



Análisis comparativo de agentes lixiviantes orgánicos para el reciclaje de plomo a partir de baterías de automóvil

Lina Constanza Villa Vargas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2017

Análisis comparativo de agentes lixiviantes orgánicos para el reciclaje de plomo a partir de baterías de automóvil

Lina Constanza Villa Vargas

Tesis presentada como requisito:
Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director:

Ph.D. Néstor Ricardo Rojas Reyes

Línea de Investigación:

Metalurgia extractiva

Grupo de Investigación:

Instituto de Minerales Cimex

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2017

A mis padres Cielo y Nolberto por brindarme su apoyo incondicional en mi formación académica. A mi hermana María del Mar por creer siempre en mí.

A Mauricio por motivarme constantemente a ser mejor cada día.

“Una corriente de eventos surgidos de la decisión genera a nuestro favor toda clase de incidentes y encuentros imprevistos y asistencia material que ningún hombre podría haber soñado jamás que vendría en su ayuda.

Aquello que puedes hacer o sueñas que puedes hacer, comiéndalo.

La audacia tiene genio, poder y magia"

Johann Wolfgang von Goethe

Agradecimientos

Agradezco al instituto de minerales CIMEX de la Facultad de Minas en la Universidad Nacional de Colombia por brindarme un espacio en el cual trabajar. Gracias al profesor Néstor Ricardo Rojas por su orientación y apoyo en mi formación académica.

Agradezco especialmente a la profesora Gretchen Lapidus Lavine por permitirme desarrollar mi proyecto en su laboratorio en la Universidad Autónoma Metropolitana de México.

Gracias a mis amigos que durante mi formación académica influyeron en el desarrollo de mi trabajo de grado.

Resumen

Las baterías de plomo representan el 60% de las baterías de almacenamiento de energía eléctrica del mundo. Una batería de plomo que utiliza un automóvil pesa aproximadamente 17 Kg y contiene 35% de pasta de plomo y 29% de plomo. Cerca del 50% del consumo de plomo a nivel mundial proviene de materiales reciclados y reutilizados (Smaniotto et al., 2009). Actualmente, los métodos pirometalúrgicos representan más del 90% de la tecnología para recuperación de plomo; sin embargo, estos procesos son severamente criticados debido a la emisión de dióxido de azufre por la descomposición de sulfato de plomo a temperaturas elevadas, además de las emisiones de partículas (Sonmez & Kumar, 2009)..

La recuperación de plomo mediante el reciclaje de baterías por procesos hidrometalúrgicos ha sido investigada como una alternativa a los procesos pirometalúrgicos. En el presente trabajo de tesis se realizó un análisis termodinámico comparativo de la lixiviación de plomo a partir de agentes de lixiviación tipos carboxílicos (citrato, acético, oxálico, EDTA y NTA). Durante el proceso de lixiviación se establecieron tres niveles de condiciones, para la concentración de los agentes lixiviantes fueron 0.25 M, 0.5 M, 1 M y el porcentaje en peso de sólidos fueron 0.1 g, 1.0 g, 3.0 g. Se fijó la temperatura a 25°C, el pH a 7 y la velocidad de agitación a 300 rpm. Además se utilizó hidracina como agente reductor y peróxido de hidrógeno como agente oxidante (Zárate-Gutiérrez & Lapidus, 2014). Finalmente se analizó la electrodeposición del plomo en medio de las soluciones de los agentes lixiviantes seleccionados.

Los resultados obtenidos mostraron recuperaciones del 90% en las condiciones en condiciones en los niveles estudiados, para la concentración de los agentes lixiviantes fueron 0.25 M, 0.5 M, 1 M y el porcentaje en peso de sólidos fueron 0.1 g, 1.0 g, 3.0 g, siendo citrato el agente de lixiviación con mayor eficiencia.

Palabras clave: Hidrometalurgia del plomo, Lixiviación del plomo, reciclaje de metales, reactivos orgánicos

Abstract

Lead batteries account about 60% of the world's electric power storage batteries. An automobile lead battery weighing approximately 17 Kg contains 35% lead paste and 29% lead. About 50% of the world's lead consumption derive from recycled and reused materials (Smaniotto et al., 2009). Currently, pyrometallurgical methods account for more than 90% of lead recovery technology. However, they are severely criticized because the emission of sulfur dioxide by decomposing lead sulphate at elevated temperatures in addition to emissions of particulate matter (Sonmez & Kumar, 2009).

The lead recovery from the recycling of batteries by hydrometallurgical processes has been investigated as an alternative to the pyrometallurgical processes. Therefore, a comparative thermodynamic analysis was studied by leaching of lead from carboxylic leaching agents (Citrate, acetic, oxalic, EDTA and NTA). Three levels conditions were established, varying the concentration factors and S / L ratio, setting the temperature, pH and agitation speed. Hydrazine was used as reducing agent and hydrogen peroxide as oxidizing agent (Zárate-Gutiérrez & Lapidus, 2014). Also, the behaviour of lead at electrolysis step was analyzed.

The results obtained showed recoveries of up to 90% in the above-mentioned conditions, being Citrate the leaching agent with greater efficiency.

Keywords: Hydrometallurgy of lead, recycling of metals, leaching of lead, organic reagents

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XV
Introducción	1
1. Estado del arte.....	3
2. Materiales y métodos	7
2.1 Consecución y preparación de la muestra	8
2.2 Caracterización de la muestra	10
2.3 Análisis termodinámico	12
2.4 Diseño de experimentos	13
2.5 Lixiviación de plomo	14
2.5.1 Pruebas preliminares	14
2.5.2 Pruebas definitivas	15
2.6 Electrodeposición	17
3. Resultados y discusión	19
3.1 Preparación de la muestra	19
3.2 Caracterización de la muestra	19
3.3 Análisis termodinámico	22
3.3.1 Análisis con EDTA	22
3.3.2 Análisis con ácido acético	25
3.3.3 Análisis ácido oxálico	27
3.3.4 Análisis con citrato de sodio	30
3.3.5 Análisis con NTA.....	31
3.4 Lixiviación de plomo	34
3.4.1 Pruebas preliminares	34
3.4.2 Pruebas definitivas	34
3.5 Electrodeposición	42
3.6 Análisis estadístico.....	43
4. Conclusiones y recomendaciones	49
4.1 Conclusiones	49
4.2 Recomendaciones.....	50
A. Anexo: Resultados de las pruebas de lixiviación definitivas	51

Bibliografía..... 65

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Composición de una batería d plomo convencional.....	4
Figura 1-2. Reacciones químicas del sistema Citrato-Plomo-Sulfato-Hidracina-Peróxido de Hidrogeno.....	5
Figura 2-1. Diagrama de flujo para el proceso de reciclaje propuesto.....	7
Figura 2-2. Baterías de Plomo recicladas.....	8
Figura 2-3. Celdas internas de las baterías de plomo usadas	8
Figura 2-4. Celdas internas de las baterías de plomo usadas	9
Figura 2-5. Pulverización y cuarteo de las muestras.....	9
Figura 2-6. Espectrómetro de absorción atómica Varian SpectraAA 220FS.....	10
Figura 2-7. Digestión ácida de muestra de cabeza de muestra sólida	11
Figura 2-8. Equipo de Difracción de Rayox X D8 Advance	11
Figura 2-9. Equipo de Difracción de Rayox X D8 Advance	12
Figura 2-10. Toma de muestras en las pruebas de lixiviación con citrato de sodio	16
Figura 3-1. Muestra obtenida posterior a la reducción de tamaño.	19
Figura 3-2. Micrografías obtenidas en el análisis SEM y EDS.....	20
Figura 3-3. Difractograma.....	21
Figura 3-4. Diagrama concentración EDTA	22
Figura 3-5. Diagrama de Pourbaix del sistema Pb- SO ₄ ²⁻ en presencia de EDTA.	23
Figura 3-6. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb-SO ₄ ²⁻ -EDTA.	23
Figura 3-7. Diagrama de solubilidad del plomo y el ion sulfato en presencia de EDTA.....	24
Figura 3-8. Diagrama concentración ácido acético.....	25
Figura 3-9. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo- Sulfato-H ₂ O en presencia de ácido acético.	25
Figura 3-10. Diagrama de fracción de especies del sistema plomo y el ion sulfato en ácido acético.	26
Figura 3-11. Diagrama de solubilidad Pb ²⁺ -SO ₄ ²⁻ presencia de ácido acético.	27
Figura 3-12. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo- Sulfato- H ₂ O en presencia de ácido oxálico H ₂ C ₂ O ₄ , a una concentración de 0.04M para el plomo II y el ion sulfato 0.01M, para el ácido oxálico fue de 1M.	28
Figura 3-13. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb ²⁺ -SO ₄ ²⁻ en presencia de oxálico, a una temperatura de 25 °C.....	29
Figura 3-14. Diagrama de solubilidad de Pb ²⁺ -SO ₄ ²⁻ en presencia de ácido oxálico.....	29
Figura 3-15. Diagrama de Pourbaix para el sistema Pb ²⁺ - SO ₄ ²⁻ - H ₂ O en presencia de citrato....	30
Figura 3-16. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb ²⁺ -SO ₄ ²⁻ en presencia de citrato. ...	31

Figura 3-17. Diagrama de solubilidad Pb^{2+} - SO_4^{2-} en citrato.....	31
Figura 3-18. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo- Sulfato- H_2O en presencia NTA, a una concentración de 0.04M para el plomo II y el ion sulfato 0.01, para el NTA 1M.	32
Figura 3-19. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb^{2+} - SO_4^{2-} en presencia de NTA.....	33
Figura 3-20. Diagrama de solubilidad Pb^{2+} - SO_4^{2-} en NTA.....	33
Figura 3-21. Sistema de electrodeposición de plomo en una solución de citrato de sodio	42
Figura 3-22. Gráfica del ajuste normal de los datos obtenidos	45
Figura 3-23. Gráfico de residuos vs el orden de observación	45
Figura 3-24. Gráfica del ajuste de residuos.....	46
Figura 3-25. Gráfica de medias de la influencia de los efectos principales en el porcentaje de extracción.....	47
Figura 3-26. Gráfica de interacción de los efectos principales	47

Lista de gráficas

Grafica 3-1. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas preliminares	34
Grafica 3-2. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las prueba 2, 6, 8	35
Grafica 3-3. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 1, 3, 4...	35
Grafica 3-4. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 5, 7, 9...	36
Grafica 3-5. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las prueba 2,6,8	37
Grafica 3-6. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 1,3,4.....	37
Grafica 3-7. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 5, 7, 9...	38
Grafica 3-8. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 2,6,8.....	39
Grafica 3-9. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 1,3,4.....	39
Grafica 3-10. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 5,7,9...	40
Grafica 3-11. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 13,14,17.	40
Grafica 3-12. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 12,15,18.	41
Grafica 3-13. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 10,11,16.	41
Grafica 3-14. Resultados de la electrodeposición de plomo (0.25M-1g).....	42
Grafica 4-1. Gráfica comparación de los resultados de extracción para el citrato, EDTA, NTA	49

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1. Valores de niveles para cada factor	13
Tabla 2-2. Matriz diseño experimental	14
Tabla 3-1. Resultados del diseño experimental.....	43
Tabla 3-2. ANOVA de dos factores: % Extracción vs. Concentración, Porcentaje de sólidos.....	43
Tabla 3-3. Anova ajustando el modelo al eliminar las interacciones entre los factores.....	44
Tabla A -1. Prueba 1 de lixiviación NTA (0.25M-1g).....	55
Tabla A -2. Prueba 2 de lixiviación NTA (0.25M-0.1g).....	55
Tabla A -3. Prueba 3 de lixiviación NTA (0.5M-1g).....	56
Tabla A -4. Prueba 4 de lixiviación NTA (1 M-1g).....	56
Tabla A -5. Prueba 5 de lixiviación NTA (1M-3g).....	56
Tabla A -6. Prueba 6 de lixiviación NTA (1M-0.1g).....	57
Tabla A -7. Prueba 7 de lixiviación NTA (0.5M-3g).....	57
Tabla A -8. Prueba 8 de lixiviación NTA (0.5M-0.1g).....	57
Tabla A -9. Prueba 9 de lixiviación NTA (0.25M-3g).....	58
Tabla A-10. Prueba 1 de lixiviación Citrato (0.25M-1g).....	58
Tabla A -11. Prueba 2 de lixiviación Citrato (0.25M-0.1g).....	59
Tabla A -12. Prueba 3 de lixiviación Citrato (0.5M-1g).....	59
Tabla A -13. Prueba 4 de lixiviación Citrato (1 M-1g).....	59
Tabla A -14. Prueba 5 de lixiviación Citrato (1M-3g).....	60
Tabla A -15. Prueba 6 de lixiviación Citrato (1M-0.1g).....	60
Tabla A -16. Prueba 7 de lixiviación Citrato (0.5M-3g).....	61
Tabla A -17. Prueba 8 de lixiviación Citrato (0.5M-0.1g).....	61
Tabla A -18. Prueba 9 de lixiviación Citrato (0.25M-3g).....	61
Tabla A -19. Prueba 10 de lixiviación Citrato (1M-3g).....	62
Tabla A -20. Prueba 11 de lixiviación Citrato (0.5M-3g).....	62
Tabla A -21. Prueba 12 de lixiviación Citrato (1M-1g).....	62
Tabla A -22. Prueba 13 de lixiviación Citrato (0.5M-0.1g).....	63
Tabla A -23. Prueba 14 de lixiviación Citrato (0.25M-0.1g).....	63
Tabla A -24. Prueba 15 de lixiviación Citrato (0.5M-1g).....	63
Tabla A -25. Prueba 16 de lixiviación Citrato (0.25M-3g).....	64
Tabla A -26. Prueba 17 de lixiviación Citrato (1M-0.1g).....	64
Tabla A -27. Prueba 18 de lixiviación Citrato (0.25M-1g).....	64

Introducción

Las baterías de plomo representan alrededor del 60% de las pilas que se venden en el mundo entero. Alrededor del 50% del consumo de plomo a nivel mundial se deriva de materiales reciclados y reutilizados. La recuperación de plomo a partir de residuos industriales tiene como una de las ventajas el menor consumo de energía, pues utiliza sólo entre 35% y 40% de la energía que se utilizaría para producir plomo a partir de menas minerales (Smaniotto et al., 2009).

El método tradicionalmente empleado en la industria de reciclaje de plomo utiliza procesos pirometalúrgicos, los cuales, aunque son rápidos también son potencialmente contaminantes, debido principalmente a los gases generados en los hornos y a la emisión de material particulado, lo que puede acarrear problemas para el medio ambiente y la salud humana (Smaniotto et al., 2009).

En la actualidad, los métodos pirometalúrgicos representan más del 90% de la tecnología de recuperación de plomo, sin embargo, son objeto de severas críticas debido a la emisión de dióxido de azufre al descomponer el sulfato de plomo a temperaturas elevadas, además de las emisiones de material particulado (Sonmez & Kumar, 2009), lo cual influye directamente en el deterioro de la capa de ozono y es crítico en la generación de la lluvia ácida, alterando de manera negativa el medio ambiente. Debido a lo anterior surge la presente idea de desarrollar una alternativa que mitigue estos impactos ambientales.

En las últimas décadas, para reducir la contaminación secundaria de los vapores y polvo causados por el proceso de recuperación de plomo vía pirometalúrgica, se han propuesto métodos de recuperación de este metal procesos hidrometalúrgicos (Pan, Zhang, Sun, Wang, & Yang, 2012); sin embargo se debe profundizar en la investigación de estos últimos procesos debido a que presentan problemas básicos como la desulfuración ineficiente en una solución acuosa y la baja solubilidad de los compuestos de plomo en disolventes orgánicos (Sonmez & Kumar, 2009).

Dentro del diseño de un proceso hidrometalúrgico para plomo se debe tener en cuenta las condiciones apropiadas para la desulfuración, lixiviación y precipitación del plomo y/o posibles compuestos del mismo, lo cual es esencial para la eficacia del proceso. Las investigaciones en el tema han encontrado varias ventajas en comparación con los procesos tradicionales como son: la no emisión de gases de dióxido de azufre, la no emisión de

material particulado de plomo, menor consumo de energía y recuperación de plomo ultrafino (Zhu et al., 2012).

En el presente trabajo de investigación se desarrolló un análisis comparativo de cinco agentes lixiviantes orgánicos para la extracción de plomo en baterías recicladas. El trabajo se llevó a cabo mediante el uso de técnicas mecánicas para el procesamiento de materiales, en conjunto de procesos químicos implementados en la hidrometalurgia. Mediante la investigación se espera aportar conocimiento para aprovechamiento de la industria del reciclaje de metales en nuestro país.

Objetivo de la investigación

Objetivo general

Comparar agentes lixiviantes orgánicos para el reciclaje de plomo a partir de baterías de automóvil.

Objetivos específicos

- Establecer los diferentes agentes lixiviantes orgánicos a utilizar en el proceso de reciclaje de plomo a partir de baterías de automóvil.
- Identificar las variables de mayor influencia en el proceso de lixiviación de plomo a partir de baterías de automóvil.
- Determinar el agente lixiviante orgánico óptimo para el reciclaje de plomo a partir de baterías de automóvil.

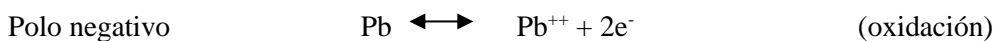
1. Estado del arte

La batería de plomo ha sido ampliamente utilizada en los automóviles debido a su gran almacenamiento de energía por lo cual en muchos otros campos ha permitido que domine en el mercado mundial de la batería secundaria. Cabe resaltar que en 2010, la producción anual a nivel mundial de plomo refinado llegó a 9,3 millones de toneladas, de las cuales aproximadamente el 86% se consume en la fabricación de baterías de plomo. Por esta razón el reciclaje de baterías de Plomo ha tomado un papel fundamental para la obtención de este recurso, adicionalmente se destaca al reciclaje de plomo para el desarrollo sostenible de la industria de las baterías obteniendo también una reducción de la contaminación por plomo en el medio ambiente. (Pan et al., 2012).

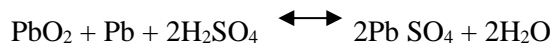
El plomo es un material con excelentes propiedades electroquímicas, mientras su toxicidad se mantiene bajo control, y esto es totalmente posible, por lo cual se busca el aprovechamiento máximo de este recurso mediante tecnologías de reciclaje y reutilización de los materiales de las baterías al final de su vida útil. (Pescetelli & Paolucci, 2001).

A continuación se presentan las reacciones químicas dentro de una batería de Plomo y adicionalmente se pueden observar sus respectivas partes (Ver Figura 1.1).

Las reacciones en los electrodos en una batería de plomo son:

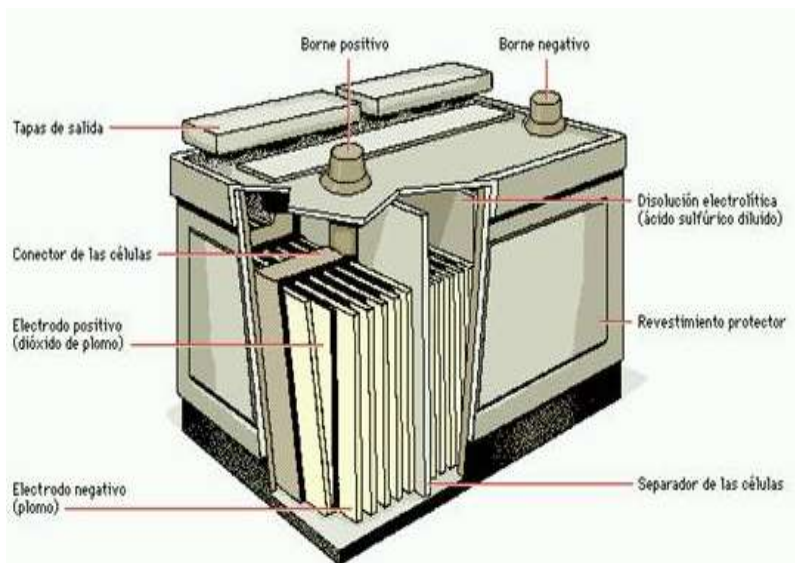


La reacción final de la batería de plomo en presencia de ácido sulfúrico es:



Al terminar la vida útil de las baterías de plomo se obtiene como producto final, sulfato de plomo PbSO_4 del cual se parte para recuperar el plomo y así reciclarlo. Esto a través de un proceso hidrometalúrgico mediante solventes que permitan la lixiviación del metal. Para determinar las condiciones apropiadas para la desulfuración, lixiviación y precipitación del plomo y/o posibles compuestos del mismo, se debe analizar el comportamiento termodinámico y cinético de las reacciones.

Figura 1-1. Composición de una batería d plomo convencional



Antecedentes

Zárate-Gutiérrez y Gretchen. Lapidus en el 2014 analizaron .la lixiviación de sulfuros de plomo mediante soluciones de citrato, con una visipodría ser de gran importancia industrial para el reciclado de baterías y el tratamiento de residuos de plomo. En la investigación se estudió la extracción de plomo a temperatura ambiente, a diferentes valores de pH (3-10) y densidades de pulpa (10-50 g / L). Se encontró que el pH de la solución tenía un papel importante en la disolución del plomo, maximizándose a valores de pH entre 6 y 9. Fuera de esta región de pH, se observó una disminución de la extracción probablemente debido a la formación de fases sólidas, tales como hidróxido de plomo y sulfato. Además, en el estudio realizado se determinó que un aumento en la densidad de pulpa disminuye la extracción de plomo, así como la cinética de lixiviación, como se puede esperar puesto que se disminuye la fuerza motriz para la disolución. Las reacciones estudiadas en el sistema se observan a continuación:

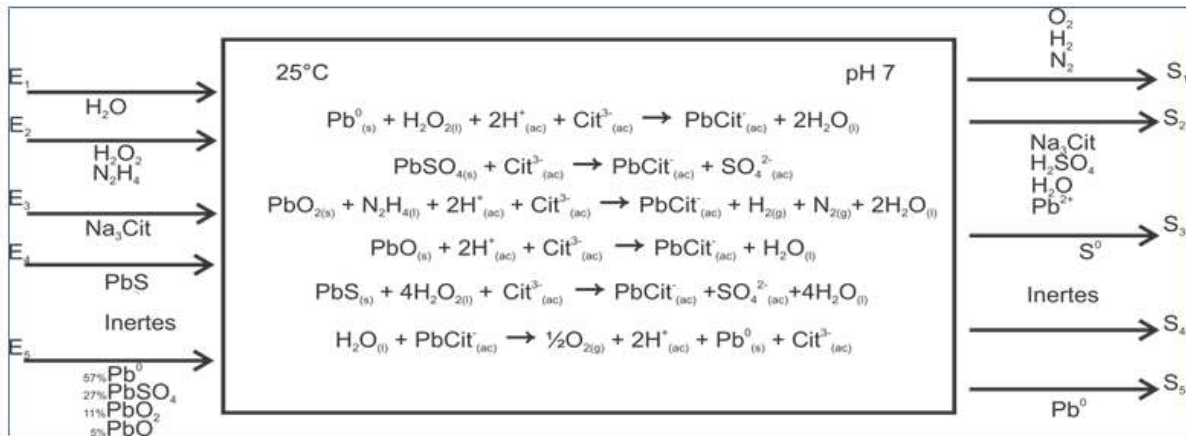
- (1) $PbSO_{4(s)} \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$
- (2) $Pb^{2+} + C_6O_7H_5^{3-} \rightarrow Pb(C_6O_7H_5)^-$
- (3) $Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} \rightarrow Pb(C_6O_7H_5)_2^{4-}$
- (4) $Pb^{2+} + C_6O_7H_6^{2-} \rightarrow Pb(C_6O_7H_6)$
- (5) $Pb^{2+} + C_6O_7H_7^- \rightarrow Pb(C_6O_7H_7)^+$
- (6) $Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} + H^+ \rightarrow PbH(C_6O_7H_5)_2^{3-}$
- (7) $2Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} \rightarrow Pb_2(C_6O_7H_5)_2^{2-}$
- (8) $2Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} + OH^- \rightarrow Pb_2(C_6O_7H_5)_2(OH)^{3-}$
- (9) $2Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} + 2OH^- \rightarrow Pb_2(C_6O_7H_5)_2(OH)_2^{2-}$

Fuente: (Zárate-Gutiérrez & Lapidus, 2014)

Dentro de la química de las reacciones se encontraron problemas de solubilidad tal como la del óxido de plomo Pb₂O, por lo cual se utilizó un agente que permita la disolución del dióxido de plomo Pb₂O, debido a que presenta insolubilidad al citrato. Para esto se decidió utilizar hidracina N₂H₄ como agente reductor, oxidando al Pb₂O y permitiendo la formación del complejo PbCit⁻. Además se utilizó peróxido de hidrogeno H₂O₂ como agente oxidante y reducir el Sulfuro de plomo (II) PbS.

Las reacciones de lixiviación del sulfato de plomo con citrato e hidracina como agente se muestran a continuación:

Figura 1-2. Esquema químico del sistema Citrato-Plomo-Sulfato-Hidracina-Peróxido de Hidrogeno



Fuente: (Zárate-Gutiérrez & Lapidus, 2014)

Xinfeng Zhu, Xiong He, Jiakuan y Vasant Kumar en el 2013 evaluaron un método hidrometalúrgico menos contaminante y con bajo consumo energético comparado con los métodos convencionales de pirometalurgia para la recuperación de plomo en baterías recicladas. En el estudio realizado se analizaron tres compuestos de una pasta, la cual contenía óxidos de plomo PbO, PbO₂, y sulfato de plomo PbSO₄. Posteriormente se hizo la comparación de la lixiviación con ácido cítrico y citrato de sodio y la lixiviación planteada por el artículo de una solución de ácido acético Ácido acético y citrato de sodio. De la investigación se puede concluir que el uso del ácido acético tiene ventajas como su bajo costo, mientras que el ácido cítrico es más costoso, además es más eficaz en la disolución de los compuestos de plomo lo que permite acelerar el proceso de lixiviación. Por otro lado, la velocidad de lixiviación con ácido cítrico es relativamente lenta, ya que puede tardar más de 8 horas para finalizar la conversión de sulfato de plomo en citrato de plomo (debido a la baja solubilidad del citrato de plomo y las bajas tasas relacionadas tanto de la disolución de los compuestos de plomo y su posterior cristalización). Por lo tanto, a pesar de todos los beneficios medioambientales del uso de ácido cítrico, su alto costo de reactivos de lixiviación y la cristalización lenta, conllevan a que no se aplique a nivel industrial.

Alafara Abdullahi y Folahan Adekola, G.D. Ewuloye en el 2010 analizaron la cinética de disolución en el desarrollo de un metodo hidrometalúrgico para la recuperación de plomo a partir de baterías de motocicleta Farouq. Para lo cual plantearon una lixiviación en solución de ácido clorhídrico en donde se investigó la influencia de la concentración de ácido, temperatura de reacción, diámetro de partícula, la relación de sólido-líquido y velocidad de agitación en las velocidades de disolución. De

la investigación se concluyó que las tasas de disolución están muy influenciadas por la temperatura de reacción, concentración de ácido, la tasa, la relación de sólido-líquido y diámetro de partícula de agitar. A partir de la investigación se puede concluir la importancia del pretratamiento (calcinación) de la muestra para un proceso hidrometalúrgico ya que posibilita la eliminación de elementos no deseados y facilita la posterior lixiviación del material. De la investigación se puede concluir que la tasa de disolución está muy influenciada por la temperatura de reacción, concentración de ácido, la tasa, la relación de sólido-líquido y diámetro de partícula de agitar, lo cual es una aproximación para desarrollar un diseño experimental que permita conocer la interacción entre las variables, dado que en el artículo no las estudian en conjunto.

M. Seref Sonmez y Vasant Kumar en el 2009 plantean un método hidrometalúrgico como parte del desarrollo de un nuevo proceso que busca reemplazar procesos pirometalúrgicos y de electro-obtención. El proceso está basado en la lixiviación con ácido cítrico en medios acuosos, en donde se hizo reaccionar con PbO y PbO_2 . Adicionalmente el estudio tiene como objetivo evaluar las condiciones óptimas de síntesis en donde se investigó el efecto del tiempo, temperatura, concentración y consumo se agente lixivante y agua.

T.T. Chen, J.E. Dutrizac en 1994 realizan la caracterización mineralógica de una pasta de batería de plomo a través de la difracción de rayos X (RXD) utilizando un difractómetro Rigaku automatizado y el microscopio electrónico de barrido (SEM) con un sistema de análisis de rayos X de energía dispersa (EDX).

2. Materiales y métodos

El método empleado para el proceso de extracción de plomo en baterías, se muestra en el siguiente Diagrama de flujo empleado.

Figura 2-1. Diagrama de flujo para el proceso de reciclaje propuesto



Fuente: Elaboración propia

2.1 Consecución y preparación de la muestra

Se recolectó una batería para automóvil con base en un análisis comercial se eligió dentro de las marcas que más se comercializan en nuestro país (Figura 2-2).

Figura 2-2. Baterías de Plomo recicladas.



Fuente: Elaboración propia

Se llevó a cabo un procesamiento mecánico a la batería, cual consistió en: Se abrió la batería con la ayuda de un motortool y una sierra. Se dispuso del ácido sulfúrico el cual fue neutralizado con Carbonato de Sodio, posteriormente se extrajeron las celdas internas de la batería para secarlas temperatura ambiente (Figura 2-3 y Figura 2-4).

Figura 2-3. Celdas internas de las baterías de plomo usadas



Fuente: Elaboración propia

Figura 2-4. Celdas internas de las baterías de plomo usadas



Fuente: Elaboración propia

Se tomaron 50 g de cada uno de los electrodos, en total 100 g como muestra inicial. La muestra fue tratada mecánicamente a través de un pulverizador Braun Direct Driven Pulverizer UD32 (Figura 2-5), con una velocidad de 400 rpm. Esto permitió una reducción de tamaño homogéneo, sin embargo para lograr el tamaño de partícula deseado se procedió a macerar el material para luego cuartearlo, obteniendo un tamaño de partícula pasante malla N°200 (75 micras) con un tamiz de la serie ASTM-E-11. (Figura 3-1).

Figura 2-5. Pulverización y cuarteo de las muestras.



Fuente: Elaboración propia

2.2 Caracterización de la muestra

Espectrofotometría de absorción atómica: Se empleó un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectraAA 220FS (Figura 2-6). Este equipo se utilizó para la determinación del contenido de plomo en la muestra inicial, en las muestras de las pruebas de lixiviación y en las pruebas de electrolisis realizadas.

Figura 2-6. Espectrómetro de absorción atómica Varian SpectraAA 220FS



Fuente: Elaboración propia

Digestión ácida de la muestra inicial: Se preparó una solución de 100 ml (agua regia) manteniendo una relación 1:3 de ácido nítrico y ácido clorhídrico (25 ml HNO_3 y 75 ml HCl). En la solución se disolvieron 0.121 g de muestra inicial ya preparada y tamizada. Se procedió a agitar la solución a una velocidad de 300rpm a una temperatura de 350 °C hasta obtener una reducción del volumen de la solución de 50 ml. Paso siguiente fue el enfriamiento de la solución solo con agitación para luego filtrar al vacío y aforar en un matraz a 100 ml adicionando agua desionizada (Figura 2-7). La solución obtenida fue analizada en un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectraAA 220FS (Figura 2-6)

Figura 2-7. Digestión ácida de muestra de cabeza de muestra sólida



Fuente: Elaboración propia

Microscopia Electrónica de barrido (SEM) Se realizó el análisis del material de trabajo utilizando un equipo Phenom Por X de la marca Phenom World (Figura 2-8), el cual integra una espectrografía de energía dispersa (EDS) el cual permite identificar los elementos y la composición química de la muestra. El equipo pertenece a Cecoltec SAS en la ciudad de Medellín.

Figura 2-8. Equipo de Difracción de Rayos X D8 Advance



Fuente: Consultado en www.Phenomworld.com

Difracción de Rayos X: DRX

Esta técnica se empleó para determinar las fases predominantes en la muestra y la composición química del material sólido de baterías de plomo-ácido. El equipo utilizado fue el D8 Advance perteneciente a la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa, México DF.

Figura 2-9. Equipo de Difracción de Rayos X D8 Advance



Fuente: Elaboración propia

2.3 Análisis termodinámico

Se establecieron condiciones de trabajo iguales para todos los agentes lixiviantes a estudiar: Citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), NTA ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) y ácido acético (CH_3COOH). Esto permitió realizar un análisis comparativo del comportamiento termodinámico entre los reactivos, lo cual se logró mediante el software Medusa®. De acuerdo a la caracterización realizada al material, se establecieron las siguientes condiciones en Medusa® (Puigdomenech, 2004): 0.04 M de plomo (Pb^{2+}), 0.01 M del ion sulfato (SO_4^{-2}), 1 M de concentración para el agente lixiviante y temperatura ambiente 25° .

2.4 Diseño de experimentos

El objetivo del presente diseño es determinar el efecto de los factores que intervienen en la lixiviación de plomo a partir de agentes lixiviantes orgánicos. De acuerdo al estado del arte realizado y teniendo en cuenta pruebas preliminares realizadas se determinaron 2 factores relevantes a evaluar en el proceso: Concentración del agente lixiviante y Porcentaje de sólidos. El diseño plantea analizar 3 niveles (bajo, medio, alto), para lo cual se implementó un diseño experimental factorial 3^2 (Tabla 2-1). Se utilizó un diseño factorial 3^k completamente aleatorizado con dos replicas, el cual permitió identificar cuáles son los factores que tienen efectos significativos sobre la variable respuesta. La variable respuesta (Y) para el experimento es el porcentaje de extracción de plomo.

El modelo estadístico se puede escribir considerando el efecto individual de cada factor y la interacción entre ambos como:

$$Y_{ijk} = \mu + \gamma_i + \delta_j + (\gamma\delta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (2.1)$$

con $i, j = 1, 2, 3$ $k = 1 \dots n$

Donde γ_i es el efecto del factor A en su nivel i , δ_j representa el efecto del factor B en su nivel j , $(\gamma\delta)_{ij}$ es el efecto de interacción de ambos en los niveles ij y n es el número de repeticiones de cada tratamiento (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

Factores y niveles seleccionados:

- Factor A: Concentración del agente lixiviante 0.5M -1.0M- 2.0M
- Factor B: Porcentaje de sólidos (%): 0.1%- 1%- 3%

Factores no variables

- Agitación mecánica de 300 rpm
- Tamaño de partícula 75 micras
- Tiempo lixiviación: 3 horas
- pH: neutro 7

Tabla 2-1. Valores de niveles para cada factor

Factores	Niveles		
	Bajo	Medio	Alto
A: Concentración agente lixiviante (M)	0.25	0.50	1.00
B: Porcentaje de sólidos (%)	0.10	1.00	3.00

Fuente: Elaboración propia

El diseño aleatorizado con la ayuda de Minitab® se plantea a continuación (Tabla 2-2).

Tabla 2-2. Matriz diseño experimental

N° Prueba	A Concentración agente lixiviante (M)	B Porcentaje de sólidos (%)
1	0.25	1
2	0.25	0.1
3	0.5	1
4	1	1
5	1	3
6	1	0.1
7	0.5	3
8	0.5	0.1
9	0.25	3
10	1	3
11	0.5	3
12	1	1
13	0.5	0.1
14	0.25	0.1
15	0.5	1
16	0.25	3
17	1	0.1
18	0.25	1

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

Por aleatoriedad se determinó que la réplica del diseño experimental, es decir el diseño completo para realizar el análisis estadístico se empleó para el citrato de sodio.

2.5 Lixiviación de plomo

Para establecer un buen diseño de un proceso del proceso hidrometalúrgico de reciclaje de plomo, se llevaron a cabo ciertas pruebas preliminares, las cuales permitieron conocer el sistema, corroborar el análisis termodinámico realizado y estudiar el comportamiento de los reactivos a utilizar. Esto permitió establecer las condiciones finales de operación para las pruebas de lixiviación, ajustar los reactivos a utilizar y ejecutar el diseño experimental planteado a partir de las condiciones obtenidas.

2.5.1 Pruebas preliminares

Partiendo del análisis termodinámico realizado para cada uno de los agentes lixiviantes, se realizaron pruebas de lixiviación preliminares. Se establecieron condiciones de operación iguales para todos los agentes lixiviantes, permitiendo realizar un análisis comparativo de eficacia entre los reactivos a utilizar.

Se precisa que el agente lixiviante acompleje al sulfato de plomo (PbSO_4) y el óxido de plomo (PbO), en los cuales el plomo se encuentra como Pb^{2+} . Las otras especies existentes dióxido de plomo (PbO_2) y plomo metálico Pb^0 no se acomplejan con el agente lixiviante, por lo cual es necesario adicionar primero un agente reductor hidracina (N_2H_4) que reduzca el Pb^{+4} del PbO_2 y lo lleve a Pb^{2+} y

finalmente un agente oxidante peróxido de hidrogeno (H_2O_2) que oxida el Pb^0 llevándolo a un estado de oxidación Pb^{2+} , para así formar complejos con el agente lixivante.

Las condiciones de trabajo que se establecieron son:

Concentración de reactivo: 0.25M

Muestra sólido: 0.1 g

Agitación: 300 rpm

pH: 7

Volumen de solución: 0.1 L

Tiempo: 20 h

Tamaño de partícula: 75 Micras

Agente reductor - oxidante: N_2H_4 0.1ml - H_2O_2 2.4ml (exceso)

Metodología:

- Preparación de la solución: agua y el agente lixivante
- Medición del pH: ajuste del pH a 7, si el pH es ácido se adiciona hidróxido de sodio y si es básico se adiciona ácido nítrico, para obtener el pH ajustado
- Toma de muestra cero: 1ml volumen de muestra
- Se agrega la muestra sólida a la solución
- Toma de muestras cada 1 hora: 1ml volumen de muestra
- Adición de hidracina después de la toma de muestra 4
- Adición de peróxido de hidrogeno después de la toma de muestra 5
- Toma de muestra final: 1ml volumen de muestra

Se tomaron muestras de 1ml de la solución de lixiviación cada hora las primeras 6 horas y una muestra final después de 14 horas de lixiviación. Antes de adicionar la muestra sólida, se tomó una muestra 0 de la solución, para determinar el contenido de plomo de impurezas de los reactivos que se adicionan para regular el pH y del agente lixivante. Las muestras fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica, para determinar la concentración del metal en solución.

2.5.2 Pruebas definitivas

Teniendo en cuenta las pruebas preliminares y el análisis termodinámico realizado, se propusieron unas pruebas de lixiviación con nuevas condiciones de trabajo. Dichas condiciones son iguales para todos los agentes lixivantes seleccionados: Citrato de Sodio, NTA y EDTA; esto permite realizar el análisis comparativo entre ellos.

Las condiciones de trabajo establecidas a partir de las pruebas preliminares fueron:

Concentración del agente lixivante (M): De acuerdo el diseño de experimentos planteado.

Porcentaje de sólidos (%): De acuerdo el diseño de experimentos planteado.

Agitación de la solución: 300 rpm

pH: 7

Volumen de solución: 0.1 L

Tiempo: 3 h

Tamaño de partícula: 75 Micras

Agente reductor - oxidante: N_2H_4 - H_2O_2

Metodología:

- Preparación de la solución: agua y el agente lixiviante
- Medición del pH: ajuste del pH a 7, si el pH es ácido se adiciona hidróxido de sodio y si es básico se adiciona ácido nítrico, para obtener el pH ajustado
- Toma de muestra cero: 1ml
- Se agrega la muestra sólida a la solución
- Toma de muestras cada 20 minutos: 1 ml volumen de muestra
- Adición de hidracina después de la toma de muestra 3
- Adición de peróxido de hidrogeno después de la toma de muestra 6
- Toma de muestra final: 1ml volumen de muestra

Se tomaron 9 muestras de 1ml de la solución de lixiviación cada 20 minutos. Antes de adicionar la muestra sólida, se tomó una muestra 0 de la solución, para determinar el contenido de plomo de impurezas de los reactivos que se adicionan para regular el pH y del agente lixiviante. Las muestras fueron analizadas en Espectrofotometría de Absorción Atómica, para determinar la concentración del metal en solución. La extracción de plomo para cada una de las pruebas se calculó teniendo en cuenta el plomo extraído en solución, de acuerdo a la ecuación (2.2). Ver Figura 2-10.

$$\text{Extracción(\%)} = \frac{\text{Plomo extraído en solución}}{\text{Masa de plomo en la muestra}} \times 100\% \quad (2.2)$$

La cantidad de plomo en solución se midió mediante la toma de muestras de 1 ml, las cuales fueron tomadas con jeringas de 2 ml y filtradas con membranas para jeringas. Adicionalmente se diluyeron en 9 ml de agua desionizada para luego ser analizadas por Espectrofotometría de absorción atómica.

Figura 2-10. Toma de muestras en las pruebas de lixiviación con citrato de sodio

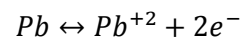


Fuente: Elaboración propia

2.6 Electrodeposición

La electrodeposición de plomo se llevó a cabo en una celda electrolítica conformada por un ánodo y un cátodo fabricados en placas de acero, con un área de 18 cm² cada una. Este proceso se realizó con soluciones de lixiviación del Citrato de Sodio (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), EDTA y NTA. El proceso se realizó a un voltaje y corriente fijos de 1.3 V y 0.1 A respectivamente y una velocidad de agitación de 60 rpm durante 2 horas.

$$1 \text{ mol } e^{-} = 96500 \text{ A} \cdot \text{s}$$



$$\text{Promedio} = 4.10 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Pb}$$

$$Q = I \cdot t \tag{2.3}$$

$$\text{Tiempo electrodeposición (t)} = \frac{791.75 \frac{\text{A}}{\text{s}}}{0.1 \text{ A}} = 2.2 \text{ h} \tag{2.4}$$

3. Resultados y discusión

3.1 Preparación de la muestra

En la Figura 3-1 se muestra el material obtenido después la reducción de tamaño, se observó que el proceso de reducción de tamaño realizado en el pulverizador permite el resultado deseado.

Figura 3-1. Muestra obtenida posterior a la reducción de tamaño.



Fuente: Elaboración propia

3.2 Caracterización de la muestra

Digestión ácida de la muestra inicial: El resultado de la digestión realizada para determinar el contenido de plomo en la muestra fue de 85.6 ppm para 0.1 g de muestra de cabeza en 0.1 L de solución.

$$85.6 \text{ ppm} * \frac{10 \text{ ml de solución}}{1 \text{ ml de muestra}} = 856 \text{ ppm totales en la digestión de 0.1L.} \quad (3.1)$$
$$856 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0.1 \text{L} = 85.6 \text{ mg Pb}$$

$$\text{Masa muestra} = 0.1 \text{g} = 100 \text{ mg}$$

$$\% \text{Pb} = \frac{\text{mg lectura digestión}}{\text{mg muestra}} \times 100\% = \frac{85.6 \text{ mg Pb}}{100 \text{ mg muestra}} * 100\% = 85.6\% \text{ Pb} \quad (3.2)$$

El resultado de la espectrofotometría de absorción atómica muestra que, el contenido de plomo (Pb) de la batería analizada es de 85.6%. De acuerdo a este resultado se determinó la concentración molar de plomo:

$$1M Pb = 207.2 \frac{g Pb}{L} \quad (3.3)$$

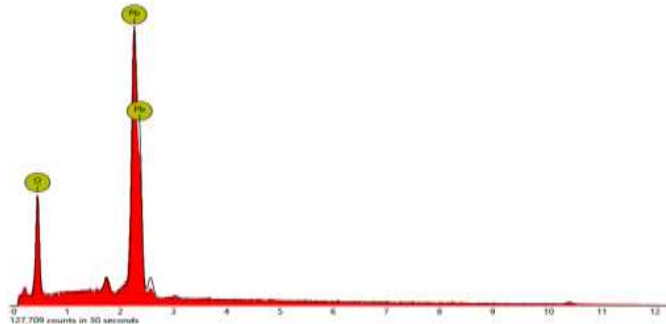
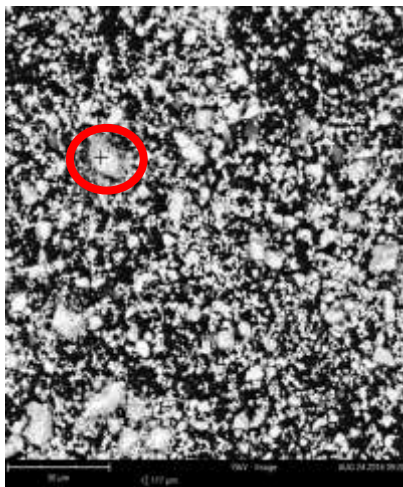
$$856 mg Pb \times \frac{1g Pb}{1000 mg Pb} = 0.856 g Pb$$

$$\frac{1mol Pb}{207.2 g Pb} \times 0.856 g Pb = 4.13 \times 10^{-3} mol$$

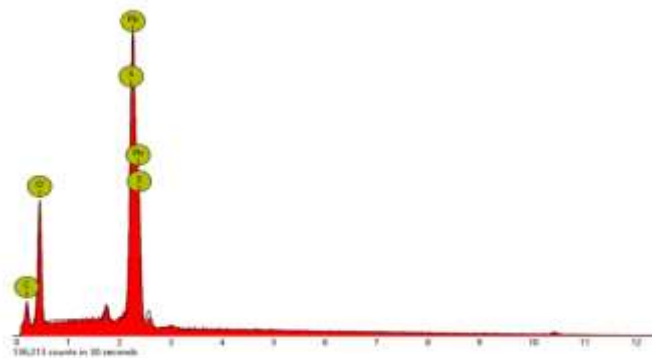
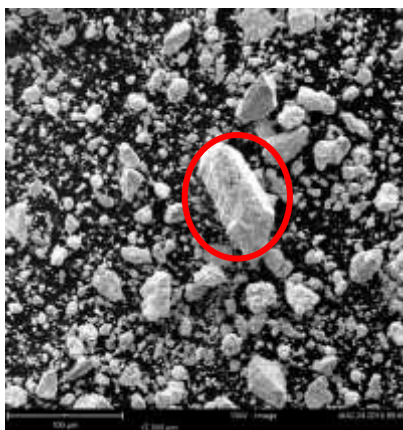
$$\text{En } 0.1 L \text{ de solución } \frac{4.13 \times 10^{-3} mol}{0.1L} = 0.04 M Pb \text{ para } 1 \text{ gramo de muestra} \quad (3.4)$$

Microscopia Electrónica de barrido (SEM): El análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM) mostró que el tamaño de las partículas del material trabajo es inferior a $75 \mu m$ (). Además se observó que el material no presenta irregularidades en la forma de sus partículas.

Figura 3-2. Micrográficas obtenidas en el análisis SEM y EDS



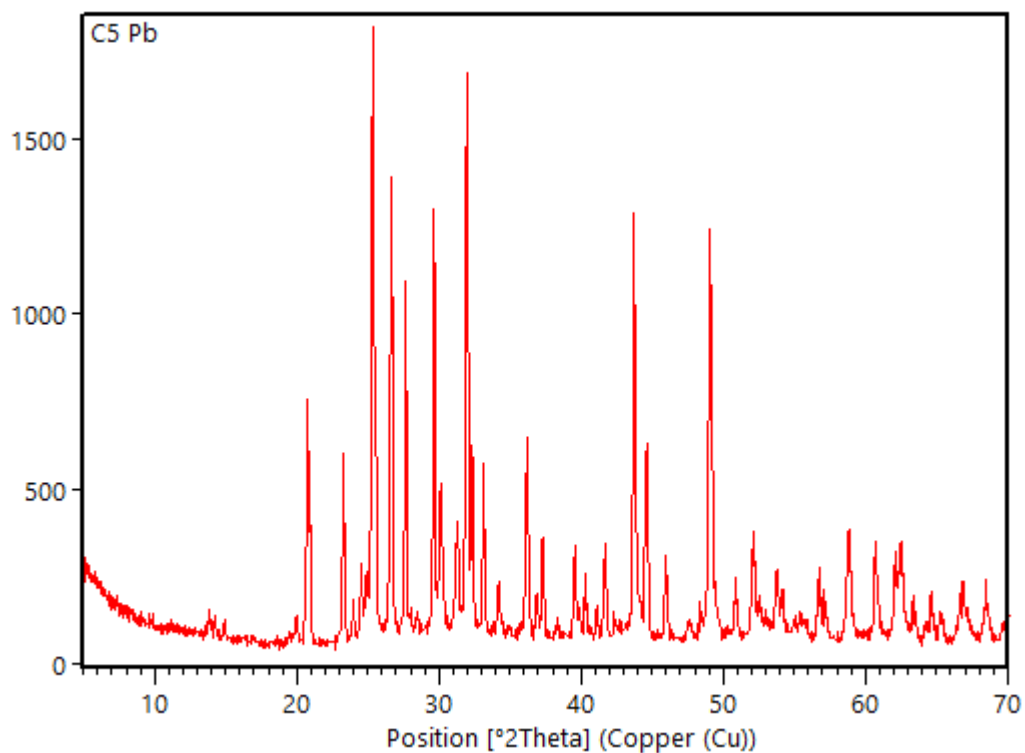
Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. Conc.
Pb	35.85	87.86	Pb	100.00
O	64.15	12.14		



Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. Conc.
Pb	32.20	78.41	Pb	76.08
O	58.14	14.22		
S	8.19	3.38	S	23.92

Difracción de Rayos X (DRX): En el difractograma realizado fue cuantificado mediante el uso del software de análisis High Score plus (Figura 3-3). En el difractograma se observa que la fase predominante es el sulfato de plomo (PbSO_4) con una concentración aproximada del 50,9%; seguida del dióxido de plomo (PbO_2) con una concentración aproximada del 36,4%; el plomo metálico (Pb) se encuentra en una concentración del 6,1% y finalmente el óxido de plomo (PbO) se observó a una concentración del 2,4%.

Figura 3-3. Difractograma de la muestra



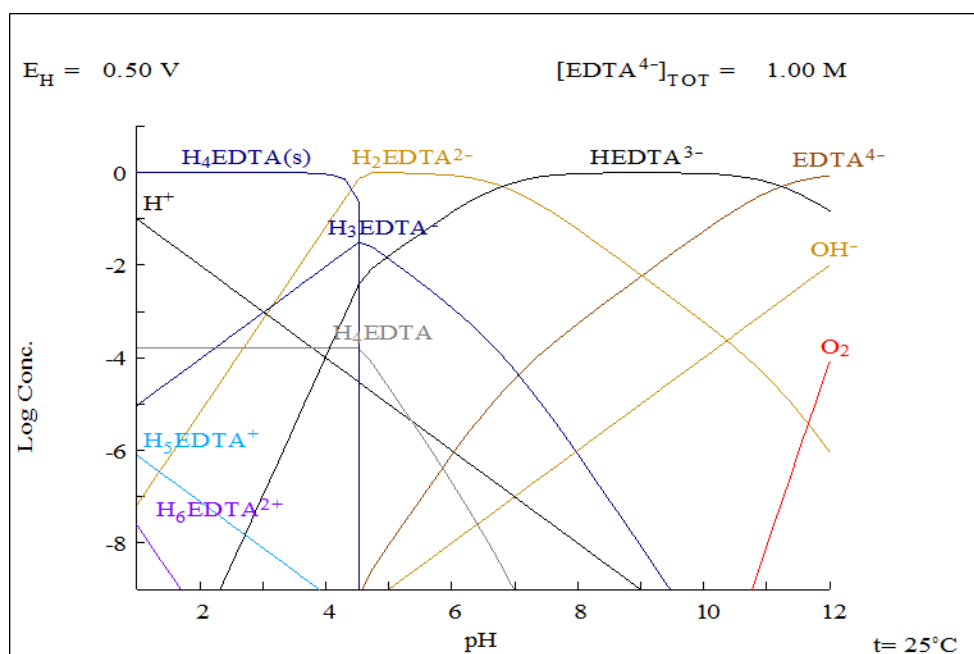
3.3 Análisis termodinámico

Para la comparación entre reactivos y su análisis termodinámico mediante el software Medusa®, se construyeron diagramas de concentración para cada uno de los agentes lixiviantes, diagramas de Pourbaix para el sistema Pb- SO_4^{2-} en presencia del agente lixiviante, diagramas de fracción de especies del sistema Pb- SO_4^{2-} –Agente lixiviante y finalmente diagramas de solubilidad del plomo y el ion sulfato en presencia del agente lixiviante. Los diagramas mencionados se muestran a continuación.

3.3.1 Análisis con EDTA

En la Figura 3-4 se puede observar que a pH menores a 5 el EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) forma una especie sólida $\text{H}_4\text{EDTA}(\text{s})$, por lo cual es necesario llevarlo a un pH mayor que permita la formación del ligando EDTA^{4-} para acomplejar al plomo Pb^{2+} .

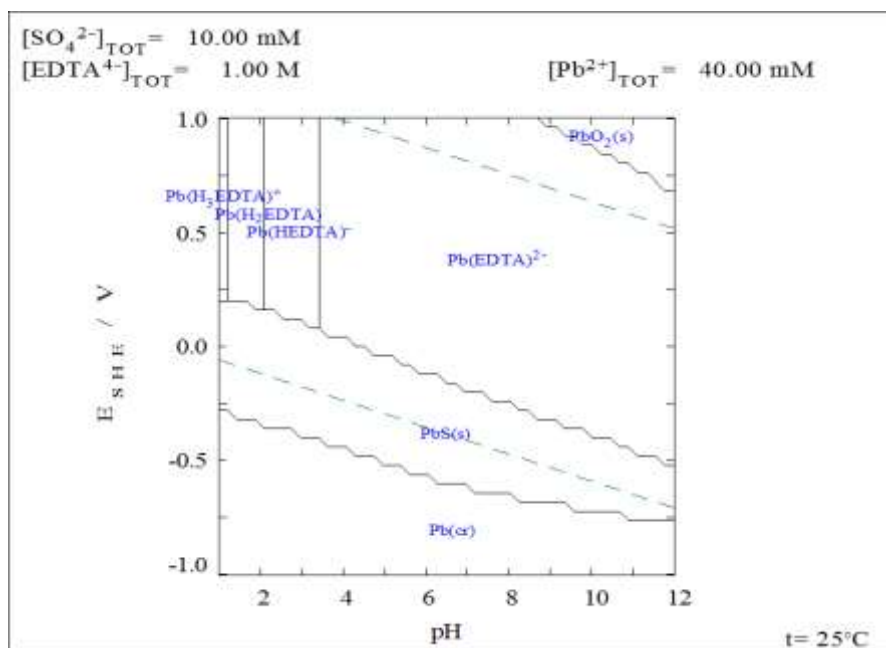
Figura 3-4. Diagrama concentración EDTA



Fuente: Elaboración propia, software Medusa®.

En la Figura 3-5 a $\text{pH}=7$ se observa en se forma el complejo $\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$ para potenciales mayores a 0. Lo cual muestra que a 1 M de EDTA se logra la lixiviación del sulfato de plomo (PbSO_4) y el óxido de plomo (PbO), las otras especies existentes posiblemente también se lixivian en presencia de EDTA.

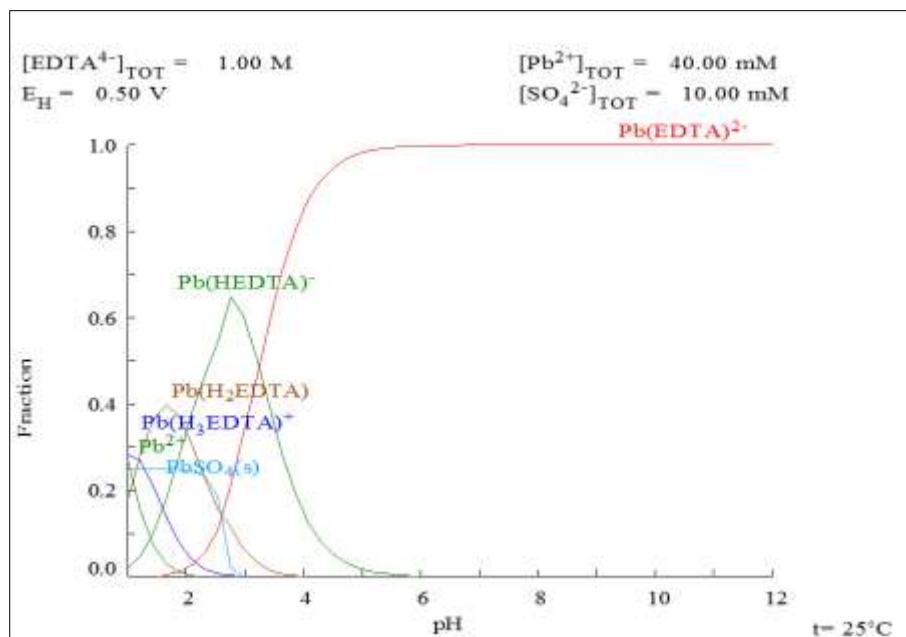
Figura 3-5. Diagrama de Pourbaix del sistema Pb- SO_4^{2-} en presencia de EDTA.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

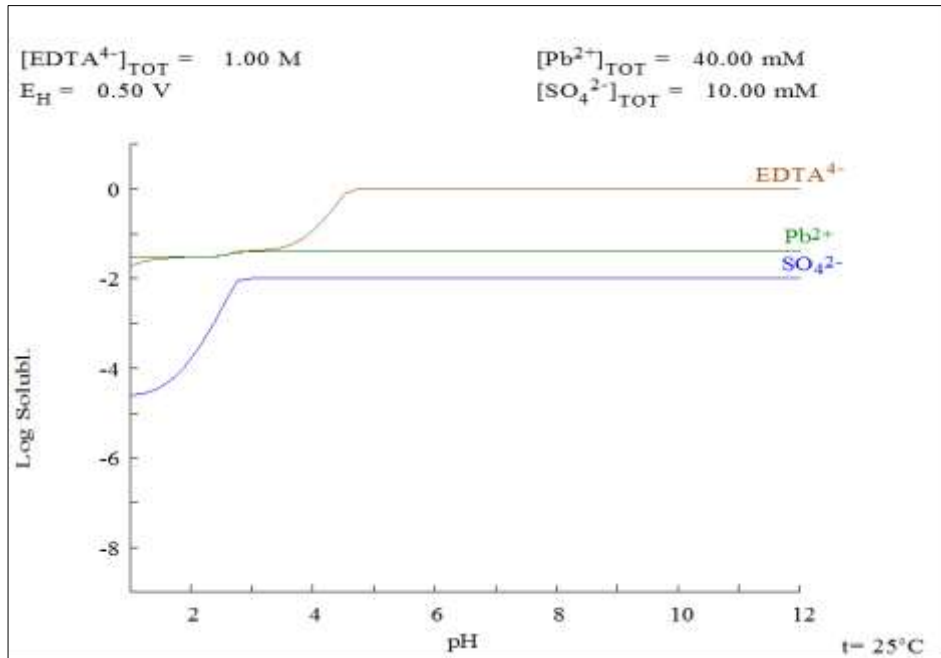
En la Figura 3-6 se muestran las fracciones de las especies que se forman en la disolución con EDTA a diferentes pH. Se puede determinar que a pH 7 efectivamente se forma el complejo que se espera.

Figura 3-6. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb- SO_4^{2-} -EDTA.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

Figura 3-7. Diagrama de solubilidad del plomo y el ion sulfato en presencia de EDTA.



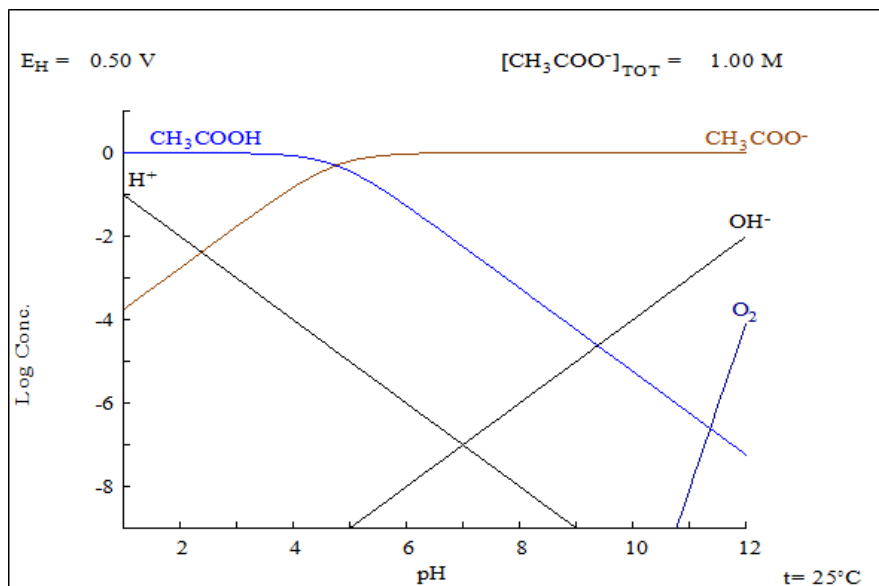
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

En el Diagrama de solubilidad del plomo y el ion sulfato en presencia de EDTA, se confirma que el (SO₄²⁻) es poco soluble en EDTA a pH menores de 3, por lo cual el PbSO₄ no se puede lixiviar a ese pH, sin embargo a pH neutro es posible realizar la lixiviación. Ver Figura 3-7.

3.3.2 Análisis con ácido acético

Debido a que se desea trabajar a pH neutro, para realizar un análisis comparativo de los diferentes agentes lixiviantes a las mismas condiciones, se estableció a partir de la Figura 3-8 que el ácido acético (CH_3COOH) a pH mayores a 7 se presenta en forma de acetato CH_3COO^- .

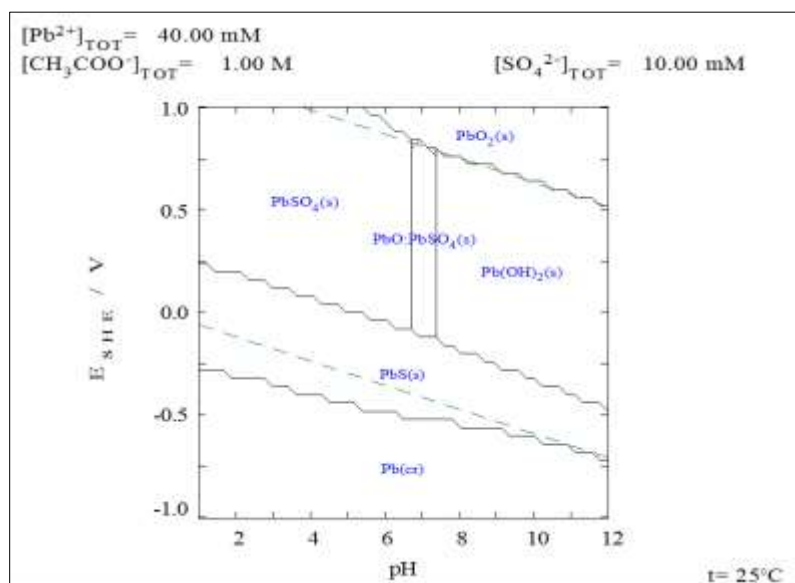
Figura 3-8. Diagrama concentración ácido acético



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

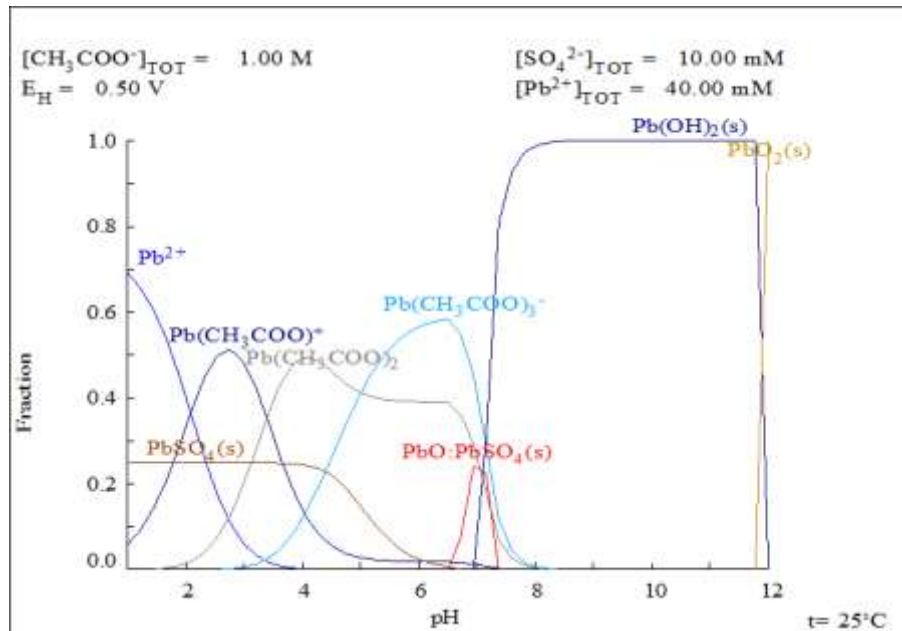
En el diagrama de Pourbaix se analizó que el acetato no disuelve las diferentes especies del sistema Pb-SO_4 , formando sólidos y precipitándose. Ver Figura 3-9

Figura 3-9. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo- Sulfato- H_2O en presencia de ácido acético.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

Figura 3-10. Diagrama de fracción de especies del sistema plomo y el ion sulfato en ácido acético.



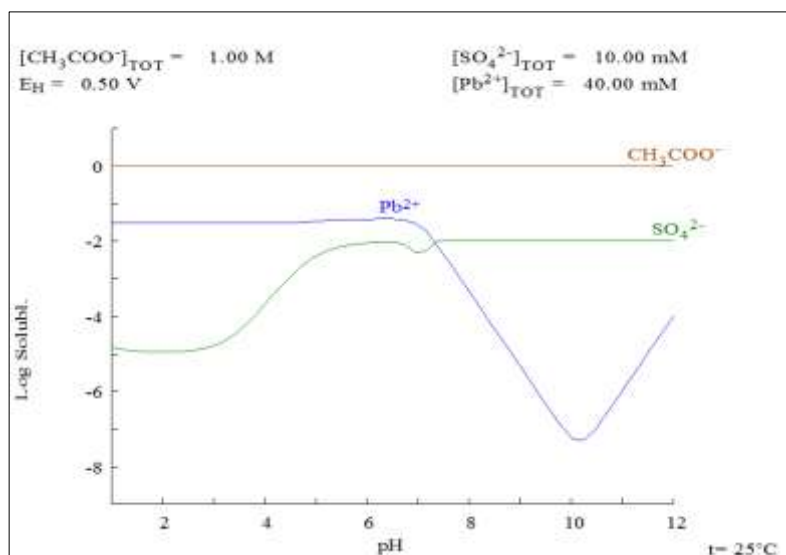
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

En la

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

Figura 3-10 se puede observar que a pH menores a 7 se presenta PbSO_4 sólido, es decir no se disuelve en presencia de acético, por otro lado entre pH 6.5 y 7.5 se tiene $\text{PbO}(\text{s})$ además de $\text{PbSO}_4(\text{s})$ y se forma $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sólido hasta pH 12, solo una fracción de acetato de plomo $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ que corresponde al 60% es soluble a pH neutro. Lo cual muestra que no es eficaz el agente lixivante para este sistema. Lo anterior se corroboró en el diagrama de solubilidad Ver Figura 3-11. Allí se analizó que el SO_4^- es poco soluble a pH menores de 6 y el Pb^{2+} no es soluble a pH mayores a 7.

Figura 3-11. Diagrama de solubilidad Pb^{2+} - SO_4^{2-} presencia de ácido acético.

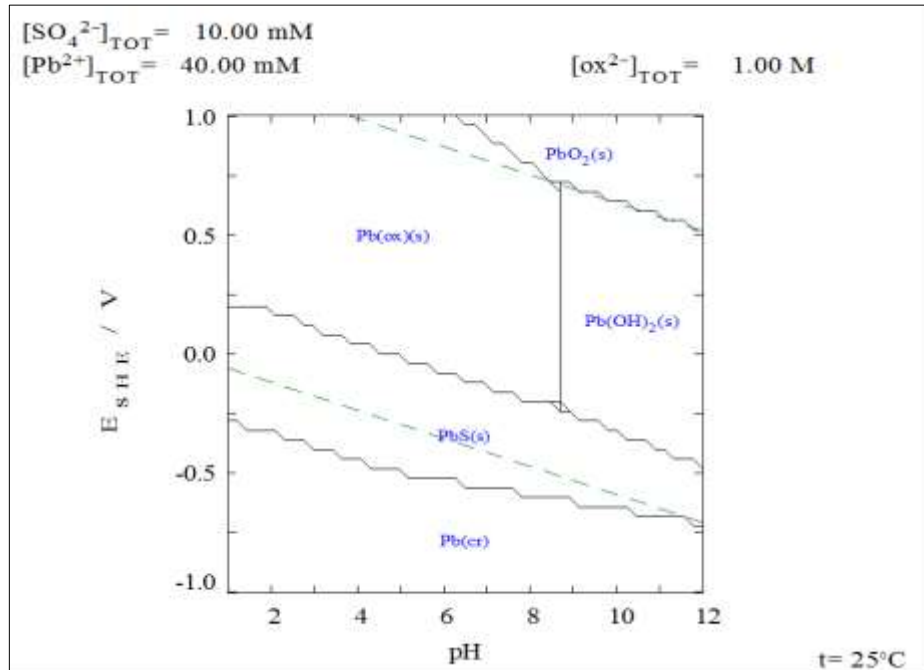


Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

3.3.3 Análisis ácido oxálico

A partir del diagrama de Pourbaix del sistema Pb-SO_4 en presencia de oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) se concluyó que el oxálico u oxalato $(\text{COO})_2^{2-}$ a diferentes pH no forman complejos solubles a una concentración de 1 M.

Figura 3-12. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo- Sulfato- H₂O en presencia de ácido oxálico H₂C₂O₄, a una concentración de 0.04M para el plomo II y el ion sulfato 0.01M, para el ácido oxálico fue de 1M.

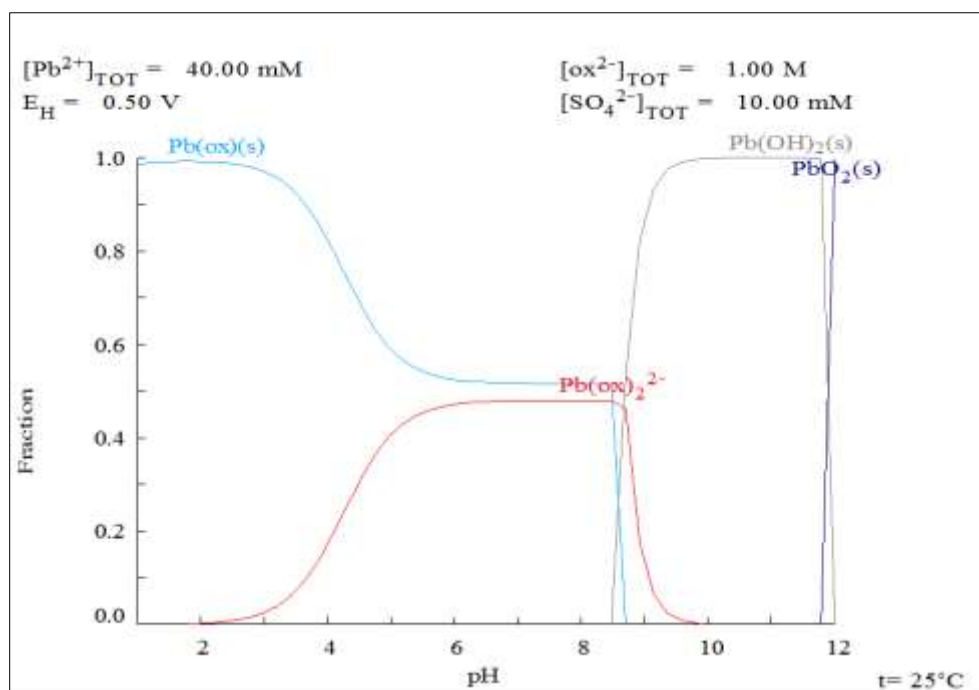


Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

En la Figura 3-12 se muestra el diagrama de especiación para 0,04 M de Pb II y sulfato en el sistema Pb- Oxalato -Sulfato-H₂O a 25 ° C, en el cual se indica que el Pb²⁺ no forma especies solubles a pH neutro ni a ningún otro pH, lo cual no hace conveniente la lixiviación con oxálico. En la

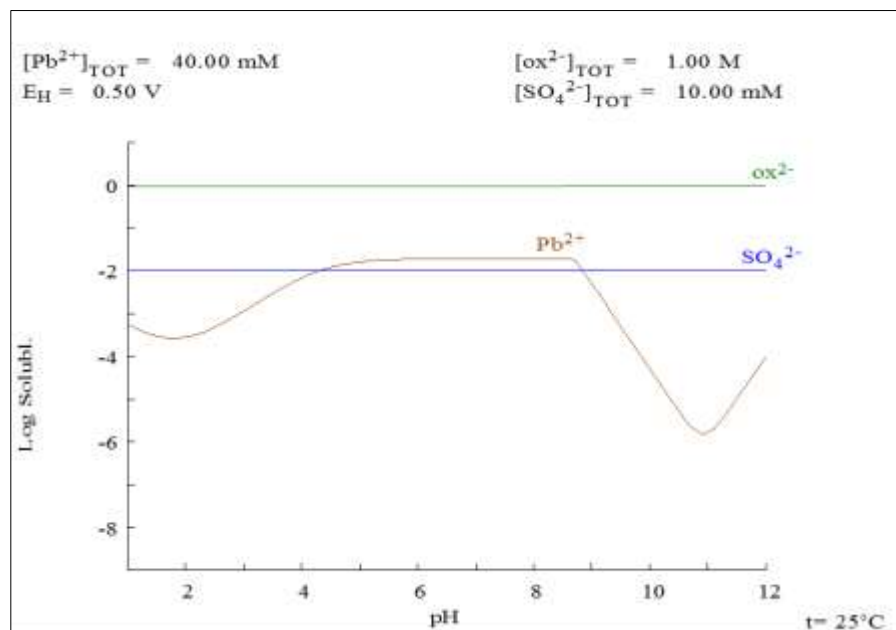
Figura 3-13 se observa que tan solo se alcanza hasta un 40% de un complejo soluble $Pb(ox)_2^{2-}$, por otro lado su baja solubilidad en agua (9,5 gr / 0.1 L) no permite trabajar con este reactivo a una concentración de 1 M. Ver Figura 3-14.

Figura 3-13. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb^{2+} - SO_4^{2-} en presencia de oxálico, a una temperatura de 25 °C.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

Figura 3-14. Diagrama de solubilidad de Pb^{2+} - SO_4^{2-} en presencia de ácido oxálico.

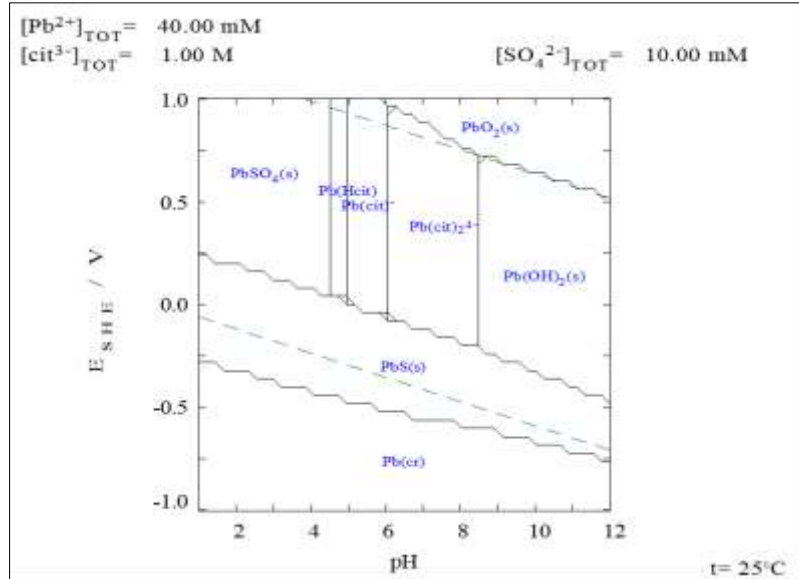


Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

3.3.4 Análisis con citrato de sodio

En la Figura 3-15 se muestra el diagrama de estabilidad de especies para 0,04 M de Pb II y sulfato en el sistema Pb^{2+} - $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - SO_4^{2-} - H_2O a 25 ° C, en el cual se indica que el plomo forma una gran variedad de complejos de citrato solubles entre pH 4.5 y 8.5. A valores de pH más bajos, PbSO_4 (s) sólido es predominante y mayor que pH 8.5, se forma $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (s), en estado sólido.

Figura 3-15. Diagrama de Pourbaix para el sistema Pb^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O en presencia de citrato.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

De acuerdo a la Figura 3-16 a pH=7 y una concentración de 1M para el citrato, se forman complejos solubles tales como $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{4-}$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$, $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{2-}$, sin embargo se tienen otras especies no solubles en citrato por lo cual es necesario adicionar hidracina N_2H_4 como agente reductor, oxidando al Pb_2O y permitiendo la formación del complejo $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ y se debe utilizar peróxido de Hidrogeno H_2O_2 como agente oxidante y reducir el Sulfuro de plomo (II) PbS . En el diagrama solubilidad se observa que sistema Pb es soluble en citrato para un pH entre 4.5 a 8.5 por lo cual se puede trabajar en un pH neutro 7 y a una temperatura de 25 °C ver Figura 3-17.

Figura 3-16. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb^{2+} - SO_4^{2-} en presencia de citrato.
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa@.

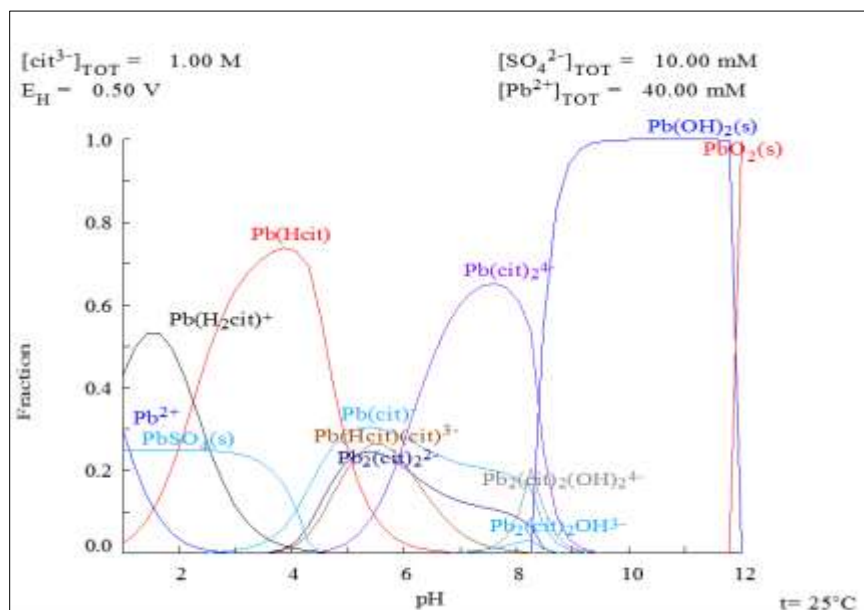
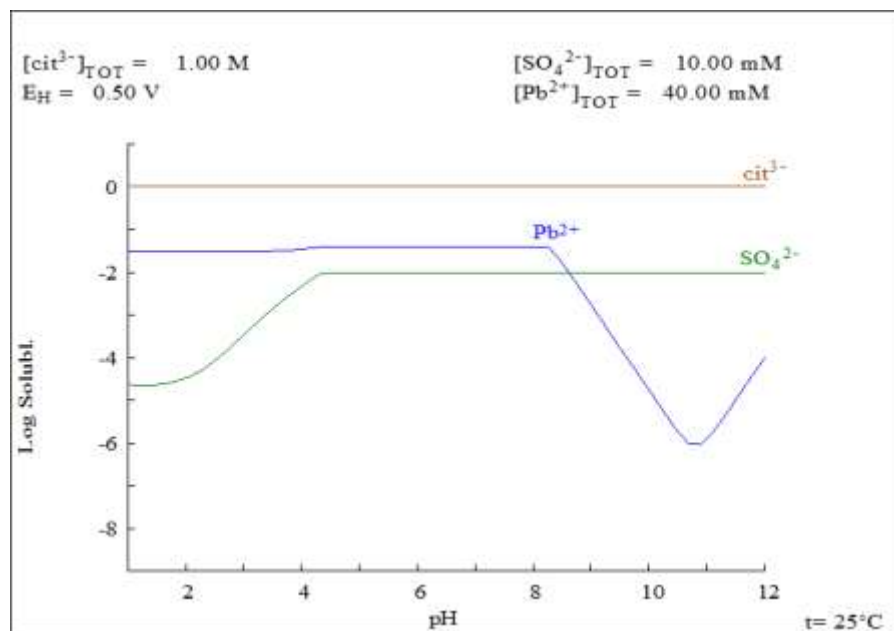


Figura 3-17. Diagrama de solubilidad Pb^{2+} - SO_4^{2-} en citrato



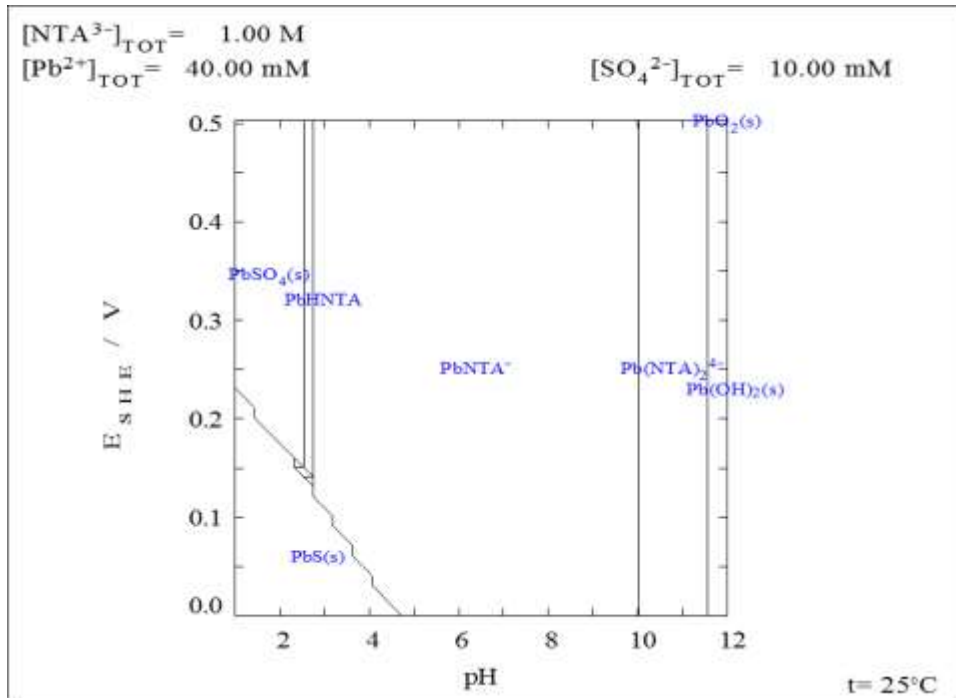
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa@.

3.3.5 Análisis con ácido nitrilotriacético

A partir del estado del arte realizado, se encontró que el NTA ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$) que es un buen quelante ya que acompleja con gran facilidad al Pb^{2+} logrando una mayor eficacia en la lixiviación. Debido a esto se decidió realizar el análisis termodinámico y pruebas de lixiviación con este reactivo.

En el diagrama de Pourbaix se observa que entre pH 5-11.5 se forman complejos $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6)^-$ y $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6)_2^{4-}$, a pH menores de 5 se encuentran sólidos tales como $\text{PbSO}_4(\text{s})$ y PbS . A pH mayores de 11.5 se tienen especies solidas como PbO_2 y $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$, por lo cual se hace necesario adicionar hidracina y peróxido como agentes reductor y oxidante respectivamente. Ver Figura 3-18.

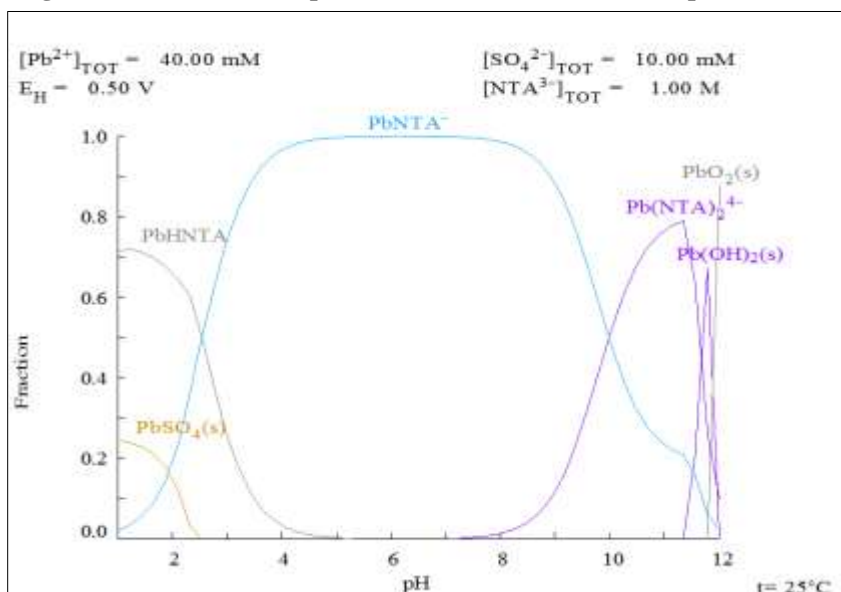
Figura 3-18. Diagrama de Pourbaix para el sistema Plomo- Sulfato- H_2O en presencia NTA, a una concentración de 0.04M para el plomo II y el ion sulfato 0.01, para el NTA 1M.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

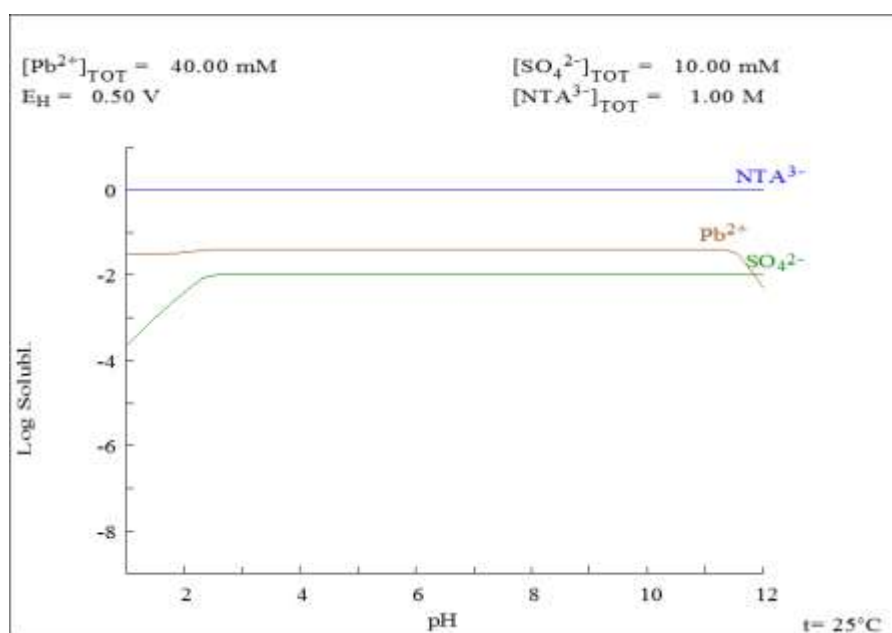
En la Figura 3-19 se muestra como a pH 7 se tiene aproximadamente 100% del complejo que se busca en la lixiviación $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6)^-$. Además en el diagrama de solubilidad se observa que el plomo (Pb^{2+}) y el ion sulfato (SO_4^{2-}) son altamente solubles en NTA. Ver Figura 3-20.

Figura 3-19. Diagrama de fracción de especies del sistema Pb^{2+} - SO_4^{2-} en presencia de NTA



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

Figura 3-20. Diagrama de solubilidad Pb^{2+} - SO_4^{2-} en NTA.



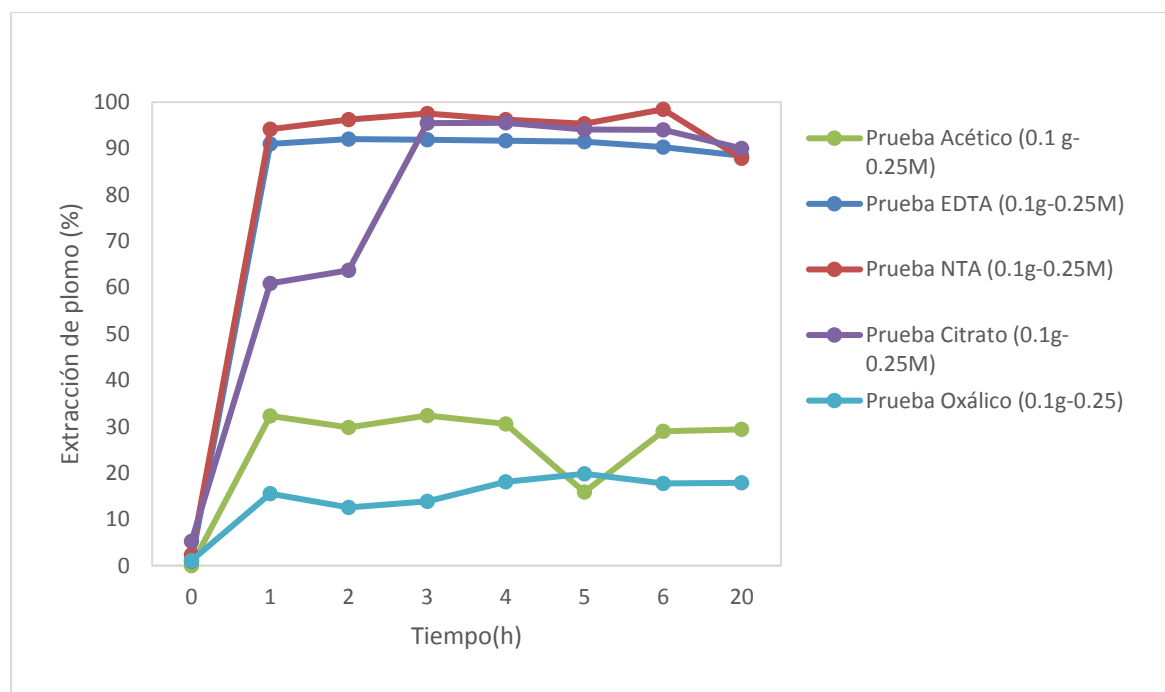
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Medusa®.

3.4 Lixiviación de plomo

Los resultados obtenidos de las pruebas de lixivaciones preliminares y definitivas se detallan a continuación.

3.4.1 Pruebas preliminares

Las pruebas de lixiviación preliminares permitieron conocer el sistema, corroborar el análisis termodinámico realizado y estudiar el comportamiento de los reactivos a utilizar. A partir de la Grafica 3-1 se determinó que los agentes lixiviantes acético y oxálico, en las condiciones de operación establecidas no son adecuados para la lixiviación de plomo. Por lo anterior y teniendo en cuenta el análisis termodinámico se decidió emplear el diseño experimental con EDTA; NTA y citrato de sodio.



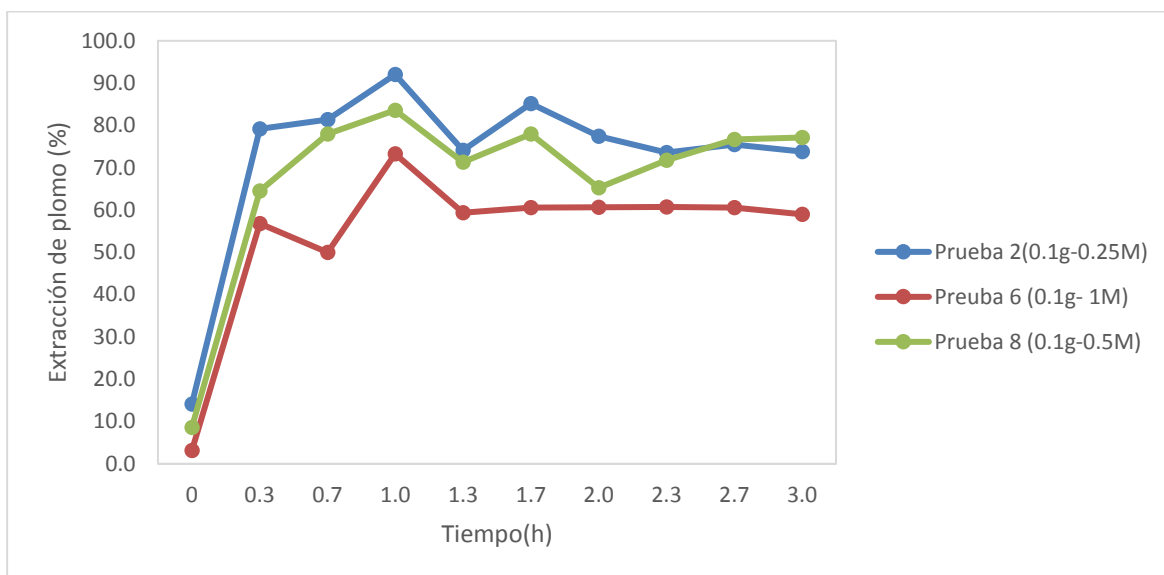
Grafica 3-1. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas preliminares

3.4.2 Pruebas definitivas

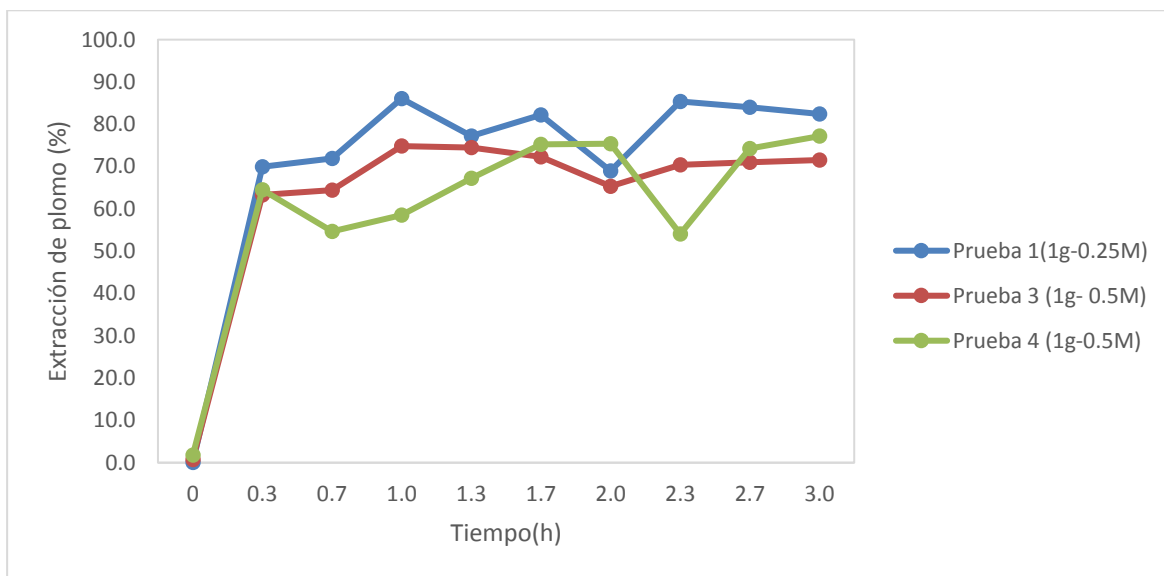
A partir del análisis termodinámico realizado y las pruebas preliminares de lixiviación se determinó que el ácido oxálico y el ácido acético no son viables para lixiviar el plomo debido a la baja solubilidad y la baja extracción del metal en solución. Por lo cual se seleccionaron al EDTA, NTA y citrato de sodio para realizar las pruebas definitivas, escogiendo al citrato de sodio como el reactivo para desarrollar el análisis estadístico.

▪ EDTA

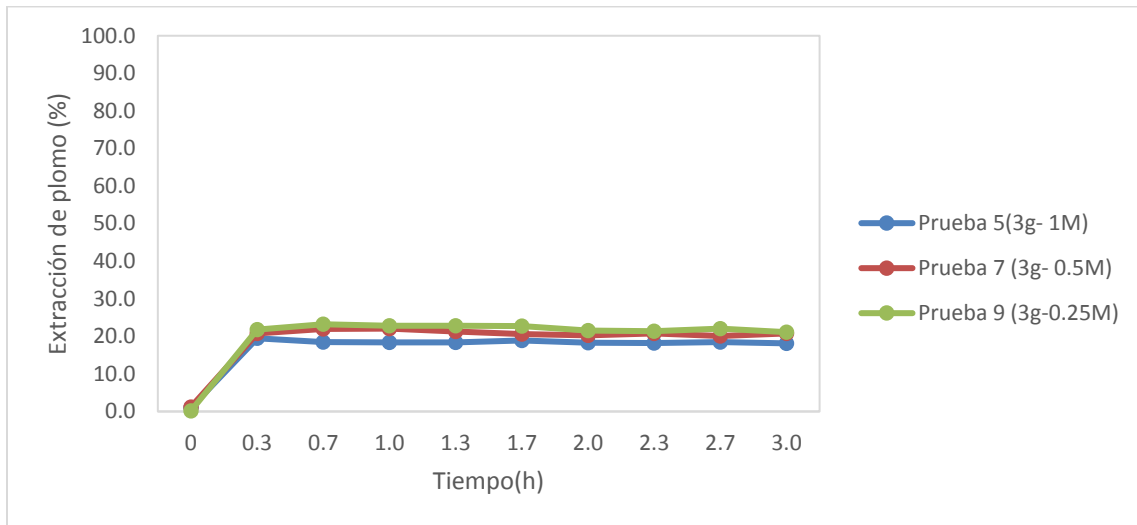
A continuación en las Grafica 3-2, Grafica 3-3 y Grafica 3-4 se muestran los resultados para cada una de las 9 pruebas planteadas en el diseño experimental (Tabla 2-2) para el EDTA. En ellas se muestra la comparación de los resultados obtenidos al relacionar el porcentaje de sólidos.



Grafica 3-2. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las prueba 2, 6, 8



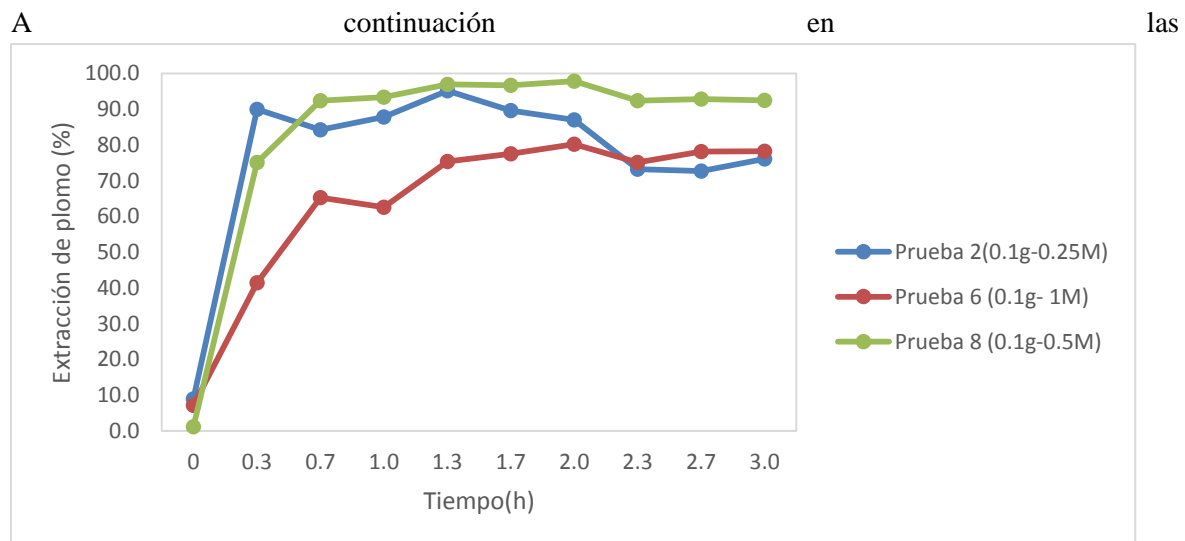
Grafica 3-3. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 1, 3, 4.



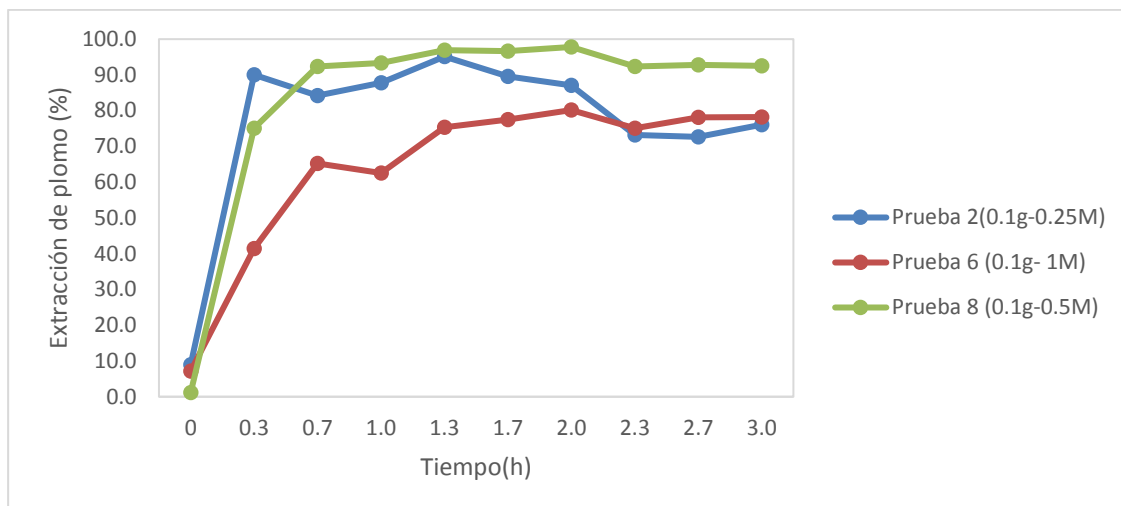
Grafica 3-4. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 5, 7, 9.

Debido a la baja solubilidad del EDTA en agua (0.5 g/L a 25°C), se observó en el análisis termodinámico que a pH 8.30 es posible solubilizar al EDTA. Se partió de un pH inicial de solución de 4.13 y se adiciono hidróxido de sodio en exceso teniendo en cuenta la concentración del EDTA, luego de solubilizarlo se lleva a pH 7.00 con ácido nítrico. Se determinó que el exceso de hidróxido de sodio precipita el plomo, formando compuestos sólidos con el hidróxido, obteniendo bajas recuperaciones en la lixiviación del metal.

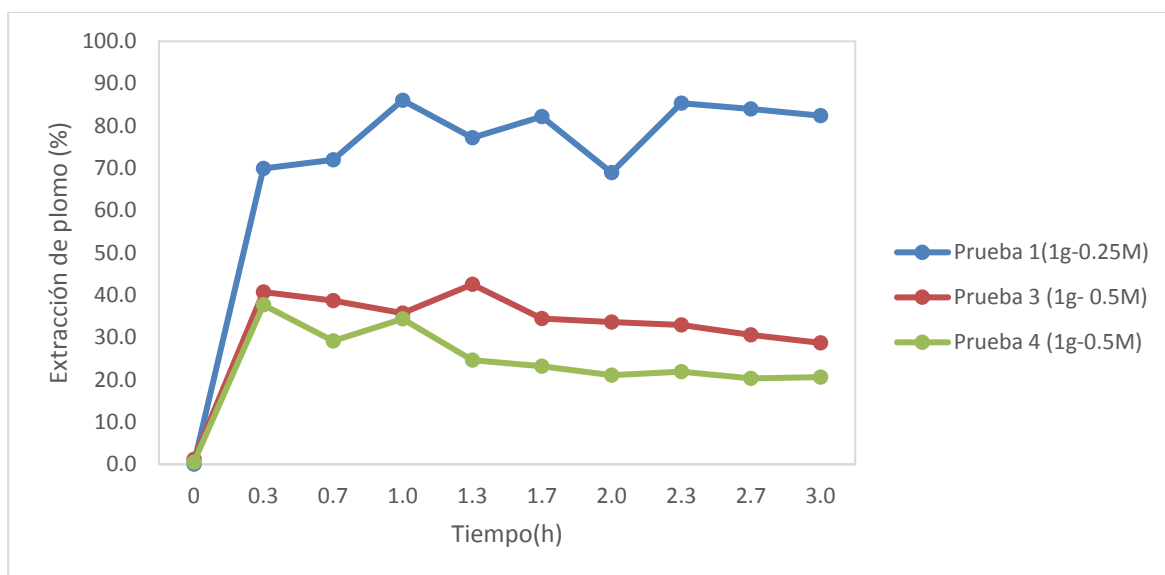
▪ **NTA**



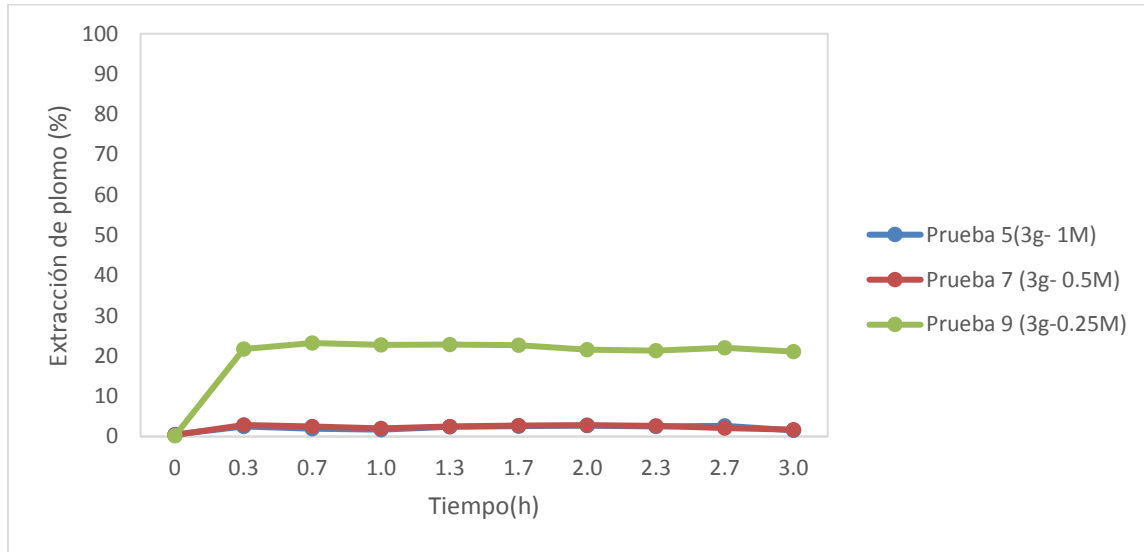
Grafica 3-5, Grafica 3-6 y Grafica 3-7 se muestran los resultados para cada una de las 9 pruebas planteadas en el diseño experimental (Tabla 2-2) comparando los resultados obtenidos a partir de la relación de porcentaje de sólidos.



Grafica 3-5. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las prueba 2,6,8



Grafica 3-6. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 1,3,4.

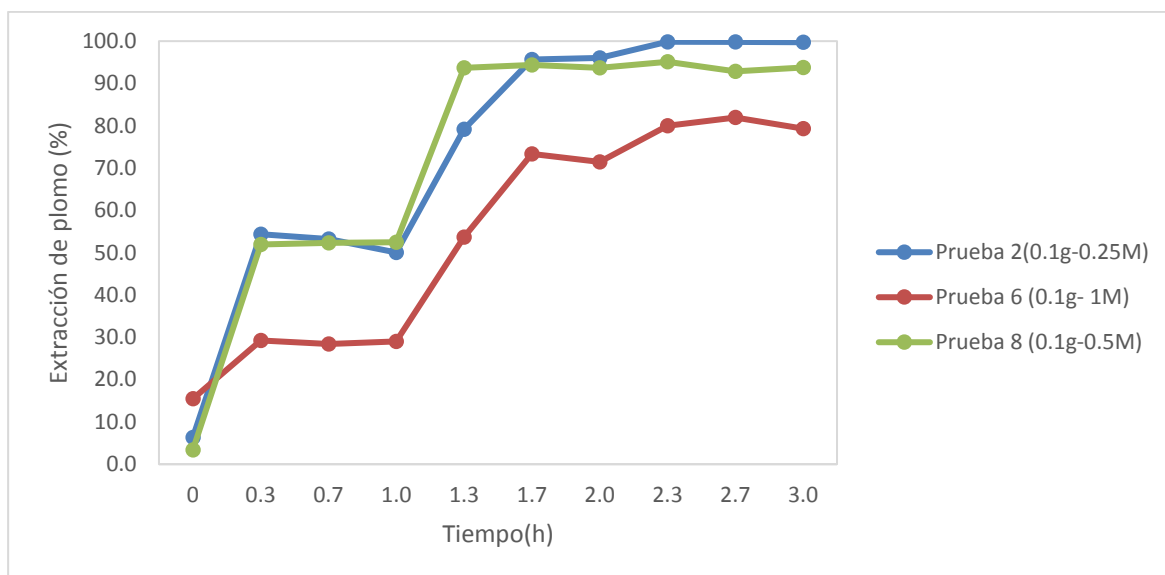


Grafica 3-7. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 5, 7, 9.

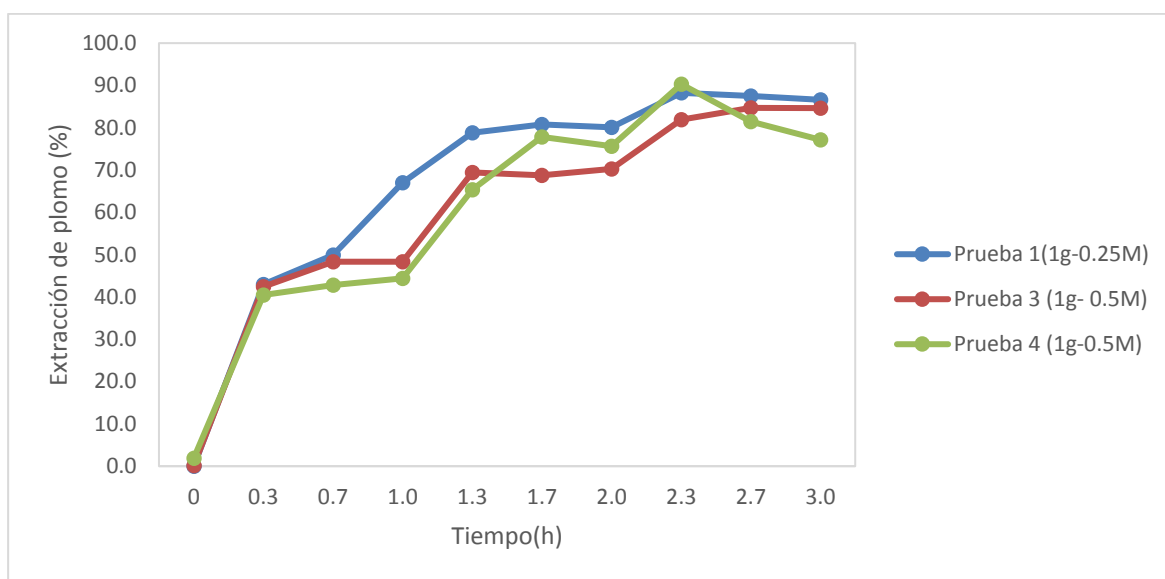
Teniendo en cuenta la baja solubilidad del NTA en agua (Insoluble <0.01 g/100 mL at 23°C) se observó en el análisis termodinámico que a pH 8.30 es posible solubilizar al NTA. Se partió de un pH inicial de solución de 4.13 y se adiciono hidróxido de sodio en exceso teniendo en cuenta la concentración del NTA, luego de solubilizarlo se lleva a pH 7.00 con ácido nítrico. Se determinó que el exceso de sosa precipita el plomo, formando compuestos sólidos con el hidróxido, obteniendo bajas recuperaciones en la lixiviación del metal.

- **Citrato de Sodio**

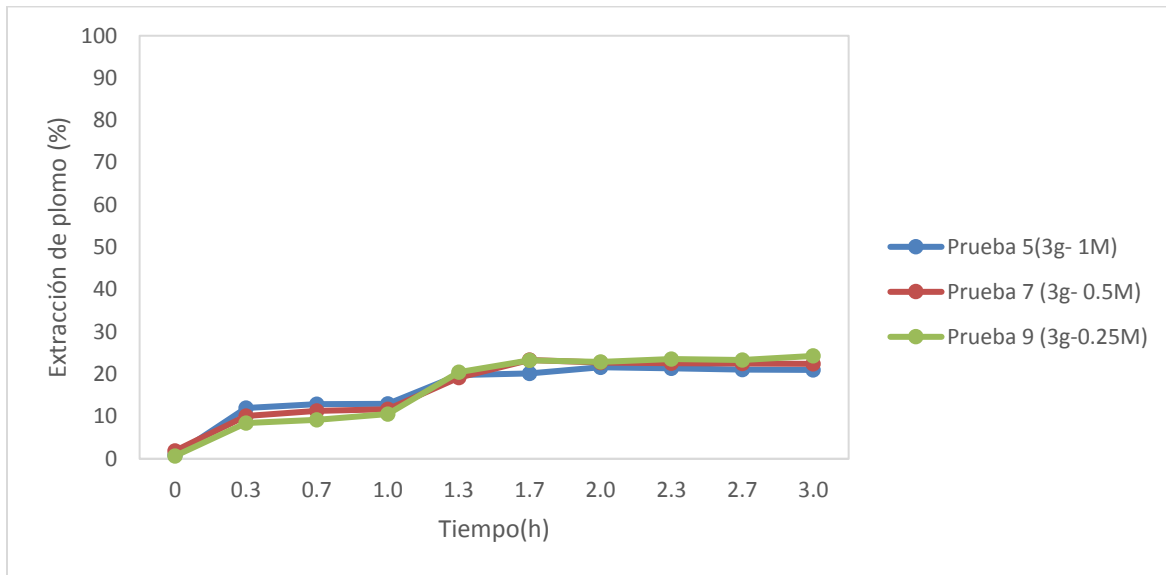
En siguientes graficas (Grafica 3-8, Grafica 3-9, Grafica 3-10, Grafica 3-11, Grafica 3-12, Grafica 3-13) se muestran los resultados para cada una de las 18 pruebas planteadas en el diseño experimental de la Tabla 2-2. Se observa la comparación de los resultados a partir de la relación de porcentaje de sólidos.



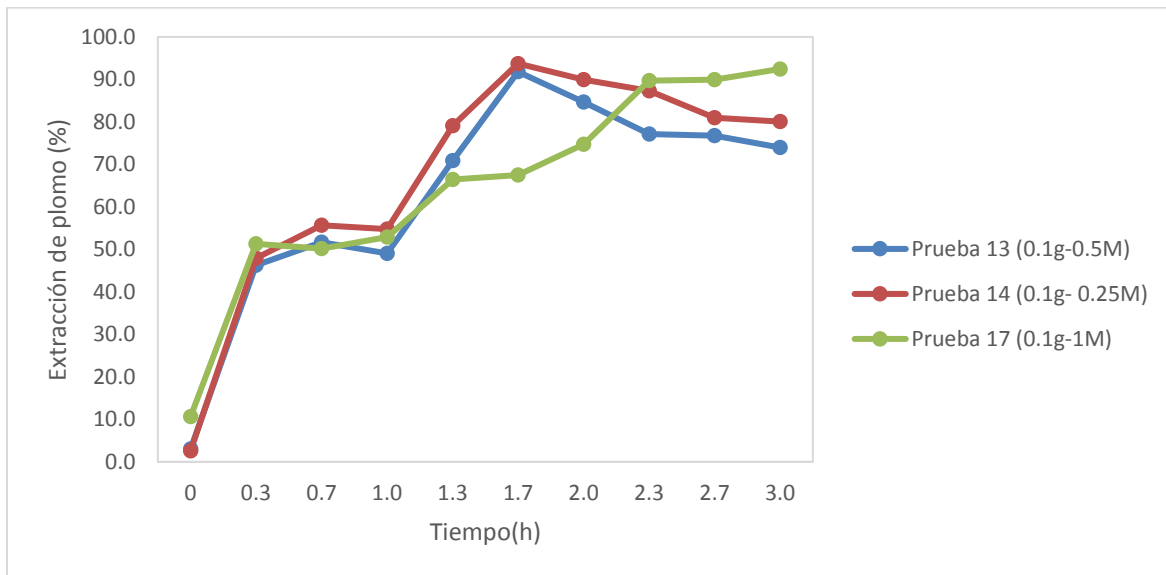
Grafica 3-8. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 2,6,8.



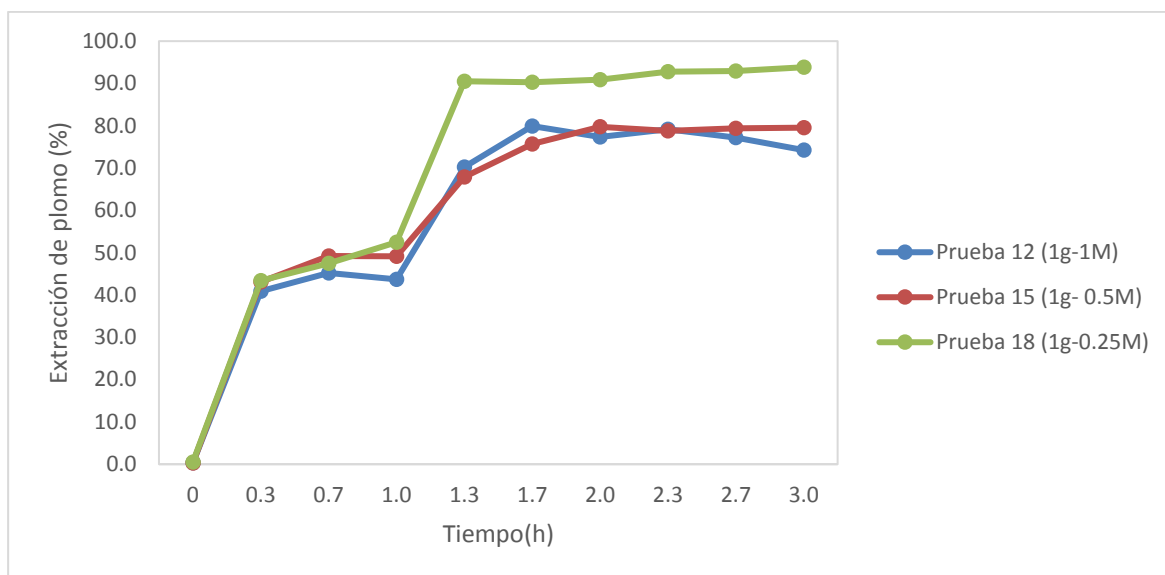
Grafica 3-9. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 1,3,4.



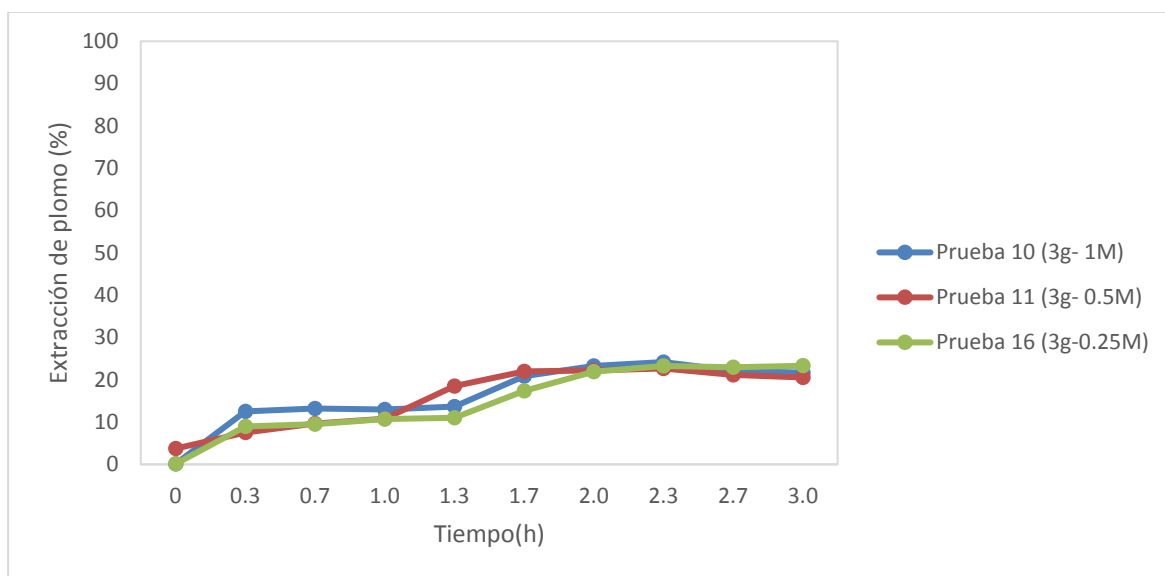
Grafica 3-10. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 5,7,9.



Grafica 3-11. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 13,14,17.



Grafica 3-12. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 12,15,18.

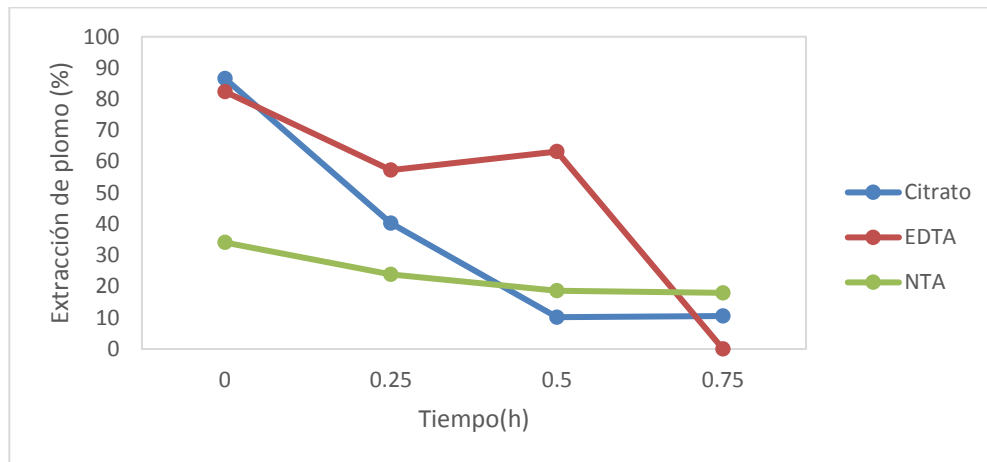


Grafica 3-13. Extracción de Plomo con relación al tiempo de lixiviación para las pruebas 10,11,16.

De los resultados obtenidos en las Grafica 3-8, Grafica 3-9, Grafica 3-11, Grafica 3-12 se puede observar que la lixiviación con citrato de sodio es óptima, sin embargo para porcentaje de solidos de 3g (Grafica 3-9 y Grafica 3-12) no se obtienen buenos resultados. Mientras que para 0.1 g y 1g se obtuvieron resultados satisfactorios en la lixiviación con recuperaciones del 90%. El diseño hidrometalúrgico propuesto puede ser una alternativa para la recuperación de plomo contenido en las baterías recicladas

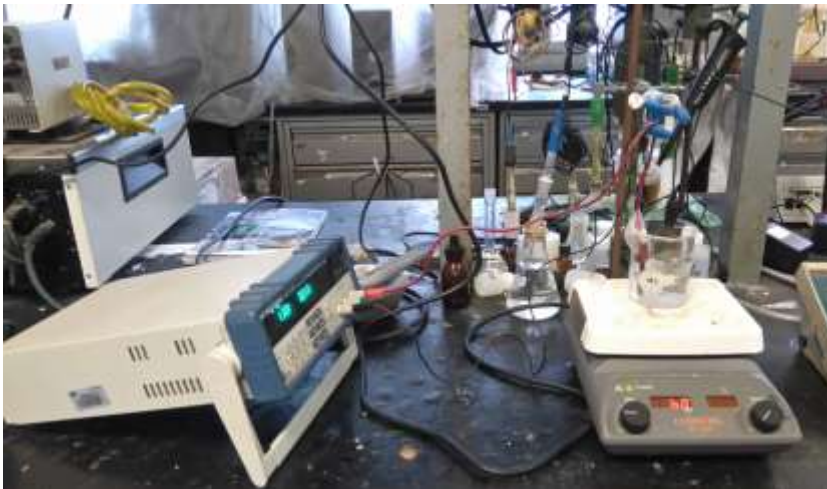
3.5 Electrodeposición

Los resultados de la recuperación de plomo a partir de la electrodeposición en sistemas de solución de Citrato de sodio, EDTA y NTA se muestran en las siguientes tablas.



Grafica 3-14. Resultados de la electrodeposición de plomo (0.25M-1g)

Figura 3-21. Sistema de electrodeposición de plomo en una solución de citrato de sodio



Fuente: Elaboración propia

A partir del análisis termodinámico realizado y las pruebas de Electrodeposición (Grafica 3-14) se puede observar que el citrato forma complejos estables con el plomo, a diferencia del EDTA no tan fuertes, lo que permite una separación menos difícil. Por un lado se observó aunque el EDTA es buen agente lixivante a ciertas condiciones de operación, la alta estabilidad de los complejos formados, hace que la extracción del plomo en su forma metálica sea energéticamente costosa. Por otro lado la electrodeposición de plomo en una solución de NTA es posible y no requiere alto consumo energético ya que sucede de forma rápida, llegando hasta formar detritos del metal en las placas de acero de la celda electrolítica, por lo cual se infiere que la intensidad de corriente no es la adecuada para soluciones con NTA.

3.6 Análisis estadístico

En la Tabla 3-1 se muestra los resultados obtenidos del diseño experimental realizado.

Tabla 3-1. Resultados del diseño experimental

Orden Estadístico	Orden Corrida	Concentración	Porcentaje de sólidos	Concentración	Porcentaje de sólidos	Porcentaje de extracción
Variables codificadas				Variables sin codificar		Variable respuesta
2	1	-1	0	0.25	0.1	86.6
1	2	-1	-1	0.25	1	99.8
5	3	0	0	0.25	3	84.6
8	4	1	0	0.5	0.1	77.2
9	5	1	1	0.5	1	21
16	6	1	-1	0.5	3	79.3
15	7	0	1	1	0.1	22.4
13	8	0	-1	1	1	93.8
12	9	-1	1	1	3	24.3
18	10	1	1	0.25	0.1	21.7
6	11	0	1	0.25	1	20.6
17	12	1	0	0.25	3	74.3
14	13	0	0	0.5	0.1	74
10	14	-1	-1	0.5	1	80.1
4	15	0	-1	0.5	3	79.5
3	16	-1	1	1	0.1	23.3
7	17	1	-1	1	1	92.5
11	18	-1	0	1	3	93.8

Fuente: Modificado con la ayuda de Minitab®

A partir del análisis realizado con la ayuda del software Minitab® se obtuvo el siguiente análisis de varianza (ANOVA)

Tabla 3-2. ANOVA de dos factores: % Extracción vs. Concentración, Porcentaje de sólidos

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Concentración	2	162.4	81.22	1.55	0.264
Porcentaje de sólidos	2	15678.4	7839.19	149.45	0.000
Interacción	4	90.5	22.62	0.43	0.783
Error	9	472.1	52.45		
Total	17	16403.4			

S = 7.242 R-cuad. = 97.12% R-cuad. (ajustado) = 94.56%

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

Del ANOVA se observa que sólo el efecto principal del factor B es significativo, pues tienen un Valor-P menor a 0.05. Adicionalmente el coeficiente de determinación ajustado $R^2_{adj} = 94.56\%$ indica que los factores contribuyen satisfactoriamente al proceso, lo cual muestra que los resultados obtenidos son confiables. Con la ayuda de Minitab® se ajustó el modelo eliminando las interacciones entre los factores debido a que el Valor-P = 0.783 es mayor a 0.05. Se ajustó a una regresión general, la ecuación de regresión obtenida es:

% Extracción = 101 - 8.40 Concentración - 23.7 Porcentaje de sólidos

$$Y_{ijk} = 101 - 8.40\gamma_i + 23.7\delta_j$$

Tabla 3-3. Anova ajustando el modelo al eliminar las interacciones entre los factores

Término	Coef	coef.	T	P
Constante	101.141	5.48036	18.4551	0.000
Porcentaje de sólidos	-23.719	1.88221	-12.6016	0.000
Concentración	-8.405	7.31610	-1.1488	0.269

Resumen del modelo

S = 9.67830 R-cuad. = 91.43% R-cuad. (ajustado) = 90.29%
 PRESS = 1927.51 R-cuad. (pred.) = 88.25%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	CM Ajust.	F	P
Regresión	2	14998.3	14998.3	7499.2	80.060	0.000000
Porcentaje de sólidos	1	14874.7	14874.7	14874.7	158.800	0.000000
Concentración	1	123.6	123.6	123.6	1.320	0.268627
Error	15	1405.0	1405.0	93.7		
Falta de ajuste	6	933.0	933.0	155.5	2.964	0.069765
Error puro	9	472.1	472.1	52.5		
Total	17	16403.4				

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

Se formuló una prueba de hipótesis para corroborar si el modelo de ajuste es adecuado, se evaluó la falta de ajuste, las hipótesis son:

Ho: El modelo se ajusta de manera adecuada a los datos.

Ha: El modelo no se ajusta en forma satisfactoria.

Para un $\alpha=0.05$ se tiene que Valor-P = 0.069765 mayor a 0.05, por lo tanto se acepta la hipótesis nula, el modelo de primer orden se ajusta a los datos. Además $R^2_{adj}= 90.29\%$ continua validando que los factores contribuyen satisfactoriamente al proceso, lo cual muestra que los resultados obtenidos son confiables.

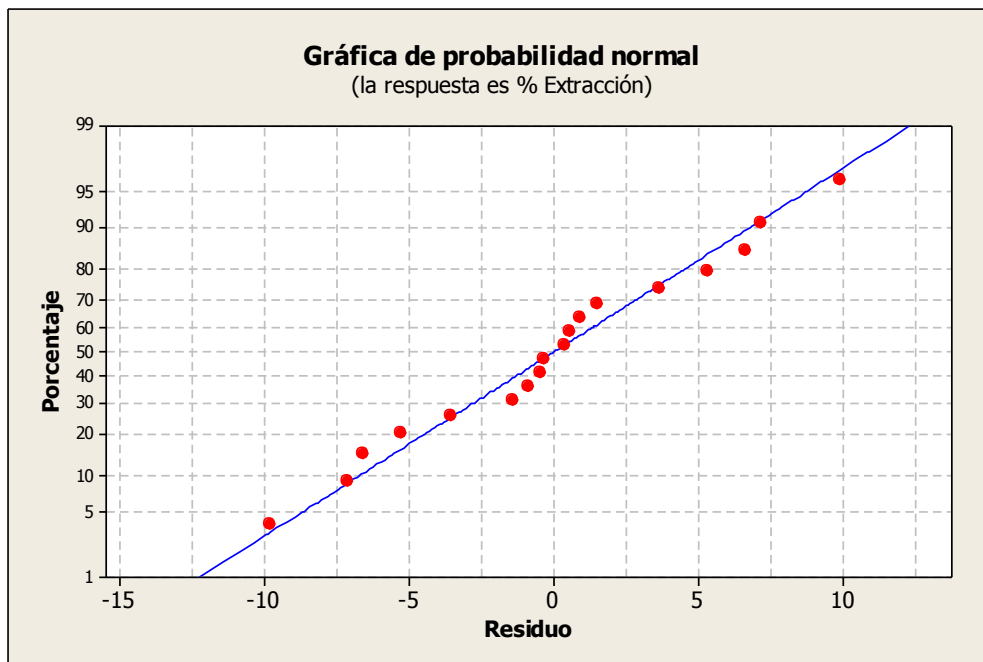
Verificación de supuestos

Los supuestos del modelo de análisis de varianza deben verificarse antes de dar por válidas las conclusiones de la etapa de interpretación.

Se supone que los residuos se distribuyen normales, independientes y con varianza constante. La violación grave de cualquiera de estos supuestos conduce a conclusiones erróneas. (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

Normalidad: La Figura 3-22 muestra que los residuos se ajustan a una distribución que se aproxima a la distribución normal.

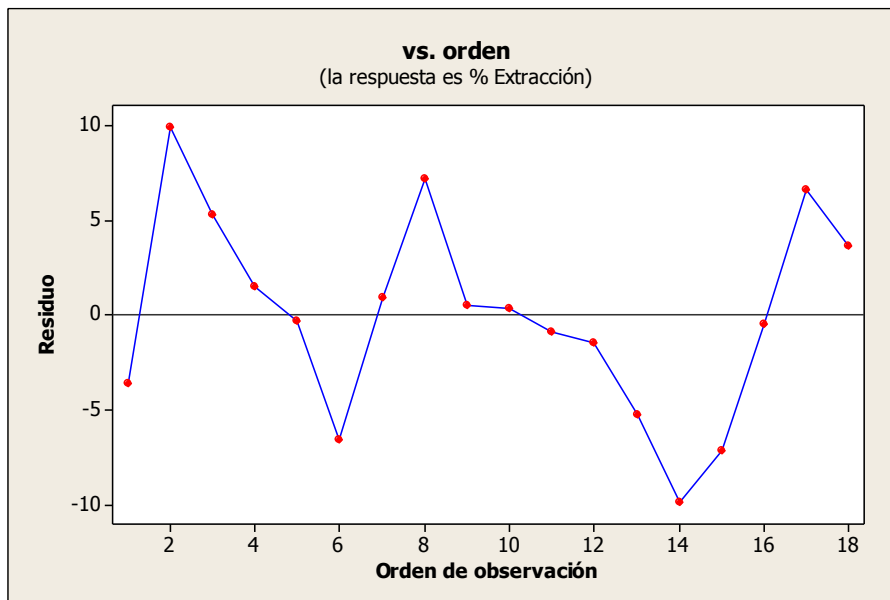
Figura 3-22. Gráfica del ajuste normal de los datos obtenidos



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

Independencia: Los residuos del análisis de varianza son independientes, es decir no están correlacionados, tal como se observa en la Figura 3-23.

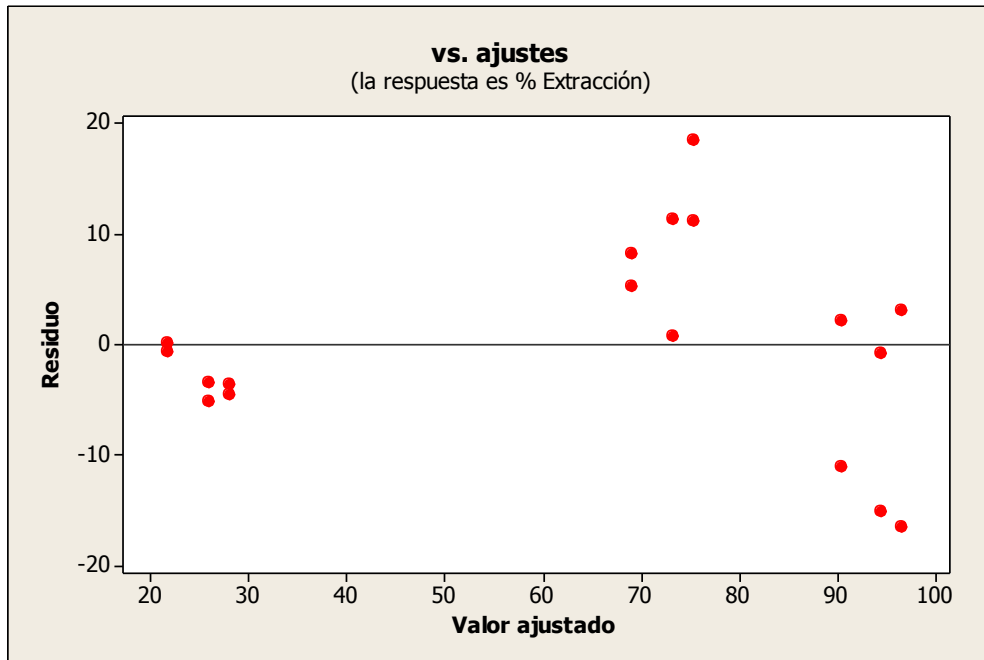
Figura 3-23. Gráfico de residuos vs el orden de observación



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

Varianza constante: Se determina que la varianza es constante, ya que no se observa que los datos sigan algún patrón definido en la gráfica del ajuste de residuos (Figura 3-24).

Figura 3-24. Gráfica del ajuste de residuos

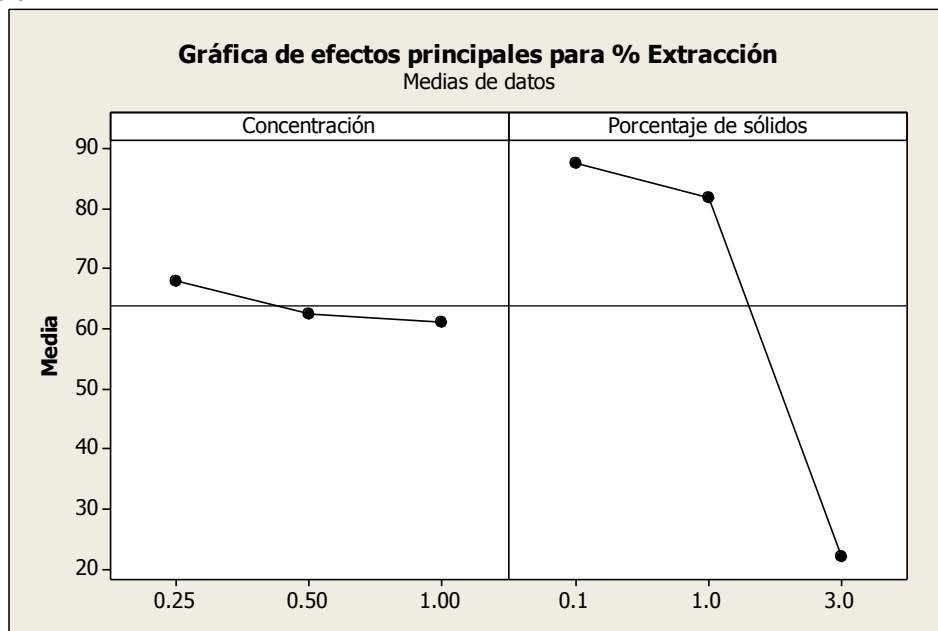


Fuente: Minitab®

Análisis de resultados

Se concluye que el efecto de la concentración no es significativo en el proceso tal como se observa en la Figura 3-25, permitiendo trabajar a una concentración baja de 0.25 M. Lo anterior muestra que a mayor concentración de Citrato de Sodio necesariamente no conduce a mayor recuperación de Plomo. El otro factor evaluado Porcentaje de sólidos, posee un efecto significativo dentro del proceso de lixiviación, pues se puede observar en la Figura 3-25 que para 3 g el proceso no es adecuado mientras que para 1 g se obtienen altas extracciones de Plomo. A partir de la Figura 3-26 se concluye que la relación óptima de trabajo se da a una concentración de 0.25 M de Citrato de Sodio para un Porcentaje de sólidos de 0.1g y 1g.

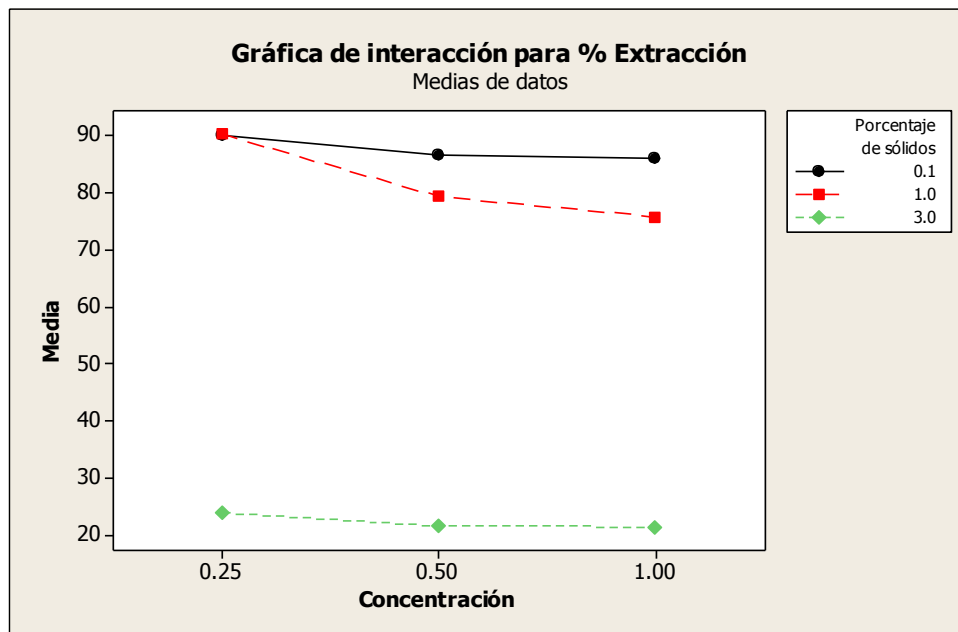
Figura 3-25. Gráfica de medias de la influencia de los efectos principales en el porcentaje de extracción



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

3

Figura 3-26. Gráfica de interacción de los efectos principales



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab®

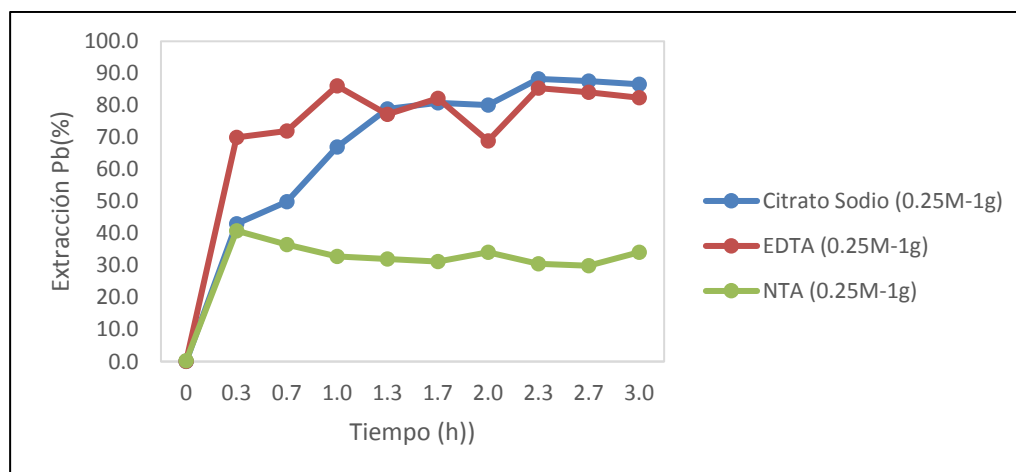
4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Para la comparación entre los reactivos y su análisis termodinámico con la ayuda del software Medusa®, se construyeron diagramas de estabilidad para cada uno de los agentes de lixiviación, de los cuales se puede concluir que debido a la baja solubilidad de NTA y EDTA en agua (Insoluble $<0,01$ g / 100 ml y 0,5 g / L respectivamente a 25° C), a pH 7 no es posible solubilizarlos en solución lo cual conlleva a adicionar sodio en exceso, precipitando el plomo y formando compuestos sólidos con el hidróxido. Por lo tanto se determinó que el ácido oxálico y el ácido acético no son viables para lixiviar el plomo debido a su baja solubilidad y su baja extracción de plomo en solución.

Los resultados obtenidos mostraron recuperaciones del 90% en las condiciones en condiciones en los niveles estudiados, para la concentración de los agentes lixiviantes fueron 0.25M, 0.5M, 1M y el porcentaje de sólidos fue de 0.1g, 1.0g, 3.0g, siendo citrato el agente de lixiviación con mayor eficiencia. Además se puede concluir que el efecto de la concentración no es significativo en el proceso, permitiendo trabajar a una baja concentración de 0,25 M. El otro factor evaluado porcentaje de sólidos tiene un efecto significativo en el proceso de lixiviación, para 3 g el proceso no es adecuado mientras que para 1 g se obtienen altas extracciones de plomo. La proporción óptima de trabajo se da a una concentración de 0,25 M de citrato sódico para un porcentaje de sólidos de 1 g. (Ver Grafica 4.1)

Grafica 4-1. Gráfica comparación de los resultados de extracción para el citrato, EDTA, NTA



El citrato forma complejos estables con el plomo, a diferencia del EDTA no tan fuertes, lo que permite una separación menos difícil. Por un lado, aunque el EDTA es un buen agente de lixiviación en determinadas condiciones de funcionamiento, la alta estabilidad de los complejos formados hace que la extracción de plomo en su forma metálica sea energética. Por otro lado, es posible la electrodeposición de plomo en una solución de NTA y no requiere un alto consumo de energía a medida que sucede rápidamente, llegando a formar restos de metal en las placas de acero de la celda electrolítica.

Es técnicamente posible un proceso hidrometalúrgico como una alternativa real para el reciclaje de plomo a partir de baterías de plomo-ácido gastadas, porque con este proceso no hay emisiones de dióxido de azufre cuando se descompone el sulfato de plomo a altas temperaturas ni emite emisiones de partículas muy delgadas contaminantes al medio ambiente.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda continuar con el estudio de esta investigación, debido a que esto puede contribuir con una alternativa para el proceso de recuperación de plomo a partir de baterías recicladas a través de un método hidrometalúrgico. Lo anterior para proporcionar una alternativa de beneficiar los recursos nacionales y contribuir ambientalmente a la mitigación del impacto ambiental generado por procesos pirometalúrgicos implementados en el país. Por otro lado, teniendo en cuenta los objetivos cumplidos en esta investigación se recomienda continuar con la investigación del tema de la desulfuración de las baterías y la reutilización en el proceso de lixiviación del citrato como agente lixivante, esto con miras de implementar el proceso a nivel industrial en el sector del reciclaje de metales en nuestro país.

A. Anexo: Resultados de las pruebas de lixiviación definitivas

A-1. Resultados pruebas de lixiviación con EDTA

A continuación (Tabla A-1 a Tabla A-9) se muestran los resultados para cada una de las 9 pruebas planteadas en el diseño experimental para el EDTA de la Tabla 2.2

Tabla A-1. Prueba 1 de lixiviación EDTA (0.25M-1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	11:05	0:00	0.001	1	100	10	0.1
1	11:25	00:20	0.001	1	99	10	70.0
2	11:45	00:20	0.001	1	98	10	71.9
3	12:05	00:20	0.001	1	97	10	86.1
4	12:25	00:20	0.001	1	96	10	77.2
5	12:45	00:20	0.001	1	95	10	82.2
6	01:05	00:20	0.001	1	94	10	68.9
7	01:25	00:20	0.001	1	93	10	85.4
8	01:45	00:20	0.001	1	92	10	84.0
9	02:05	00:20	0.001	1	91	10	82.4

Tabla A-2. Prueba 2 de lixiviación EDTA (0.25M-0.1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	11:05	0.00	0.001	1	100	10	14.1
1	11:25	00:20	0.001	1	99	10	79.2
2	11:45	00:20	0.001	1	98	10	81.4
3	12:05	00:20	0.001	1	97	10	85.4
4	12:25	00:20	0.001	1	96	10	74.1
5	12:45	00:20	0.001	1	95	10	85.1
6	01:05	00:20	0.001	1	94	10	77.5
7	01:25	00:20	0.001	1	93	10	73.6
8	01:45	00:20	0.001	1	92	10	75.5
9	02:05	00:20	0.001	1	91	10	73.8

Tabla A-3. Prueba 3 de lixiviación EDTA (0.5M-1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	11:05	0.00	0.001	1	100	10	0.7
1	11:25	00:20	0.001	1	99	10	63.3
2	11:45	00:20	0.001	1	98	10	64.4
3	12:05	00:20	0.001	1	97	10	74.8
4	12:25	00:20	0.001	1	96	10	74.5
5	12:45	00:20	0.001	1	95	10	72.3
6	01:05	00:20	0.001	1	94	10	65.3
7	01:25	00:20	0.001	1	93	10	70.4
8	01:45	00:20	0.001	1	92	10	71.0
9	02:05	00:20	0.001	1	91	10	71.5

Tabla A-4. Prueba 4 de lixiviación EDTA (1 M-1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	04:37	0.00	0.001	1	100	10	1.8
1	04:57	00:20	0.001	1	99	10	64.5
2	05:17	00:20	0.001	1	98	10	54.7
3	05:37	00:20	0.001	1	97	10	58.5
4	05:57	00:20	0.001	1	96	10	67.2
5	06:17	00:20	0.001	1	95	10	75.3
6	06:37	00:20	0.001	1	94	10	75.4
7	06:57	00:20	0.001	1	93	10	54.0
8	07:17	00:20	0.001	1	92	10	74.2
9	07:37	00:20	0.001	1	91	10	77.2

Tabla A-5. Prueba 5 de lixiviación EDTA (1M-3g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	04:37	0.00	0.001	1	100	15	1.0
1	04:57	00:20	0.001	1	99	15	19.5
2	05:17	00:20	0.001	1	98	15	18.5
3	05:37	00:20	0.001	1	97	15	18.4
4	05:57	00:20	0.001	1	96	15	18.4
5	06:17	00:20	0.001	1	95	15	18.9
6	06:37	00:20	0.001	1	94	15	18.3
7	06:57	00:20	0.001	1	93	15	18.2
8	07:17	00:20	0.001	1	92	15	18.5
9	07:37	00:20	0.001	1	91	15	18.2

Tabla A-6. Prueba 6 de lixiviación EDTA (1M-0.1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	04:37	0.00	0.001	1	100	10	3.1
1	04:57	00:20	0.001	1	99	10	56.8
2	05:17	00:20	0.001	1	98	10	50.0
3	05:37	00:20	0.001	1	97	10	73.3
4	05:57	00:20	0.001	1	96	10	59.4
5	06:17	00:20	0.001	1	95	10	60.6
6	06:37	00:20	0.001	1	94	10	60.7
7	06:57	00:20	0.001	1	93	10	60.7
8	07:17	00:20	0.001	1	92	10	60.6
9	07:37	00:20	0.001	1	91	10	59.0

Tabla A-7. Prueba 7 de lixiviación EDTA (0.5M-3g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	11:35	0.00	0.001	1	100	15	1.2
1	11:55	00:20	0.001	1	99	15	20.8
2	12:15	00:20	0.001	1	98	15	22.0
3	12:35	00:20	0.001	1	97	15	22.1
4	12:55	00:20	0.001	1	96	15	21.2
5	01:15	00:20	0.001	1	95	15	20.6
6	01:35	00:20	0.001	1	94	15	20.3
7	01:55	00:20	0.001	1	93	15	20.7
8	02:15	00:20	0.001	1	92	15	20.1
9	02:35	00:20	0.001	1	91	15	20.8

Tabla A-8. Prueba 8 de lixiviación EDTA (0.5M-0.1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	11:35	0.00	0.001	1	100	10	8.6
1	11:55	00:20	0.001	1	99	10	64.5
2	12:15	00:20	0.001	1	98	10	78.0
3	12:35	00:20	0.001	1	97	10	83.6
4	12:55	00:20	0.001	1	96	10	71.3
5	01:15	00:20	0.001	1	95	10	78.0
6	01:35	00:20	0.001	1	94	10	65.2
7	01:55	00:20	0.001	1	93	10	71.7
8	02:15	00:20	0.001	1	92	10	76.7
9	02:35	00:20	0.001	1	91	10	77.2

Tabla A-9. Prueba 9 de lixiviación EDTA (0.25M-3g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	11:35	0.00	0.001	1	100	15	0.2
1	11:55	00:20	0.001	1	99	15	21.8
2	12:15	00:20	0.001	1	98	15	23.2
3	12:35	00:20	0.001	1	97	15	22.8
4	12:55	00:20	0.001	1	96	15	22.8
5	01:15	00:20	0.001	1	95	15	22.7
6	01:35	00:20	0.001	1	94	15	21.6
7	01:55	00:20	0.001	1	93	15	21.3
8	02:15	00:20	0.001	1	92	15	22.0
9	02:35	00:20	0.001	1	91	15	21.1

A-2. Resultados pruebas de lixiviación con NTA

A continuación (Tabla A-10 a Tabla A-18) se muestran los resultados para cada una de las 9 pruebas planteadas en el diseño experimental para el NTA de la Tabla 2.2.

Tabla A-10. Prueba 1 de lixiviación NTA (0.25M-1g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:05	0.00	0.001	1	100	10	0.3
1	09:25	00:20	0.001	1	99	10	40.9
2	09:45	00:20	0.001	1	98	10	36.6
3	10:05	00:20	0.001	1	97	10	32.8
4	10:25	00:20	0.001	1	96	10	32.1
5	10:45	00:20	0.001	1	95	10	31.2
6	11:05	00:20	0.001	1	94	10	34.1
7	11:25	00:20	0.001	1	93	10	30.5
8	11:45	00:20	0.001	1	92	10	29.9
9	12:05	00:20	0.001	1	91	10	34.1

Tabla A -11. Prueba 2 de lixiviación NTA (0.25M-0.1g)

Pb+EDTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:05	0.00	0.001	1	100	10	9.0
1	09:25	00:20	0.001	1	99	10	90.0
2	09:45	00:20	0.001	1	98	10	84.2
3	10:05	00:20	0.001	1	97	10	87.8
4	10:25	00:20	0.001	1	96	10	95.1
5	10:45	00:20	0.001	1	95	10	89.6
6	11:05	00:20	0.001	1	94	10	87.0
7	11:25	00:20	0.001	1	93	10	73.2
8	11:45	00:20	0.001	1	92	10	72.7
9	12:05	00:20	0.001	1	91	10	76.1

Tabla A -12. Prueba 3 de lixiviación NTA (0.5M-1g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:05	0.00	0.001	1	100	10	1.2
1	09:25	00:20	0.001	1	99	10	40.7
2	09:45	00:20	0.001	1	98	10	38.7
3	10:05	00:20	0.001	1	97	10	35.7
4	10:25	00:20	0.001	1	96	10	42.5
5	10:45	00:20	0.001	1	95	10	34.5
6	11:05	00:20	0.001	1	94	10	33.6
7	11:25	00:20	0.001	1	93	10	32.9
8	11:45	00:20	0.001	1	92	10	30.6
9	12:05	00:20	0.001	1	91	10	28.7

Tabla A -13. Prueba 4 de lixiviación NTA (1 M-1g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	02:10	0.00	0.001	1	100	10	0.5
1	02:30	00:20	0.001	1	99	10	37.7
2	02:50	00:20	0.001	1	98	10	29.1
3	03:10	00:20	0.001	1	97	10	34.4
4	03:30	00:20	0.001	1	96	10	24.6
5	03:50	00:20	0.001	1	95	10	23.2
6	04:10	00:20	0.001	1	94	10	21.1
7	04:30	00:20	0.001	1	93	10	21.9
8	04:50	00:20	0.001	1	92	10	20.3
9	05:10	00:20	0.001	1	91	10	20.7

Tabla A -14. Prueba 5 de lixiviación NTA (1M-3g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	02:10	0.00	0.001	1	100	15	0.5
1	02:30	00:20	0.001	1	99	15	2.5
2	02:50	00:20	0.001	1	98	15	1.9
3	03:10	00:20	0.001	1	97	15	1.7
4	03:30	00:20	0.001	1	96	15	2.4
5	03:50	00:20	0.001	1	95	15	2.6
6	04:10	00:20	0.001	1	94	15	2.7
7	04:30	00:20	0.001	1	93	15	2.5
8	04:50	00:20	0.001	1	92	15	2.7
9	05:10	00:20	0.001	1	91	15	1.6

Tabla A -15. Prueba 6 de lixiviación NTA (1M-0.1g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	02:10	0.00	0.001	1	100	10	7.2
1	02:30	00:20	0.001	1	99	10	41.4
2	02:50	00:20	0.001	1	98	10	65.3
3	03:10	00:20	0.001	1	97	10	62.6
4	03:30	00:20	0.001	1	96	10	75.4
5	03:50	00:20	0.001	1	95	10	77.5
6	04:10	00:20	0.001	1	94	10	80.2
7	04:30	00:20	0.001	1	93	10	75.1
8	04:50	00:20	0.001	1	92	10	78.1
9	05:10	00:20	0.001	1	91	10	78.2

Tabla A -16 Prueba 7 de lixiviación NTA (0.5M-3g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	08:45	0.00	0.001	1	100	15	0.4
1	09:05	00:20	0.001	1	99	15	2.9
2	09:25	00:20	0.001	1	98	15	2.5
3	09:45	00:20	0.001	1	97	15	2.0
4	10:05	00:20	0.001	1	96	15	2.5
5	10:25	00:20	0.001	1	95	15	2.7
6	10:45	00:20	0.001	1	94	15	2.8
7	11:05	00:20	0.001	1	93	15	2.6
8	11:25	00:20	0.001	1	92	15	2.1
9	11:45	00:20	0.001	1	91	15	1.7

Tabla A -17 Prueba 8 de lixiviación NTA (0.5M-0.1g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	08:45	0.00	0.001	1	100	10	1.2
1	09:05	00:20	0.001	1	99	10	75.1
2	09:25	00:20	0.001	1	98	10	92.4
3	09:45	00:20	0.001	1	97	10	93.3
4	10:05	00:20	0.001	1	96	10	96.9
5	10:25	00:20	0.001	1	95	10	96.6
6	10:45	00:20	0.001	1	94	10	97.8
7	11:05	00:20	0.001	1	93	10	92.4
8	11:25	00:20	0.001	1	92	10	92.8
9	11:45	00:20	0.001	1	91	10	92.5

Tabla A -18 Prueba 9 de lixiviación NTA (0.25M-3g)

Pb+NTA+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	08:45	0.00	0.001	1	100	15	0.1
1	09:05	00:20	0.001	1	99	15	3.2
2	09:25	00:20	0.001	1	98	15	2.7
3	09:45	00:20	0.001	1	97	15	2.6
4	10:05	00:20	0.001	1	96	15	3.6
5	10:25	00:20	0.001	1	95	15	3.7
6	10:45	00:20	0.001	1	94	15	3.6
7	11:05	00:20	0.001	1	93	15	3.7
8	11:25	00:20	0.001	1	92	15	3.4
9	11:45	00:20	0.001	1	91	15	3.4

A-3. Resultados pruebas de lixiviación con Citrato de Sodio

A continuación (Tabla A-19 a Tabla A-36) se muestran los resultados para cada una de las 18 pruebas planteadas en el diseño experimental (Tabla 2.2)

Tabla A-19 Prueba 1 de lixiviación Citrato (0.25M-1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:40	0.00	0.001	1	100	10	0.0
1	10:00	00:20	0.001	1	99	10	43.0
2	10:20	00:20	0.001	1	98	10	49.9
3	10:40	00:20	0.001	1	97	10	67.0
4	11:00	00:20	0.001	1	96	10	78.8
5	11:20	00:20	0.001	1	95	10	80.8
6	11:40	00:20	0.001	1	94	10	80.1
7	12:00	00:20	0.001	1	93	10	88.3
8	12:20	00:20	0.001	1	92	10	87.5
9	12:40	00:20	0.001	1	91	10	86.6

Tabla A -20. Prueba 2 de lixiviación Citrato (0.25M-0.1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:40	0.00	0.001	1	100	10	6.4
1	10:00	00:20	0.001	1	99	10	54.3
2	10:20	00:20	0.001	1	98	10	53.2
3	10:40	00:20	0.001	1	97	10	50.0
4	11:00	00:20	0.001	1	96	10	79.1
5	11:20	00:20	0.001	1	95	10	95.7
6	11:40	00:20	0.001	1	94	10	96.1
7	12:00	00:20	0.001	1	93	10	99.9
8	12:20	00:20	0.001	1	92	10	99.8
9	12:40	00:20	0.001	1	91	10	99.8

Tabla A -21. Prueba 3 de lixiviación Citrato (0.5M-1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:40	0.00	0.001	1	100	10	0.1
1	10:00	00:20	0.001	1	99	10	42.5
2	10:20	00:20	0.001	1	98	10	48.3
3	10:40	00:20	0.001	1	97	10	48.3
4	11:00	00:20	0.001	1	96	10	69.5
5	11:20	00:20	0.001	1	95	10	68.7
6	11:40	00:20	0.001	1	94	10	70.3
7	12:00	00:20	0.001	1	93	10	81.9
8	12:20	00:20	0.001	1	92	10	84.7
9	12:40	00:20	0.001	1	91	10	84.6

Tabla A -22. Prueba 4 de lixiviación Citrato (1 M-1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:30	0.00	0.001	1	100	10	1.9
1	03:50	00:20	0.001	1	99	10	40.5
2	04:10	00:20	0.001	1	98	10	42.8
3	04:30	00:20	0.001	1	97	10	44.4
4	04:50	00:20	0.001	1	96	10	65.3
5	05:10	00:20	0.001	1	95	10	77.8
6	05:30	00:20	0.001	1	94	10	75.7
7	05:50	00:20	0.001	1	93	10	90.3
8	06:10	00:20	0.001	1	92	10	81.5
9	06:30	00:20	0.001	1	91	10	77.2

Tabla A -23 Prueba 5 de lixiviación Citrato (1M-3g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:30	0.00	0.001	1	100	15	0.9
1	03:50	00:20	0.001	1	99	15	12.0
2	04:10	00:20	0.001	1	98	15	12.9
3	04:30	00:20	0.001	1	97	15	13.0
4	04:50	00:20	0.001	1	96	15	19.8
5	05:10	00:20	0.001	1	95	15	20.2
6	05:30	00:20	0.001	1	94	15	21.6
7	05:50	00:20	0.001	1	93	15	21.4
8	06:10	00:20	0.001	1	92	15	21.1
9	06:30	00:20	0.001	1	91	15	21.0

Tabla A -24 Prueba 6 de lixiviación Citrato (1M-0.1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:30	0.00	0.001	1	100	10	15.5
1	03:50	00:20	0.001	1	99	10	29.3
2	04:10	00:20	0.001	1	98	10	28.4
3	04:30	00:20	0.001	1	97	10	29.0
4	04:50	00:20	0.001	1	96	10	53.7
5	05:10	00:20	0.001	1	95	10	73.4
6	05:30	00:20	0.001	1	94	10	71.5
7	05:50	00:20	0.001	1	93	10	80.0
8	06:10	00:20	0.001	1	92	10	81.9
9	06:30	00:20	0.001	1	91	10	79.3

Tabla A -24. Prueba 7 de lixiviación Citrato (0.5M-3g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:20	0.00	0.001	1	100	15	1.9
1	09:40	00:20	0.001	1	99	15	10.1
2	10:00	00:20	0.001	1	98	15	11.4
3	10:20	00:20	0.001	1	97	15	11.7
4	10:40	00:20	0.001	1	96	15	19.2
5	11:00	00:20	0.001	1	95	15	23.4
6	11:20	00:20	0.001	1	94	15	22.7
7	11:40	00:20	0.001	1	93	15	22.6
8	12:00	00:20	0.001	1	92	15	22.5
9	12:20	00:20	0.001	1	91	15	22.4

Tabla A -25. Prueba 8 de lixiviación Citrato (0.5M-0.1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:20	0.00	0.001	1	100	10	3.4
1	09:40	00:20	0.001	1	99	10	52.0
2	10:00	00:20	0.001	1	98	10	52.3
3	10:20	00:20	0.001	1	97	10	52.5
4	10:40	00:20	0.001	1	96	10	93.7
5	11:00	00:20	0.001	1	95	10	94.4
6	11:20	00:20	0.001	1	94	10	93.7
7	11:40	00:20	0.001	1	93	10	95.1
8	12:00	00:20	0.001	1	92	10	92.9
9	12:20	00:20	0.001	1	91	10	93.8

Tabla A -26 Prueba 9 de lixiviación Citrato (0.25M-3g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:20	0.00	0.001	1	100	15	0.7
1	09:40	00:20	0.001	1	99	15	8.4
2	10:00	00:20	0.001	1	98	15	9.2
3	10:20	00:20	0.001	1	97	15	10.6
4	10:40	00:20	0.001	1	96	15	20.5
5	11:00	00:20	0.001	1	95	15	23.3
6	11:20	00:20	0.001	1	94	15	22.9
7	11:40	00:20	0.001	1	93	15	23.6
8	12:00	00:20	0.001	1	92	15	23.4
9	12:20	00:20	0.001	1	91	15	24.3

Tabla A -27 Prueba 10 de lixiviación Citrato (1M-3g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:05	0.00	0.001	1	100	15	0.1
1	03:25	00:20	0.001	1	99	15	12.5
2	03:45	00:20	0.001	1	98	15	13.2
3	04:05	00:20	0.001	1	97	15	13.0
4	04:25	00:20	0.001	1	96	15	13.7
5	04:45	00:20	0.001	1	95	15	20.8
6	05:05	00:20	0.001	1	94	15	23.3
7	05:25	00:20	0.001	1	93	15	24.2
8	05:45	00:20	0.001	1	92	15	22.1
9	06:05	00:20	0.001	1	91	15	21.7

Tabla A -28 Prueba 11 de lixiviación Citrato (0.5M-3g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:05	0.00	0.001	1	100	15	3.7
1	03:25	00:20	0.001	1	99	15	7.5
2	03:45	00:20	0.001	1	98	15	9.6
3	04:05	00:20	0.001	1	97	15	10.8
4	04:25	00:20	0.001	1	96	15	18.5
5	04:45	00:20	0.001	1	95	15	22.0
6	05:05	00:20	0.001	1	94	15	22.2
7	05:25	00:20	0.001	1	93	15	22.7
8	05:45	00:20	0.001	1	92	15	21.1
9	06:05	00:20	0.001	1	91	15	20.6

Tabla A -29. Prueba 12 de lixiviación Citrato (1M-1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:05	0.00	0.001	1	100	10	0.3
1	03:25	00:20	0.001	1	99	10	40.9
2	03:45	00:20	0.001	1	98	10	45.2
3	04:05	00:20	0.001	1	97	10	43.7
4	04:25	00:20	0.001	1	96	10	70.2
5	04:45	00:20	0.001	1	95	10	79.9
6	05:05	00:20	0.001	1	94	10	77.4
7	05:25	00:20	0.001	1	93	10	79.2
8	05:45	00:20	0.001	1	92	10	77.2
9	06:05	00:20	0.001	1	91	10	74.3

Tabla A -30. Prueba 13 de lixiviación Citrato (0.5M-0.1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	08:55	0.00	0.001	1	100	10	3.0
1	09:15	00:20	0.001	1	99	10	46.3
2	09:35	00:20	0.001	1	98	10	51.7
3	09:55	00:20	0.001	1	97	10	49.1
4	10:15	00:20	0.001	1	96	10	70.9
5	10:35	00:20	0.001	1	95	10	91.8
6	10:55	00:20	0.001	1	94	10	84.7
7	11:15	00:20	0.001	1	93	10	77.1
8	11:35	00:20	0.001	1	92	10	76.8
9	11:55	00:20	0.001	1	91	10	74.0

Tabla A -31. Prueba 14 de lixiviación Citrato (0.25M-0.1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	08:55	0.00	0.001	1	100	10	2.6
1	09:15	00:20	0.001	1	99	10	47.9
2	09:35	00:20	0.001	1	98	10	55.7
3	09:55	00:20	0.001	1	97	10	54.8
4	10:15	00:20	0.001	1	96	10	79.1
5	10:35	00:20	0.001	1	95	10	93.7
6	10:55	00:20	0.001	1	94	10	90.0
7	11:15	00:20	0.001	1	93	10	87.3
8	11:35	00:20	0.001	1	92	10	81.0
9	11:55	00:20	0.001	1	91	10	80.1

Tabla A -32. Prueba 15 de lixiviación Citrato (0.5M-1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	09:00	0.00	0.001	1	100	10	0.3
1	09:20	00:20	0.001	1	99	10	43.1
2	09:40	00:20	0.001	1	98	10	49.2
3	10:00	00:20	0.001	1	97	10	49.2
4	10:20	00:20	0.001	1	96	10	67.9
5	10:40	00:20	0.001	1	95	10	75.7
6	11:00	00:20	0.001	1	94	10	79.7
7	11:20	00:20	0.001	1	93	10	78.8
8	11:40	00:20	0.001	1	92	10	79.4
9	12:00	00:20	0.001	1	91	10	79.5

Tabla A -33. Prueba 16 de lixiviación Citrato (0.25M-3g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:05	0.00	0.001	1	100	15	0.1
1	03:25	00:20	0.001	1	99	15	8.9
2	03:45	00:20	0.001	1	98	15	9.5
3	04:05	00:20	0.001	1	97	15	10.7
4	04:25	00:20	0.001	1	96	15	11.0
5	04:45	00:20	0.001	1	95	15	17.3
6	05:05	00:20	0.001	1	94	15	21.9
7	05:25	00:20	0.001	1	93	15	23.3
8	05:45	00:20	0.001	1	92	15	22.9
9	06:05	00:20	0.001	1	91	15	23.3

Tabla A -34. Prueba 17 de lixiviación Citrato (1M-0.1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:05	0.00	0.001	1	100	10	2.6
1	03:25	00:20	0.001	1	99	10	47.9
2	03:45	00:20	0.001	1	98	10	55.7
3	04:05	00:20	0.001	1	97	10	54.8
4	04:25	00:20	0.001	1	96	10	79.1
5	04:45	00:20	0.001	1	95	10	93.7
6	05:05	00:20	0.001	1	94	10	90.0
7	05:25	00:20	0.001	1	93	10	87.3
8	05:45	00:20	0.001	1	92	10	81.0
9	06:05	00:20	0.001	1	91	10	80.1

Tabla A -35. Prueba 18 de lixiviación Citrato (0.25M-1g)

Pb+Citrato+N2H4+H2O2							
Muestra	Hora	Tiempo(h)	Vol alícuota (L)	Vol alícuota (ml)	Vol tot solución (ml)	Factor de dilución	Extracción (%)
0	03:05	0.00	0.001	1	100	10	0.5
1	03:25	00:20	0.001	1	99	10	43.4
2	03:45	00:20	0.001	1	98	10	47.5
3	04:05	00:20	0.001	1	97	10	52.5
4	04:25	00:20	0.001	1	96	10	90.5
5	04:45	00:20	0.001	1	95	10	90.3
6	05:05	00:20	0.001	1	94	10	90.9
7	05:25	00:20	0.001	1	93	10	92.8
8	05:45	00:20	0.001	1	92	10	93.0
9	06:05	00:20	0.001	1	91	10	93.8

Bibliografía

- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y Diseños de Experimentos* (Segunda Ed., p. 564).
- Pan, J., Zhang, C., Sun, Y., Wang, Z., & Yang, Y. (2012). A new process of lead recovery from waste lead-acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution. *Electrochemistry Communications*, 19, 70–72. doi:10.1016/j.elecom.2012.03.028
- Pescetelli, A., & Paolucci, E. (2001). G. Pistoia, J.-P. Wiaux and S.P. Wolsky (Editors) 9 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved. 225 LEAD/ACID BATTERIES, 225–261.
- Puigdomenech, I. (2004). MEDUSA, HYDRA and INPUT-SED-PREDOM. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology. Retrieved from <https://sites.google.com/site/chemdiag/>
- Smaniotto, A., Antunes, A., Filho, I. D. N., Venquiaruto, L. D., de Oliveira, D., Mossi, A., ... Dallago, R. (2009). Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1677–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.026
- Sonmez, M. S., & Kumar, R. V. (2009). Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 53–60. doi:10.1016/j.hydromet.2008.04.012
- Zárate-Gutiérrez, R., & Lapidus, G. T. (2014). Anglesite (PbSO₄) leaching in citrate solutions. *Hydrometallurgy*, 144-145, 124–128. doi:10.1016/j.hydromet.2014.02.003
- Zhu, X., Li, L., Sun, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., ... Yang, J. (2012). Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy*, 117-118, 24–31. doi:10.1016/j.hydromet.2012.01.006