta se trata mediante un proceso de desulfuración con la finalidad de minimizar la generación posterior de SO₂ durante el proceso de reducción.

El proceso se lleva a cabo mediante la eliminación hidrometalúrgica de azufre, la cual es una opción favorable para el medio ambiente. Se trata de la conversión de sulfato de plomo a carbonato de plomo, hidróxido o hidroxocarbonato que son fáciles de reducirlos con reactivos de carbono a temperatura relativamente baja sin la generación de productos gaseosos nocivos como el SO₂. Al mismo tiempo, el azufre que pasa a la fase acuosa es totalmente reutilizado. Las soluciones acuosas de hidróxido de sodio y carbonato de sodio son los reactivos más apropiados para la remoción del azufre. La reacción se basa en los productos de más baja solubilidad de hidróxido o carbonato de plomo comparado con el PbSO₄. Las especies químicas utilizadas durante la desulfuración de la pasta son soluciones de carbonato de sodio (Na₂CO₃) o sosa cáustica (NaOH), llevándose a cabo las siguientes reacciones:



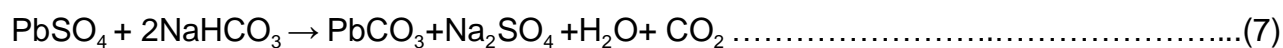
Las reacciones 3 a 6 se basan en el hecho de que el Pb(OH)₂ y PbCO₃ tienen una solubilidad muy baja en comparación con el PbSO₄.

La conversión del sulfato de plomo a carbonato de plomo es de un 85 – 95%. La temperatura para que las reacciones se lleven a cabo es entre 30 y 40 °C al inicio y de 50 a 55 °C al finalizar, puesto que en ese rango, la solubilidad del sulfato de sodio es máxima favoreciendo la floculación y separación de los compuestos de plomo de la pasta. También se tiene control del pH que es de aproximadamente 8 ⁽¹⁸⁾.

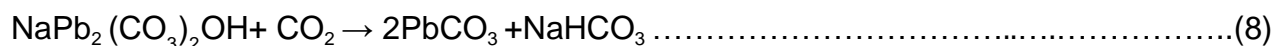
En el caso de la desulfurización con hidróxido de sodio (reacción 3), el intervalo de concentración adecuado es de 20 – 40 g/L, y la temperatura de 50°C, de acuerdo a la relación estequiométrica $[\text{OH}^-]:[\text{SO}_2^{-4}]$ de 2:1, el grado de desulfurización es de 94 – 96%.

Se requiere un exceso de 10 a 20 % de álcali con respecto a la estequiometría de la reacción para incrementar la conversión del sulfato de plomo (II). Sin embargo, con un exceso de álcali, una menor cantidad de iones Pb (II) pasan dentro de la solución, por tanto, se requerirá la adición de ácido sulfúrico para precipitarlos. Por otro lado, en el proceso de desulfurización de las pastas con carbonato de sodio se requiere un exceso de los reactivos de acuerdo a la reacción 4. En este caso, los iones de plomo (II) no son detectados en solución debido al exceso de Na_2CO_3 provocando que más del 6% del total del contenido de antimonio en las pastas pasen dentro de la fase acuosa. De acuerdo a K. Aai y J. Toguri ⁽¹⁹⁾, la fase sólida consiste principalmente de carbonato de plomo, sin embargo, Y Gong y colaboradores ^(20,21) determinaron que dependiendo del pH de la solución, la concentración del Na_2SO_4 y otras condiciones de proceso, la hidrocerusita $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ o la doble sal $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ pueden formarse por las reacciones 5 y 6. El diagrama de Pourbaix Pb-H₂O a 298 K ⁽²²⁾ muestra que la región de estabilidad del PbCO_3 se encuentra en condiciones reductoras con un pH de 6 a 10.

Las reacciones 5 y 6 afectan el consumo real del carbonato de sodio, el cual puede ser determinado por la reacción 4. La relación de conversión del PbSO_4 es controlada independientemente de los mecanismos del proceso, por la difusión de los iones CO_3^{-2} a través de la capa de los productos de reacción. El NaHCO_3 producido reacciona parcialmente de acuerdo a la siguiente reacción:



Al final, la pasta tiene una mezcla de $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y PbCO_3 . La remoción del Na y la conversión de la sal de plomo a PbCO_3 se lleva a cabo haciendo reaccionar la pasta desulfurada con CO_2 de acuerdo a las siguientes reacciones:



El NaHCO_3 producido es reciclado en la primera etapa al inicio de la desulfurización. Este tipo de proceso no produce un exceso de carbonatos y no requiere ácido para su neutralización ⁽²³⁾.

Los cambios en la composición y porosidad de la fase sólida provocada por cambios en la composición y temperatura de la solución son principalmente factores controladores de la velocidad del proceso. La mayor parte de la reacción entre el sulfato de plomo puro y la solución del Na_2CO_3 se termina en 30 min a 20°C y 15 min a 50°C .

Es necesario un exceso de 10 a 20 % de carbonato de sodio por encima de su cantidad requerida de acuerdo a la reacción 4 para completar la desulfurización de la pasta. La concentración de la solución debe proporcionar la relación peso de las fases sólido-líquido en el intervalo de 1:5 a 1:3. El intervalo de temperatura óptima es de $40\text{-}60^\circ\text{C}$ y con duración de 1 hora; sin embargo, hay indicios de que el proceso puede llevarse a cabo a una temperatura más baja pero en un tiempo prolongado.

De 40 a 60°C , con suficiente agitación, la recuperación de iones SO_2^{4-} en la solución es del 80 a 85 % en los primeros minutos y de 90 % al alcanzar 30 min. La acumulación subsecuente del Na_2SO_4 en la solución retarda el proceso.

Una vez terminada la reacción, el siguiente paso es el filtrado a presión, donde se separa la pasta desulfurizada y la solución de sulfato de sodio. Posteriormente la pasta es enviada al proceso de reducción.

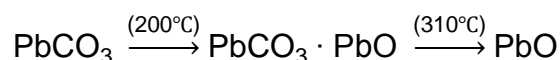
La solución de sulfato de sodio resultante es tratada con carbono y se vuelve a filtrar para eliminar las impurezas. El resultado es una solución incolora, que se introduce a un evaporador, obteniendo cristales de sulfato de sodio anhidro de alta pureza (pureza > 99%, contenido en plomo < 10 ppm).

La cantidad de sulfato de sodio que puede producirse equivale a un 10% del peso de baterías usadas que se procesan en planta (aprox. 1.5 Kg. de Na₂SO₄ por batería procesada). Este compuesto es utilizado en diferentes sectores farmacéuticos, textil, agroquímico y especialmente en la industria del detergente⁽²⁴⁾.

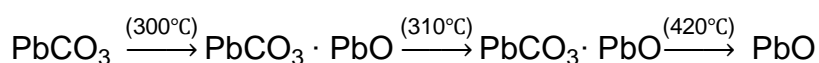
II.6 Reducción del plomo

Posterior al tratamiento previo de las pastas, la reducción de plomo se lleva a cabo calentando el “pastel” mezcla óxido-carbonato formado durante el proceso de desulfatación el cual puede incluir PbO₂, PbCO₃, Pb₃(CO₂)₂(OH)₂ y la doble sal NaPb₂(CO₃)₂OH, además es posible la presencia en menor cantidad de PbO y PbSO₄. La formación de estos compuestos depende del proceso de desulfatación.

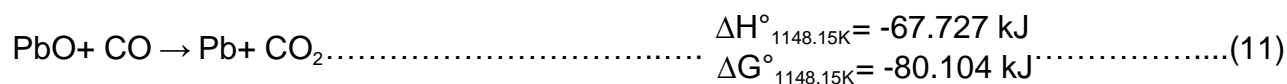
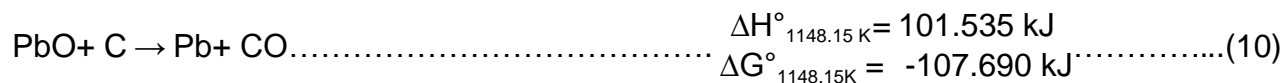
Al comienzo del calentamiento, el pastel se descompone térmicamente reaccionando con el oxígeno formando diferentes óxidos: PbO₂, Pb₃O₄, PbO, Pb₂O₃, Pb₁₂O₁₇. Al descomponerse el PbCO₃ a bajas presiones de CO₂ (<1 atm) sólo se presenta la formación intermedia de una especie:



A presiones moderadas de CO₂ (~1atm), dos fases intermedias son formadas:



La reducción con carbono sólido puede ocurrir por las siguientes reacciones:



La siguiente reacción juega un papel importante en el proceso de reducción:

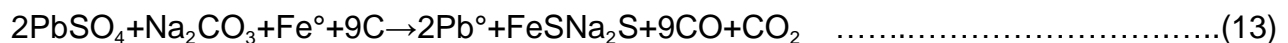


El concepto más aceptado sobre la reducción de óxidos metálicos por carbono sólido es la importancia que radica en la fase gas y monóxido de carbono CO más que el carbono sólido⁽⁶⁾.

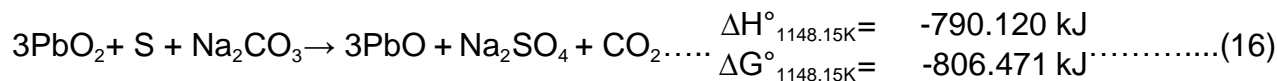
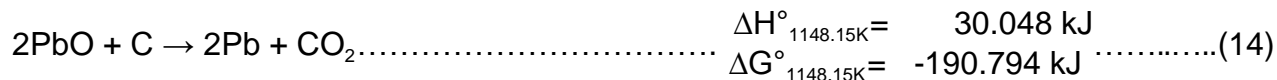
Existe otro proceso de reducción directa de las pastas. En este caso, la reducción del plomo se lleva a cabo en un horno rotatorio o de reverbero, en donde además de la pasta, el plomo metálico y sus aleaciones, se añaden otros compuestos (agentes químicos) con la finalidad de formar escorias que retengan el azufre de la pasta minimizando la generación de SO₂ y provocando la reducción química de los óxidos y el sulfato de plomo de la pasta a plomo metálico.

Estos agentes son mezclas de grafito en polvo o coque, hierro, azufre, carbonato de sodio (Na₂CO₃), cal (CaO), y sílice (SiO₂). También suele añadirse plomo metálico en polvo como agente reductor⁽²⁴⁾. La relación de mezcla de los materiales en la alimentación es la siguiente: Finos de plomo: virutas de hierro: carbonato de sodio: carbón es 10:2:1:0.5 aproximadamente⁽⁴⁾. La fundición de los finos de las baterías con Na₂CO₃ permite la captura de al menos 98% del azufre en la carga obteniendo una mata de FeS-Na₂S.

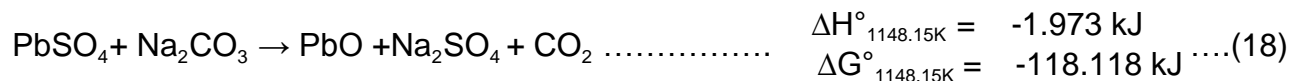
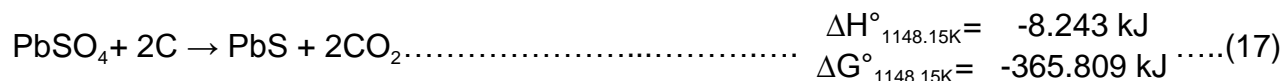
El hierro puede ser suministrado como viruta de hierro fundido, el cual contiene cerca del 3% de carbono. Este carbono contribuye a la reducción y disminuye el punto de fusión del hierro. En el caso de los reductores carbonosos se prefiere al coque y la antracita, puesto que con bajos contenidos de ceniza se minimiza la formación de escorias. Se debe prestar especial atención a la reacción de reducción del PbSO₄. El contenido de azufre de este compuesto es el principal consumidor del carbonato de sodio, hierro y coque durante la fusión del carbonato de sodio de la batería plomo-ácido, de acuerdo a la reacción 13⁽¹⁸⁾.



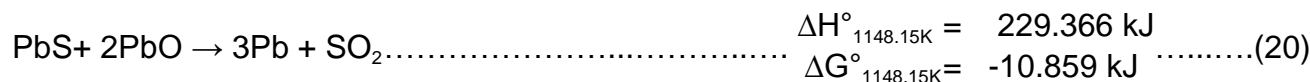
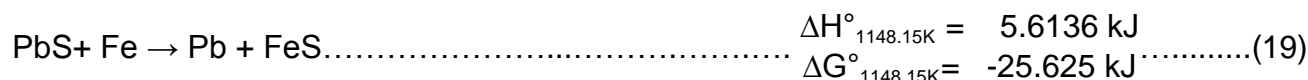
Las siguientes reacciones de reducción se llevan a cabo a altas temperaturas (900°C a 1200°C) para la obtención del plomo metálico ⁽²⁴⁾. Inicialmente, las reacciones de PbO ó PbO₂ a Pb ocurren promoviendo la reducción del plomo ⁽¹⁴⁾.



Posteriormente ocurren las reacciones de C y Na₂CO₃ en donde el PbSO₄ se reduce con carbono y reacciona con Na₂CO₃ para formar PbS y PbO respectivamente.



Finalmente el PbS, Fe, PbO y PbO₂ reaccionan para obtener plomo metálico de acuerdo a las reacciones de PbO, PbO₂ y PbS.



Para entender mejor el proceso de reducción de las pastas, se puede estudiar en el diagrama de Ellingham de la fFigura 5 que describe claramente la termodinámica del proceso. Este diagrama indica que a temperaturas menores a 1500°C el PbSO₄ se reduce para formar plomo, PbS y SO₂ si no se rige por el principio de Le Chatelier.

El óxido de calcio (CaO) es muy importante para eliminar el SO₂ del PbSO₄ a la entrada del horno. Una cantidad de óxido de calcio debe ser adicionada para desprender el azufre como SO₂. Adicionar un exceso de carbono no ayuda a producir más plomo a partir del PbSO₄ debido a que el carbono promueve la formación de PbS de acuerdo con la reacción 22 lo cual impide la formación del plomo y la liberación del azufre. Esto provoca la producción de una mata (PbS) y una escoria con alto contenido de plomo ⁽¹⁵⁾.



En el diagrama de la fFigura 6 se muestra que el sulfuro de plomo (PbS) es estable por encima del intervalo de temperatura de 500°C a 2000°C.

Las fuentes de azufre en el tratamiento de desechos de baterías son: 1) sulfato en la pasta de la batería tratada, polvo reciclado del tragante y lodos provenientes de las plantas tratadoras de agua, 2) Sulfuro en escorias, 3) Diversas formas de azufre en el combustible (coque-carbón), y 4) Azufre orgánico en el caucho duro remanente del proceso por separación gravimétrica de las baterías trituradas.

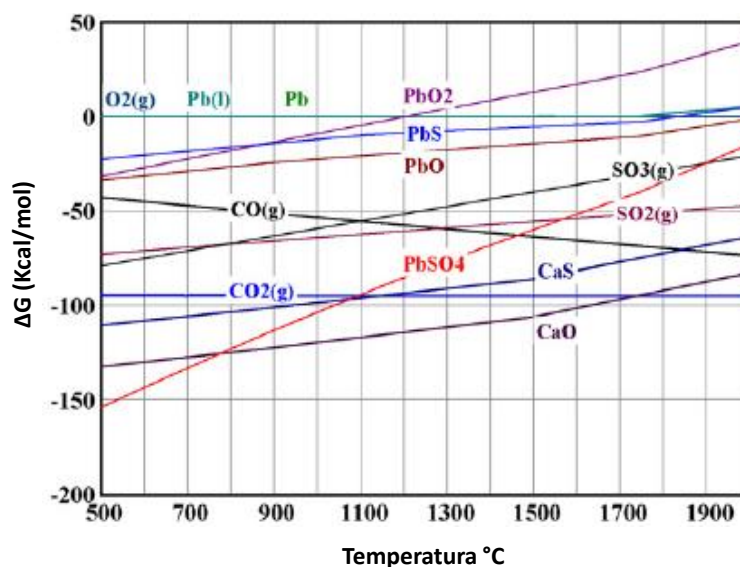


Figura 5 Diagrama de Ellingham de la fusión de plomo secundario ⁽¹⁵⁾

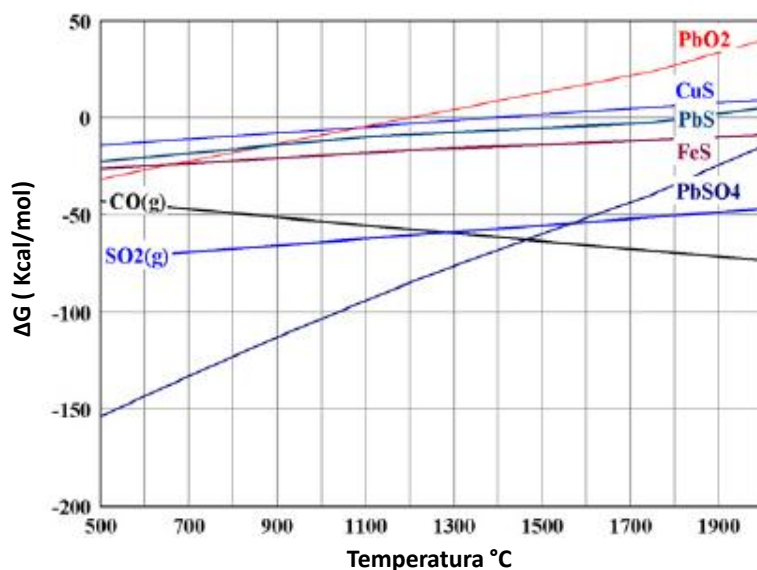


Figura 6 Diagrama de Ellinham de la mata PbS-FeS⁽¹⁵⁾

La Figura 7 muestra que las matas FeS-Na₂S contienen de 25 a 75 % Fe con relativamente un bajo punto de fusión. El punto de fusión eutéctico más bajo de la mata FeS-Na₂S es a 640 °C el cual ocurre a 36 % FeS; el más alto ocurre a 695 °C y 73 % FeS. Cuando mayor sea la proporción de FeS-Na₂S en la mata, se consumirá menor cantidad de carbonato de sodio.

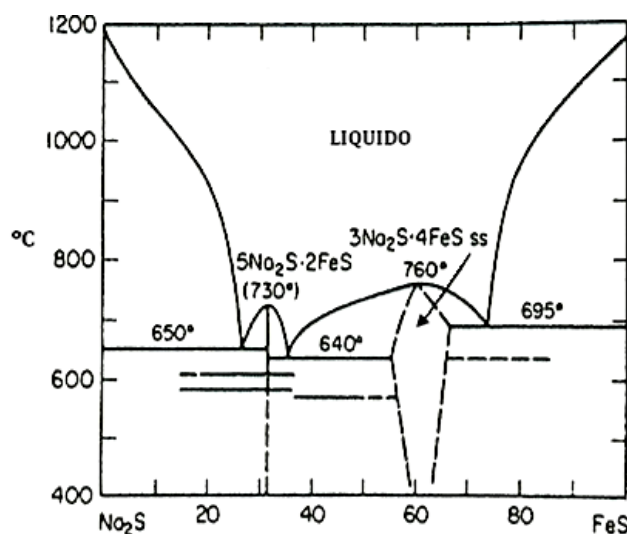
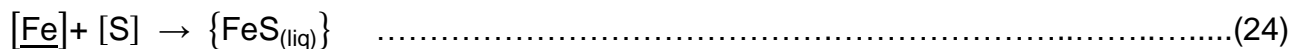


Figura 7 Diagrama binario Na₂S-FeS⁽¹⁸⁾

En ausencia de una fase escoria, el operador del horno puede generalmente establecer la relación de la mata FeS-Na₂S mediante la cantidad de hierro y carbonato de sodio cargado al horno (tomando en cuenta la pérdida de polvos y gases). Se establece un equilibrio entre {FeS} y {Na₂S} en la mata, disolviéndose Fe-Na en el bullión como se muestra en la reacción (23) donde el símbolo { } hace referencia a la fase mata y [] se refiere a la fase bullión. Por otra parte, [Na] indica que la concentración de sodio se encuentra en el 1% del estado estándar en el plomo bullión.



La solubilidad del azufre está además relacionada a la composición de la mata, como se muestra en la reacción (24):



Es necesaria una mínima cantidad de carbono residual para alcanzar el máximo rendimiento del plomo para una determinada relación de FeS: Na₂S. Finalmente, con un porcentaje extra de carbono residual, la mata se endurece lo suficiente provocando una disminución en la recuperación del plomo. Altos contenidos de hierro y carbono incrementan la viscosidad de la mata.

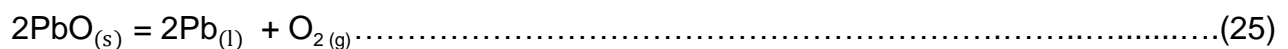
La cantidad de coque consumido y el nivel óptimo del coque residual durante el proceso depende del contenido de hierro en la mata y escoria. Entre más grande es el contenido de hierro, más grande es la interacción del metal con el oxígeno en la atmósfera del horno.

Altos contenidos de hierro, significan una actividad más grande del hierro y por lo tanto un mayor peso en bruto del hierro oxidado. La mayoría del hierro oxidado es reducido por el coque. Las escorias con altos contenidos de hierro tienden a consumir más coque⁽¹⁸⁾.

II.6.1 Diagrama de predominancia del plomo Pb-O-S⁽³¹⁾

Los diagramas de estabilidad de los sistemas M-O-S, llamados también diagramas de predominancia de áreas, muestra zonas o áreas definidas, dentro de las cuales es predominante, es decir estable, cierta especie, en función de presiones parciales y temperatura. Las áreas de predominancia en función de presiones y temperatura permiten determinar si el proceso será una tostación: sulfatante, oxidante, tostación-reducción, etc. o una reducción directa, o reducción previa, oxidación de sulfuros o tostación seguida de lixiviación, etc.

En partículas nos enfocaremos al sistema Pb-O-S asumiendo que se trata de una galena sometida a un proceso de tostación. La tostación esta generalmente asociada con el calentamiento de minerales sulfurosos y su combinación química con el oxígeno de la atmósfera. En la Figura 8 se presenta el diagrama de estabilidad de fases en el sistema Pb-O-S, el cual se obtuvo asumiendo que SO₂ y O₂ son los únicos gases reaccionantes que toman parte en cualquiera de las reacciones posibles. El SO₂ siempre estará presente desde el primer instante en que se tenga oxígeno reaccionando con el sulfuro, por tanto su concentración es de importancia y debe ser tomada en cuenta. Las líneas 1 y 11 son verticales porque representan equilibrios en los que no participa el gas SO₂:

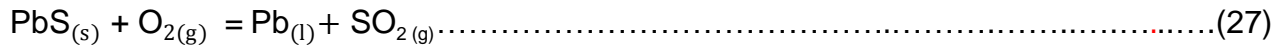


Si log PSO₂ es mayor a 0.83 (línea 11) y si el valor de log PO₂ estuviera a la derecha de la línea 11, el sulfuro de plomo seria tostado a sulfato de plomo. Las líneas 3,5,7 y 9 se refieren a equilibrios que consideran la formación de sulfatos básicos a partir de plomo líquido y de sulfuro de plomo. Las líneas 7 y 9 son de mayor importancia en tostación. Si se introduce sulfuro de plomo a un horno que contenga gases en los que el log PSO₂= -2 y log PO₂=-8, el producto de la tostación será el sulfato básico de plomo (PbSO₄ x 2 PbO).

Las líneas 2,4,8 y 10 se refieren a los equilibrios entre el sulfato, los sulfatos básicos y el óxido. Así, si gradualmente se disminuye PSO₂, manteniendo constante PO₂, el PbSO₄

reaccionará para formar los sulfatos básicos y finalmente se transformará en PbO puro al alcanzar valores de PbSO₂ muy bajos.

Por último, la línea 6 es llamada reacción de tostación reducción:



En esta reacción el sulfuro de plomo podría convertirse a plomo metálico mediante un control de las presiones de SO₂ y O₂.

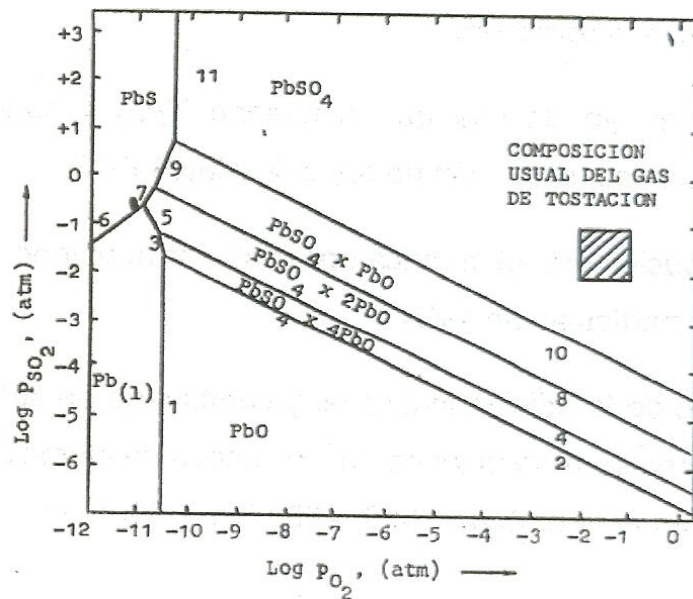


Figura 8 Diagrama de predominancia de áreas en el sistema Pb-S-O a una 1000°K⁽³¹⁾

II.6.2 Refinación del plomo

La refinación del plomo se lleva a cabo en la fase líquida; el plomo debe ser fundido a temperaturas cercanas a su punto de fusión (327°C). Durante la refinación del plomo fundido los reactivos son seleccionados para remover las impurezas del baño tales como: Cu, Sn, As, Ag, etc.

El proceso de refinación consta de tres etapas: decobrizado, suavizado y refinación de metales preciosos. Se basan principalmente en la formación de escorias, matas (mezclas de sulfuros, principalmente de cobre) y speiss (mezclas de arseniuros y antimoniuros).

II.6.3 Decobrizado

En el proceso de decobrizado, debido a la baja solubilidad del cobre en el plomo líquido, éste se puede separar calentando el plomo por encima de su punto eutéctico (situado a 99.945% Pb)⁽²⁴⁾ y adicionando azufre para que al combinarse con el cobre, ambos reaccionen y formen sulfuro de cobre. El sulfuro de cobre flota en la parte superior del baño líquido y se remueve mecánicamente mediante un rastrillo.

Este proceso es la primera etapa en la refinación del plomo, efectuándose en pailas de hierro abiertas en su parte superior. En este proceso se lleva a cabo prácticamente la eliminación de todo el cobre, siendo un simple proceso de enfriamiento, en el cual los compuestos de las impurezas (en su mayoría, antimonitas, arsenitas y estanitas) son separadas como fases líquidas inmiscibles o sólidos debido a que su solubilidad disminuye en las fases que presentan más bajas temperaturas. Estas impurezas flotan hacia la superficie del baño metálico, removiéndolas mediante rastrilleo.

II.6.4 Suavizado

La etapa de suavizado se basa en la preferencia que tienen algunos metales para oxidarse más fácilmente que otros. En este caso el estaño, arsénico y antimonio se oxidan más fácilmente que el plomo cuando están presentes.

El proceso de oxidación se lleva a cabo en un horno de reverbero o en una paila, en donde se inyecta aire en el baño líquido. El estaño, arsénico, antimonio y algo de plomo se oxidan para formar un litargirio basado en la escoria de óxido de plomo. La escoria es tratada para la recuperación del plomo y nuevamente reciclada al circuito principal⁽¹⁴⁾.

II.6.5 Proceso de deplatado

La refinación de metales preciosos consiste principalmente en la eliminación de plata (deplatado) mejor conocido como proceso Parkes⁽²⁶⁾, en donde zinc metálico es adicionado de 1 a 2% al baño líquido con una temperatura controlada de aproximadamente 480 °C. La combinación de zinc con plata (oro si se encuentra presente) forma un compuesto intermetálico que se separa al enfriarse en forma de escoria.

La escoria es removida de los lingotes y posteriormente destilada a una retorta para producir una aleación de plata, oro y plomo y el vapor de zinc se condensa. La aleación de oro, plata y plomo es cargada a un horno de copelación (horno de reverbero), y es oxidada para obtener plomo como otra impureza llamada escoria de litargirio la cual se recicla para un tratamiento posterior.

La aleación refinada ahora solo contiene oro y plata, la cual es fundida en lingotes y enviada a una refinería de metales preciosos. El zinc residual que se encuentra presente en el baño metálico es eliminado por oxidación como en el proceso Harris⁽¹⁴⁾.

II.7 Técnicas de recuperación secundaria

Los métodos desarrollados para recuperar el plomo de fuentes secundarias como las baterías de plomo ácido se derivaron de tecnologías de fusión primaria del plomo. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado técnicas de procesamiento que fueron diseñadas específicamente para el tratamiento de baterías de plomo.

Existen cinco tipos de hornos que pueden ser utilizados para el reciclado de plomo; estos son: 1) Alto horno (chaqueta de agua y/o pozo bajo), 2) Horno de reverbero (rotatorio), 3) Horno rotatorio corto (horno rotatorio de baño profundo), 4) Horno rotatorio de secado (horno rotatorio largo) ⁽¹⁴⁾ y 5) ISASMELT, este último se utiliza para fundir las pastas de la batería y las rejillas para producir plomo bullion más una escoria de antimonio de plomo.

En la Figura 9 se muestra el horno ISASMELT que es un cilindro vertical revestido con ladrillos refractarios de alta calidad. Se inyecta aire, oxígeno y el combustible a través de una lanza ISASMELT a un baño de escoria fundida. Los materiales inyectados reaccionan con la materia prima en el baño produciendo una escoria y un producto intermedio (plomo crudo).

La lanza está especialmente diseñada para funcionar en el ambiente agresivo del horno. Esta lanza está hecha de acero con un diseño especial para evitar el desgaste rápido, forma una capa de escoria sólida en su exterior que la protege. La lanza es reemplazada (en un periodo de semanas) para ser sometida a un mantenimiento menor que incluye el reemplazo de una pequeña parte de la punta. La lanza está diseñada para operar con aire a baja presión (<150kPa), lo que reduce el costo en los sistemas de soplado⁽¹⁵⁾.

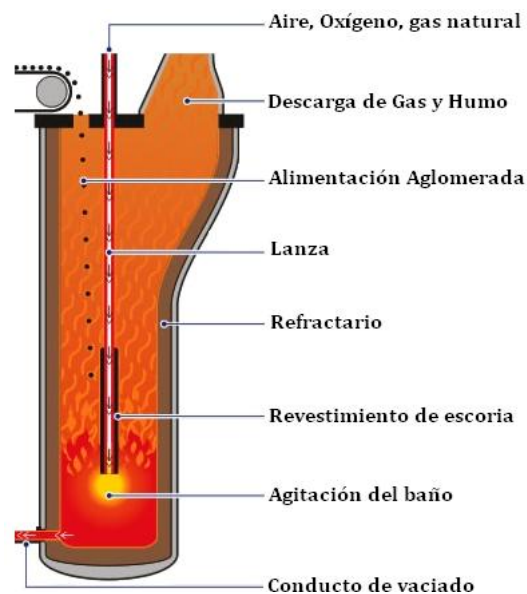


Figura 9 Esquema del horno ISASMELT⁽¹⁵⁾

II.8 Residuos peligrosos⁽¹¹⁾

El plomo siempre ha estado presente en estado natural y en gran abundancia no sólo en el medio ambiente, sino también en el organismo humano. Su movilización natural se produce por la acción de factores meteorológicos en los yacimientos minerales y por emisiones de gases, y se estima que, en conjunto, estos dos mecanismos liberan alrededor de 210 toneladas de plomo en el medio ambiente cada año. Hasta la aparición de las actividades humanas, ésta fue la única fuente de plomo en el medio ambiente. La concentración media de plomo en la litosfera es de alrededor de 16 mg/Kg, pero este valor cambia según la composición específica de los minerales locales.

Comparada con las cantidades movilizadas en forma natural, las actividades humanas liberan plomo de sus fuentes naturales con mucha más intensidad: más de 4 millones de toneladas anuales. Sin embargo, apenas una pequeña fracción regresa al medio ambiente como fuente de contaminación; la mayor parte de ella ingresa directamente en los procesos industriales.

Por lo anterior, los procesos de reciclado de acumuladores de plomo pueden considerarse como un posible y poderoso multiplicador de las fuentes de plomo si no se adoptan las medidas de control adecuadas, y su influencia afecta directamente a la salud humana.

II.9 Efectos tóxicos del plomo

Los seres humanos absorben plomo por inhalación e ingestión y a través de la piel, aunque esta última sólo explica casos poco comunes de contaminación con plomo orgánico. El tipo de ruta de ingreso, el tamaño de la partícula y el tipo de compuesto de plomo (orgánico o inorgánico) determinan, en conjunto, la concentración y posible difusión del metal en todo el organismo. Además de estas consideraciones, la absorción de plomo depende de otras características particulares, como el estado fisiológico y la integridad de los tejidos, que tienen que ver con la edad y otros factores, como el estado nutricional, el metabolismo y la anatomía.

El mecanismo tóxico del envenenamiento por plomo funciona de tres maneras: a) mediante competencia con otros metales metabólicos esenciales, como el calcio y el zinc; b) por la gran afinidad del plomo con los grupos sulfhidrilos (-SH) de las proteínas, lo que equivale a que varias proteínas puedan sufrir modificaciones químicas y volverse más o menos disfuncionales, y afectar seriamente varias rutas metabólicas y c) alternando el transporte de iones esenciales en todo el organismo.

II.9.1 Reglamentación en México sobre residuos peligrosos de baterías de plomo

Las baterías de ácido-plomo se consideran residuos peligrosos de acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Esta ley estipula que las Baterías de Plomo Ácidas Usadas (BPAU) se deben tratar a través de planes de manejo desarrollados por el gobierno federal⁽²⁵⁾.

Las principales normas para el control de residuos peligrosos son la norma oficial Mexicana (NOM) y las Normas Técnicas Ecológicas. Dentro de las normas se especifican dos para detección y el control de los límites permisibles de los residuos sólidos peligrosos emitidos por las industrias, estas son: NOM-052-SEMARNAT.1993 y NOM-053-SEMARNAT.1993⁽²⁶⁾.

II.9.2.1 NOM-052-SEMARNAT.1993⁽²⁶⁾

Esta norma indica las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Los residuos que sean clasificados como peligrosos y los que tengan las características de peligrosidad deberán ser manejados de acuerdo al reglamento de la Ley de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. De acuerdo a esta norma el límite máximo permisible (LMP) del plomo contenido en el reactivo lixivante obtenido durante la prueba de extracción para determinar su toxicidad al ambiente (PECT) es de 5 ppm.

II.9.2.2 NOM-053-SEMARNAT.1993

Esta norma establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. El procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción se reporta en la parte experimental de esta tesis.

II.10 Estado del arte.

G. O'Connell y col⁽²⁷⁾ estudiaron la distribución de impurezas durante la fusión de las pastas de las baterías recicladas con la adición de carbonato de sodio. Las pruebas se realizaron considerando dos procesos: en el primero, se llevó a cabo la mezcla de carbonato de sodio y la pasta formando pequeños pellets, posteriormente fueron fundidos adicionando carbono. En el segundo proceso, los pellets fueron fundidos sin la adición de carbono obteniendo óxido de plomo y sulfato de sodio. También encontraron que la formación de la mata ocurre bajo condiciones reductoras, provocando una disminución en la recuperación del plomo metálico, así como la reducción parcial de la sal.

Determinaron que la solubilidad del plomo en el sulfato de sodio es bastante pequeña, lo cual se ve reflejado por el alto valor obtenido del coeficiente de actividad del PbO en la sal. Determinaron que el estaño y arsénico se encuentran distribuidos en la fase del sulfato de sodio, mientras que el antimonio es preferentemente retenido en la mata.

A. Morachevskii y col⁽¹⁷⁾ estudiaron el proceso de desulfurización de las pastas de las baterías plomo-ácido con carbonato de sodio en solución acuosa a 50°C bajo agitación continua a una concentración de pH fija para diferentes tamaños de pastas; así como una mezcla sintética de PbSO₄/PbO₂ con el mismo contenido de PbSO₄ de la pasta.

Determinaron que el factor más importante que afecta el proceso de desulfurización es la disminución de tamaño de las pastas. Por otro lado, Un apropiado tamaño de partícula, temperatura y la acumulación de sulfato de sodio afectan fuertemente la velocidad de desulfurización y la posibilidad de reutilizar el licor.

En un estudio posterior, **A. Morachevskii y col**⁽²⁸⁾ estudiaron la reacción de una suspensión acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (potencial de solubilidad a 25°C es de 7.94×10^{-6}) con una fracción de sulfato - óxido de plomo (pastas) de las baterías plomo-ácido. La solución fue preparada con CaO químicamente puro con un exceso del 10% respecto al estequiométrico.

La experimentación se llevó a cabo a 50°C con un pH controlado. Determinaron que la reacción de CaO en suspensión acuosa con la fracción óxido-sulfato de las baterías plomo-ácido permite difícilmente reducir el sulfato de plomo a hidróxido de plomo o monóxido de plomo como producto final.

Posteriormente, los mismos investigadores⁽⁶⁾ estudiaron la reducción de las especies óxido-carbonatos formadas en la etapa previa de desulfatación de las pastas con carbonato de sodio mediante un análisis térmico donde demostraron que la descomposición de Pb_3O_4 a PbO ocurre en etapas.

También determinaron que la reducción de la muestra (óxido-carbonatos) con carbono o materiales con contenido de carbono se llevan a cabo de $720 - 740^\circ\text{C}$, además de que es necesario calentar previamente el precipitado (óxido-carbonatos) antes de llevar a cabo la reducción a 600°C para convertir todo el contenido de plomo a óxido de plomo. Demostrando que para recuperar plomo de las baterías plomo-ácido es necesario llevar a cabo ambos procedimientos: de desulfatación y reducción con carbono, permitiendo un proceso ecológico seguro el cual puede ser desarrollado en empresas en pequeña escala.

III Estudio termodinámico (FactSage 6.3)⁽²⁹⁾

El análisis termodinámico de este trabajo se llevo a cabo usando el programa de cómputo FactSage 6.3. Este programa (F*A*C*T- Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) cuenta con varios módulos (reaction, predom, EpH, Equilib, Phase Diagram y OptiSage) que permiten desarrollar una amplia variedad de cálculos termodinámicos y representar los resultados en tablas, gráficas y figuras para los diferentes campos de la metalúrgica e ingeniería.

En este trabajo se utilizó el modulo Equilib, el cual permite calcular las concentraciones de las especies químicas cuando elementos específicos o compuestos reaccionan para alcanzar un estado de equilibrio químico. Se determinó el equilibrio termodinámico del proceso de reducción de la pasta de plomo ($\text{PbSO}_4 + \text{PbO} + \text{Pb}$) mediante la adición de C, SiC, SiO_2 y Na_2CO_3 , como agentes reductores y formadores de escoria a diferentes temperaturas (850 y 900°C) en base a la composición química de las pastas. Para lo cual se llevó a cabo el siguiente procedimiento.

1. Se abre la ventana principal del programa de cómputo FactSage 6.3 y se selecciona Equilib (Figura 10).
2. Se definen los reactantes de la reacción así como sus proporciones en la ventana Reactants-Equilib, como se muestra en la Figura 11.
3. En la ventana menú-Equilib definir las condiciones finales como: presión, temperatura, así como la variación de proporción de la especie (figura 12).
4. En la Figura 13 se observa una ventana (XML-Viewer) que se despliega donde se resumen los datos y las especies formadas a las condiciones proporcionadas.

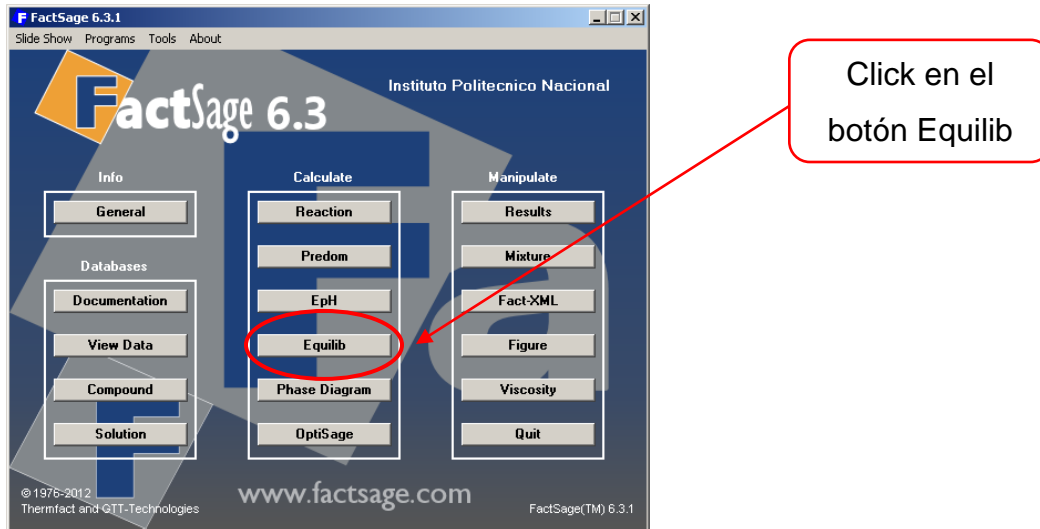


Figura 10 Ventana principal del programa FactSage6.3

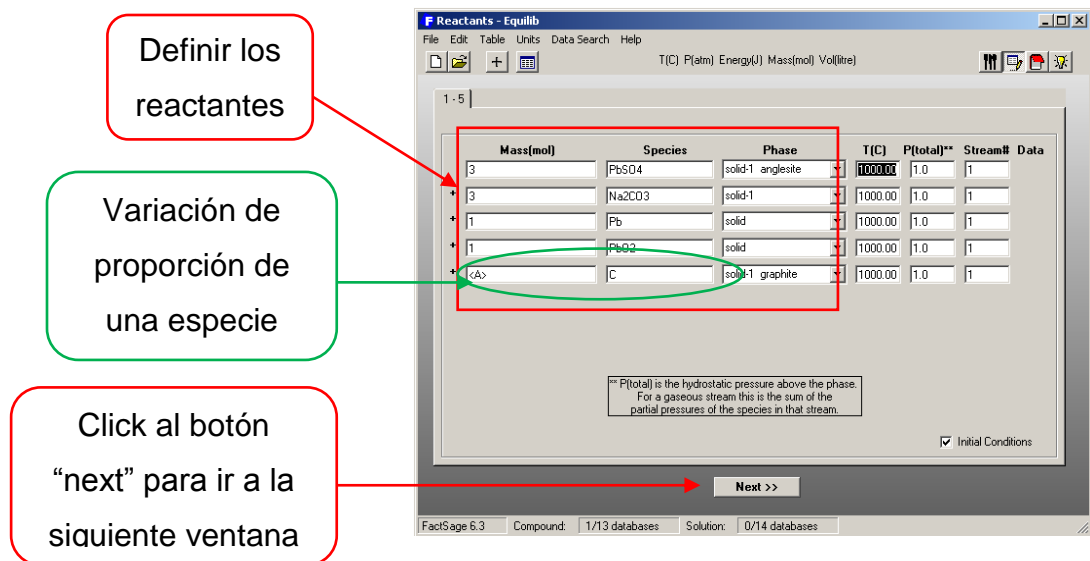


Figura 11 Ventana del modulo Reactants Equilib

5. Posteriormente se da click al menú graph donde se despliega una pestaña (setup), apareciendo una ventana que corresponde a la selección de las especies o fases. Figura 14. En esta ventana se

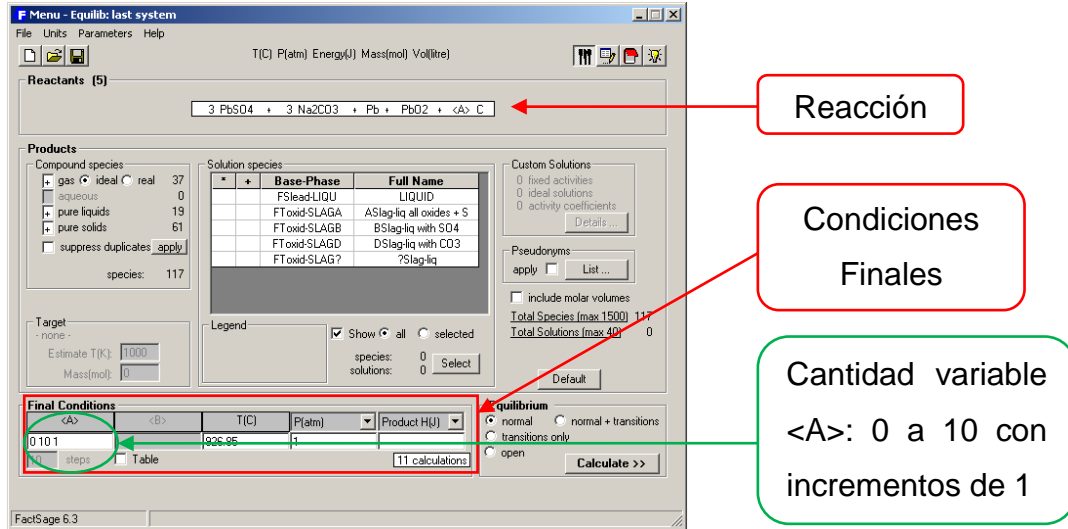


Figura 12 Ventana menú-Equilib para definir condiciones finales del sistema



Figura 13 Resultados del sistema de estudio del programa FactSage 6.3

6. Al terminar de establecer las especies o fases de interés, y las unidades en que se desea aparezca la gráfica, se da click sobre el icono Draw para que finalmente aparezca la imagen del diagrama de estabilidad de fases.

Click en la pestaña de los ejes X y Y para seleccionar la variable

Selección de especies o fases

Selección de las unidades

Click en Draw

Species	Phase	Data	Amount/Co.	MIN	MAX	Pseudonym
<input type="checkbox"/> C	Gas	FSlead	1.484E-35	1.484E-35	1.209E-24	
<input type="checkbox"/> Pb	Gas	FSlead	2.415E-05	2.415E-05	6.693E-03	
<input type="checkbox"/> C	Gas	FactPS	1.505E-35	1.505E-35	1.227E-24	
<input type="checkbox"/> C2	Gas	FactPS	3.848E-51	3.848E-51	7.341E-30	
<input type="checkbox"/> C3	Gas	FactPS	1.999E-61	1.999E-61	8.928E-30	
<input type="checkbox"/> C4	Gas	FactPS	0.000E+00	0.000E+00	1.043E-38	
<input type="checkbox"/> C5	Gas	FactPS	0.000E+00	0.000E+00	1.631E-40	
<input type="checkbox"/> O	Gas	FactPS	2.449E-10	3.761E-15	2.449E-10	

Figura 14 ventana de la gráfica Setup

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo, se realizó un estudio detallado sobre el tratamiento pirometalúrgico de las pastas de las baterías plomo-ácido con diferentes adiciones de carbonato de sodio, grafito y sílice para obtener plomo metálico en un crisol de SiC a 850 y 900 °C. Se llevaron a cabo pruebas de lixiviación para determinar la toxicidad de las escorias producidas de acuerdo a la norma NOM-052-SEMARNAT.1993. El plomo y escorias obtenidas se caracterizaron por DRX y MED-EDS para identificar las especies presentes.

IV.1 Equipos y materias primas

Para llevar a cabo la reducción de las pastas y su caracterización se utilizaron los siguientes equipos y materiales:

a) Equipo

1. Horno de resistencia ($T_{\max} = 1200$ °C)
2. Balanza electrónica, SCOUT PRO SP 401
3. Difractómetro Bruker D8 focus
4. MEB JEOL 6300
5. Equipo de absorción atómica Perkin Elmer
6. Transformador variable para controlar la corriente alimentada

b) Materiales

1. Carbonato de sodio, Anhídrido (polvo) grado reactivo
2. Baterías de plomo-ácido

3. Grafito
4. Arena sílica J.T. Baker
5. Tamiz ASTM E-11 #100 y #200
6. Camisas cerámicas para termopar
7. Acido Acético (grado Reactivo)
8. Agua Desionizada
9. Mortero de ágata
10. Termómetro-Termopar tipo K Digi-Sense
11. Crisol de Carburo de silicio
12. Termopares cromel-alumel tipo "K"

IV.2 Diagrama de flujo

La Figura 15 muestra el diagrama de flujo de la secuencia experimental para el estudio de la reducción de las pastas de plomo a partir del reciclado de baterías ácidas. La experimentación inicia con la fragmentación de las baterías con la finalidad de separar el plástico, electrolito, partes metálicas y las pastas que la conforman, estas últimas son el material de interés. Posteriormente se realizó la reducción de las pastas mediante tres etapas diferentes e independientes.

La primera etapa se basa en la adición de carbonato de sodio (Na_2CO_3) en diferentes contenidos: 5, 10, 15, 25, 50 y 75% de la carga (pasta), para después homogenizar y formar una mezcla con la pasta, la cual se carga en un crisol de carburo de silicio y se funde en un horno eléctrico de resistencias con la finalidad de reducir la pasta y obtener plomo metálico.

En la segunda etapa, la carga estuvo conformada por pasta más diferentes adiciones de grafito en polvo (5, 5.5 y 6%) a un contenido constante de carbonato de sodio. La carga se fundió en un crisol de carburo de silicio.

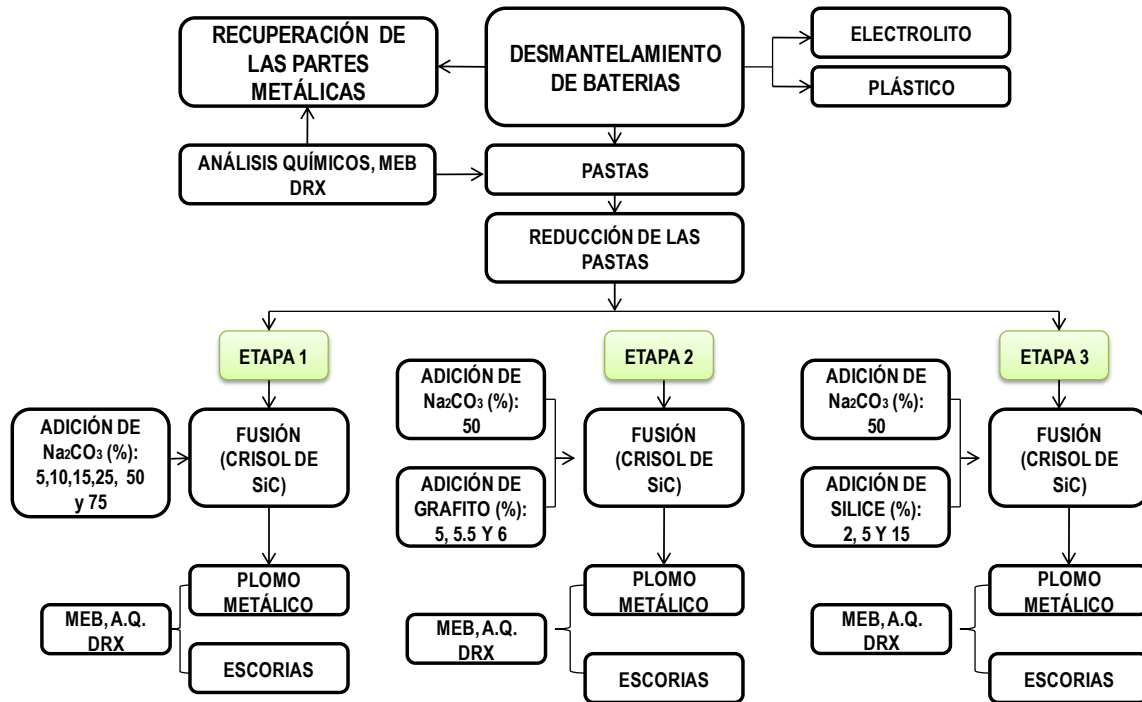


Figura 15. Diagrama del Diseño experimental

En la tercera etapa, la carga estuvo conformada por pasta más diferentes adiciones de sílice en polvo (2, 5 y 15%) con un contenido constante de carbonato de sodio. La cantidad de Na_2CO_3 adicionada en la etapa 2 y 3 fue la que presentó mejores resultados de recuperación de plomo en las pruebas realizadas en la primera etapa.

Las pastas se caracterizaron previamente por DRX, MEB y Absorción Atómica con la finalidad de determinar los elementos y especies presentes en el material, al igual los productos y subproductos obtenidos en el desarrollo de las pruebas experimentales para determinar la eficiencia de los procesos de reducción de las pastas. Finalmente, las escorias fueron sometidas a pruebas de lixiviación, para determinar su estabilidad en el medio ambiente, estas pruebas se llevaron a cabo bajo normas mexicanas.

IV.3 Diseño experimental

A continuación se explica en forma detallada el desarrollo experimental de la reducción de las pastas, comenzando con la fragmentación de las baterías plomo-ácido hasta la obtención del plomo metálico.

IV.3.1 Drenado de las baterías

Para la extracción del electrolito de las baterías se retira la tapa que se encuentra localizada entre los bornes para su drenado y recuperación, para finalmente ser neutralizado con sosa caústica y confinado para su desecho.

IV.3.2 Fragmentación de baterías

El proceso de fragmentación de la batería se lleva a cabo cortando de forma transversal la cubierta de la parte superior de la batería (Figura 16a), con la finalidad de tomar muestras representativas de las principales partes metálicas que la conforman como placas, rejillas, bornes y puente (Figura 16b) para su posterior análisis químico y finalmente el desmantelamiento completo de la batería (Figura 16c).

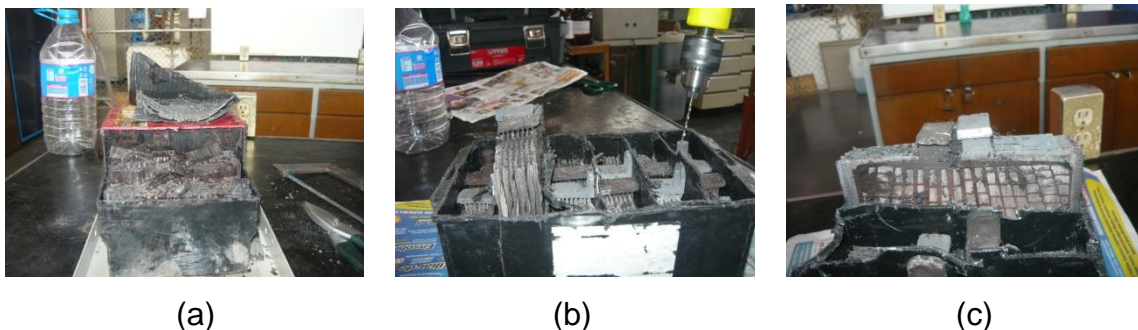


Figura 16 Fotografías de a) corte transversal de la batería, b) toma de muestra de las partes metálicas y c) fragmentación completa de la batería.

Una vez obtenidas las muestras para análisis químico, se completa la fragmentación de las baterías, separando las partes metálicas de las partes orgánicas (propileno, ebonita o PVC) como se muestra en la Figura 17.

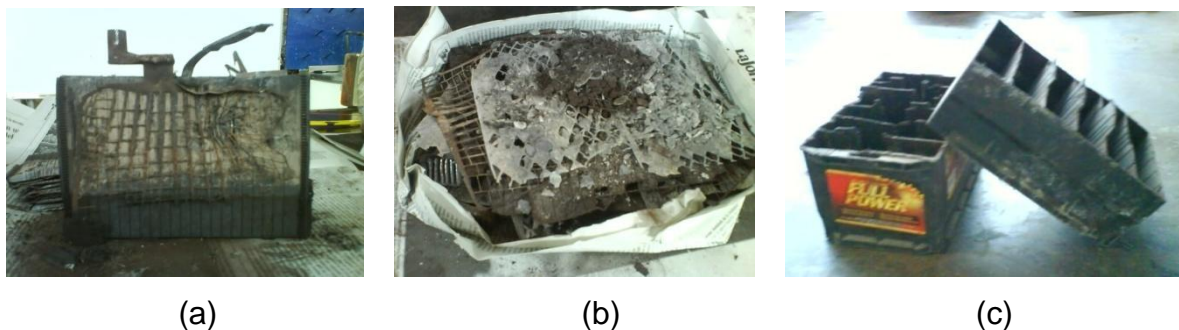


Figura 17 Componentes de las baterías plomo-ácido: a) pastas; b) rejillas y c) caja

Las partes metálicas son sumergidas en un recipiente con agua para retirar los residuos que queden en ella como son: plástico, electrolito y material disuelto. Específicamente el plástico se puede recuperar de forma manual puesto que su densidad es menor que la del agua. Es importante mencionar que tanto el ácido que fue retirado de las baterías así como la solución que se obtiene al filtrar fueron neutralizados con sosa caustica para finalmente ser confinados.

IV.4. Técnicas de análisis

IV.4.1 Análisis químico de las pastas

Las pastas de las baterías plomo-ácido fueron previamente separadas de las partes metálicas y homogeneizadas, para posteriormente tomar una muestra representativa (100 g aproximadamente) de las pastas finas y gruesas las cuales se analizaron vía absorción atómica para determinar su composición química.

IV.4.2 Análisis por difracción de rayos X

Para conocer las especies mineralógicas presentes en las pastas (gruesas y finas) de las baterías plomo-ácido, se caracterizaron por difracción de rayos X en el difractómetro Bruker D8 (Figura 18) con filamento de tungsteno y ánodo de cobre (Cu) con radiación $K\alpha$, el voltaje aplicado fue de 35 KV y la corriente de 25 mA. A continuación se muestra la Tabla 2 con los parámetros empleados en las pruebas.



Figura 18 Difractómetro Bruker D8

Tabla 2 Parámetros del equipo DRX

Colimadores	1 mm
Escala 2θ	20-80°
Incrementos	0.02°
Vel. de Barrido	4°/min
Radiación	Cu $K\alpha$

IV.4.3 Microscopio electrónica de barrido (MEB)

Las muestras (pastas y escorias) fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 (Figura 19) para observar su morfología, tamaño y análisis cualitativo. Para el análisis de las pastas se empleó un voltaje de aceleración de 20 KV. Las pastas de las baterías plomo-ácido es un material conformado de óxidos metálicos no conductores, por lo que fueron evaporados con oro sobre su superficie con la finalidad de volverlos conductores para poder ser observados en el microscopio. Las muestras también fueron analizadas empleando el analizador EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía) de rayos X, el cual identificó la distribución cualitativa de los elementos químicos presentes en las pastas.



Figura 19 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6300

IV.5 Pruebas de fusión de la pasta

Para la fusión de la pasta con adición de escoria se utilizó el sistema experimental mostrado en la Figura 20, el cual está constituido por un horno de resistencias, un transformador variable (Digital) y un termopar cromel-alumel conectado a un termómetro para termopar tipo K.

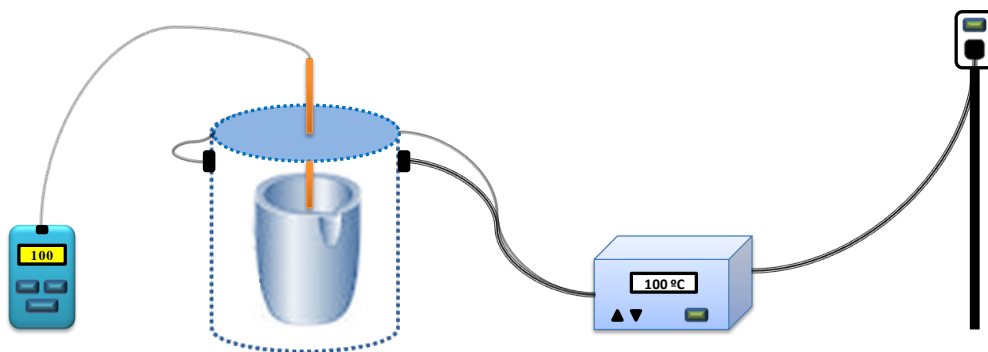


Figura 20 Sistema Experimental

IV.6 Preparación de la pasta de las baterías ácido-plomo

Previo a la fusión de las pastas; las pastas y las escorias (Na_2CO_3 , C, SiO_2) fueron adicionados a un recipiente sellado el cual fue colocado sobre unos rodillos con una revolución de 25 ± 2 por media hora con la finalidad de obtener una mezcla homogénea.

IV.7 Variables en el proceso de reducción de las pastas

La Tabla 3 muestra de forma general los parámetros constantes y variables que se manejaron durante la experimentación.

Tabla 3 Parámetros de Experimentación

Caso I		
Parámetros	Constante	Variable
Pasta	500g
Temperatura	850°C
Na₂CO₃	5, 10, 15, 25, 50, 75%
Caso II		
Parámetros	Constante	Variable
Pasta	300g
Temperatura	850°C
Na₂CO₃	50%
Grafito	10%, 15%, 20%
Caso III		
Parámetros	Constante	Variable
Pasta	300g
Temperatura	850°C
Na₂CO₃	50%
SiO₂	2%, 5%, 15%

IV.8 Reducción de las pastas

1. Una vez terminado el mezclado de la pasta y las diferentes adiciones de escorias, la carga homogeneizada se colocó en un crisol de carburo de silicio (Figura 21a).
2. El crisol junto con la carga es colocado en la parte interna del horno de resistencias para comenzar su fusión (Figura 21b).

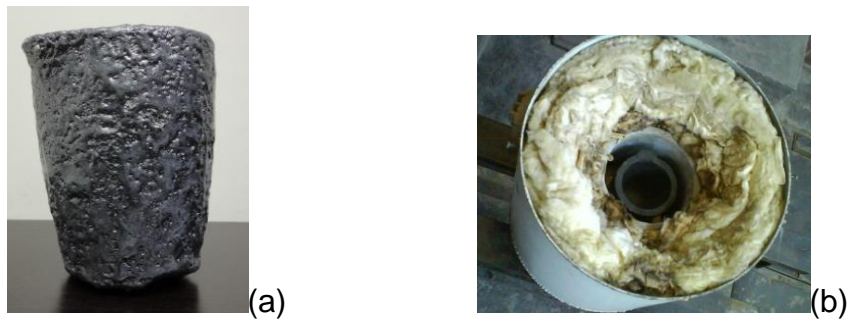


Figura 21 a) Crisol de SiC y b) Horno de resistencias

3. Se suministra energía mediante el controlador (Figura 22a) el cual lo traduce en temperatura ($^{\circ}\text{C}$), esto se realizó de forma gradual con un controlador de temperatura, se incrementó 300°C cada 30 min hasta alcanzar 700°C , al llegar a esa temperatura los incrementos fueron de 100°C cada 23 min. La temperatura de la carga se monitoreo mediante un termopar tipo K (Figura 22b).

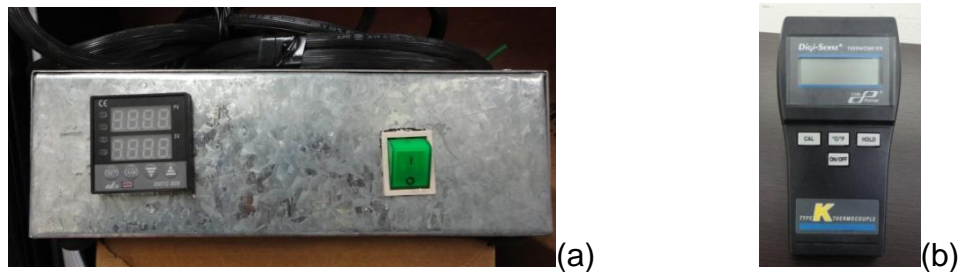


Figura 22 (a) Controlador digital y (b) Termómetro tipo k.

4. Al alcanzar la temperatura de fusión de la mezcla, ésta pasa del estado sólido al líquido formándose una capa sólida en la superficie (escoria), la cual se retiro manualmente. Finalmente el metal líquido es vaciado en una lingotera para su solidificación (Figura 23).



Figura 23 Vaciado de plomo líquido

5. El plomo metálico y la escoria obtenidos de la prueba de fusión son pesados y preparados para su caracterización.

IV.9 Caracterización de las muestras

Tanto las muestras metálicas como las escorias obtenidas durante el proceso de reducción de la pasta con diferentes adiciones de carbonato de sodio fueron preparadas para su respectivo análisis. Para el análisis químico de la muestra metálica se obtuvo una muestra representativa en forma de rebaba (aproximadamente 100 g). Estas fueron tomadas de las diferentes partes del cuerpo del lingote y se analizaron vía absorción atómica. En el caso de las escorias, éstas se molieron en un mortero de ágata con la finalidad de reducir el tamaño, posteriormente se pasaron por una malla de 100 μm , se homogenizaron y se tomaron 100 g de muestra.

Al igual que las pastas fina y gruesa, las escorias fueron analizadas por MEB para conocer sus características morfológicas, también se analizaron por EDS obteniendo como resultado imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en las muestras y su respectivo microanálisis por mapeo composicional.

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para determinar las especies presentes en las escorias y lingotes, empleando los mismos parámetros aplicados en el análisis de las pastas (Tabla 2). A diferencia de la escoria, los lingotes fueron preparados de diferente forma para su análisis mediante esta técnica.

Los lingotes fueron cortados en forma rectangular (1.5 X1 cm), los cuales fueron desbastados y lijados con la finalidad de tener una superficie plana y eliminar la capa de óxido pasiva que tiende a formar el plomo con el propósito de obtener una lectura correcta de las especies presentes.

IV.10 Lixiviación de las escorias

Se llevó a cabo la prueba de lixiviación de las escorias bajo la norma NOM-053-SEMARNAT-1993 con la finalidad de determinar la concentración de plomo. Los resultados se compararon con el límite máximo permisible de la NOM-052-SEMARNAT-1993 para determinar el grado de toxicidad de las escorias. Las escorias de las pruebas que presentaron las mejores recuperaciones de plomo se utilizaron en esta caracterización. Los pasos para llevar a cabo las pruebas de lixiviación se observan en el diagrama de flujo de la Figura 24 y se resumen a continuación:

1. Reducción del tamaño de la escoria con un mortero de ágata (-200 #)
2. Una vez reducido el tamaño de la escoria, se pesaron 25g.
3. Se prosigue con la preparación del reactivo de extracción:
 - a. Se añade 5.7 ml de ácido acético a 500 ml de agua desionizada o desmineralizada
 - b. Se afora a 1lt. Si la preparación del reactivo es correcta, el pH debe ser de 2.88 ± 0.05 .
4. Una vez preparado el reactivo de extracción, se adiciona a un recipiente conteniendo la muestra en polvo (-200#).
5. El recipiente es sellado y colocado sobre unos rodillos mecánicos, cuya revolución fue de 30 ± 2 rpm durante 18 ± 2 horas.
6. Al finalizar el tiempo de operación, la solución es filtrada al vacío para separar los sólidos del líquido.
7. Se mide el pH del extracto y se reserva para su posterior análisis.
8. Se compara la concentración de los constituyentes en el extracto con los niveles máximos permisibles señalados por la norma NOM-052-SEMARNAT-1993.

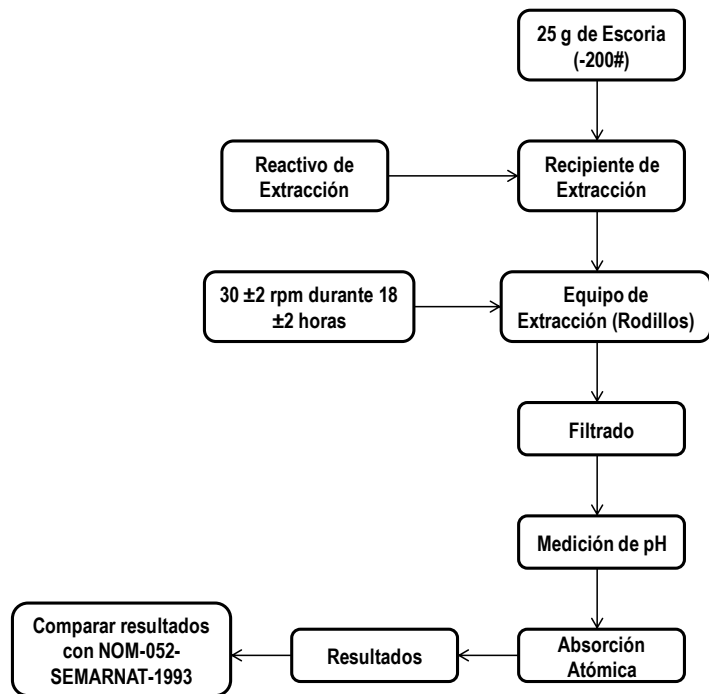


Figura 24 Desarrollo para llevar a cabo la etapa de lixiviación de la escoria.

V. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

V.1 Fragmentación de la batería ácido-plomo

Se fragmentaron tres baterías plomo ácido para recuperar las partes metálicas y las pastas que son el material de interés. Asimismo, se determinó el contenido de los componentes que conforman las baterías plomo ácido. En la Tabla 4 se muestra el porcentaje peso de la materia que conforma una batería. Se determinó en promedio que, el 8% de la batería corresponde a plástico, el 23% al electrolito (ácido sulfúrico y agua destilada) y el 69% a los componentes metálicos con contenidos de plomo.

Tabla 4 Composición de las Baterías Plomo-Ácido

% Peso			
	Batería I	Batería II	Batería III
Plástico	8.50	7.49	6.55
Electrolito	23.17	23.53	24.52
Componentes con contenidos de plomo	68.33	68.98	68.92
Peso total aprox.	19.42Kg	15.94Kg	15.29Kg

V.2 Caracterización de las pastas y partes metálicas

Se realizó el análisis químico vía absorción atómica para determinar los contenidos de Cu, Ag, Fe, Bi, Sb y As de las principales partes metálicas (puente, rejillas, y bornes) que constituyen a la batería de plomo ácido.

Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 5, en donde se observa que los pernos y puentes de la batería I, II y III se encuentra presentes en mayor cantidad antimonio, seguido de arsénico. En los pernos se encuentran pequeñas cantidades de cobre y plata.

Tabla 5 Composición química de las partes metálicas que conforman a la batería plomo-ácido

	Descripción	%Cu	%Ag	%Fe	%Bi	%Sb	%As
Batería I	Pernos	0.013	0.005	0.152	0.002	2.096	0.557
	Puente	0	0	0.016	0	1.781	0.546
	Rejilla	0	0	0.061	0	0.069	0.465
Batería II	Pernos	0.003	0.005	0.051	0.002	1.945	0.589
	Puente	0	0	0.055	0	1.649	0.584
	Rejilla	0	0	0.046	0	0.022	0.470
Batería III	Pernos	0.003	0.005	0.017	0.004	1.931	0.587
	Puente	0	0	0.081	0	1.709	0.538
	Rejilla	0	0	0.131	0	0.041	0.410

En la Tabla 6 se observa el análisis químico de las pastas, se identificó la presencia del plomo, sulfatos y azufre. Por otro lado, se observa la presencia en pequeñas trazas de elementos como: Cu, Sb, Bi y Ag. Es importante señalar, que las pastas fueron analizadas de forma separada, debido a que presentaban diferentes características físicas tales como: tamaños de partícula y color diferentes. La pasta gris, presenta partículas gruesas y la pasta oscura está conformada por partículas finas

Tabla 6 Análisis Químico de las Pastas

Análisis Químico							
Pb	SO ₄	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag
Pasta Fina							
83.20	12.51	4.18	0.034	0.0124	0.0309	0.0412	0.0008
Pasta Gruesa							
75.92	17.98	5.99	0.027	0.013	0.028	0.030	0.001

V.2.1 Difracción de rayos X de la pasta fina y gruesa

Las pastas fueron también analizadas por Difracción de Rayos X con el fin de conocer las especies presentes en las muestras. Los resultados de esta prueba se muestran en los difractogramas de la Figura 25.

La Figura 25a corresponde a la pasta fina donde se observa especies como el óxido de plomo (PbO_2) y sulfato óxido de plomo (PbSO_4). En el difractograma de la Figura 25b se aprecia que las especies presentes en la pasta gruesa son las mismas que conforman a la pasta fina.

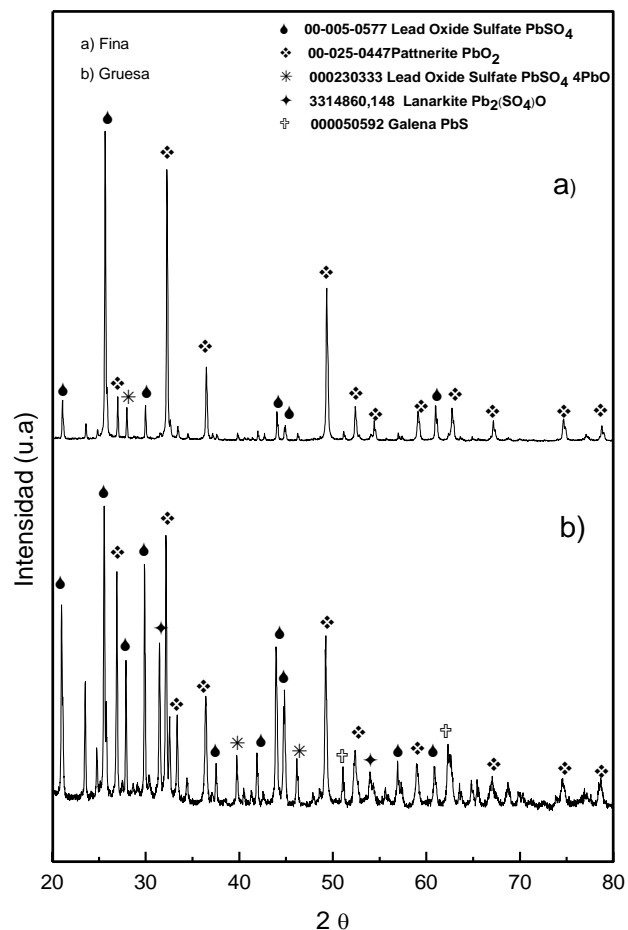


Figura 25 Difractograma de las Pastas a) Fina y b) Gruesa

V.2.2 Fotomicrografías de las pastas fina y gruesa

En la figura 25 se observa la fotomicrografía de la pasta fina, así como el mapeo composicional de los elementos que la conforman. Diferentes formas y tamaños de partículas constituyen a la pasta fina, la cual se encuentra compuesta principalmente por plomo, azufre y oxígeno, confirmando los resultados obtenidos de absorción atómica (Tabla 6). Estos elementos probablemente se encuentran formando especies como: PbO_2 y PbSO_4 ; tal como se señala en el patrón de difracción de rayos X (Figura 25a).

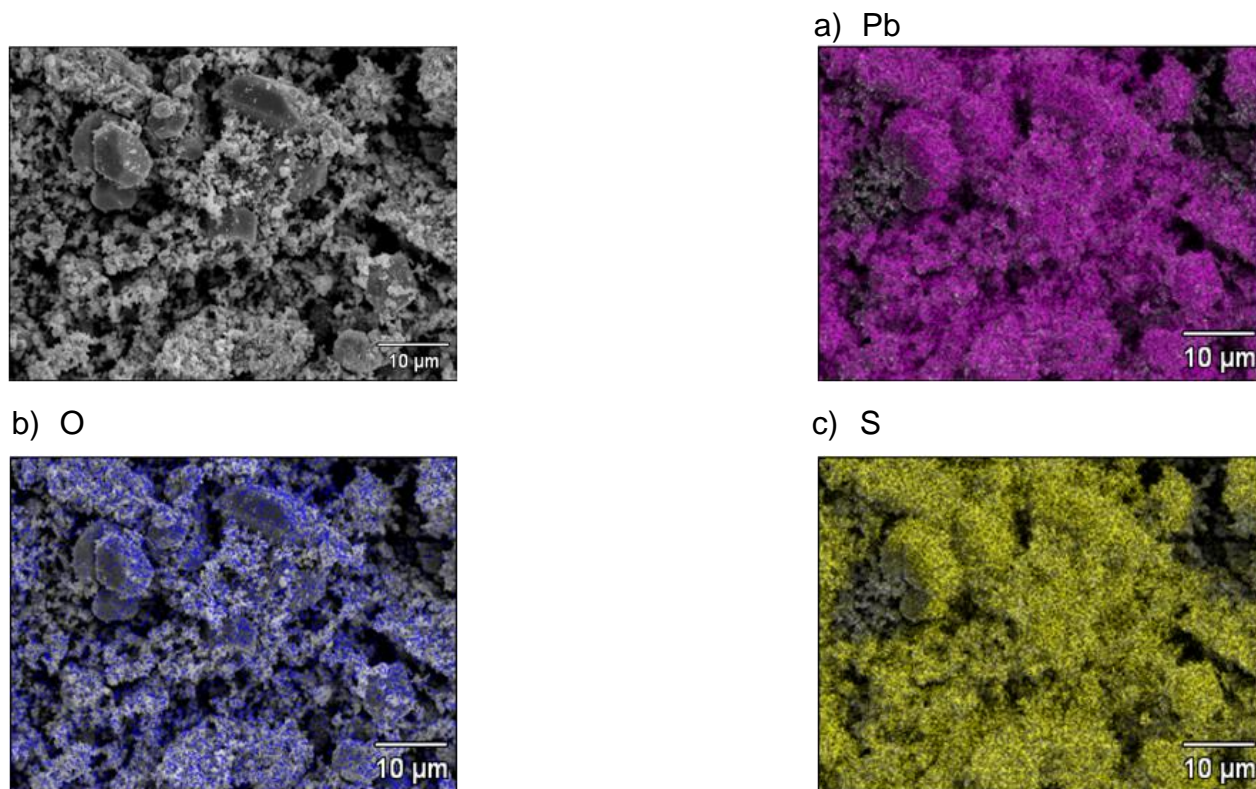


Figura 26 Fotomicrografía de MEB de la Pasta fina con mapeo composicional para
a) plomo; b) oxígeno y c) azufre

La Figura 27 muestra la morfología de la pasta gruesa, así como su análisis por mapeo composicional. En las imágenes se logran ver claramente partículas de diferentes tamaños identificadas nuevamente como plomo y azufre, seguido de una pequeña distribución homogénea de oxígeno. Los patrones de difracción de rayos X (Figura 25b) indican que estos elementos podrían estar formando compuestos tales como: PbSO_4 y PbO_2 .

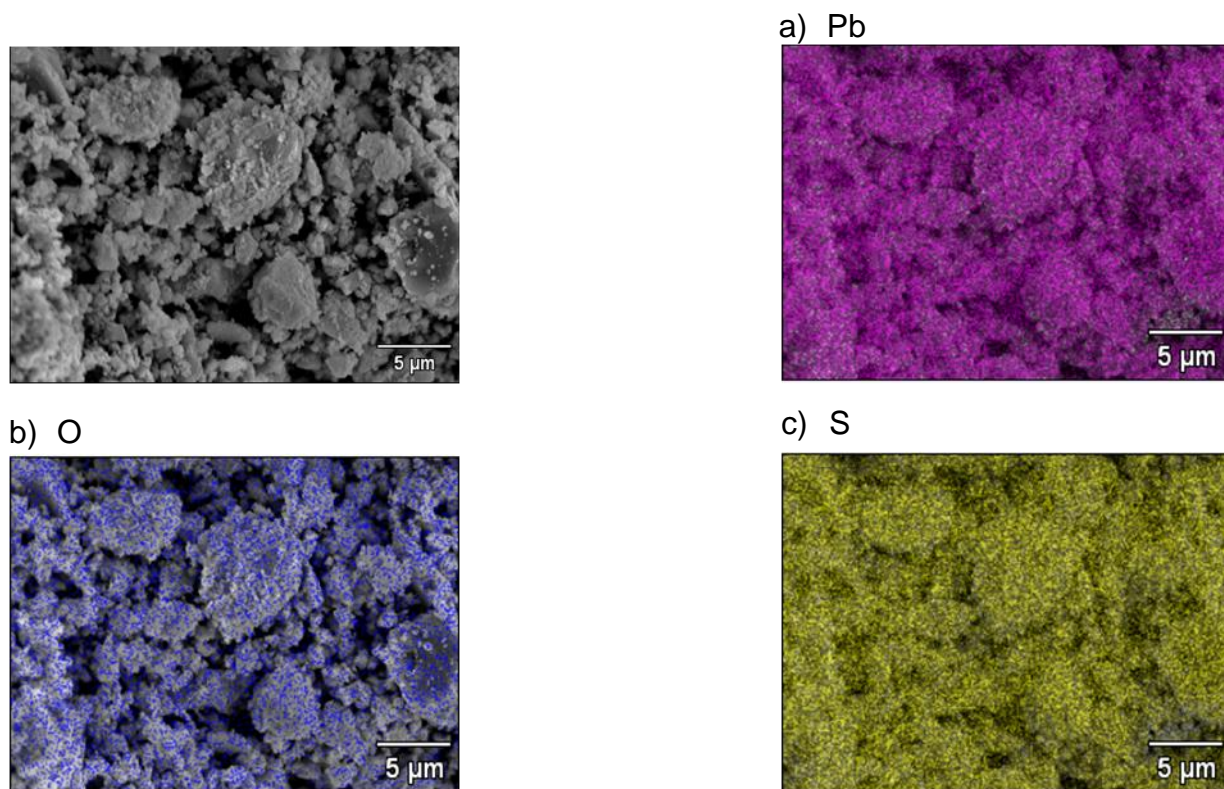


Figura 27 Fotomicrografía de MEB de la Pasta Gruesa con mapeo composicional para

a) plomo, b) oxígeno, c)azufre

La Figura 28 muestra el espectro EDS de la pasta fina y gruesa. Se observa picos que corresponden al azufre y plomo, así como picos que pertenecen al oxígeno, confirmando los resultados obtenidos en los análisis químicos (Tabla 6).

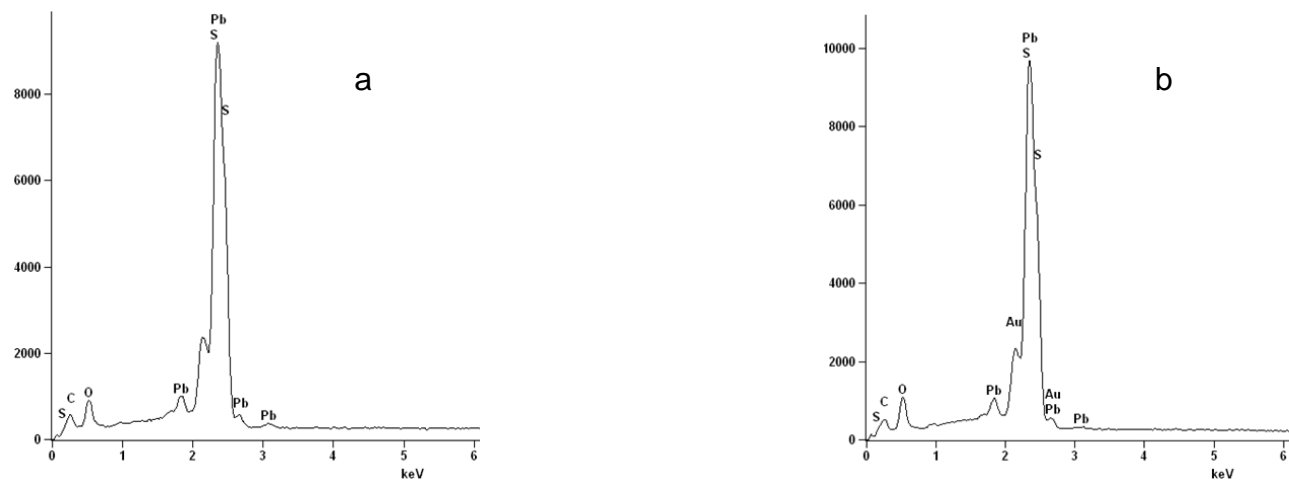


Figura 28 Análisis Cualitativo por EDS de las Pastas a) Fina y b) Gruesa

V.3 Reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo

Se llevaron a cabo 6 pruebas de fusión de las pastas de las baterías ácido-plomo con diferentes porcentajes de adición de Na_2CO_3 , dichas pruebas se desarrollaron en un horno de resistencias utilizando un crisol de carburo de silicio.

Como materia prima se utilizaron las pastas de las baterías ácido-plomo, debido a que su composición química es similar, se trabajó como una sola, es decir, se mezclaron (pasta gruesa y fina) y se homogeneizaron manualmente.

Se fundieron 500 g de muestra (pasta) con diferentes adiciones de Na_2CO_3 a una temperatura de 850°C y el vaciado se realizó a 900°C aproximadamente. Los productos obtenidos fueron plomo metálico y escoria. Es importante señalar que se obtuvo plomo metálico directamente debido a que el crisol de carburo de silicio redujo los componentes de la pasta, lo cual permitió una reducción directa sin tener que adicionar grafito para llevarse a cabo la reducción del PbO a Pb metálico. Es obvio que las etapas intermedias de reducción son casi las mismas como lo indican las reacciones 14-21. La diferencia radica en la última etapa de reducción al reaccionar con el crisol de carburo de silicio (SiC), llevándose a cabo las siguientes reacciones:



Los pesos de los productos obtenidos y la cantidad de SiC consumido de las paredes del crisol se muestran en la Tabla 7. Se observa que la cantidad de plomo metálico obtenido se ve afectado por la cantidad de carburo de silicio y carbonato de sodio, esto se debe a la descomposición térmica del Na_2CO_3 de acuerdo a la siguiente reacción⁽²⁷⁾:



Tabla 7 Pesos de los productos obtenidos del proceso de reducción de las pastas

Pruebas	Pasta (g)	% Na ₂ CO ₃	SiC Consumido (g)	Escoria (g)	lingote (g)
1	500	5	***	474	48
2	500	10	***	116.2	242.2
3	500	15	***	308.1	210
4	500	25	18	328	236
5	500	50	30	274.2	357
6	300	75	10	332.7	148.7

La reducción de los óxidos metálicos se lleva a cabo más activamente en la fase gaseosa con CO que por el carbono sólido (reacción 12). En este caso la importancia reside en la reducción del CO₂ generado por la descomposición del Na₂CO₃ con carburo de silicio (SiC) como lo indica la siguiente reacción:



De la tabla 7 se observa que con 25 y 75% de Na₂CO₃, la recuperación de plomo metálico es baja comparada con 50% Na₂CO₃, esto se debe al fenómeno explicado anteriormente, además de que se consumió una mayor cantidad de SiC del crisol. Para 25 y 75% Na₂CO₃, la cantidad de SiC consumido fue de 18 y 10 g respectivamente, esto indica que la cantidad de SiC no fue suficiente para descomponer en CO generado por la descomposición del carbonato de sodio, lo cual evitó una mayor eficiencia de reducción de la pasta. Con 50% Na₂CO₃ ocurre lo contrario, en esta prueba se consumió la mayor cantidad de SiC y se vio reflejado en la cantidad de plomo metálico obtenido que fue de 357g.

Si bien, el crisol presentó desgaste, éste fue mínimo ya que se llevaron a cabo 10 pruebas con una pérdida de peso de aproximadamente 120g lo que sin duda lo hace atractivo para la producción de plomo metálico.

V.3.1 Análisis químico del lingote

En la Tabla 8 se muestra el análisis químico del material metálico de las 6 pruebas de fusión. Claramente se observa que el elemento predominante es plomo metálico con una pureza mayor del 99%.

Tabla 8 Análisis químico del lingote metálico

Prueba	%Na ₂ CO ₃	Pb	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Si
1	5	99.86	***	0.023	0.006	0.075	0.028	0.005	***
2	10	99.85	***	0.033	0.007	0.075	0.031	0.005	***
3	15	99.86	***	0.018	0.006	0.080	0.031	0.002	***
4	25	99.93	***	0.011	0.014	0.035	0.014	0.001	***
5	50	99.93	***	0.012	0.012	0.032	0.012	0.001	***
6	75	93.92	5.83	0.011	0.022	0.120	0.028	0.002	0.07

V.3.2 Patrones de difracción de rayos X de los lingotes

Para determinar las especies presentes en los lingotes metálicos, se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos X. Los resultados de esta prueba se presentan en los difractogramas de la Figura 29. En los cuales se aprecia que las muestras se encuentran formadas en su mayoría por plomo (Pb) y un compuesto formado entre el sodio, carbono y oxígeno (C₂Na₂O₂), este compuesto tiene el prefijo diolate, de ahí el nombre diolate acetileno de sodio, el cual es una sal que es soluble en agua a 20°C y presenta una coloración azul-verdoso al estar en estado sólido.

Los resultados obtenidos en los patrones de difracción coinciden con los resultados del análisis químico (Tabla 8), por lo que con el desarrollo de las pruebas experimentales se obtiene plomo de elevada pureza.

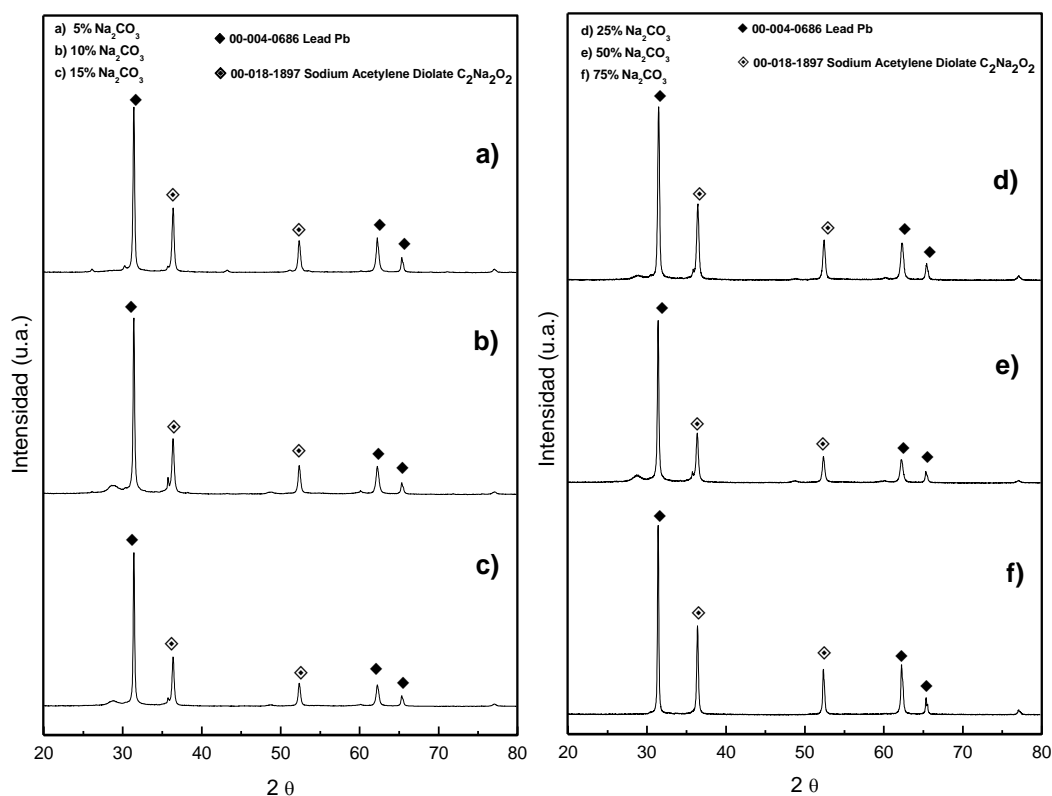


Figura 29 Difractogramas de los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con carbonato de sodio para; a) 5 % Na_2CO_3 ; b) 10 % Na_2CO_3 ; c) 15 % Na_2CO_3 , d) 25 % Na_2CO_3 ; e) 50 % Na_2CO_3 y f) 75 % Na_2CO_3

V.3.3. Análisis químico de las escorias

Las escorias obtenidas con adiciones de carbonato de sodio también fueron analizadas vía absorción atómica. En la Tabla 9 se muestran los resultados de las pruebas, en donde se aprecia como principales elementos predominantes plomo, sulfatos, azufre y silicio, este último elemento pone en evidencia que efectivamente el crisol de SiC está reaccionando. La prueba que presentó un menor contenido de plomo fue con 50% Na_2CO_3 reteniendo solo el 10% Pb. También se puede observar que esta prueba es una de las que presenta mayor cantidad de silicio que es de 8%. Esto confirma una vez más que la participación del SiC tiene un papel importante dentro de la reducción de las pastas, al igual que el Na_2CO_3 .

Tabla 9 Análisis químico de las escorias

Prueba	%Na ₂ CO ₃	Pb	SO ₄	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Si
1	5	79.46	***	13.03	0.034	0.005	0.037	0.088	0.001	7.34
2	10	61.93	***	25.33	0.060	0.012	0.040	0.232	0.006	12.39
3	15	74.67	***	19.09	0.039	0.008	0.041	0.077	0.001	6.08
4	25	47.45	36.83	12.28	0.037	0.014	0.085	0.074	0.001	3.23
5	50	10.78	60.38	20.13	0.066	0.023	0.198	0.162	0.000	8.27
6	75	36.25	46.43	15.48	0.03	0.01	0.19	0.04	0.001	1.57

V.3.4 Patrones de difracción de rayos X para las escorias

Con la finalidad de conocer las especies mineralógicas presentes en las escorias obtenidas con diferentes adiciones de Na₂CO₃ se empleó para su caracterización la técnica de difracción de rayos X.

La Figura 30 muestra el difractograma de las escorias con adiciones de a) 15% Na₂CO₃ b) 10% Na₂CO₃ c) 5% Na₂CO₃ d) 75 Na₂CO₃ e) 50 Na₂CO₃ y f) 25 Na₂CO₃. Estas escorias están conformadas básicamente por azufre, oxígeno y plomo formando diferentes especies mineralógicas como: óxidos de plomo, sulfuro de plomo, además de sulfato óxido de plomo. Es notable la presencia de silicio, el cual se encuentra formando compuestos como óxido de silicio (SiO₂) y silicato de plomo (PbSiO₃) con 5, 10 y 15% de Na₂CO₃. Con 25, 50 y 75 % Na₂CO₃ se observa la presencia del óxido de silicio, sin embargo ésta se encuentra con diferente estructura cristalina formando la especie melanoflogite.

De los difractogramas (Figura 30 a,b,c) se observa que a bajos contenidos de Na₂CO₃ se encuentran compuestos de plomo formando óxidos, sulfuros y sulfatos, los cuales no se redujeron bajo las condiciones experimentales ensayadas; sin embargo, su presencia disminuye conforme se alcanza el 50% de Na₂CO₃.

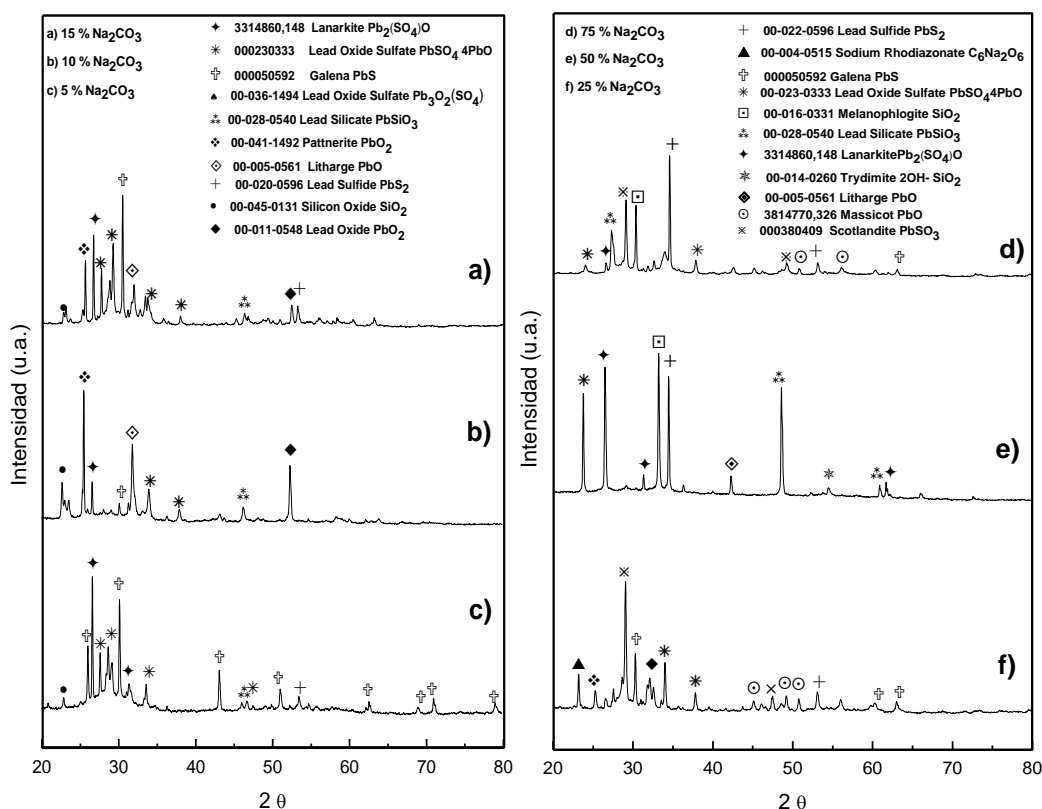


Figura 30 Difractogramas de las escorias obtenidas de las pruebas de fusión de las pastas con carbonato de sodio para; a) 15 % Na_2CO_3 ; b) 10 % Na_2CO_3 ; c) 5 % Na_2CO_3 , d) 75 % Na_2CO_3 ; e) 50 % Na_2CO_3 y f) 25 % Na_2CO_3

En la Figura 30f, la escoria con 25% de Na_2CO_3 presenta un compuesto correspondiente al rodizonato de sodio ($\text{C}_6\text{Na}_2\text{O}_6$); este compuesto es el mismo que el diolate acetileno de sodio ($\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_2$) presentando diferente configuración molecular, el cual fue formado debido a que una porción del carbonato de sodio reaccionó con la pared del crisol (carburo de silicio) formando esta especie. La presencia de este compuesto se determinó lixiviando la escoria en ácido, obteniendo una solución de color rojo escarlata característica de este compuesto.

V.3.5 MEB y microanálisis de las escorias

La figura 31 a la 37, muestran los resultados del estudio de microscopía y el análisis EDS mediante la técnica de mapeo composicional para las escorias obtenidas en la primera etapa mediante la adición de diferentes contenidos de carbonato de sodio.

Los resultados presentan la morfología de la escoria y la distribución de los elementos Pb, S, Si, O y Na en la escoria.

La Figura 31 presenta los resultados obtenidos de la escoria con 5 % Na_2CO_3 , se muestra como estos elementos se encuentran prácticamente dispersos en la muestra de manera homogénea, los elementos presentes en las fotografías coinciden con los resultados obtenidos por análisis químico; es posible que estos elementos se encuentran presentes formando especies entre sí, como sulfuros y sulfatos de plomo, los cuales se identificaron mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 30c).

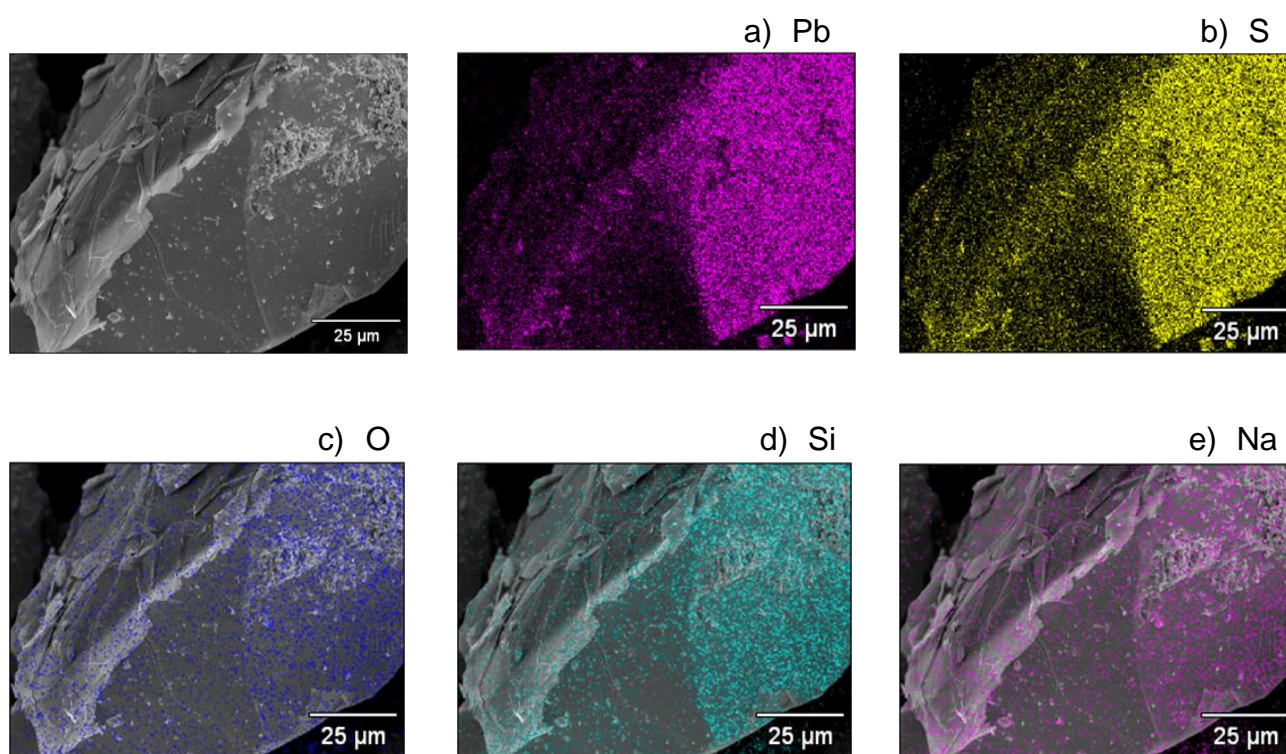


Figura 31 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 5% Na_2CO_3 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

En las fotomicrografías de la Figura 32 (10% Na_2CO_3) se observa como el plomo se encuentra disperso junto con el oxígeno y azufre predominando en las mismas zonas lo que podría indicar que están formando especies como óxidos (PbO_2 , PbO), sulfuros (PbS) y sulfatos de plomo ($\text{PbSO}_4/4\text{PbO}$).

También se observa una cantidad importante de sodio disperso en la muestra, así como silicio, posiblemente formando especies como silicato de plomo (PbSiO_3) o sílice (SiO_2) tal como se demuestra en el difractograma de la Figura 30b.

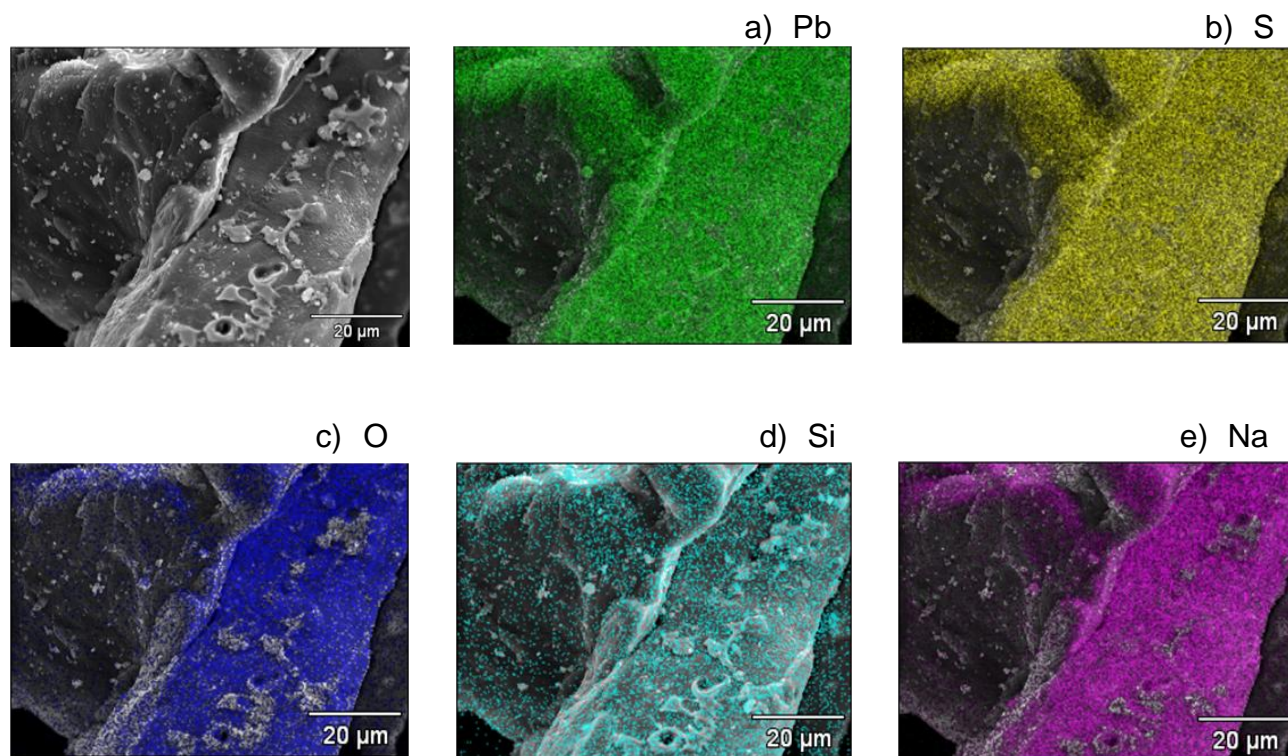


Figura 32 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 10% Na_2CO_3 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

En las fotomicrografías de la Figura 33 se aprecia plomo, azufre y una pequeña capa de oxígeno formando pequeñas placas entre sí, dichas placas podrían corresponder a sulfatos, sulfuros de plomo y en menor proporción a óxido de plomo como lo indica el análisis por difracción de rayos X de la Figura 30a. El sodio se vuelve a hacer presente de forma dispersa sobre la muestra.

En la Figura 34 se presenta la fotomicrografía de la escoria obtenida con 25% Na_2CO_3 , donde se aprecia un aglomerado de partículas de diferentes tamaños y formas. Nuevamente se observa que el plomo se encuentra ligado al azufre predominando en las mismas regiones indicando la presencia de posibles especies tales como: PbSO_4 y PbS de plomo y en menor predominancia se aprecia oxígeno formando óxido de plomo PbO como se muestra en el análisis por difracción de rayos X (Figura 30f).

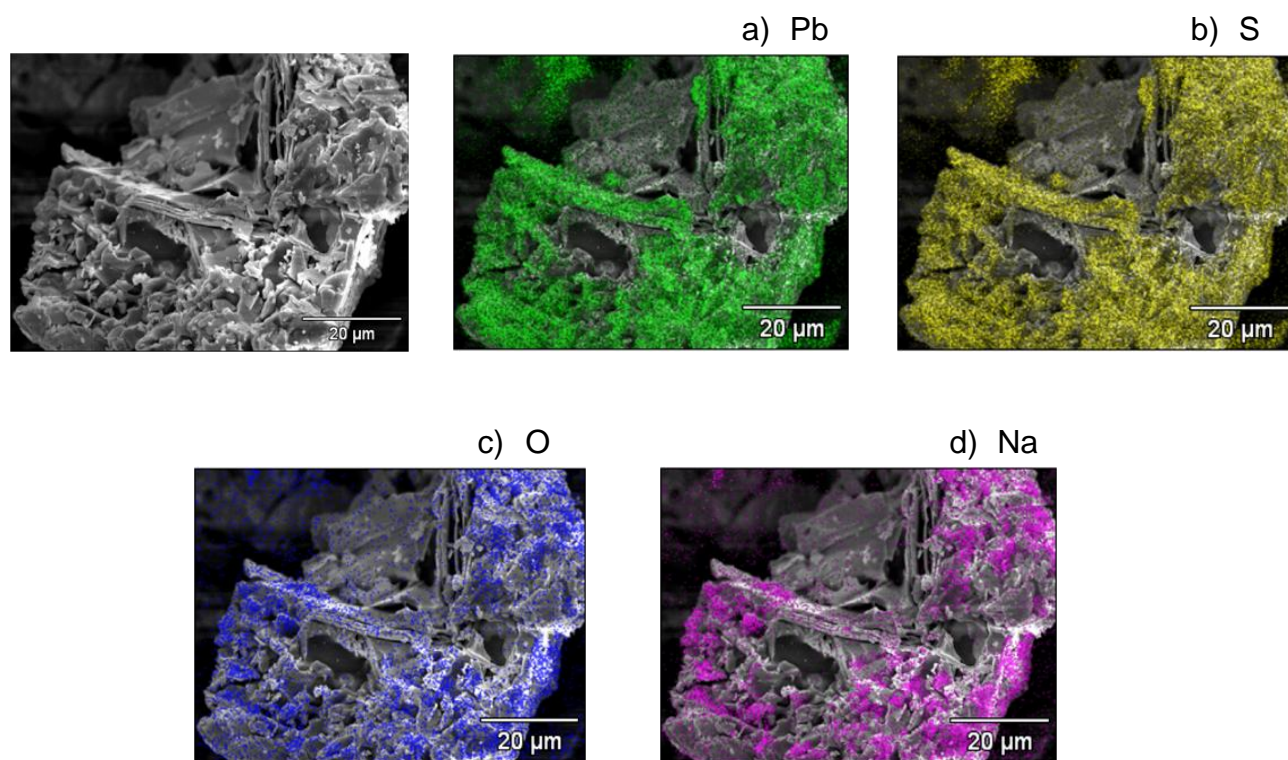


Figura 33 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 15% Na_2CO_3 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio

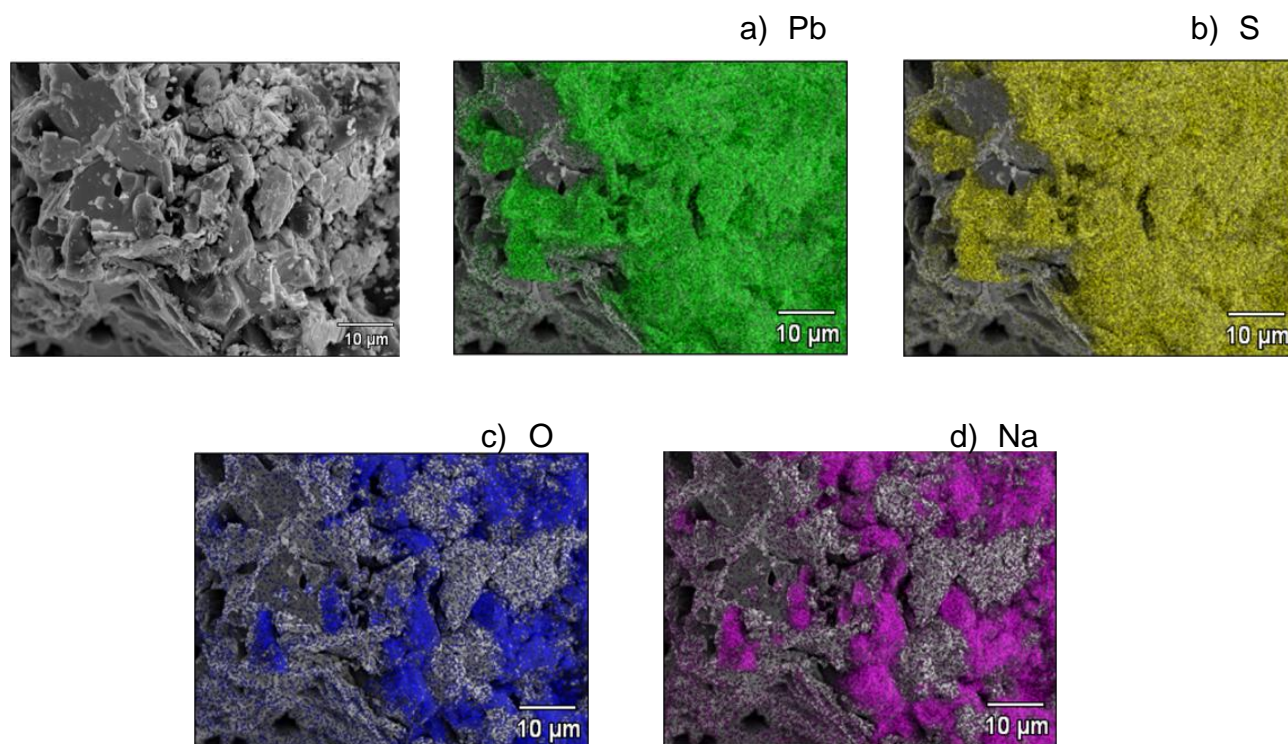


Figura 34 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 25% Na_2CO_3 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio

En las imágenes de la Figura 35 y Figura 36 se observa una distribución homogénea entre el plomo y azufre posiblemente formando especies como sulfuro plúmbico (PbS_2) y sulfato de plomo ($\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$) identificados mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 30e), también se observa una distribución homogénea de oxígeno pero en menor cantidad predominando en las mismas áreas que el plomo lo que indica que se trata de óxido de plomo (PbO). Una cantidad significativa de sodio también se encuentra distribuida homogéneamente, formando alguna especie junto con el oxígeno, esta especie podría tratarse del rodizonato de sodio ($\text{C}_6\text{Na}_2\text{O}_6$) identificado en el patrón de difracción de la Figura 30e y f.

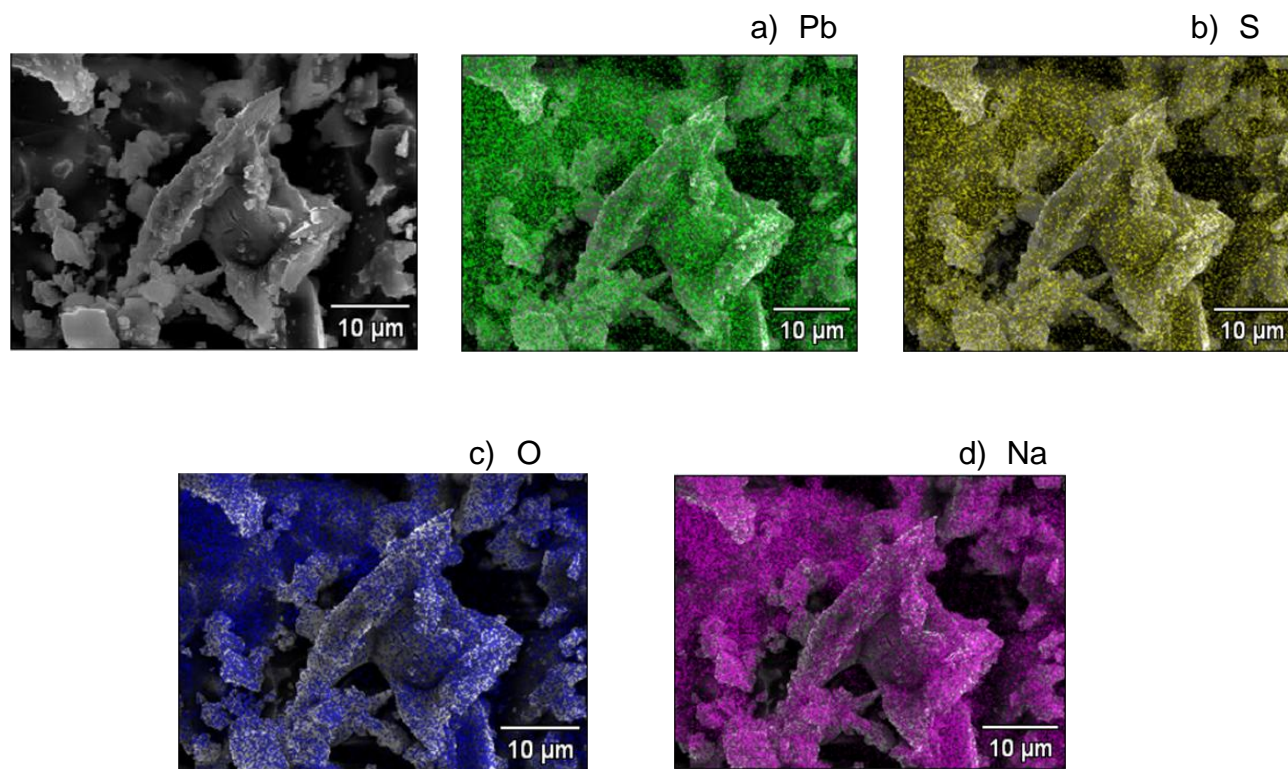


Figura 35 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio

La Figura 37 muestra los resultados obtenidos por microanálisis de las escorias obtenidas mediante la adición de diferentes contenidos de carbonato de sodio. Los resultados indican la presencia de Pb, S, Na, O, C y Si como principales elementos.

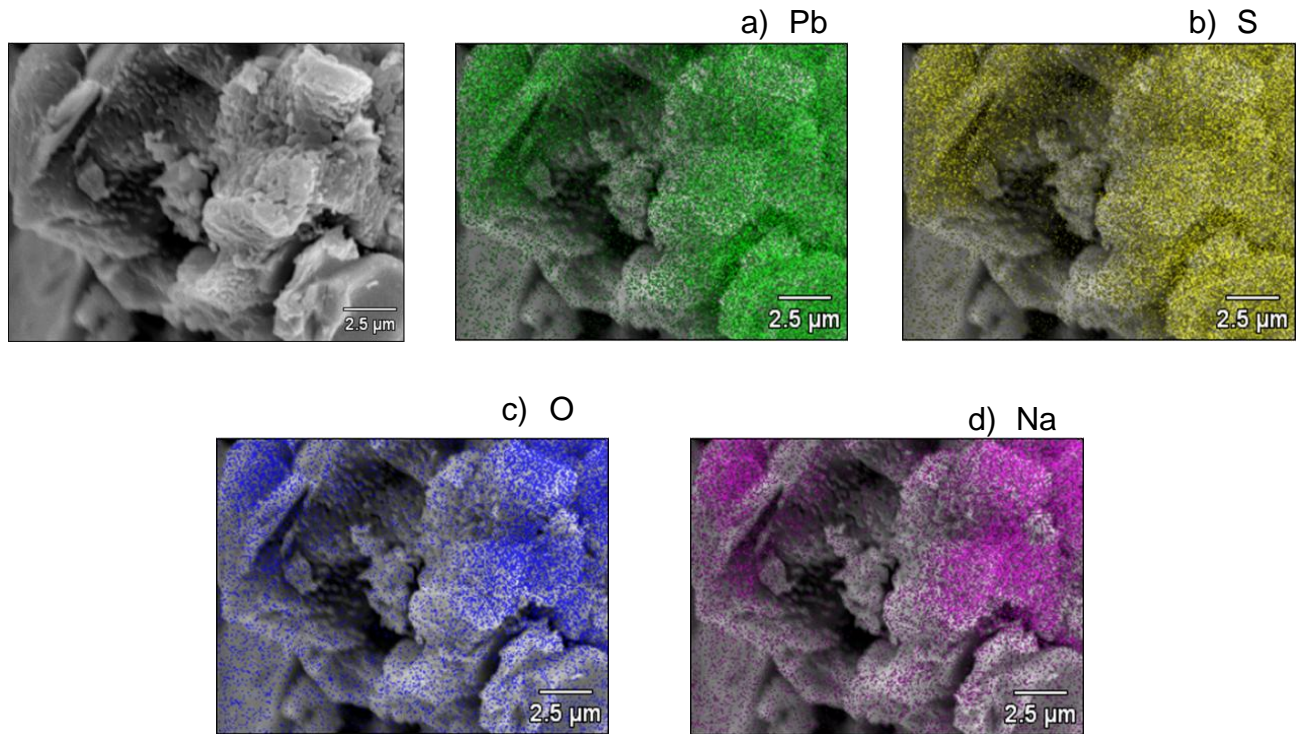


Figura 36 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 75% Na_2CO_3 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, y d) sodio

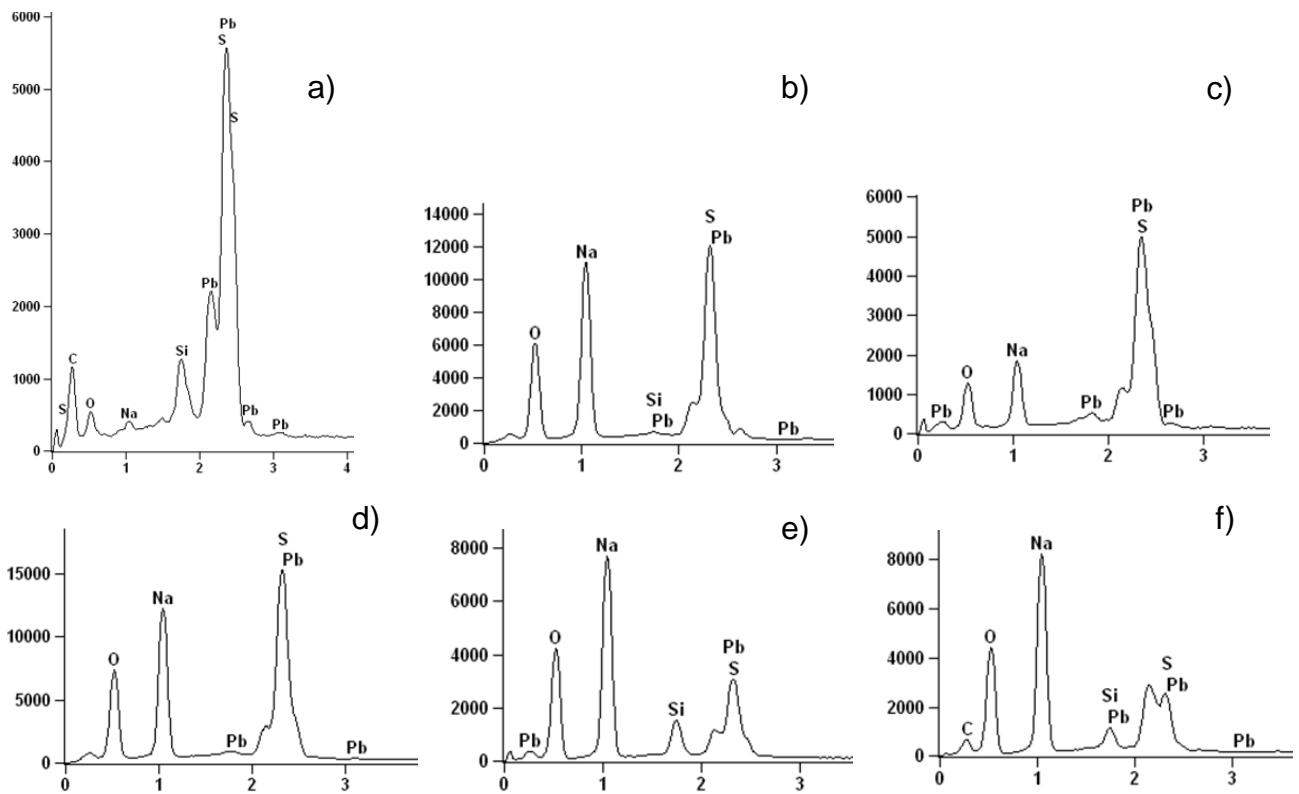


Figura 37 Análisis Cualitativo por EDS de las Escorias con adiciones de Na_2CO_3 con a) 5% b) 10%, c) 15%, d) 25%, e) 50% y f) 75%

V.4 Reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo con 50% Na₂CO₃ y grafito

Para determinar la influencia del grafito en el proceso de reducción de las pastas, se llevaron a cabo tres pruebas de fusión adicionando diferentes porcentajes de grafito y manteniendo constante la adición de carbonato de sodio. En esta etapa se adicionó la cantidad de carbonato de sodio que presentó los mejores resultados en las pruebas de la primera etapa, en este caso fue el 50% de Na₂CO₃. Cabe señalar, que la cantidad de grafito a adicionar se tomó de referencia en base a estudios previos reportados en la literatura⁽²⁷⁾.

Los productos obtenidos de las pruebas se resumen en la Tabla 10. Donde se observa claramente que la reducción de las pastas a plomo metálico se ve influenciada por la cantidad de grafito.

Es importante mencionar que la cantidad de grafito adicionada no fue suficiente para reducir la pasta de la batería ácido-plomo ya que también reaccionó una cierta cantidad de carburo de silicio del crisol, esto se pudo observar con la diferencia de pesos que presentó el crisol después de llevarse a cabo las pruebas de fusión. La Tabla 11 muestra la cantidad de carbono que reaccionó del crisol de SiC, así como el carbono total que se requirió para que ocurriera la reducción de las pastas. También se observa que para llevarse a cabo la reducción de la pasta se requirió un total de 23.99 g de carbono, obteniendo una mayor recuperación de plomo metálico de 191.9g.

Tabla 10 Productos obtenidos del proceso de reducción de las pastas con adiciones de grafito y 50% de Na₂CO₃.

pruebas	pasta (g)	% Na ₂ CO ₃	% grafito adicionado	grafito adicionado (g)	escoria (g)	lingote (g)
9	300	50	6	18.17	211.8	191.9
10	300	50	5.5	16.52	232.8	164.4
11	300	50	5	14.87	221.5	173.5

Tabla 11 Cantidad de grafito total consumido en el proceso de reducción de las pastas.

prueba	pasta (g)	% Na ₂ CO ₃	SiC consumido (g)	C consumido del crisol (g)	SiO ₂ consumido del crisol (g)	C total consumido (g)
9	300	50	6	5.82	0.38	23.99
10	300	50	2	1.95	0.11	18.47
11	300	50	4	3.89	0.25	18.75

V.4.1 Análisis químico del lingote obtenido con adiciones de grafito

La Tabla 12 muestra los resultados del análisis químico del plomo metálico obtenido del proceso de reducción de las pastas con diferentes adiciones de grafito y 50% de Na₂CO₃. Donde el elemento mayoritario es el plomo cuya máxima pureza obtenida fue de aproximadamente 95%.

Tabla 12 Análisis químico del lingote

prueba	%Na ₂ CO ₃	grafito total (g)	Pb	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Si
9	50	23.99	94.79	4.98	0.02	0.02	0.12	0.03	0.002	0.04
10	50	18.47	94.97	4.78	0.01	0.02	0.12	0.03	0.002	0.07
11	50	18.75	95.21	4.56	0.01	0.02	0.12	0.03	0.002	0.04

V.4.2 Patrones de difracción de rayos X del lingote

Al igual que las pruebas anteriores, las muestras metálicas obtenidas con 50% Na₂CO₃ y grafito fueron caracterizadas por el método de difracción de rayos X.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 38) el componente predominante en los lingotes es el plomo metálico (Pb) seguido del compuesto diolate acetileno de sodio ($C_2Na_2O_2$) confirmando los resultados del análisis químico (Tabla 12).

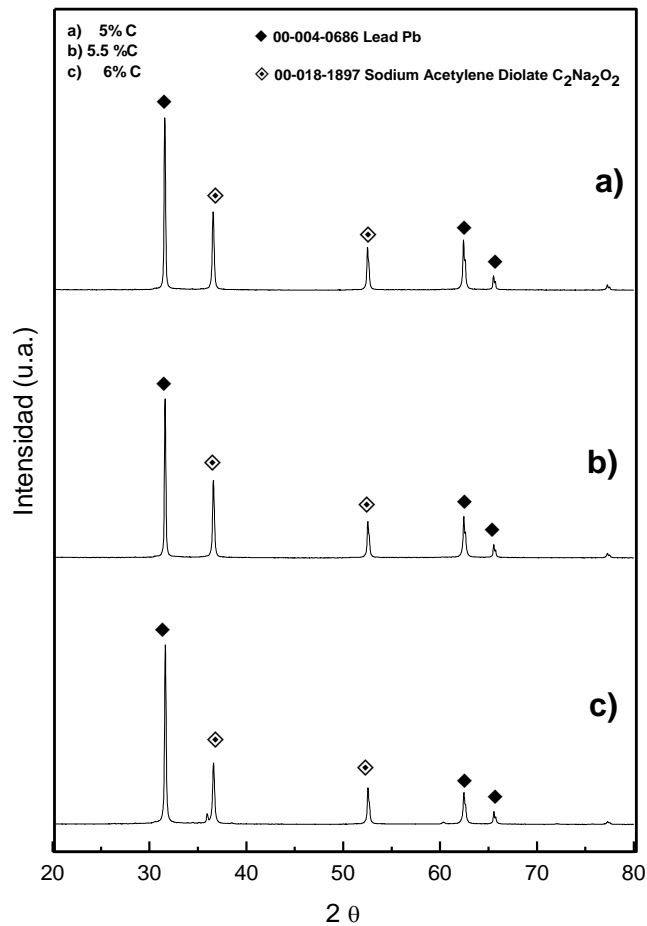


Figura 38 Difractograma de los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con 50% Na_2CO_3 y adiciones de grafito; a) 5%C; b) 5.5%C; y c) 6%C

V.4.3 Análisis químico de las escorias obtenidas con 50% Na_2CO_3 /grafito

Los resultados del análisis químico de las escorias obtenidas con grafito y 50% Na_2CO_3 se muestran en la Tabla 13, se observa básicamente que las escorias están constituidas por SO_4 y S. Sin embargo, la cantidad de plomo retenido en la escoria es mayor con adiciones de 5.5% de grafito lo que indica una deficiencia en la reducción de la pasta.

Tabla 13 Análisis químico de las escorias con 50% Na₂CO₃-xC

Prueba	grafito (%)	Pb	SO ₄	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Si
9	5	12.82	63.01	21	0.03	0.01	0.18	0.09	0.0004	2.87
10	5.5	23.85	54.92	18.31	0.03	0.01	0.16	0.08	0.0004	2.64
11	6	12.50	63.12	21.04	0.03	0.03	0.20	0.11	0.0005	2.98

V.4.4 Patrones de difracción de rayos X de las escorias obtenidas con 50% Na₂CO₃/x grafito

En la Figura 39 se presentan los componentes mineralógicos presentes en las escorias de las muestras, las cuales fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X.

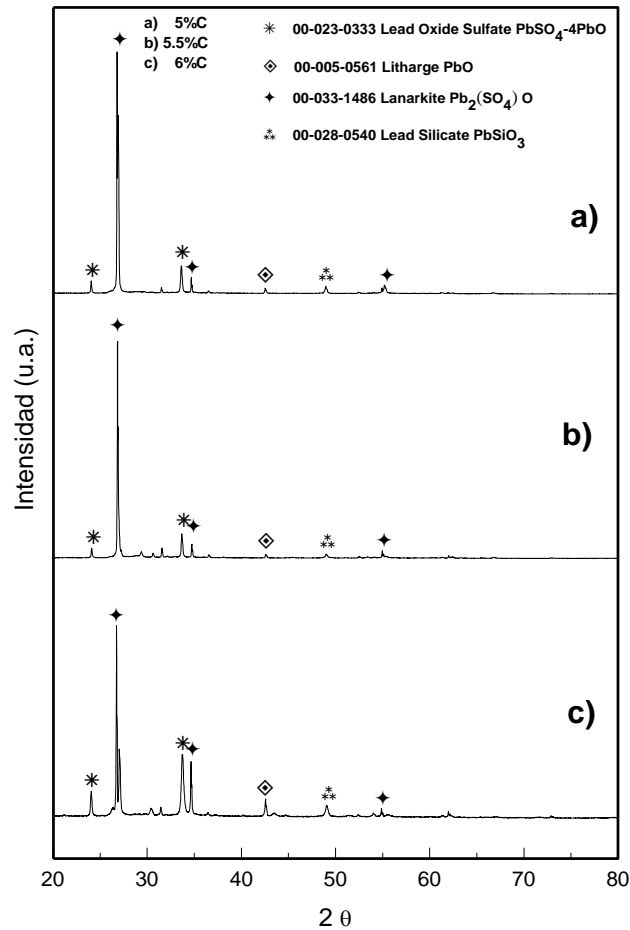


Figura 39 Difractograma de las escorias obtenidas de las pruebas de fusión de las pastas con 50% Na₂CO₃ y adiciones de grafito; a) 5%C; b) 5.5%C; y c) 6%C

Los resultados del difractograma de la Figura 39 a, b y c con 5; 5.5; y 6% de grafito respectivamente, son muy similares. En los tres casos, el elemento predominante es el plomo el cual se encuentra reaccionando con oxígeno y azufre formando diferentes especies mineralógicas. Las principales especies en las escorias es un sulfato de plomo $Pb_2(SO_4)$ y el sulfato óxido de plomo ($PbSO_4-4PbO$). También se observa la presencia de silicato de plomo ($PbSiO_3$) indicando que las paredes del crisol (SiC) actuaron como fuente reductora de la pasta. Dichos resultados fueron corroborados con los resultados de los análisis químicos mostrados en la Tabla 13.

V.4.5 MEB y microanálisis de las escorias obtenidas con 50% Na_2CO_3 /x grafito

Las escorias obtenidas con Na_2CO_3 y grafito también fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) para confirmar la presencia de las principales especies mineralógicas en las escorias, las cuales se detectaron previamente mediante difracción de rayos X.

Las figuras 40 a la 43 muestran las fotomicrografías de las escorias y el análisis EDS para las escorias obtenidas mediante la adición de 50% Na_2CO_3 y contenidos de grafito de 5, 5.5 y 6%. El mapeo realizado muestra que el plomo, azufre, sodio, oxígeno y silicio son los principales elementos que constituyen la escoria, los cuales se encuentran homogéneamente distribuidos en las mismas áreas, probablemente correspondan a las especies lanarkita ($Pb_2(SO_4)O$) y silicato de plomo ($PbSiO_3$) de acuerdo a los resultados de DRX de la Figura 39.

La diferencia que existe entre estas escorias es la morfología que presentan, con 5% C la escoria presenta una forma acicular, mientras que con 5.5% C la escoria se presenta en forma de placas posiblemente correspondiendo al $PbSiO_3$ debido a que los elementos (Pb, Si y O) se encuentran predominando en las mismas áreas. Con 6% C la escoria presenta la apariencia de una roca fundida silicatada⁽³⁰⁾, además de que se observa una marcada presencia de silicio en el mapeo composicional.

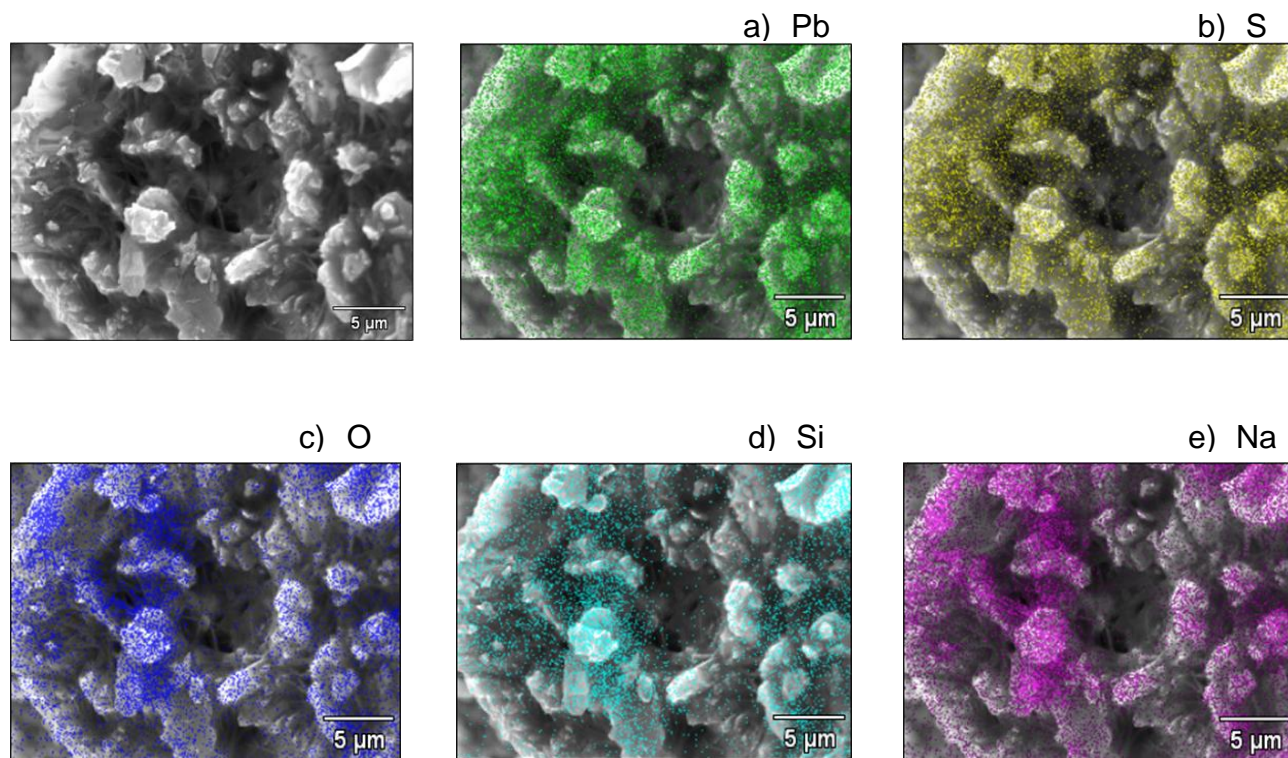


Figura 40 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 – 5%C con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

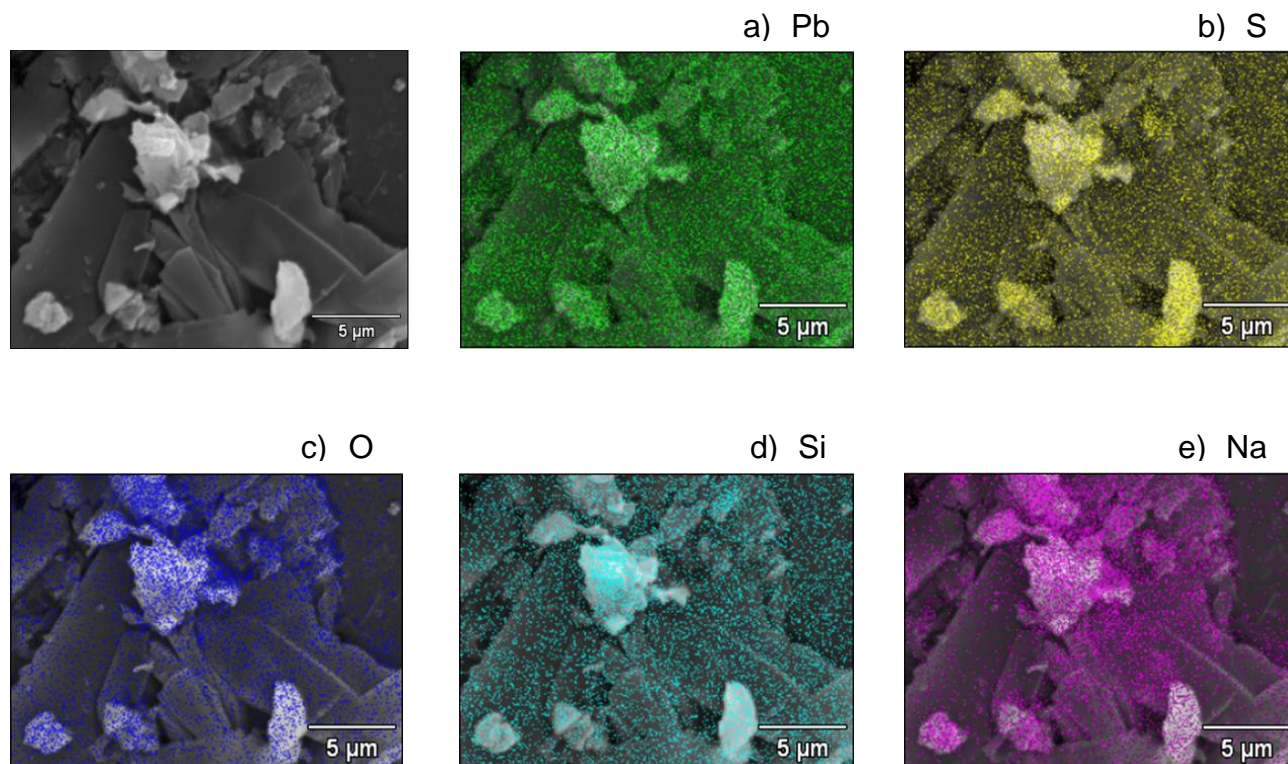


Figura 41 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 – 5.5%C con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

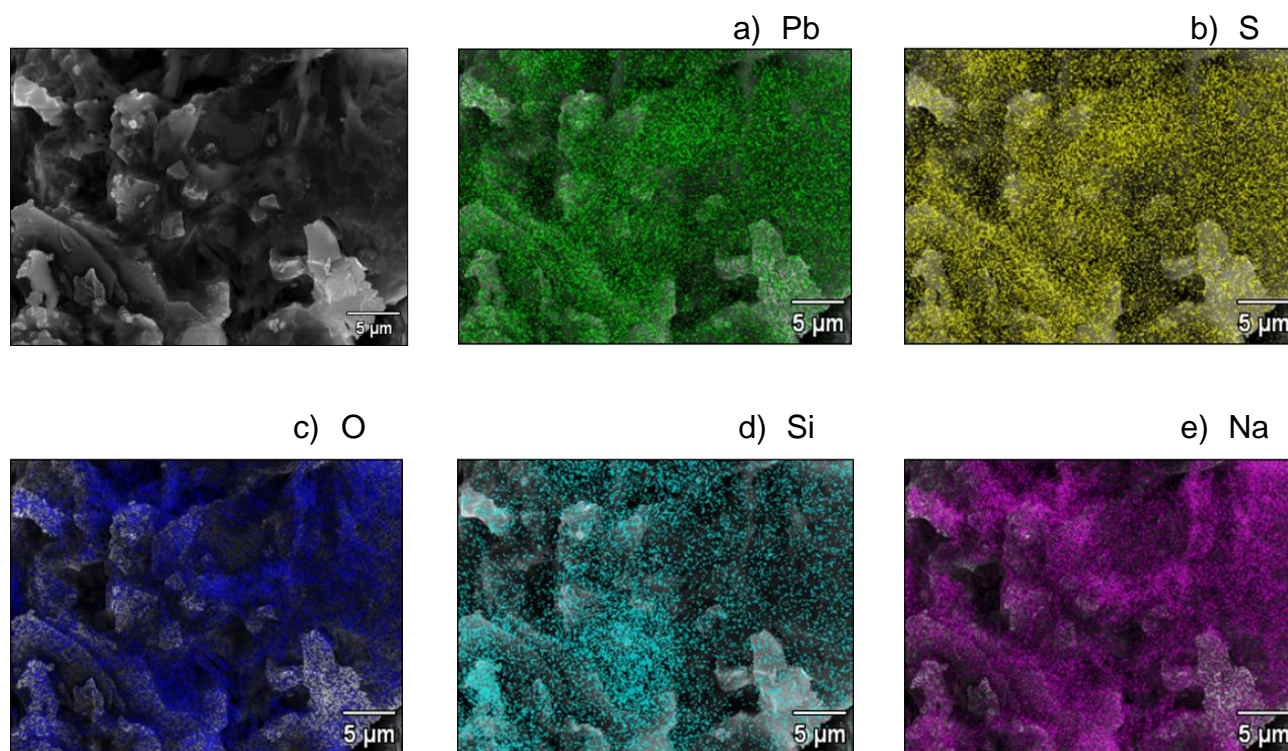


Figura 42 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 – 6%C con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

La Figura 43 muestra los microanálisis EDS de las escorias 50% Na_2CO_3 -xC. Básicamente se observa en los tres casos un pico prominente de sodio seguido de azufre. En la Figura 43a se presentan picos que corresponde al carbono, sodio, azufre y silicio corroborando los resultados de análisis químico (Tabla 13).

En la Figura 43b se observa que los picos de C y Na presentan una intensidad similar. Además se identificó otro pico con una mayor intensidad, el cual corresponde al plomo y azufre, lo que indica una pobre eficiencia de reducción. Considerando que la descomposición del carbonato de sodio se acelera mediante la remoción continua de los productos de reacción de CO_2 .

Esta eliminación se lleva a cabo mediante la reacción de reducción de CO_2 a CO con carbono⁽¹⁸⁾, debido a esto, el carbono no alcanzó a reaccionar, provocando la retención de plomo en la escoria como lo indica el alto contenido de plomo (23.85%) en la escoria para esta prueba en el análisis químico de la Tabla 13.

El microanálisis para la prueba con 6% C es muy similar al que se obtuvo para 5%C. En este caso, se observan picos prominentes que corresponden a elementos como el sodio, plomo y azufre. También se puede observar un pequeño pico que pertenece al carbono. Estos resultados permiten corroborar los resultados obtenidos de análisis químico con se muestra en la tabla 13.

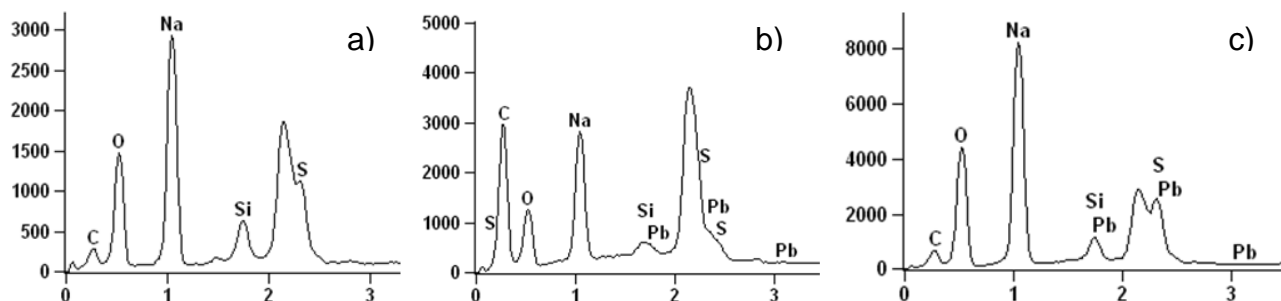


Figura 43 Análisis Cualitativo por EDS de las Escorias con adiciones de 50% Na_2CO_3 y
a) 5% C b) 5.5% C. c) 6% C

V.5 Reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo con 50% Na_2CO_3 y sílice

Para llevar a cabo la reducción de las pastas de las baterías ácido-plomo, se adicionan materiales como carbono y carbonato de sodio, los cuales crean condiciones adecuadas para llevar a cabo la reducción de las pastas y obtener plomo metálico. Dos productos son obtenidos principalmente del proceso de reducción: plomo metálico y escoria. Este último tiene como destino final el relleno sanitario, por lo que es importante tratarlas adecuadamente antes de ser confinadas. Debido a esto, es necesario modificar los componentes de la escoria para tratar de disminuir los efectos tóxicos. En base a la literatura⁽²⁷⁾ se realizan adiciones de sílice a escorias de soda para formar especies mineralógicas más estables a la degradación para efectos del medio ambiente.

En este trabajo se consideró la adición de diferentes porcentajes de sílice (2, 5 y 15 %) a la prueba de 50% de Na_2CO_3 que fue la que obtuvo la máxima recuperación de plomo metálico en un crisol de carburo de silicio. En la Tabla 14 se presentan los productos obtenidos de las pruebas de fusión con 50 % carbonato de sodio y diferentes contenidos de sílice.

Tabla 14 Productos obtenidos del proceso de reducción de las pastas con adiciones de sílice y 50% de Na_2CO_3 .

Prueba	pasta (g)	% Na_2CO_3	% SiO_2 adicionado	escoria (g)	lingote (g)
12	300	50	2	49.57	182.1
13	300	50	5	78.94	170.8
14	300	50	15	216.57	58

V.5.1 Análisis químico del lingote con adiciones de sílice

En la Tabla 15 se presentan los resultados de los análisis químicos de los lingotes obtenidos con 50% Na_2CO_3 y $x\text{SiO}_2$. Básicamente la prueba que presentó una mayor pureza fue el lingote con adiciones de 15 % SiO_2 obteniendo una pureza de 98% Pb. Con 5 % de SiO_2 se obtuvo una pureza de 96.11% Pb, siendo esta la más baja.

Tabla 15 Análisis químico de los lingotes con 50% Na_2CO_3 - $x\text{SiO}_2$

prueba	% Na_2CO_3	SiO_2 Total (%)	Pb	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Si
12	50	15	98.11	1.56	0.01	0.03	0.03	0.01	0.003	0.24
13	50	5	96.11	3.65	0.03	0.02	0.13	0.003	0.002	0.05
14	50	2	97.05	2.91	0.01	0.02	0.001	0.004	0.002	0.004

V.5.2 DRX de los lingotes con 50% Na_2CO_3 / $x\text{SiO}_2$

Los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión con adiciones de Na_2CO_3 y $x\text{SiO}_2$ también fueron analizados mediante la técnica de difracción de rayos X, los resultados se observan en los patrones de difracción de la Figura 44. Estos resultados son similares a los obtenidos con adiciones de carbonato de sodio (Figura 29) y grafito (Figura 38). Sin embargo, para estas pruebas aparece un nuevo pico, el cual corresponde al carburo de silicio (SiC).

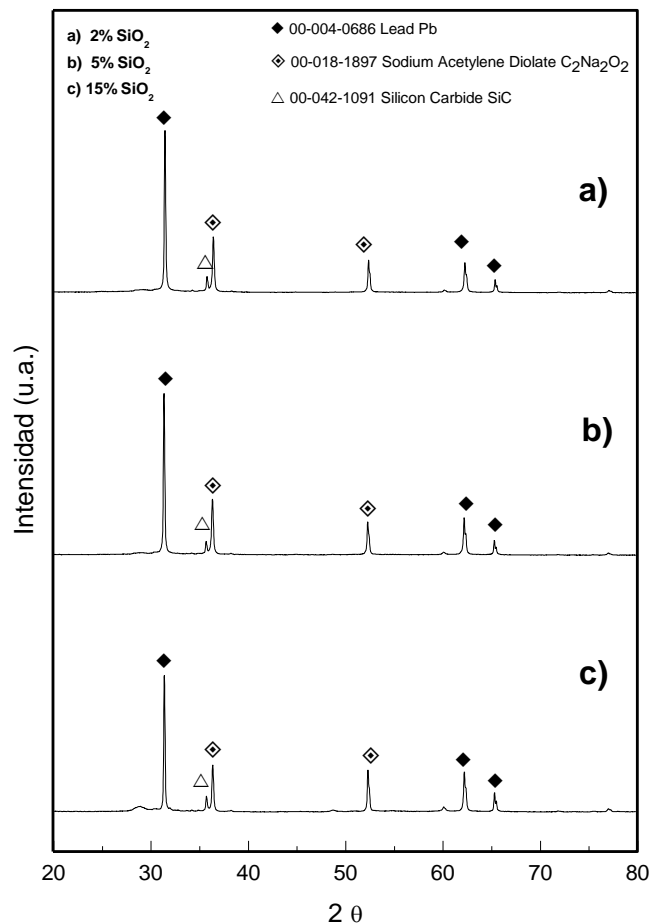


Figura 44 Difractograma de los lingotes obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con 50 % Na_2CO_3 y adiciones de sílice; a) 2% SiO_2 ; b) 5% SiO_2 ; y c) 15% SiO_2

V.5.3 Análisis químico de las escorias con adiciones de sílice

Las escorias obtenidas se analizaron mediante absorción atómica para conocer su composición química. Los resultados se presentan en la Tabla 16. Claramente se observa que el contenido de plomo en la escoria se incrementa con el aumento de la cantidad de sílice. Físicamente lo anterior se pudo observar durante la experimentación, obteniendo una escoria viscosa que dificultó la separación metal-escoria.

Tabla 16 Análisis químico de las escorias con 50% $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-xSiO}_2$

prueba	SiO_2 (%)	Pb	SO_4	S	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Si
12	15	58.15	25.99	8.66	0.02	0.01	0.01	0.04	0.00	7.12
13	5	30.31	48.16	16.07	0.03	0.01	0.002	0.85	0.001	4.56
14	2	23.90	47.42	15.81	1.28	0.01	0.02	0.28	0.00	11.28

V.5.4 DRX de las escorias obtenidos con 50% $\text{Na}_2\text{CO}_3/ \text{xSiO}_2$

En la Figura 45 se presentan los patrones de difracción de las escorias con diferentes porcentajes de adiciones de sílice. Las escorias están constituidas principalmente por especies con silicio, como el silicato de plomo (PbSiO_3) y el óxido de silicio (SiO_2); también se observan picos característicos de sulfuros y sulfatos de plomo, así como el rodizonato de sodio.

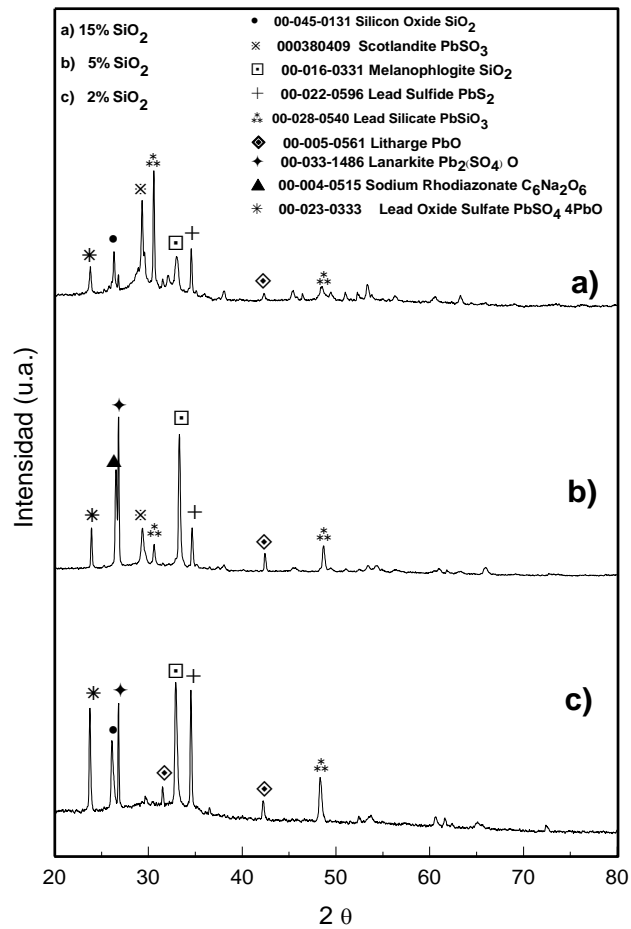


Figura 45 Difractograma de las escorias obtenidos de las pruebas de fusión de las pastas con 50 % y adiciones de sílice; a) 15% SiO₂; b) 5% SiO₂; y c) 2% SiO₂

V.5.5 MEB y microanálisis de las escorias obtenidas con 50% Na₂CO₃/x Sílice

Al igual que las pruebas anteriores (con adiciones de carbonato de sodio y grafito) las escorias con adiciones de sílice también fueron analizadas mediante EDS y MEB. La Figura 46-49 muestra las fotomicrografías de las escorias con 2, 5 y 15% SiO₂. En los mapeos se aprecia la distribución de los elementos que la conforman como plomo, azufre oxígeno, sodio y silicio. La Figura 46 muestra los resultados para el contenido de 2% de Sílice. La escoria presenta una morfología en forma de ramas, los cuales no presentan una orientación definida. La distribución de los elementos que conforman a la escoria (plomo, sodio, oxígeno, azufre y silicio) se encuentra formando compuestos tales como sulfatos y sulfuros, así como silicatos.

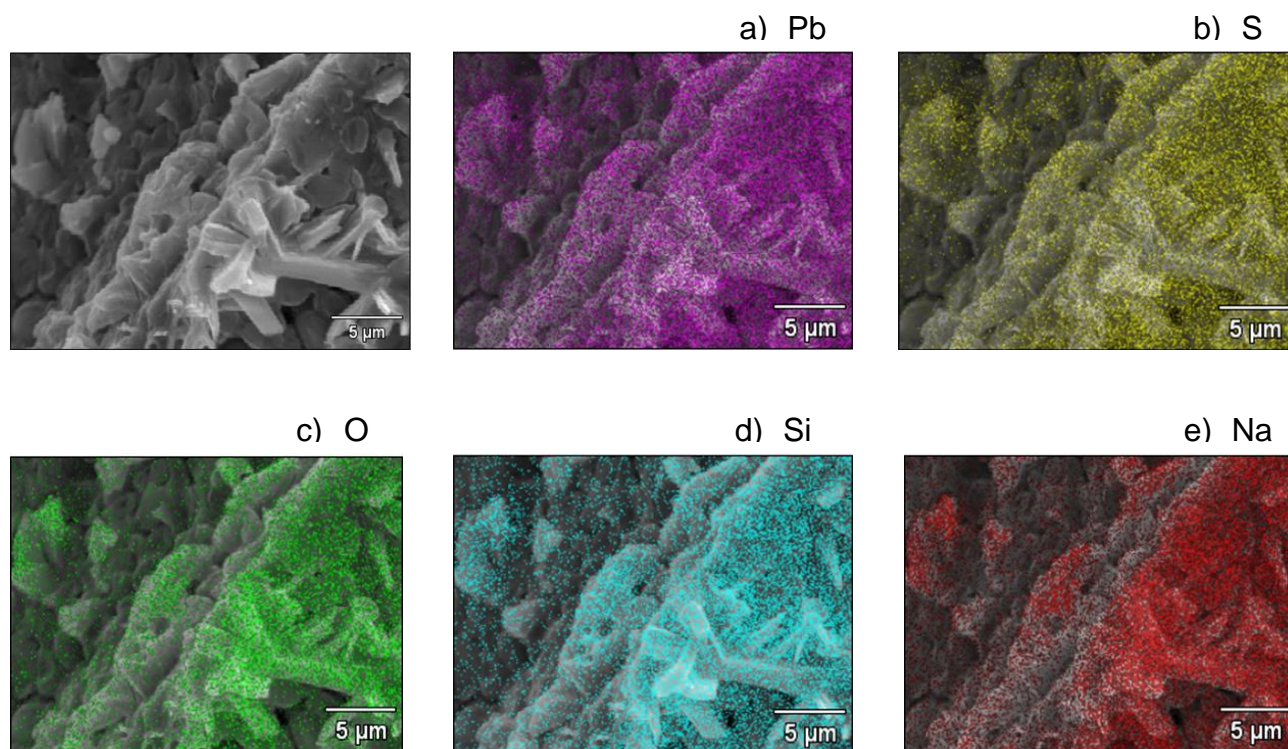


Figura 46 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 – 2% SiO_2 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

La Figura 47 muestra los resultados para el contenido de 5% de SiO_2 . En este caso la escoria está conformada por un aglomerado de partículas. En esta escoria se observa que el sodio y oxígeno prácticamente están presentes en la misma área, lo que indica la formación del compuesto rodizonato de sodio ($\text{C}_6\text{Na}_2\text{O}_6$), el cual se identificó por difracción de rayos X (Figura 45b).

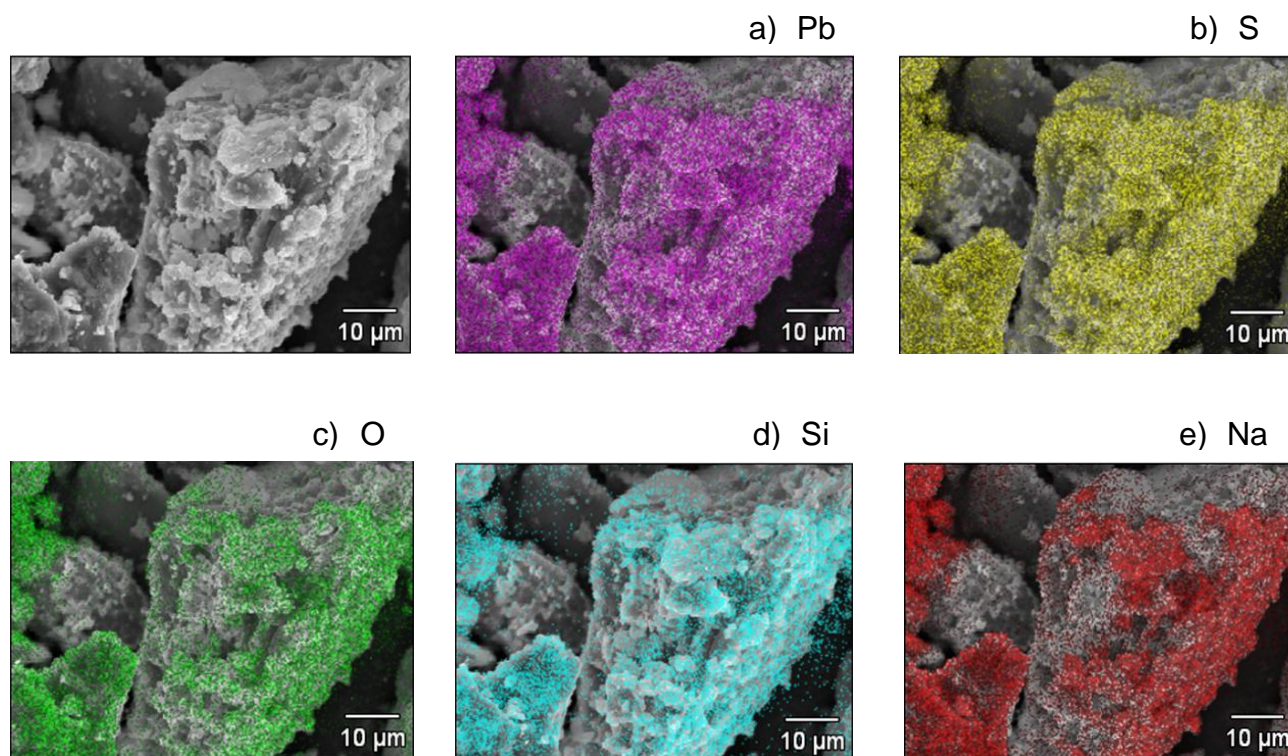


Figura 47 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 – 5% SiO_2 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

Con el incremento de sílice a 15% SiO_2 , se observa una escoria porosa, conformada por óxidos, sulfatos y sulfuros de plomo, además de silicio que puede presentarse en forma de sílice o silicato de plomo como se observa en la fotomicrografía de la Figura 48.

En la Figura 49 se muestran los EDS de las escorias obtenidos con adiciones de 50% Na_2CO_3 – $x\text{SiO}_2$. En los tres casos el pico más intenso corresponde al sodio seguido del oxígeno, posiblemente se encuentren formando el compuesto rodizonato de sodio. También se aprecia la presencia de silicio, azufre y plomo. Sin embargo, con 15% SiO_2 el pico que corresponde a plomo y azufre presenta una mayor intensidad comparada con los otros EDS (2 y 5% SiO_2), lo que indica una deficiencia en la reducción de las pastas ya que se obtuvo una baja recuperación de plomo de 58.16 % de acuerdo al análisis químico.

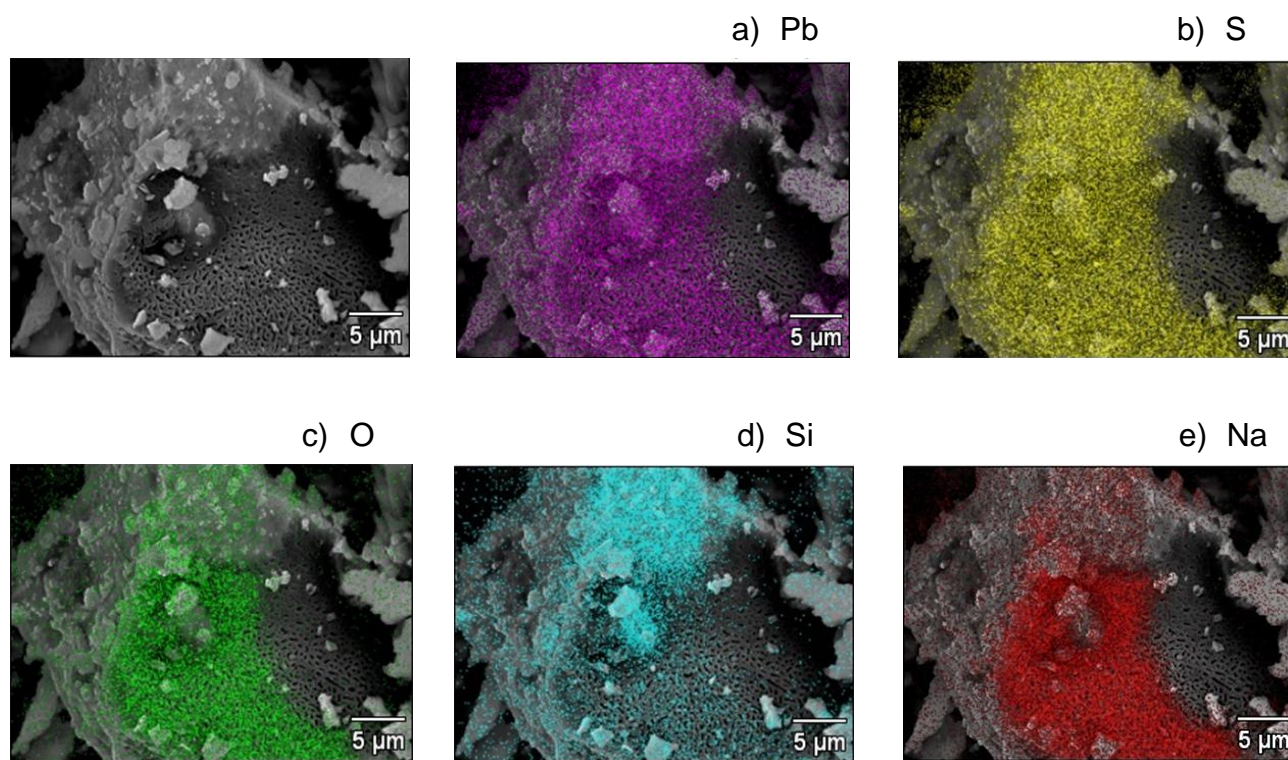


Figura 48 Fotomicrografía de MEB de la escoria con 50% Na_2CO_3 – 15% SiO_2 con mapeo composicional para a) plomo, b) azufre, c) oxígeno, d) silicio y e) sodio

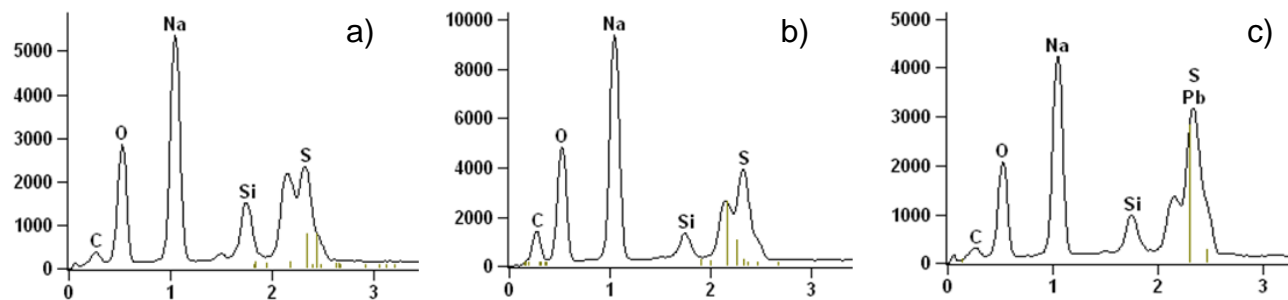


Figura 49 Análisis Cualitativo por EDS de las Escorias con adiciones de 50% Na_2CO_3 y a) 2% SiO_2 b) 5% SiO_2 , c) 15% SiO_2

V.6. Cálculo de la eficiencia de las reacciones

Se calculó la eficiencia de la reacción con diferentes porcentajes de carbonato de sodio:

Cálculo de la cantidad de Pb presente en la pasta:

$$Pb(g) = W_{\text{pasta}} \left[\frac{\%Pb \text{ en la pasta}}{100} \right]$$

Cantidad de plomo presente en la escoria:

$$Pb_{\text{escoria (g)}} = W_{\text{escoria(g)}} \left[\frac{\%Pb \text{ en la escoria}}{100} \right]$$

Eficiencia del Proceso:

$$(\%) \eta = \left[\frac{W_{Pb \text{ real}}}{W_{Pb \text{ teórico}}} \right] \times 100$$

La prueba con adiciones de 50% Na_2CO_3 presentó una alta recuperación de 89.74%, siendo la más elevada de las pruebas que se realizaron, con el incremento de las adiciones de carbonato de sodio (75% Na_2CO_3) la recuperación disminuyó a 78.85%. Con respecto a las adiciones de 50% Na_2CO_3 y grafito la prueba que alcanzó mayor recuperación fue con 6% de grafito recuperando el 76.21% de plomo metálico. Con las adiciones de 50% Na_2CO_3 y sílice, la prueba que presentó mayor recuperación fue la de menor cantidad de sílice adicionado (2% SiO_2) obteniendo el 73.33% de plomo metálico.

La Tabla 17 presenta la recuperación de plomo metálico de cada una de las pruebas que se llevaron a cabo con adiciones de carbonato de sodio, grafito y sílice.

Para apreciar mejor el porcentaje de recuperación con respecto a las adiciones de carbonato de sodio, grafito y sílice. Los resultados se graficaron y se presentan en las figuras 50 a 52.

Tabla 17 Recuperación de plomo metálico con adiciones de Na_2CO_3 , grafito y sílice

prueba	pasta (g)	% Na_2CO_3	Lingote (g)	Pb en la escoria (g)	Recuperación (%)
1	500	5	48	345.89	12.05
2	500	10	242.2	71.96	60.79
3	500	15	210	205.78	47.62
4	500	25	236	155.63	59.28
5	500	50	357	29.56	89.68
6	300	75	173.5	45	78.85
prueba	pasta (g)	% Grafito	Lingote (g)	Pb en la escoria (g)	Recuperación (%)
7	300	5	48	26.48	69.21
8	300	5.5	242.2	55.52	65.41
9	300	6	210	28.39	76.21
prueba	pasta (g)	% SiO_2	Lingote (g)	Pb en la escoria (g)	Recuperación (%)
10	300	2	182.1	49.57	73.33
11	300	5	170.8	78.94	69.45
12	300	15	58	216.57	23.84

En la Figura 50 claramente se observa que la recuperación de plomo se ve afectada por el incremento de carbonato de sodio, esta deficiencia en la recuperación de plomo metálico se puede atribuir a una baja temperatura del proceso, lo que genera una deficiencia en la descomposición del carbonato de sodio lo cual se traduce en la generación de CO_2 , así como la falta de temperatura para que se llevara a cabo la reacción de reducción entre el SiC y el CO_2 , y de esta manera producir más CO que permita una mayor eficiencia en la reducción de la pasta. De acuerdo a la Tabla 7 se determinó que con 75% Na_2CO_3 se consumió una menor cantidad de SiC lo cual sustenta lo mencionado anteriormente.

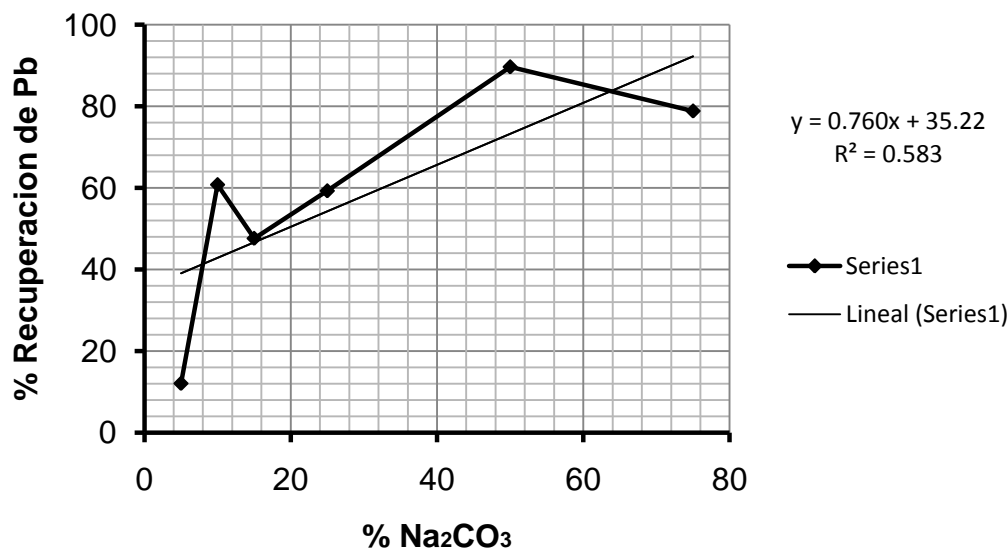


Figura 50 Efecto del Na_2CO_3 sobre la recuperación del plomo metálico

La Figura 51 presenta la gráfica del % de recuperación de plomo metálico Vs % grafito adicionado. Se observa que con 5.5 % de grafito se presenta una menor recuperación, además fue la prueba que presentó un menor consumo de grafito total durante la fusión que fue de 18.47g (Tabla 11) a diferencia de las otras dos pruebas 5% y 6% de grafito cuyo carbono total consumido fue de 18.75g y 23.99 g, respectivamente.

Es evidente que la recuperación se ve afectada por la cantidad de grafito adicionado, ya que si se adiciona carbono en exceso, se deduce que se lleva a cabo la reacción 17 comenzando a ocurrir preferentemente sobre la reacción de intercambio entre el sulfato de plomo y el carbonato de sodio (reacción 18).

La formación de sulfuro de plomo (reacción 17) es responsable de la baja recuperación del plomo metálico, debido a que el plomo se queda atrapado en la mata y en las fases de la escoria, además de que reduce el tiempo de vida del refractario y del molde⁽¹⁸⁾.

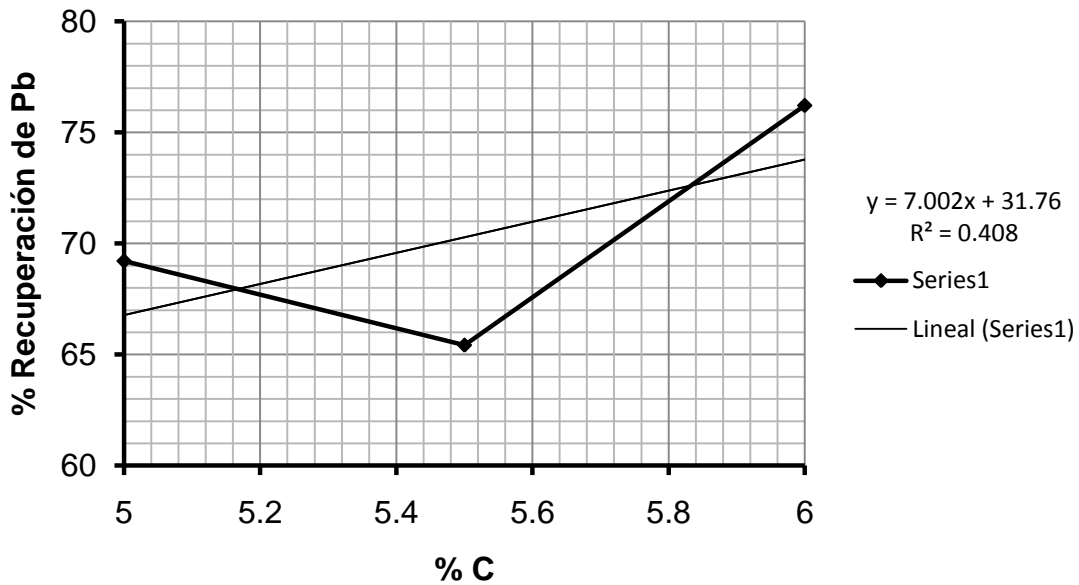


Figura 51 Efecto del grafito sobre la recuperación del plomo metálico

En la Figura 52 se grafica el % de recuperación de plomo metálico Vs % sílice adicionado. Se observa que al incrementar la cantidad de sílice, la recuperación del plomo se ve afectada debido a que la adición de sílice incrementa la viscosidad de la escoria, dificultando la separación del metal de la escoria, obteniendo bajas recuperaciones de plomo metálico.

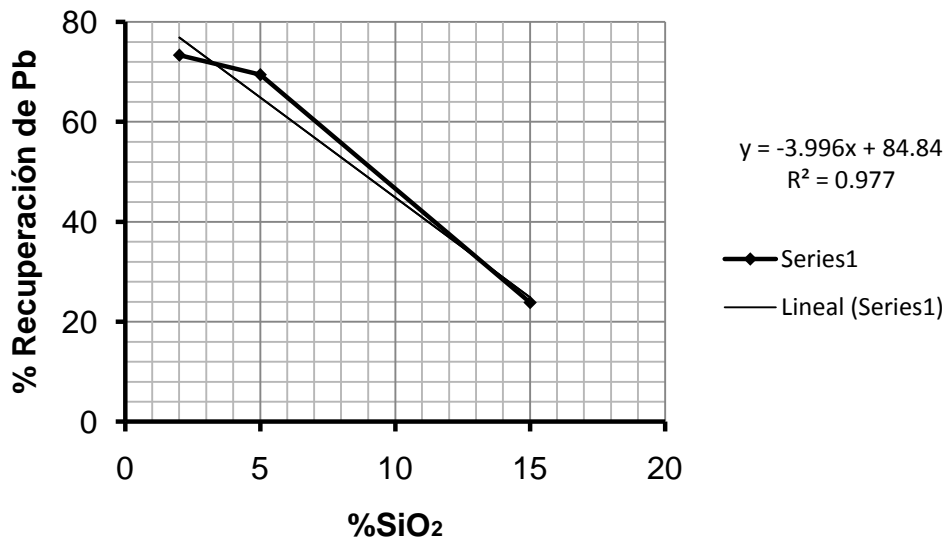


Figura 52 Efecto de la sílice sobre la recuperación del plomo metálico

En la eficiencia de recuperación de plomo, se debe considerar el efecto de la descomposición del Na_2CO_3 , la cual se incrementa mediante la continua remoción de sus productos de reacción (CO_2). Para lo cual, es necesaria una cantidad suficiente de carbono que permita que se lleve a cabo la reacción de reducción (reacción 12) para generar monóxido de carbono (CO), el cual nos ayuda a la reducción de óxidos metálicos, este proceso se puede interrumpir si la temperatura y/o el contenido de carbono no son suficientes ⁽⁶⁾, obteniendo una baja recuperación de plomo metálico.

V.6. 1 Balance de masa

En base a los resultados obtenidos de las pruebas de experimentación se realizó el balance de masa. La Figura 53 muestra el balance de masa para la mejor prueba de reducción de pastas que fue de 50% Na_2CO_3 . Básicamente se observa que del 100% de la carga del horno, 50% correspondía a la pasta y 50% al fundente (Na_2CO_3) obteniendo 47.65% de plomo metálico, 36.6% de escoria y el resto de gases que se desprendieron al llevarse a cabo las reacciones de reducción como CO_2 y SO_2 .

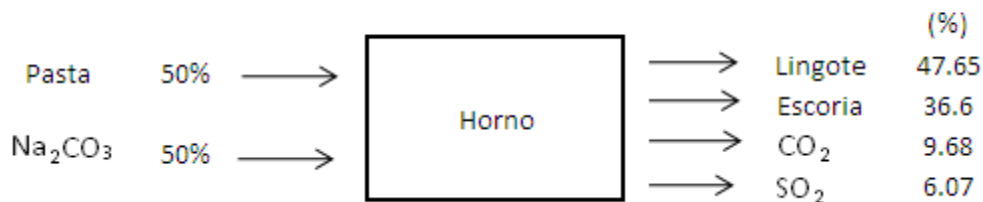
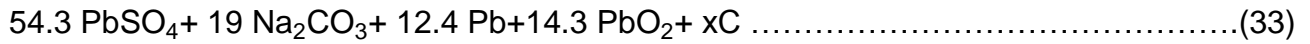


Figura 53 Balance de masa

V.7 Diagramas de estabilidad de fases

Para tener una mejor interpretación de los resultados experimentales obtenidos en el proceso de reducción de las baterías plomo-ácido, Se construyeron diagramas de estabilidad de fases mediante el programa FactSage 6.3⁽²⁹⁾ para determinar el efecto que tienen el grafito, carburo de silicio y el carbonato de sodio en el proceso de reducción de las pastas de las baterías plomo-ácido.

En estudios anteriores⁽²⁷⁾ se construyó un diagrama de equilibrio basándose en la composición de la reacción (33)



El equilibrio se determinó para una temperatura de 926.85°C y 1 atm de presión. Como resultado se obtuvo la Figura 54, en donde se grafica la cantidad de especies estables en equilibrio con respecto a la cantidad de carbono presente en la carga.

De estos resultados se observa que existe una cantidad óptima de carbono (alrededor de 2g), en donde existe la más alta recuperación de plomo metálico, si el contenido de carbono se incrementa la recuperación de plomo disminuye propiciado la formación de la mata PbS, la cual afecta negativamente la separación de las fases metal – escoria. Este diagrama obtenido coincide en gran medida con el reportado en la literatura⁽²⁷⁾.

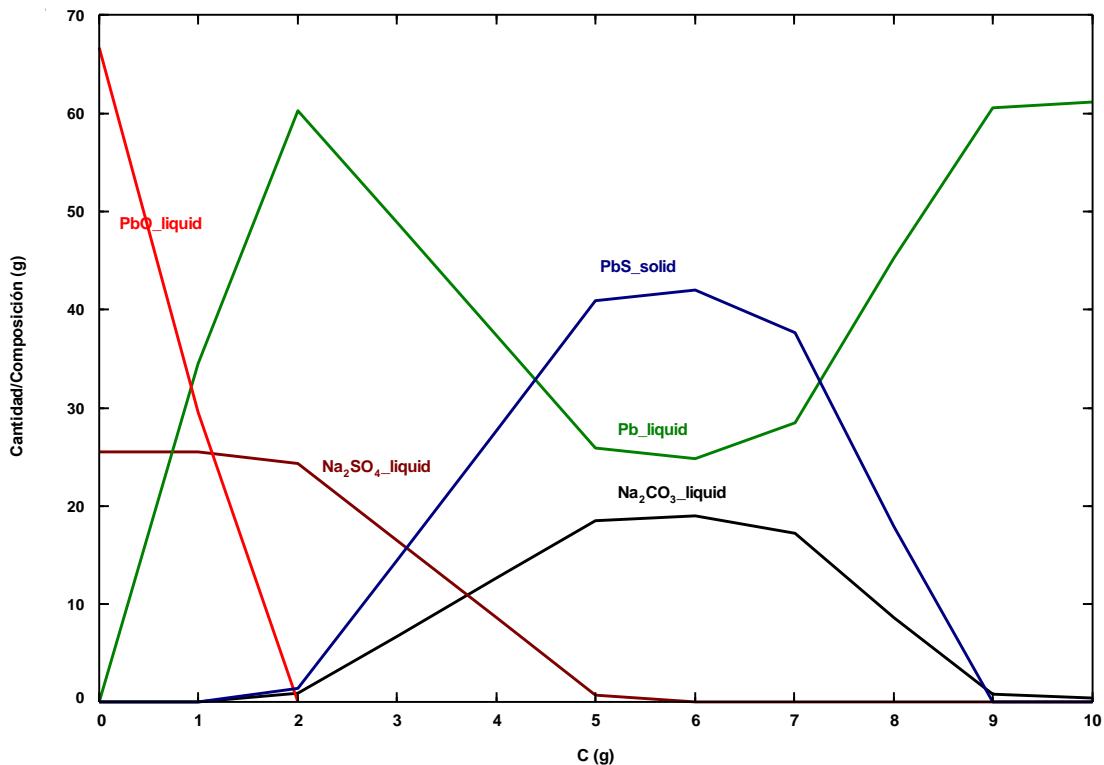
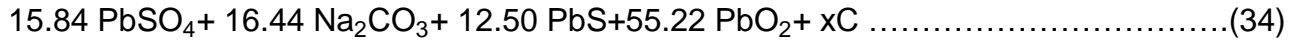


Figura 54 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 30) a 926.85°C y 1atm

En base al sistema real de la experimentación (reacción 34) se calculó el diagrama de equilibrio para una temperatura de 850°C y 900 °C, los cuales se consideraron en la experimentación y se presentan en las graficas de la figura 55 y 56.



Los resultados de la figura 55 y 56 son muy similares, básicamente predominan las mismas especies en las mismas áreas; sin embargo, se observa que a 850°C la mayoría de las especies se encuentran en estado sólido y a 900°C en estado líquido. En ambos casos, la máxima recuperación de plomo se obtiene adicionando 8g de C, si se disminuye la cantidad de carbono la recuperación de plomo líquido comienza a decrecer; esto se debe a que ocurre una reacción el carbonato de sodio y el sulfato de plomo de acuerdo a la reacción 17. El sulfuro de plomo (PbS) que se forma es responsable de la disminución en la recuperación de plomo metálico, además de que permanece una cantidad de carbonato de sodio sin reaccionar, este mismo comportamiento se observa en el diagrama de la Figura 54.

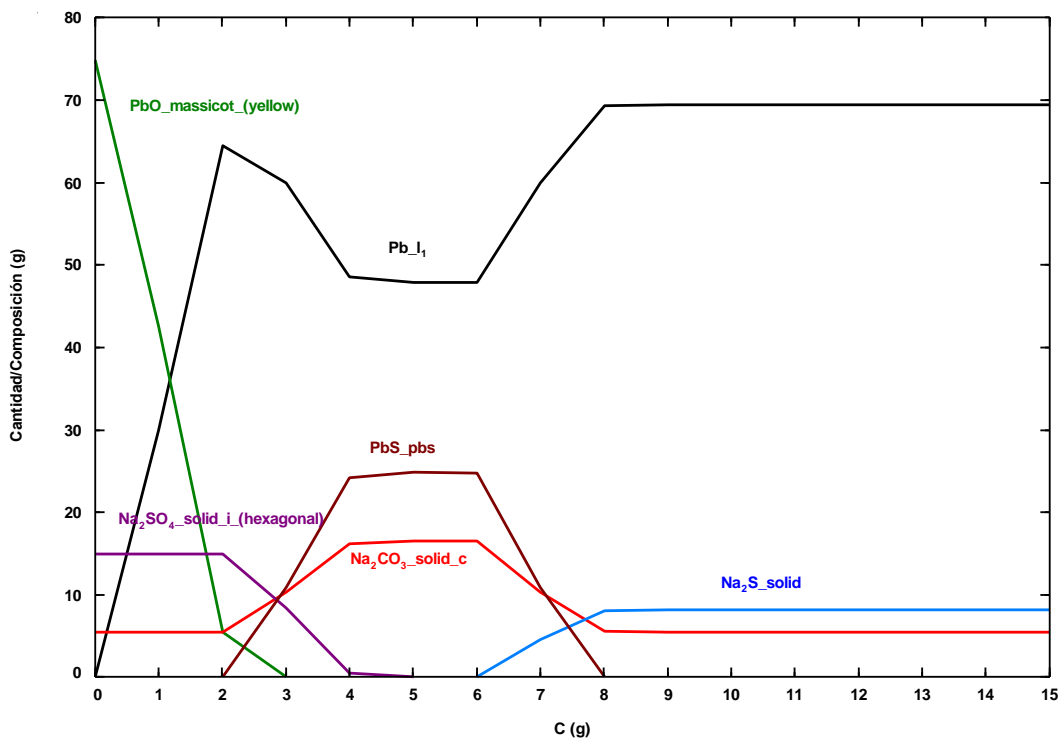


Figura 55 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 31) a 850°C-1atm

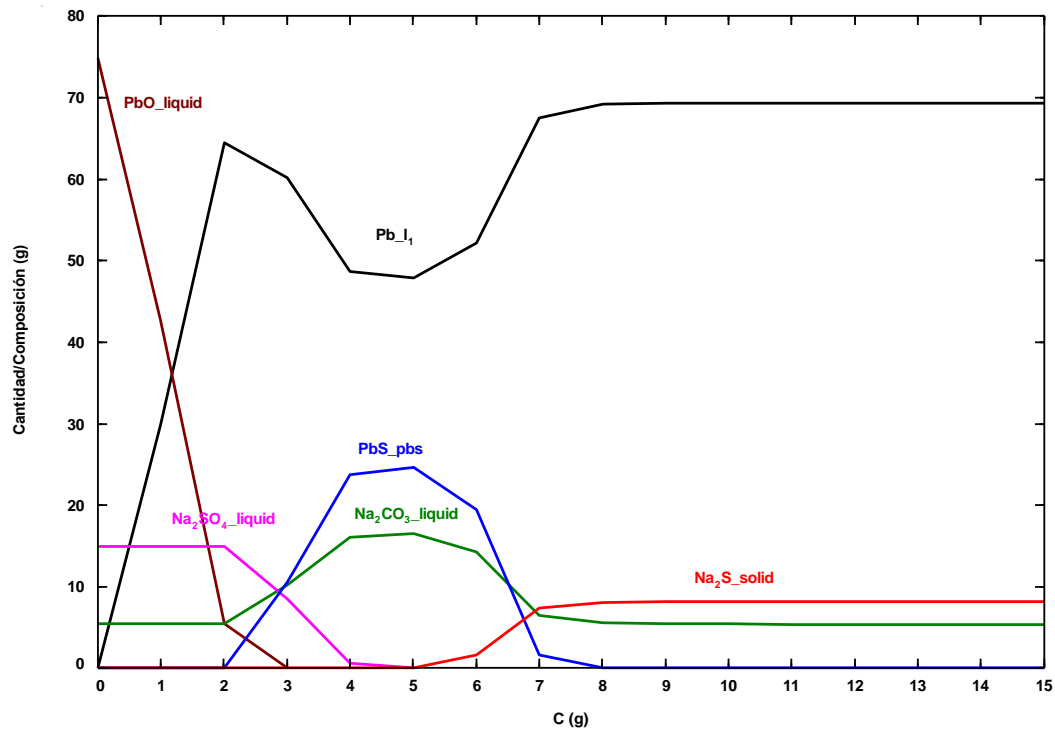


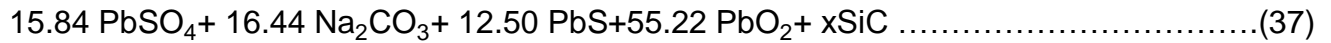
Figura 56 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 31) a 900°C-1atm

Con un exceso de carbono (<8g) se observa lo siguiente: a medida que el sulfuro de plomo (PbS) comienza a disminuir la cantidad de plomo líquido (Pb liq) comienza a incrementarse hasta llegar a un punto de equilibrio, debido al intercambio de reacción que comienza a ocurrir entre el carbonato de sodio (Na₂CO₃) y el sulfuro de plomo (PbS) como se observa en las reacción 35. El carbonato de plomo que se forma reacciona con el carbono permitiendo así liberar al plomo líquido y desprendiéndose monóxido de carbono (reacción 36).



También se construyó el diagrama de equilibrio mostrándose en las Figura 57 y 58 variando la cantidad de carburo de silicio (SiC) en función de la composición señalada en la reacción 37. Los diagramas se obtuvieron para 850°C y 900 °C y 1 atm de presión.

En ambos diagramas, se observa que en ausencia de SiC se obtienen productos como PbO, Na₂SO₄ ocurriendo la reacción 18, además de Na₂CO₃ sin reaccionar; Por lo que es evidente la adición de agentes reductores para la obtención de plomo metálico. En este caso, el carburo de silicio (SiC) actúa como agente reductor dentro del sistema permitiendo una máxima recuperación de plomo metálico con adiciones de 4g de SiC, llevándose a cabo la siguiente reacción estequiométrica (reacción 38):



Cuando se adiciona una mayor cantidad de carburo de silicio (SiC), preferentemente se lleva a cabo la reacción (39), formándose sulfuro de plomo (PbS), el cual es responsable de la pobre recuperación de plomo.

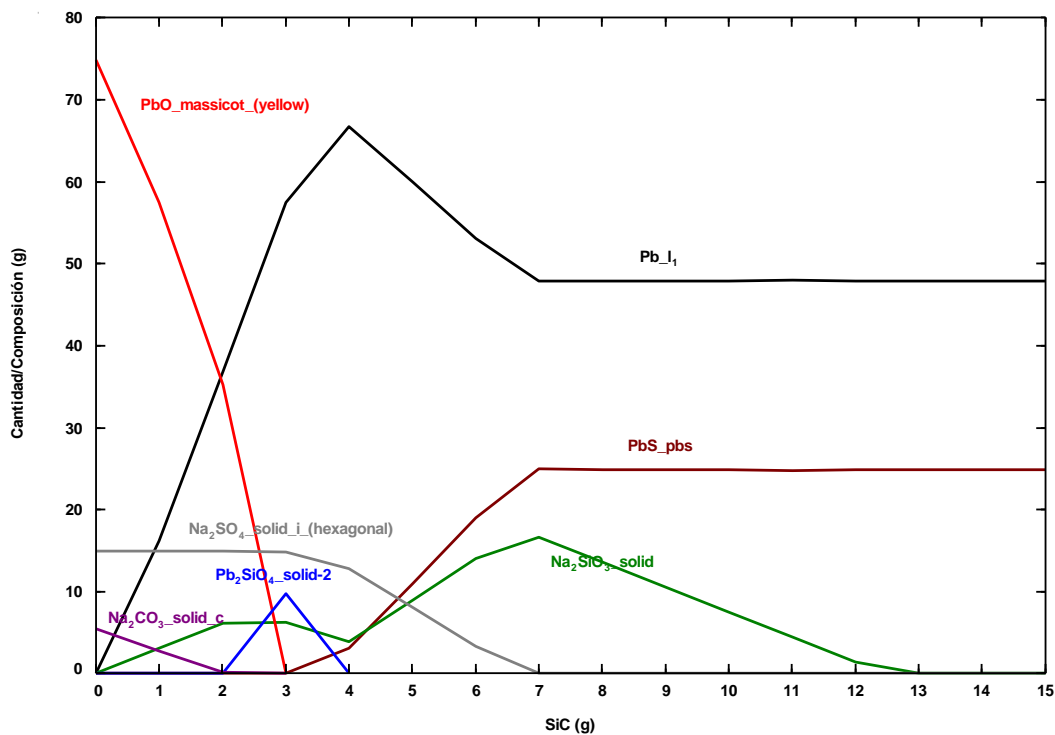
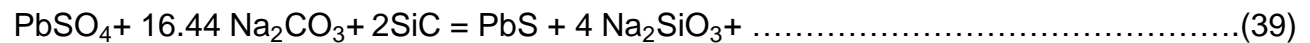


Figura 57 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 34) a 850°C-1atm

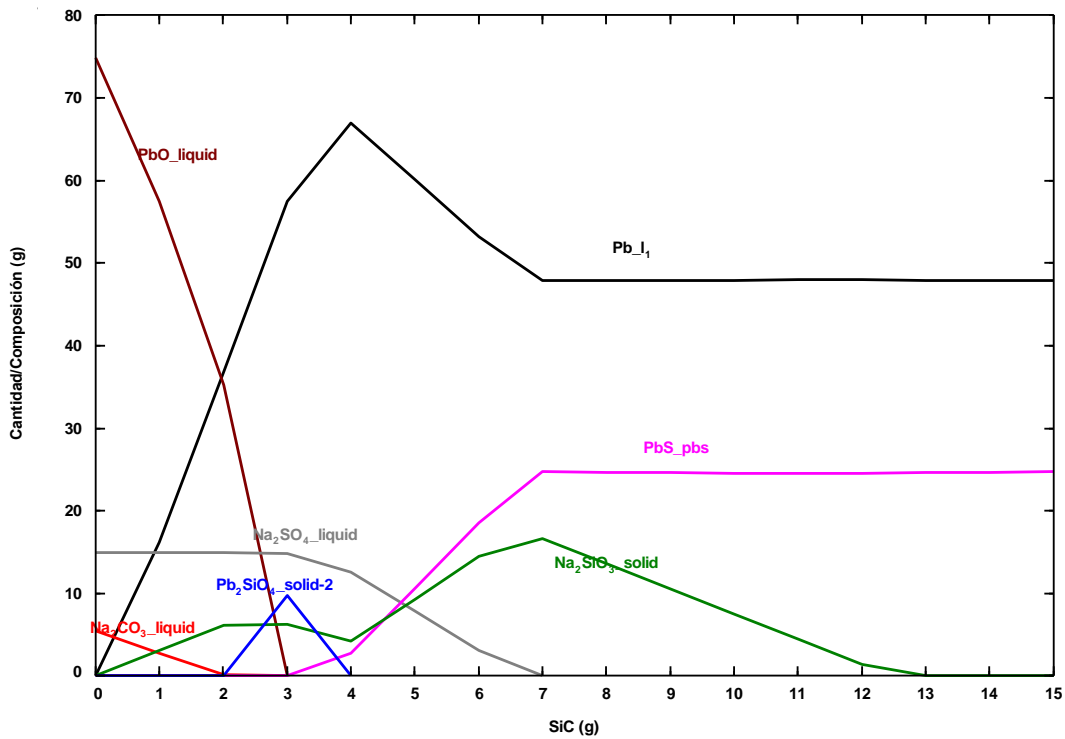


Figura 58 Diagrama de estabilidad de fases (reacción 34) a 900°C-1atm

Con el fin de tener más claro la importancia del carbonato de sodio (Na₂CO₃) y sílice (SiO₂) en nuestro sistema se desarrollaron una serie de cálculos usando el programa de cómputo FactSage 6.3⁽²⁹⁾, basándonos en el siguiente sistema:



Los cálculos permitieron construir el diagrama de estabilidad de fases (Figura 59) a 850°C y a 1 atm, donde se grafica el carbonato de sodio (Na₂CO₃) con respecto a la sílice (SiO₂). Este diagrama está conformado básicamente por diferentes fases en estado sólido y plomo líquido lo que indica una falta de temperatura para completar la reacción. De manera general, con diferentes adiciones de SiO₂ y 50% Na₂CO₃ se presentan especies como: Pb₂(SO₄)_o, PbO, PbS₂ y Pb (liq), por lo que el factor importante a controlar para mejorar la recuperación de plomo es la temperatura.

En este trabajo, la mejor recuperación de plomo en las pruebas experimentales con adiciones de Na_2CO_3 y SiO_2 fueron: 250g Na_2CO_3 y 15g SiO_2 , en donde las principales especies presentes se encuentran: $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3$, PbO , PbS_2 y Pb (liq) . El diagrama de estabilidad de fases (Figura 59) indica que con la adiciones mencionadas anteriormente, las fases presentes son: Na_2CO_3 , PbO , Na_2SO_4 y Pb (liq), las cuales coinciden con las obtenidas difractograma de la Figura 45.

V.8 Estabilidad de las escorias

Se llevaron a cabo pruebas de lixiviación de la escorias que presentaron una alta recuperación de plomo metálico bajo normas mexicanas⁽²⁶⁾. En la tabla 18 se muestran los resultados de las pruebas de lixiviación. Como ya se ha mencionado anteriormente la norma mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 Establece que la máxima cantidad permisible de plomo es de 5 ppm, por lo tanto, las escorias producidas en este trabajo son tóxicas. Sin embargo, se observa que la escoria obtenida con 50% Na_2CO_3 presenta la más baja lixiviación de plomo.

Tabla 18 Concentración de plomo en las escorias.

	ppm		
Elemento	50% Na_2CO_3	6% Grafito	2 %Sílice
Pb	8	34	16

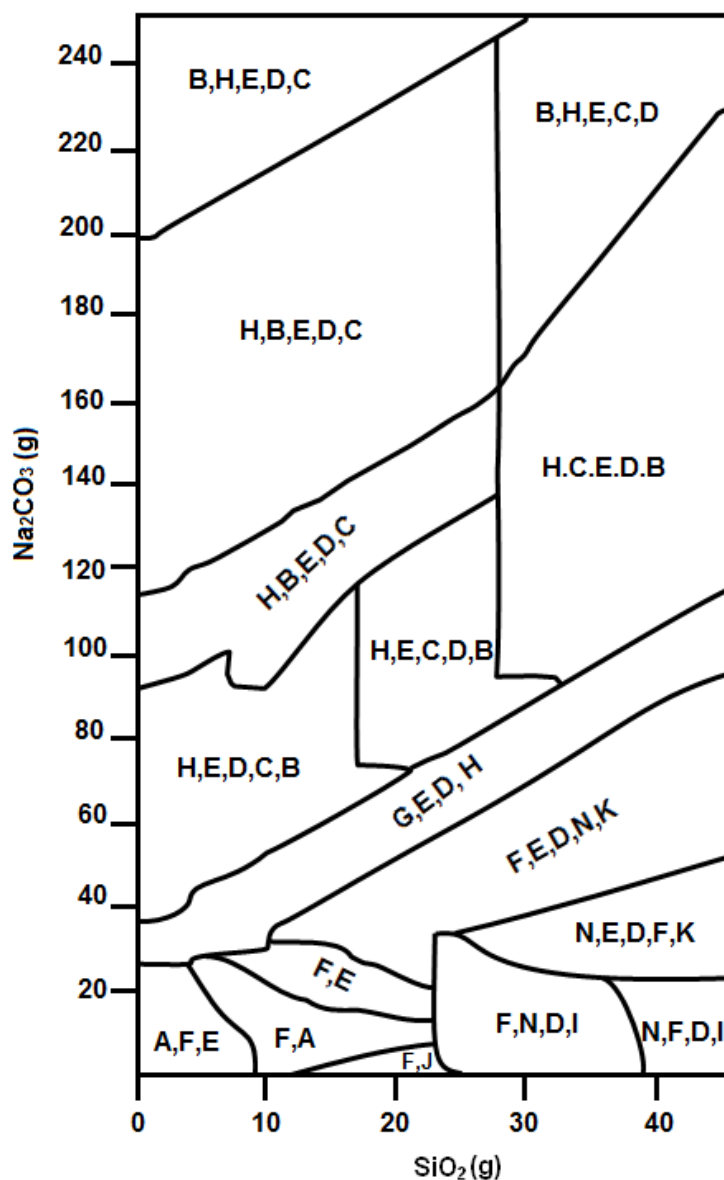
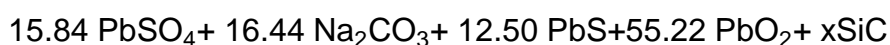


Figura 59 Diagrama de estabilidad de fases $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ a 850°C -1atm. Donde: **A** $(\text{PbO})_4(\text{PbSO}_4)(\text{s})$; **B** $(\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}_3)$, **C** $(\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s})$, **D** $(\text{Na}_2\text{SO}_4)(\text{s}_2)$, **E** $(\text{Pb}(\text{liq}))$, **F** $(\text{Pb}_2\text{SiO}_4(\text{s}_2))$, **G** $(\text{Pb}_4\text{SiO}_6(\text{s}))$, **H** $(\text{PbO}(\text{s}_2))$, **I** $(\text{PbS}(\text{s}))$, **J** $((\text{PbO})_2(\text{PbSO}_4)(\text{s}))$, **K** $(\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{s}_3))$, **L** $((\text{PbO})_4(\text{PbSO}_4)(\text{s}))$, **M** $(\text{PbO}(\text{s}))$, **N** $(\text{PbSiO}_3(\text{s}_2))$.

VI CONCLUSIONES

1. Se determinó que las baterías ácido-plomo recicladas están constituidas por: 23% electrolito (H_2SO_4 + agua destilada), 8% plásticos y 69% plomo metálico y pasta.
2. El plomo metálico de las baterías ácido-plomo contiene hasta 1.47% de Sb, mientras que las pastas contienen 14.95 %PbS, 18.96 %PbSO₄ y 66.09 %PbO₂.
3. La máxima recuperación de plomo metálico fue de 89.64%, con adiciones de 50% Na₂CO₃ y con una pureza de 99.93 %Pb.
4. la reducción directa de las pastas fue posible mediante el uso de un crisol de SiC y adiciones de Na₂CO₃ a una temperatura de 850°C.
5. Se determinó que al incrementar la cantidad de Na₂CO₃ se disminuyó la formación de PbS y de Pb en la escoria. En el caso de 50% Na₂CO₃ + C, se obtuvo sulfato de plomo (PbSO₄) y silicato de plomo (PbSiO₃), mientras que con las adiciones de sílice se promovió la formación de silicato de plomo (PbSiO₃) y SiO₂.
6. Las escorias de soda forman aglomerados de diferentes tamaños de partículas y placas delgadas, mientras que las escorias con grafito presentaron formas aciculares, placas y escorias con apariencia a una roca fundida y en las de sílice se obtuvieron partículas con morfología en forma de ramas y porosas.
7. Se construyeron diagramas de estabilidad de especies mediante el FACT a 850 y 900 °C a 1atm, considerando la reacción:



-
8. Se determinó que la cantidad óptima de carburo de silicio es de 4g para obtener la máxima recuperación de plomo metálico (67 % aprox.).
 9. Las escorias producidas en la reducción de las pastas son tóxicas ya que sobrepasan el límite máximo permisible (5 ppm) de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT 1993.
 10. Este procedimiento experimental es factible para su implementación en el tratamiento de pastas a partir del reciclaje de baterías ácidas de plomo aplicable a pequeñas y medianas empresas.

VII REFERENCIAS

1. Comisión para la cooperación ambiental. “Prácticas y opciones para el manejo ambientalmente adecuado de baterías de plomo ácido usadas en América del Norte”, Diciembre (2007) pp. 1-56
2. Base de Datos Estadísticos de la Industria de los Metales. <http://www.inegi.org.mx/>-nov 2010
3. Exporting Hazards: U.S. shipments of used lead batteries to Mexico take advantage of lax environmental and worker health regulations. Disponible en: http://www.okinternational.org/docs/Exportinghazards_Study_100611v5.pdf. june 2011.
4. H. Vest. “Fundamentos del reciclaje de acumuladores de plomo ácido”. Infogate (2002). pp. 1-10
5. F. Farahmand, D. Moradkhani, M. S. Safarzadeh, F. Rashchi. “Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminium powder”. *Hidrometallurgy* 98(2009). pp. 81-85
6. A.G. Morachevskii, Z.I. Vaisgant, V. L. Ugolkov, M.N. Khabachev, E.V. Bochagina, O.A. Kal’ko and Yu. S. Kuznetsova. “Reduction in processing of active paste from lead battery scrap”. *Russian journal of applied chemistry*, vol. 79, n.2, (2006) pp 241-249.
7. Estudio de alternativas en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. Disponible en: <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/3095> consultado nov. 2011

8. S. E. Daniel, C. P. Pappis T. G. Voutsinas. "Applying life cycle inventory to reverse supply chains: a case study of lead recovery from batteries". Department of industrial management, University of Piraeus, Hellas Greece. Published by Elsevier Science B.V. (2002). pp 1-31.
9. J.W. Winckel, D.M.Rice. "Lead market triend-technology and economics". Journal of power sources. vol. 73(1998). pp 3-10
10. International lead association: Disponible en: <http://www.ila-lead.org/>, consultado abril 2011.
11. Directrices técnicas para el manejo ambientalmente racional de los acumuladores de plomo desecho. Convenio de brasilea, publicado septiembre 2003. Disponible en: <http://archive.base.int/pub/techguid/wasteacid-s.pdf>. consultado enero 2012
12. <http://www.aficionadosalamecanica.com> consultado junio 2011
13. G. Pistoia, J.P. Wiaux and Wolski. "Used battery collection and recycling". Faculty of chemistry technology and materials science delft university of technology, Delft, the Netherlands, first edition (2001). pp 225-233.
14. S. Ramachandra Rao. "Resource recovery and recycling from metallurgical wastes". Department of mining, metals and materials engineering. McGill university, montreal, Quebec, Canada. First Edition (2006).
15. <http://www.isasmelt.com/Es/technology/paginas/IsasmeltDiseño.aspx>. consultado abril 2011
16. Timothy W. Ellis, Abbas H. Mirza. "The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries". Journal of Power Sources, (2010), pp 1-5

17. A.G. Morachevskii, Z.I. Vaisgant, A.I. Rusin, and M.N. Khabachev. "Removal of sulfur from the active mass of lead battery scrap". Russian journal of applied chemistry, vol.74, n.7, 2001, pp 1103-1105
18. "Primary and secondary lead processing", Proceeding of the international symposium of primary and secondary lead processing. Halifax, Nova scotia, August 20-24, 1989. edited by Michael L. Jack. ISBN-0-08-037292-9
19. Arai, K. and Togury, J.M. "Hydrometallurgy", 1984, vol.12. pp 49-59
20. Gong, Y; Dutrizac, J.E; and Chen, T.T; "Hidrometallurgy", 1992, vol.28. pp 399-421
21. Gong, Y; Dutrizac, J.E; and Chen, T.T; "Hidrometallurgy", 1992, vol.31. pp 175-199
22. Masaki Kato, Miwako Imai, Kolchi Arai and Troshio Izaki. "New hidrometallurgical treatment process of lead battery slime". J. Japan Inst. metals, vol.50, n.7 (1986), pp 631-639
23. M. Olper and M. Maccogni. Engitec Technologies S.P.A. "Pb battery recycling. new frontiers in paste desulphurization and lead production". The Southern african institute of mining and metallurgy. Lead and Zinc 2008. pp 237-246
24. EMERSON. "Reciclado de plomo". Disponible en: [http:// www.emerson.com](http://www.emerson.com)
Consultado marzo 2011
25. Occupational Knowledge International y Fronteras Comunes. "Exportando riesgos: envíos de baterías usadas desde Estados Unidos hacia México aprovechan la debilidad de las normas de protección ambiental y de salud de los trabajadores". Junio 2011. pp 9
26. Elda Eunice García Ramos, Dr. José Antonio Romero Serrano. "Estabilización de cromo en escorias siderurgicas". Diciembre 2006. pp 23-24.

27. O'Connell, G; Toguri, J; Pickles, C; Smith, D; 1989. The distribution of impurities during soda ash smelting of battery residue. In: Laeck, M. (Ed.), Proceedings of the international symposium on primary and secondary lead processing, pp. 195-208. Halifax (Nova Scotia, Canada).
28. A.G. Morachevskii, Yu. S. Kuznetsova, and O. A. Kal'ko. "Reaction of calcium hydroxide with the oxide – Sulfate fraction of lead battery scrap". Russian journal of applied chemistry, vol. 78, No. 9, 2005, pp. 1543-1545.
29. C.W. Bale, A.D. Pelton, W.T. Thomson, FACTSage, v.6.2; Manual del usuario 2010.
30. Ernstson claudin estructuras de impacto-cráteres meteoríticos. Disponible en: estructuras-de-impacto.impact-structures.com. consultado en mayo 2013.
31. Joffré, J. Termodinámica Metalúrgica. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 1993, pp 95-99.