



Universidad de los Andes  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química  
Laboratorio de Electroquímica  
Mérida – Venezuela



***TRABAJO ESPECIAL DE GRADO***

***“ESTUDIO Y DISEÑO DE UNA METODOLOGIA PARA EL RECILAJE DE LOS  
MATERIALES DE LAS BATERIAS DE PLOMO-ÁCIDO”***

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**Presentado por:** Br. Génesis V. Ángel R  
**Tutor:** Dr. Ricardo Hernández  
**Co-Tutora:** Dra. Yris Martínez

Mérida, 2015



Universidad de los Andes  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química  
Laboratorio de Electroquímica  
Mérida – Venezuela



**Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad de los Andes como requisito parcial para optar al Título de Licenciada en Química.**

***“ESTUDIO Y DISEÑO DE UNA METODOLOGIA PARA EL RECILAJE DE LOS MATERIALES DE LAS BATERIAS DE PLOMO-ÁCIDO”***

**Presentado por:** Br. Génesis V. Ángel R

**Tutor:** Dr. Ricardo Hernández

**Co-Tutora:** Dra. Yris Martínez

Mérida, 2015

<b>1. RESUMEN</b> .....	<b>13</b>
<b>2. INTRODUCCION</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 Generalidades</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1.1</b> Importancia y evolución histórica de las baterías.....	<b>15</b>
<b>2.1.2</b> Electroquímica.....	<b>18</b>
<b>2.1.3</b> Celda electroquímica.....	<b>18</b>
<b>2.1.4</b> Reacción electroquímica.....	<b>19</b>
<b>2.1.4.1</b> Reacción electroquímica homogénea.....	<b>19</b>
<b>2.1.4.2</b> Reacción electroquímica heterogénea.....	<b>19</b>
<b>2.1.5</b> Reacción electroquímica en la superficie de los electrodos.....	<b>10</b>
<b>2.1.6</b> Ecuación de Nernst.....	<b>20</b>
<b>2.1.7</b> Etapas del proceso electroquímico.....	<b>20</b>
<b>2.1.8</b> Reversibilidad del procesos electroquímico.....	<b>21</b>
<b>2.1.9</b> Espontaneidad del proceso electroquímico.....	<b>22</b>
<b>2.2 Baterías eléctricas</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2.1</b> Definición de batería.....	<b>22</b>
<b>2.2.2</b> Constitución de las baterías.....	<b>22</b>
<b>2.2.3</b> Clasificación de las baterías.....	<b>22</b>
<b>2.2.3.1</b> Baterías primarias.....	<b>23</b>
<b>2.2.3.2</b> Baterías Secundarias.....	<b>24</b>

2.2.3.3	Celdas de Combustible.....	26
<b>2.3</b>	<b>Baterías de plomo- ácido.....</b>	<b>26</b>
2.3.1	Proceso de carga y descarga de las baterías de plomo-ácido.....	28
2.3.2	Contaminación por plomo.....	30
2.3.3	Producción de plomo.....	32
2.3.3.1	mercado de baterías en Venezuela.....	33
2.3.4	Reciclaje de baterías de plomo-ácido.....	34
2.3.4.1	Método pirometalúrgico.....	35
2.3.4.2	Método Hidrometalúrgico.....	35
2.3.4.3	Reciclaje de plomo en Venezuela.....	37
<b>3</b>	<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>38</b>
3.1	Antecedentes.....	38
3.2	Hipótesis.....	40
3.3	Objetivos.....	41
3.3.1	General.....	41
3.3.2	Específicos.....	41
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
4.1	Técnicas empleadas.....	42
4.1.1	De separación/ identificación.....	42
4.1.1.1	Precipitación.....	42
4.1.1.2	Evaporación.....	42

4.1.1.3	Análisis químico por vía húmeda.....	43
4.1.2	Microscópicas.....	43
4.1.2.1	Microscopia óptica.....	43
4.1.2.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	44
4.1.3	Espectroscópicas.....	45
4.1.3.1	Infrarrojo (FT-IR).....	46
4.1.3.2	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	46
4.1.3.3	Plasma inductivamente acoplado (ICP).....	47
4.1.4	Electroquímicas.....	48
4.1.4.1	Conductimétricas.....	48
4.1.4.1.1	Conductividad.....	48
4.1.4.1.2	Total de sólidos disueltos (TDS).....	49
4.1.4.2	Potenciométricas.....	49
4.1.4.3	Voltamperométricas.....	50
4.1.4.3.1	Voltamperometría cíclica.....	50
4.1.4.3.2	Voltamperometría de redisolución.....	51
<b>5</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>54</b>
5.1	Reactivos.....	54
5.2	Celda electroquímica y electrodos y su tratamiento.....	54
5.3	Instrumentación y equipos.....	55
5.4	Metodología.....	56
5.4.1	Limpieza del material de vidrio.....	57

5.4.2	Desensamblaje de los componentes de las baterías de plomo-ácido.....	57
5.4.3	Estudio de los componentes de las baterías de plomo-ácido.....	58
5.4.4	Estudio de los lavados de los componentes de las baterías de plomo-ácido.....	59
5.4.5	Estudio de la composición de los lavados de las baterías de plomo-ácido por plasma inductivamente acoplado (ICP).....	60
5.4.6	Estudio electroquímico de los lavados de las baterías de plomo-ácido.....	60
<b>6</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>62</b>
<b>6.1</b>	<b>Evaluación morfológica de los componentes de las baterías de plomo- ácido.....</b>	<b>62</b>
6.1.1	Análisis de la morfología del electrodo de plomo de las baterías.....	62
6.1.2	Análisis de la morfología del electrodo de óxido de plomo.....	63
6.1.3	Estudio de la morfología de los separadores.....	65
6.1.4	Análisis de la morfología del plástico de la carcasa de la batería de plomo-ácido.....	66
6.1.5	<b>Análisis de la morfología de las rejillas de las baterías que soportan el material activo de los electrodos mediante microscopía electrónica.....</b>	<b>68</b>
<b>6.2</b>	<b>Estudio de la composición química de los componentes de las baterías de plomo ácido... 69</b>	
6.2.1	Análisis de la composición de las rejillas de las baterías que soportan el material activo de los electrodos.....	69
6.2.2	Análisis de la composición del electrodo de plomo.....	73
6.2.3	Análisis de la composición del electrodo de óxido de plomo.....	74
6.2.4	Análisis de la composición de los separadores.....	75
6.2.5	Análisis de la composición del plástico de la carcasa.....	78
<b>6.3</b>	<b>Estudio de los lavados de los componentes de las baterías de plomo- ácido.....</b>	<b>82</b>
6.3.1	Lavados sin agitación de todos los componentes de las baterías.....	82

6.3.2	Lavados de cada uno de los componentes de las baterías por separado.....	83
6.3.3	Lavados de componentes de batería plomo –ácido a 75°C con agitación periódica.....	85
6.3.4	Estudio del efecto de la variación de la velocidad de agitación continua en los lavados de separadores a 75°C.....	87
6.3.5	Estudio del efecto de la variación de la temperatura en lavados de separadores a 600rpm.....	89
6.4	<b>Estudios voltamperométricos de los lavados de las baterías de plomo- ácido sulfúrico...</b>	<b>92</b>
6.4.1	Voltamperometrías cíclicas.....	92
6.4.2	Voltamperometrías de redisolución.....	93
7	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>98</b>
8	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>100</b>
9	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>101</b>

## INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

<b>Tabla 1.</b> Ejemplos de baterías primarias.....	24
<b>Tabla 2.</b> Ejemplos de baterías secundarias.....	26
<b>Tabla 3.</b> Cantidad (Kg) de baterías importadas en Venezuela durante el periodo 2007-2011.....	33
<b>Tabla 4.</b> Especificación de los reactivos empleados .....	54
<b>Tabla 5.</b> Peso seco promedio de los componentes de las baterías usadas.....	58
<b>Tabla 6.</b> Soluciones preparadas para curva de calibración por adición de estándar.....	61
<b>Tabla 7.</b> Cantidad de plomo determinada por ICP en el último lavado de los diferentes componentes de las baterías.....	86
<b>Tabla 8.</b> Cantidad de plomo determinada por ICP en los lavados realizados a 75°C y 600 rpm de los lavados del punto 4.3.5.....	91
<b>Tabla 9.</b> Parámetros electroanalíticos de los sistemas estudiados por curva de calibración sencilla y curva de calibración por adición de estándar.....	97
<b>Tabla 10.</b> Medidas de plomo en último lavado a 75° C y 600rpm determinadas por ICP y curva de calibración por adición de estándar .....	97
<b>Figura 1.</b> Modelo de “batería de Bagdag”.....	15
<b>Figura 2.</b> Pila voltaica.....	16
<b>Figura 3.</b> Pila Daniell.....	16
<b>Figura 4.</b> Diseño de batería de Faure.....	17
<b>Figura 5.</b> Celda Electroquímica .....	18
<b>Figura 6.</b> Proceso electrónico en un electrodo que funciona como un cátodo .....	21

<b>Figura 7.</b> Proceso de descarga en las baterías.....	<b>24</b>
<b>Figura 8.</b> Proceso de carga en las baterías.....	<b>25</b>
<b>Figura 9.</b> Esquema de las conexiones internas de una batería.....	<b>27</b>
<b>Figura 10.</b> Composición de la batería de plomo-acido.....	<b>28</b>
<b>Figura 11.</b> Emisión de fotoelectrones.....	<b>47</b>
<b>Figura 12</b> Estructura del plasma empleado para el análisis por ICP.....	<b>47</b>
<b>Figura 13.</b> Forma de la onda para voltamperometría cíclica.....	<b>50</b>
<b>Figura 14.</b> Voltamperograma cíclico.....	<b>51</b>
<b>Figura 15.</b> Celda y electrodos.....	<b>54</b>
<b>Figura 16</b> Potenciostato/Galvanostato Bass 100 <sup>a</sup> .....	<b>56</b>
<b>Figura 17.</b> Esquema metodológico de la investigación.....	<b>56</b>
<b>Figura 18.</b> Batería JACKYL empleada.....	<b>57</b>
<b>Figura 19.</b> Desensamblaje de las baterías de plomo-ácido.....	<b>58</b>
<b>Figura 20.</b> Microscopía óptica del electrodo de plomo a magnificaciones de 4X, 10X, 20X y 40X...	<b>62</b>
<b>Figura 21.</b> Microscopia electrónica del electrodo de plomo a 250µm, 50 µm, 25 µm y 10µm.....	<b>63</b>
<b>Figura 22.</b> Microscopía óptica del electrodo óxido de plomo a magnificaciones de 4X, 10X, 20X y 40X.....	<b>64</b>
<b>Figura 23.</b> Microscopía electrónica del electrodo de óxido de plomo a 250µm, 50 µm, 25 µm y 10 µm..	<b>64</b>
<b>Figura 24.</b> Microscopía óptica de los separadores a 4X, 10X, 20X y 40X.....	<b>65</b>
<b>Figura 25.</b> Estructura del separador a 250µm, 50 µm, 25 µm y 10 µm.....	<b>66</b>
<b>Figura 26.</b> Microscopía óptica del plástico a 4X, 10X, 20X y 40X.....	<b>67</b>
<b>Figura 27.</b> Microscopia electrónica del plástico de la carcasa a 250µm, 50 µm y 25 µm.....	<b>67</b>

<b>Figura 28.</b> Estructura de un electrodo de batería de plomo-ácido.....	<b>68</b>
<b>Figura 29.</b> Microscopía electrónica de la rejilla a 250µm, 50 µm, 25 µm y 10 µm.....	<b>69</b>
<b>Figura 30.</b> EDX de la rejilla.....	<b>70</b>
<b>Figura 31.</b> Distribución de los componentes presentes en la rejilla.....	<b>71</b>
<b>Figura 32.</b> Microscopia electrónica de la rejilla con identificación de puntos para análisis de EDX..	<b>72</b>
<b>Figura 33.</b> EDX obtenido enfocando el punto 1 del fotograma de la figura 32.....	<b>73</b>
<b>Figura 34.</b> EDX obtenido enfocando el punto 2 del fotograma de la figura 32.....	<b>73</b>
<b>Figura 35.</b> EDX del electrodo de plomo .....	<b>73</b>
<b>Figura 36.</b> EDX del electrodo de óxido de plomo.....	<b>74</b>
<b>Figura 37.</b> Distribución de los componentes en los separadores.....	<b>76</b>
<b>Figura 38.</b> EDX de los separadores.....	<b>77</b>
<b>Figura 39.</b> Espectro FT-IR de los separadores.....	<b>77</b>
<b>Figura 40.</b> Espectro FT-IR reportado de óxido de silicio.....	<b>78</b>
<b>Figura 41.</b> Distribución de los componentes presentes en el plástico de la carcasa de la batería de plomo-ácido.....	<b>79</b>
<b>Figura 42.</b> EDX del plástico de la carcasa de las baterías.....	<b>80</b>
<b>Figura 43.</b> Espectro FT-IR obtenido del plástico .....	<b>80</b>
<b>Figura 44.</b> Espectro FT-IR reportado del PVC.....	<b>81</b>
<b>Figura 45.</b> Espectro FT-IR reportado del polipropileno.....	<b>81</b>
<b>Figura 46.</b> Variación de la conductancia de los lavados de los componentes de las baterías juntos...	<b>82</b>
<b>Figura 47.</b> Variación del TDS de los lavados de los componentes de las baterías juntos.....	<b>83</b>
<b>Figura 48.</b> Variación de la conductividad de los lavados de una batería a 75°C, sin agitación por	

1hora.....	84
<b>Figura 49.</b> Variación del TDS de los lavados de una batería a 75°C, sin agitación por 1 hora.....	84
<b>Figura 50.</b> Variación de la conductancia de los lavados 75°C con agitación mecánica periódica cada 10 min por una hora.....	86
<b>Figura 51.</b> Variación del TDS de los lavados 75°C con agitación mecánica periódica cada 10 min por una hora.....	86
<b>Figura 52.</b> Variación de la conductancia en lavados de los separadores de las baterías de plomo-ácido respecto a la velocidad de agitación a 75°C por quintuplicado.....	88
<b>Figura 53.</b> Variación del TDS en lavados de los separadores de las baterías de plomo-ácido respecto a la agitación a 75°C .....	88
<b>Figura 54.</b> Variación del pH en lavados de los separadores de las baterías de plomo-ácido respecto a la agitación a 75°C .....	89
<b>Figura 55.</b> Diagrama de Pourbaix del plomo <sup>42</sup> .....	89
<b>Figura 56.</b> Variación de la conductancia variando la temperatura a 600rpm.....	90
<b>Figura 57.</b> Variación del TDS variando la temperatura a 600rpm.....	90
<b>Figura 58.</b> Variación del pH variando la temperatura a 600rpm.....	91
<b>Figura 59.</b> Formación de precipitado de cloruro de plomo (PbCl <sub>2</sub> ) mediante prueba por vía húmeda	92
<b>Figura 60.</b> Voltamperometría cíclica del blanco.....	93
<b>Figura 61.</b> Voltamperometría cíclica de la solución de plomo del último lavado de los componentes de las baterías juntos.....	93
<b>Figura 62.</b> Voltamperometría de redisolución para soluciones a 2, 3, 4, 5, 6 y 7ppm de plomo.....	94
<b>Figura 63.</b> Voltamperometría de redisolución para curva de calibración por adición de estándar....	94
<b>Figura 64.</b> Curva de calibración sencilla para plomo.....	95
<b>Figura 65.</b> Curva de calibración por adición de estándar para plomo.....	95

En la actualidad, el desarrollo de nuevas metodologías para la recuperación de los componentes de las baterías de plomo-ácido es ampliamente investigado en países desarrollados mientras que en países latinoamericanos se presenta un retraso respecto a este tipo de actividades, lo cual hace necesario desarrollar metodologías para de esta forma contribuir con reducir el impacto ambiental al mismo tiempo de generar técnicas propias que aseguren una independencia tecnológica en este medio.

El presente trabajo de investigación consistió en diseñar una metodología de lavado de los componentes de las baterías de plomo-ácido que permita la descontaminación de los mismos antes de ser desechados. En primer lugar se estableció un procedimiento que involucró un estudio a fondo la composición química y la morfología de estos componentes, así como también un análisis de la composición de los lavados de los componentes, con el fin de optimizar y obtener las condiciones más sencillas y económicas de recuperación, en este caso la utilización de agua destilada para los lavados y el aprovechamiento del electrolito que constituye la batería, se realiza con el fin de minimizar los costos del proceso. De estos estudios se obtiene que el componente de las baterías que presenta mayor cantidad de plomo; aparte de los electrodos claro está, son los separadores. La literatura relacionada con la recuperación de baterías no reporta datos sobre el tratamiento de este componente de las Baterías. La eficiencia en los lavados de los separadores, se obtiene en un nivel óptimo cuando se trabaja controlando la agitación y la temperatura de trabajo (600 rpm y 75 °C respectivamente). En las aguas de los lavados de los separadores además de plomo, se encontraron otros elementos tales como; hierro, plata, magnesio, potasio, silicio, oxígeno, carbono y antimonio.

Para determinar la eficiencia de los lavados y hacer una comparación de técnicas se realizaron mediciones de conductividad total de sólidos disueltos, pH, estos resultados permitieron determinar la cantidad de iones extraídos en cada lavado. Los elementos extraídos fueron analizados de manera cualitativa usando la técnica de plasma inductivamente acoplado. Esta técnica junto a la voltamperometría de redisolución, permitió la determinación cuantitativa de plomo. Los resultados por ambas técnicas son muy similares e indican que los lavados fueron efectivos ya que los valores obtenidos de plomo están en el intervalo permitido para las aguas residuales a nivel industrial. Por otro lado la determinación de estos valores por vía electroquímica, indican que esta técnica puede ser utilizada de manera eficiente y permitiendo hacer un análisis rápido y de bajo costo.

### 1.1 Generalidades

#### 1.1.1 Importancia y evolución histórica de las baterías.

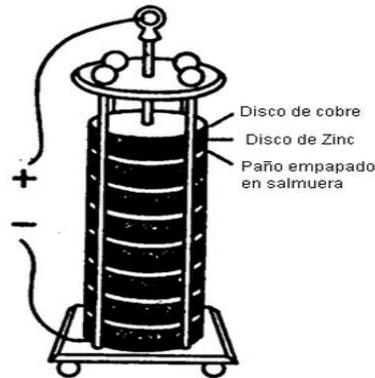
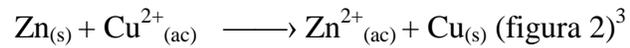
En la actualidad, la electricidad es la forma de energía más usada debido a su facilidad de transformación en otras formas de energía. En numerosas circunstancias se hace necesario el uso de la electricidad sin que se disponga de acceso a la red eléctrica, lo cual lleva a acumular energía para que pueda ser usada en el lugar y momento que se desee<sup>1</sup>. Los conocimientos acerca de la acumulación de energía datan de épocas muy remotas, encontrándose evidencias de alrededor de 2.000 años de antigüedad en una aldea cercana a Bagdad, donde se descubrieron un conjunto de vasijas de terracota las cuales contenían un rollo de lámina de cobre que albergaba una varilla de hierro, en las cuales se cree que se usó el jugo de limón o vinagre como electrolito (figura 1)<sup>2</sup>.



**Figura 1.** Modelo de “batería de Bagdad”<sup>2</sup>.

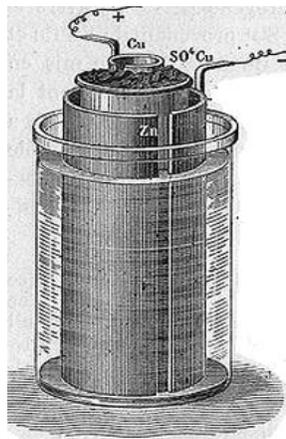
Sin embargo, no es sino a finales del siglo XVIII cuando Luigi Galvani comienza estudios serios acerca de la electricidad y su acumulación, lo cual inicia cuando estaba diseccionando una rana, sujeta con un gancho de metal; cuando tocó la pata de la rana con su bisturí de hierro, la pierna se encogió como si el animal aún estuviese vivo. Galvani creía que la energía que había impulsado la contracción muscular observada venía de la misma pierna, y la llamó "electricidad animal". Sin embargo, Alessandro Volta, un amigo y colega científico, no estaba de acuerdo, creyendo que este fenómeno estaba causado realmente por la unión o contacto entre dos metales diferentes que estaban unidos por una conexión húmeda. El propio Volta verificó experimentalmente esta hipótesis, y la publicó en 1791. La teoría fue perfeccionada hasta que, en 1800, Volta inventó la primera batería o generador electroquímico capaz de producir una corriente eléctrica mantenida en el tiempo determinado y por ello fue conocida como pila voltaica. La pila voltaica consiste en pares de discos de

cobre y zinc apilados uno encima del otro (de ahí el nombre de pila), separados por una capa de tela o de cartón impregnado en salmuera (figura 2), cuya reacción es:



**Figura 2.** Pila voltaica<sup>3</sup>.

Posteriormente un químico británico llamado John Frederic Daniell en 1836 inventó la pila Daniell, que consistía en una vasija de cobre llena de una disolución de sulfato de cobre, en el que se sumerge un recipiente de barro sin esmaltar lleno de ácido sulfúrico y un electrodo de zinc. La barrera de barro era porosa, lo que permitía a los iones pasar a través suya, pero impedía la mezcla de las dos disoluciones (figura 3)<sup>4</sup>.



**Figura 3.** Pila Daniell<sup>4</sup>.

Luego en 1844 William Robert Grove inventó una modificación de la pila Daniell, la cual consistía en un ánodo de zinc sumergido en ácido sulfúrico y un cátodo de platino sumergido en ácido nítrico, separados por barro poroso. La pila de Grove desprendía vapores tóxicos de óxido nítrico durante su operación<sup>5</sup>, pero además el platino era muy caro<sup>6</sup>.

En 1859, Gaston Planté inventó la batería de plomo-ácido, el primer acumulador, que podía regenerar las sustancias químicas gastadas haciendo pasar una corriente eléctrica en sentido inverso a través de ella. Esta se compone de un ánodo de plomo y un cátodo de dióxido de plomo sumergido en ácido sulfúrico. El primer diseño de Planté consistía en dos placas de plomo separadas por bandas de goma y enrolladas en espiral <sup>6</sup>.

En 1881, Camille Alphonse Faure inventó una versión mejorada que consistía en una celosía o rejilla de plomo en la que se apelmazó una pasta de dióxido de plomo, formando una placa. Varias planchas podían apilarse para obtener un mayor rendimiento. Este diseño fue más fácil de producir en masa (figura 4)<sup>6</sup>.



**Figura 4.** Diseño de batería de Faure<sup>6</sup>.

La batería de plomo aún se utiliza hoy en los automóviles y otras aplicaciones donde el peso no es un factor importante. El principio básico no ha cambiado desde 1859, aunque en la década de 1970 se desarrolló una variante que utiliza un electrolito en forma de gel en lugar de un líquido, permitiendo que la batería pueda ser utilizada en diferentes posiciones sin fallos o fugas<sup>5</sup>.

De igual modo se siguieron desarrollando baterías, siendo en 1889 cuando el científico sueco Waldemar Jungner, inventó el acumulador de níquel-cadmio (Ni-Cd), una batería recargable que tenía electrodos de níquel y cadmio en una disolución de hidróxido de potasio (potasa cáustica, KOH). Y posteriormente se comenzó la experimentación con baterías de litio en 1912 con G. N. Lewis, pero hasta la década de 1970 no se comercializaron las primeras baterías de litio<sup>1</sup>.

En la actualidad la gran variedad de tipos de batería y el gran aumento en su producción han generado grandes problemas respecto al tratamiento de los desechos de los mismos al finalizar su vida útil. Por lo cual se hace necesaria la creación de metodologías que permitan realizar el tratamiento de todos los

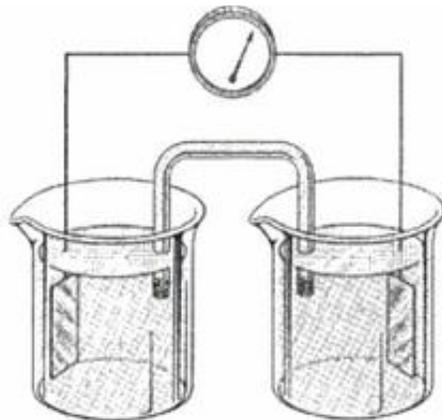
componentes de las mismas de modo que permitan reducir el impacto de estos desechos en el ambiente.

### 1.1.2 Electroquímica

La electroquímica ha sido definida clásicamente como la ciencia que trata de los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica, y de la producción de electricidad mediante la energía de reacciones químicas<sup>7</sup>.

### 1.1.3 Celda electroquímica

Los fenómenos electroquímicos que pueden ser estudiados ocurren en una celda, esta consiste esencialmente en dos electrodos sumergidos en la misma solución de un electrolito o en dos soluciones de electrolitos diferentes en recíproco contacto íntimo a través de un puente electrolítico. En la figura 5 se muestra una forma sencilla de representar una celda para una reacción electroquímica<sup>8</sup>.



**Figura 5.** Celda Electroquímica<sup>8</sup>.

Las celdas electroquímicas se clasifican en dos tipos<sup>8</sup>:

- Celda galvánica: es una celda electroquímica cuya reacción química es espontánea y la energía eléctrica generada puede ser convertida en trabajo útil para hacer funcionar otro sistema.
- Celda electrolítica: la reacción llevada a cabo en esta celda no es espontánea, para que ocurra es necesario aplicar una diferencia de potencial eléctrico del exterior del sistema.

#### 1.1.4 Reacción electroquímica:

Una reacción electroquímica es una reacción de intercambio de electrones producidas en la interfase electrodo-solución. Son reacciones en las que ocurren transferencias de electrones entre las especies participantes, generando un proceso de reducción (ganancia de electrones) u oxidación (pérdida de electrones), la cual tiene lugar en un electrodo<sup>9</sup>.

El cambio químico es producido por el intercambio de electrones realizado entre un electrodo y un aceptor o donador de electrones en una disolución<sup>10</sup>. Las reacciones electroquímicas son<sup>9</sup>:



El electrodo en el que se llevan a cabo oxidaciones recibe el nombre de ánodo, y en el que se efectúan reducciones se denomina cátodo<sup>8</sup>.

##### 1.1.4.1 Reacción electroquímica homogénea

Transferencia electrónica directa entre especies que se encuentran en una sola fase homogénea (sistemas oxido/reducción)<sup>10</sup>.

##### 1.1.4.2 Reacción electroquímica heterogénea

Transferencia electrónica entre especies que se encuentran en diferentes fases<sup>10</sup>.

#### 1.1.5 Reacción electroquímica en la superficie de los electrodos.

En los electrodos pueden tener lugar dos tipos de procesos. Unos son los ya indicados, en los que tiene lugar transferencia de cargas entre el electrodo y la disolución (oxidaciones y reducciones). En determinadas condiciones puede existir un margen de potenciales en el que no se produce transferencia de cargas entre un electrodo y la disolución, por ser procesos termodinámica o cinéticamente desfavorables, aunque, pueden tener lugar otros procesos, con adsorciones, cristalizaciones, etc., que modifican la interfase electrodo-disolución, originando transitoriamente cambios en la intensidad o en el potencial. Estos procesos se denominan no faradaicos<sup>11</sup>.

#### 1.1.6 Ecuación de Nernst<sup>12</sup>

La fuerza impulsora de una reacción viene expresada por la ecuación de Nernst, cuyos dos términos representan la fuerza impulsora en condiciones estándar y un término que expresa la dependencia de las concentraciones de los reactivos. La ecuación de Nernst da el potencial de una célula cuando la actividad de los reactivos no es la unidad.

La diferencia de potencial de equilibrio para un ion puede obtenerse de la ecuación de Nernst:

Para la semirreacción:



La ecuación de Nernst sería:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}$$

Dónde:

$E^\circ$ =potencial estándar de reducción

R= constante de los gases (8,314472J/Kmol)

T= temperatura (K)

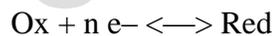
N= número de electrones en la semirreacción

F= constante de Faraday ( $9,64853415 \times 10^4$  C/mol)

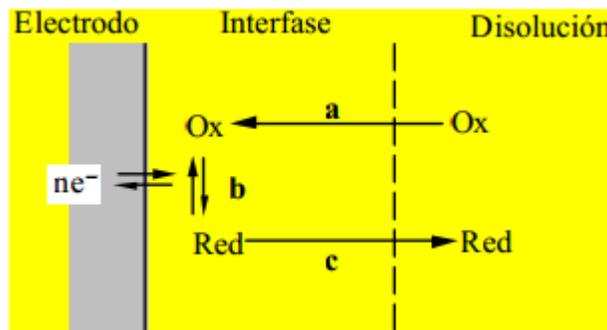
$A_i$ = actividad de la especie i

### 1.1.7 Etapas del proceso electroquímico<sup>13</sup>

Considérese la reducción de una especie oxidada, sobre la superficie de un electrodo:



El proceso, de forma simplificada, implica tres etapas, representadas en la figura 6



**Figura 6.** Proceso electrónico en un electrodo que funciona como un cátodo.

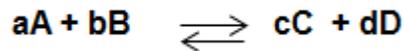
La etapa a) corresponde a la transferencia de materia desde el seno de la disolución hasta la interfase electrodo–disolución, mientras que en la b) tiene lugar la transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo. Finalmente, el producto de la reacción electroquímica (Red), debe abandonar la interfase para pasar a la disolución (etapa c).

### 1.1.8 Reversibilidad del proceso electroquímico<sup>13</sup>

Una reacción irreversible es aquella en la que los reactivos se transforman en productos hasta consumirse uno o todos los reactivos, se realiza únicamente en una dirección:



Si dicha reacción se realiza en ambos sentidos, es decir los productos reaccionan regenerándose para producir nuevamente los reactivos es una reacción reversible y se representa:



Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas, es decir, tienen lugar en el límite entre la fase electródica (a menudo un metal sólido o carbón), y la fase electrolito (a menudo una disolución de una sal en agua. La región “interfase”, experimenta diferencias durante la reacción en la velocidad de la misma, las concentraciones de las especies de las especies electroactivas y el potencial eléctrico. Cada uno de estos gradientes da lugar a una capa límite diferente cerca de la superficie del electrodo y a consecuencias físicas diferentes. Es muy importante apreciar la naturaleza del fenómeno que resulta de estos gradientes y de las capas límites que se forman. Algunas de estas capas (de concentración e hidrodinámica) lleva al transporte de materia de reactivos y productos dentro de la disolución afectando el equilibrio de las mismas.

### 1.1.9 Espontaneidad del proceso electroquímico<sup>14</sup>

Un proceso espontáneo es aquel capaz de proceder en una dirección dada, sin necesidad de que dicho acto sea impulsado por una fuente exterior de energía. Una reacción espontánea puede ser utilizada para generar energía eléctrica, mientras que a una reacción no espontánea se le debe aplicar un potencial eléctrico suficiente para que la misma se lleve a cabo.

## 1.2 Baterías eléctricas:

**1.2.1 Definición de batería:** Una batería, batería eléctrica, acumulador eléctrico o simplemente acumulador, es un dispositivo que almacena energía eléctrica, usando reacciones electroquímicas y que posteriormente durante la descarga la devuelve casi en su totalidad<sup>1</sup>.

**1.2.2 Constitución de las baterías.** Todas las baterías son similares en su construcción, su unidad básica es la celda electroquímica. En general las baterías están constituidas por (figura10)<sup>15,16</sup>:

- **Electrodos:** suelen ser placas con una rejilla y un material activo. La rejilla hace soporte mecánico del material activo y es el conductor eléctrico de la corriente generada. El material activo

suele prepararse en forma de pasta con una determinada consistencia que permita su aplicación en la rejilla.

- **Electrodo negativo:** también llamado ánodo, es el que durante la descarga (proceso espontáneo) de la batería ocurre el proceso de oxidación y los electrones producidos en la reacción salen al circuito exterior.
- **Electrodo positivo o cátodo:** es el electrodo en el que ocurre el proceso de reducción durante la descarga aceptando electrones del circuito exterior.
- **Electrolito:** es un conductor iónico que permite la transferencia de electrones en la celda por medio del desplazamiento de los iones entre el ánodo y el cátodo. Normalmente es una solución acuosa de un ácido, una base o sales.
- **Separadores:** aíslan las placas de diferente polaridad, evitando el cortocircuito en el interior de la celda, al mismo tiempo debe permitir el paso de iones (carga) a través de sí, estos deben ser porosos y resistentes a las condiciones agresivas del medio.
- **Elemento:** las placas y separadores deben ensamblarse para formar lo que se denomina elemento, que está formado por dos conjuntos de placas de diferente polaridad, donde las placas positivas y negativas van alternándose y están aisladas por los separadores. Las placas de la misma polaridad se unen eléctricamente por medio de la tira de conexión.

### 1.2.3 Clasificación de las baterías:

De acuerdo a la espontaneidad y reversibilidad de la reacción redox las baterías se clasifican en:

- Baterías primarias
- Baterías secundarias
- Celdas de combustible

**1.2.3.1 Baterías Primarias:** son aquellas no recargables donde la reacción que tiene lugar durante la descarga no es reversible. Cuando los compuestos químicos que se usan en la reacción se han transformado completamente, la pila está totalmente descargada, en la tabla 1 se presentan algunos ejemplos de baterías primarias<sup>17</sup>.

El proceso llevado a cabo en este tipo de baterías es llamado proceso de descarga y se lleva a cabo cuando una batería o celda es conectada a un consumo o una resistencia externa, a través del cual se produce un flujo de electrones que van desde el polo negativo al polo positivo. En el polo negativo se produce la oxidación, generándose cationes que emigran a través del electrolito y el separador al polo positivo o cátodo. En el polo positivo se produce la reducción del material que lo compone debido a los electrones que proceden del polo negativo. Se generan aniones que emigran a través del electrolito y del separador al polo negativo o ánodo como se muestra en la figura a continuación<sup>17</sup>.

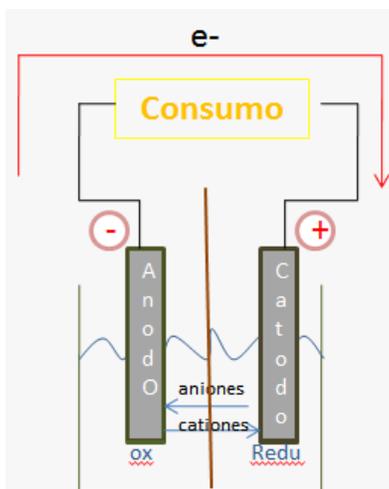


Figura 7. Proceso de descarga en las baterías<sup>1</sup>.

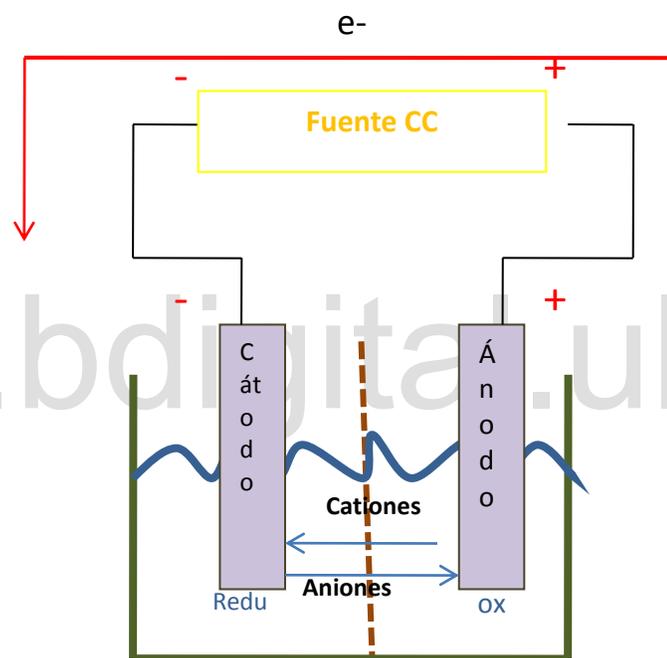
Tabla 1. Ejemplos de baterías primarias<sup>16</sup>

Ánodo /Cátodo	Características	Reacción General
Cinc, dióxido de manganeso, (Leclanché)	A baja temperatura puede almacenarse por 2 años. Económicas.	$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{MnO}_{2(s)} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(aq)} + \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)} + 2 \text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}$
Gel de polvo de cinc/dióxido de manganeso (alcalina)	Gran seguridad contra derrames.	$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{MnO}_{2(s)} \rightarrow \text{ZnO}_{(s)} + \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}$

**1.2.3.2 Baterías Secundarias:** son aquellas baterías en las que no solo ocurre el proceso de descarga, sino además los componentes internos pueden regenerarse durante un proceso de carga, conectándola a la red eléctrica, lo cual permite su uso repetidas veces, en la tabla 2 podemos observar algunas baterías secundarias<sup>18</sup>.

El número de ciclos de carga y descarga de estas dependerá del tipo, tamaño y condiciones de funcionamiento. En la actualidad este es el tipo de batería más usado a nivel mundial<sup>19</sup>.

Al unir el polo positivo y negativo de la fuente al electrodo positivo y negativo de la batería se produce un flujo de electrones por el circuito exterior y de iones en el interior de la celda en dirección opuesta a la operación de descarga como se muestra en la figura a continuación<sup>19</sup>.



**Figura 8.** Proceso de carga en las baterías<sup>1</sup>

**Tabla 2.** Ejemplos de baterías secundarias<sup>16</sup>

Ánodo /Cátodo	Características	Reacciones
Plomo-ácido	Popular, batería de bajo coste, funcionamiento a consumos grandes y bajas	$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$

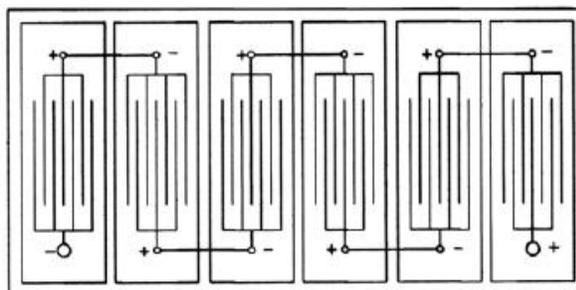
	temperaturas.	
Níquel-cadmio	Buen funcionamiento a temperaturas bajas, excelente vida cíclica.	$2\text{Ni(OH)}_3 + \text{Cd} \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$
NiHM	Vida cíclica corta.	$\text{M} + \text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MH}_x + \text{NiOOH}$

**1.2.3.3 Celdas de combustible:** Son similares a las baterías primarias, la diferencia radica en que en la celda de combustible los componentes son suministrados continuamente en la medida que son consumidos<sup>20</sup>.

### 1.3 Baterías de plomo-ácido:

Corresponde a una batería secundaria de bajo costo, segura y con características funcionales generalmente favorables, por lo que tienen gran aceptación para muchas aplicaciones diferentes<sup>21</sup>.

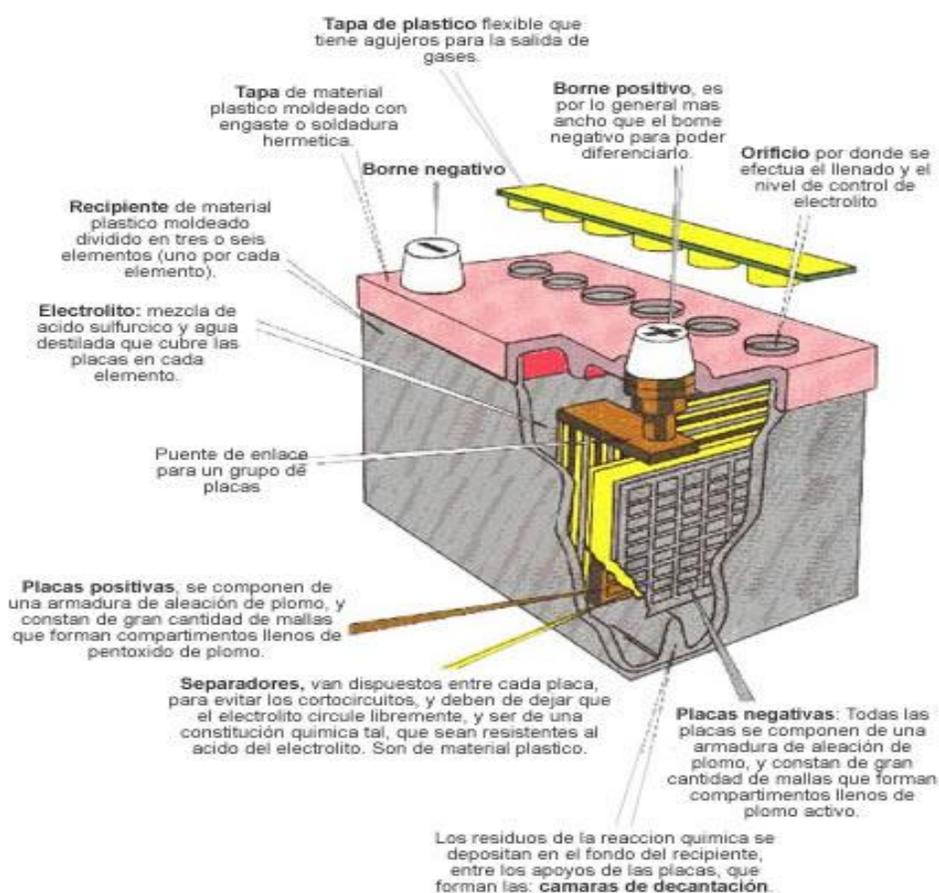
Este tipo de baterías por lo general contiene seis celdas individualmente separadas y conectadas en serie (figura 9), contenidas en una caja de polipropileno y ebonita<sup>22</sup>. Cada celda contiene un elemento (bloque de celdas) que está compuesto de placas positivas y negativas alternadas (electrodos), entre estas placas se encuentra un material micro poroso de aislamiento, que evita el contacto eléctrico entre los electrodos y que permite la conducción electrolítica libre<sup>23</sup>. Estos separadores pueden ser de celulosa, fibra de vidrio o mezclas de polímeros . El electrolito es ácido sulfúrico diluido que permea los poros de las placas y separadores y que llena los espacios libres de las celdas<sup>24</sup>.



**Figura 9.** Esquema de las conexiones internas de una batería<sup>24</sup>.

Los electrodos son de plomo y de óxido de plomo soportados sobre rejillas hechas de aleaciones de plomo con diferentes elementos químicos, estas aleaciones se clasifican en: plomo-antimonio (PbSb), plomo-calcio (PbCa) y plomo-calcio-plata (Pb-CaAg). Esta última es frecuentemente llamada calcio-plata. Además de estas aleaciones todas las rejillas contienen también materiales adicionales que no son explícitamente mencionados<sup>25</sup>.

Una batería de plomo y ácido tiene una vida útil de unos cuatro años. Produce unos 2V por pila (figura 10)<sup>26</sup>.

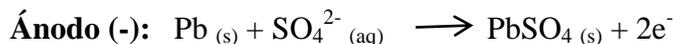
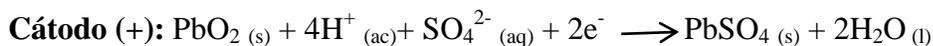


**Figura 10.** Composición de la batería de plomo-ácido<sup>21</sup>.

### 1.3.1 Proceso de carga y descarga de la batería de plomo-ácido

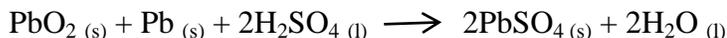
La batería de plomo fundamenta su funcionamiento en los fenómenos químicos de la electrólisis. Las placas de una batería nueva están formadas por rejillas metálicas en cuyos huecos hay óxido de plomo ( $\text{PbO}_{(s)}$ ) prensado. Si se aplica una corriente eléctrica a las placas de óxido de plomo sumergidas en el electrolito, debido a la ionización del electrolito circula de una placa a otra una corriente eléctrica. Al final del proceso en una placa no habrá más que plomo esponjoso ( $\text{Pb}_{(s)}$ ) y en la otra, dióxido de plomo ( $\text{PbO}_{2(s)}$ ). Tras la fabricación de una batería de plomo, ésta debe ser cargada eléctricamente para alcanzar la composición inicial de funcionamiento: las placas positivas cubiertas únicamente por dióxido de plomo y las negativas por plomo esponjoso<sup>26</sup>.

En esta situación puede comenzar un primer proceso de descarga de la batería de plomo. Si con el acumulador en estas condiciones se unen en las dos placas, por mediación de una lámpara (resistencia o carga externa), se producirá una corriente eléctrica, que irá desde la placa positiva de dióxido de plomo, a la negativa de plomo esponjoso, a través de la lámpara. Se generará un paso de corriente a través del electrolito que provoca que los cationes ( $\text{H}^+_{(aq)}$ ) de éste se enlacen al oxígeno del dióxido de plomo para formar agua ( $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ) y, a continuación, los iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) reaccionan con el plomo de ambas placas para formar sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_{4(s)}$ ). Al cabo de cierto tiempo, las dos placas estarán cubiertas por el mismo compuesto,  $\text{PbSO}_{4(s)}$ , por lo que deja de haber diferencia de potencial entre ellas y cesa la corriente. Se dice entonces que la batería de plomo se ha descargado por completo. Al mismo tiempo, la concentración en ácido sulfúrico del electrolito disminuye por la formación de agua. Las reacciones químicas que reflejan la descarga son<sup>26</sup>:



---

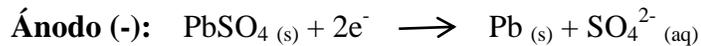
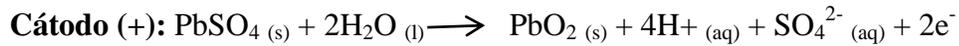
#### Reacción global de descarga:



Ambas semirreacciones producen iones  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$  debido a la oxidación del plomo esponjoso ( $\text{Pb}_{(s)}$ ) en el ánodo, y a la reducción del ion  $\text{Pb}^{4+}_{(aq)}$  del dióxido de plomo ( $\text{PbO}_{2(s)}$ ) en el cátodo. Estos iones se unen a los aniones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ), precipitando la sal  $\text{PbSO}_{4(s)}$ , que es muy poco soluble.

El potencial de la reacción global es ligeramente superior a 2 V, lo que explica que entre los seis acumuladores de una batería de plomo se obtenga una tensión de trabajo de 12 V<sup>26</sup>.

Para cargar el acumulador se hace pasar una corriente eléctrica en sentido contrario al de la descarga, con lo que vuelven a formarse el plomo esponjoso y el dióxido de plomo en las placas. Las reacciones químicas de la carga son exactamente las inversas a las de la descarga, siendo:



---

**Reacción global de carga:**



Es importante señalar que el Kps del PbSO<sub>4</sub> es de 1.6 x 10<sup>-8</sup> mientras que el PbO<sub>2</sub> no presenta solubilidad en agua.

### 1.3.2 Contaminación por plomo:

El plomo es un metal moderadamente abundante en la corteza terrestre, cuya producción mundial minera es aproximadamente 5.000.000 T/año. En América Latina se produce el 14% de ese total siendo los principales productores México y Perú. La tendencia en el incremento de la producción y uso del plomo en América latina ha incrementado el riesgo de exposición y daños a la salud de la población<sup>27</sup>.

Las intoxicaciones por plomo han sido siempre una de las enfermedades profesionales más reconocidas. Las batería de plomo-ácido son altamente contaminantes debido a su componente principal<sup>27</sup>.

El plomo inorgánico, bajo las formas de diversos compuestos, es usado en numerosos tipos de industrias y actividades, cuya magnitud exacta en América Latina y el Caribe es desconocida. Las más importantes son las industrias de baterías, metalúrgica, pigmentos para pinturas, alfarería, cables y productos químicos<sup>27</sup>.

La actividad humana en relación al plomo ha llevado a través de los tiempos a generar gran cantidad de desechos de dicho material hacia los diferentes componentes ambientales, aumentando y

diversificando progresivamente las condiciones de exposición a niveles cada vez más altos en el ambiente<sup>28</sup>.

Aunque el plomo no suele producir intoxicaciones agudas, su acumulación en el organismo hace que la exposición a dosis bajas a largo plazo, en el medio laboral o a través del aire, el agua o consumo de alimentos contaminados da lugar a una toxicidad crónica. Partiendo de que la exposición a una cierta concentración de plomo es inevitable, se considera que la concentración sanguínea normal de plomo en la población no directamente expuesta es de alrededor de 10 µg/dL como máximo<sup>29</sup>.

El plomo penetra en el organismo por todas las vías. En los pulmones se absorbe bien en forma de humos o partículas finas que son fagocitadas por los macrófagos alveolares. La absorción gastrointestinal depende de la solubilidad del tipo de sal de plomo y del tamaño de las partículas. Los adultos no absorben por esta vía más del 20-30% de la dosis ingerida, pero los niños absorben hasta un 50%. La absorción cutánea tiene escasa importancia, aunque pueden absorberse formas orgánicas de plomo. En la sangre, la mayor parte del plomo absorbido se encuentra en el interior de los hematíes. Desde aquí se distribuye a los tejidos alcanzándose una mayor concentración en huesos, dientes, hígado, pulmones, riñones, cerebro y bazo<sup>30</sup>.

En huesos y dientes, se acumula hasta el 95% del plomo absorbido por el organismo. El hueso es donde este metal se acumula mayoritariamente sustituyendo el calcio. Así la vida media del plomo en la sangre es de 25 días en adultos y 10 meses en niños, y en huesos de 90 días a 20 años, la eliminación de este metal por el organismo es a través de la orina y las heces<sup>31</sup>.

La intoxicación crónica por plomo produce en los seres humanos una enfermedad denominada saturnismo, la cual tiene una sintomatología variada que refleja la acción del plomo en diferentes órganos, entre estas están<sup>28,29</sup>:

- Sistema nervioso: Encefalopatía subaguda y crónica con afectación cognitiva y del ánimo. La cefalea, astenia, insomnio, irritabilidad y pérdida de la libido son síntomas iniciales de esta enfermedad
- Sistema hematopoyético: anemia con punteado basófilo en los hematíes.
- Sistema gastrointestinal: dolor abdominal de tipo cólico. Anorexia, vómitos y crisis de estreñimiento alternado con diarrea. Puede aparecer una coloración gris en las encías.
- Riñones: se acumula en las células de los riñones produciendo insuficiencia renal.
- Los niños presentan cambios neuropsicológicos como alteraciones del aprendizaje, reducción en el coeficiente intelectual, cambios de comportamiento con hiperactividad, reducción de

crecimiento, pérdida de agudeza auditiva y deficiencias en el tiempo de reacción y en la coordinación mano/ojo.

### 1.3.3 Producción de plomo

Minerales de plomo se extraen a un ritmo de más de tres millones de toneladas al año con un valor de mercado de alrededor de mil millones de dólares, y el mercado mundial de plomo refinado es de alrededor de 15 mil millones de dólares<sup>32</sup>.

Existen dos rutas principales de producción de plomo<sup>33</sup>:

- **La producción primaria:** es la obtenida a partir de concentrados de plomo y supone una serie de etapas que se resumen a continuación:

Extracción del mineral: Consiste en el laboreo de la mina para extraer un mineral bruto (todo-uno) que se somete a un tratamiento para conseguir concentrados ricos en plomo y con el mínimo contenido de otras sustancias.

Fusión: Reacción del concentrado con otros ingredientes para obtener el plomo bruto o "plomo de obra", mediante: la transformación de sulfuros a óxidos y reducción de los óxidos en un horno de cuba, con adición de coque y otras sustancias para conseguir el plomo bruto

- **La producción secundaria:** es la que se obtiene a partir de chatarras o residuos de plomo. A veces todo se reduce a una refusión de la materia prima secundaria con muy pocas operaciones complementarias, pero, cuando se trata de materias más complejas o de compuestos de plomo (las baterías desechadas, por ejemplo), hay que acudir a un proceso de fusión más complicado, que se complementa, generalmente, con el afino del plomo bruto obtenido en esa primera etapa. Los procesos a seguir son, en líneas generales, similares a los de la metalurgia primaria, aunque simplificados por basarse en materias primas de menor complejidad.

En Estados Unidos mas del 80% del plomo proviene de la produccion secundaria mientras que en europa alrededor del 60% del plomo proviene de la produccion secundaria<sup>34</sup>.

Los precios del plomo subirían en el 2014 tras el desempeño deslucido de este año, ya que una escasez de residuos y una débil producción de refinado fuera de China llevarían al mercado hacia un déficit y aumentarían los costos para obtener el metal físico<sup>34</sup>.

La perspectiva es que la producción mundial de plomo en el 2014 sería menor a la demanda en 26.000 toneladas<sup>34</sup>.

Alrededor de un 70 por ciento de las 9,4 millones de toneladas de plomo producidas anualmente se hacen con el residuo de baterías usadas, en general de autos<sup>34</sup>.

### 1.3.3.1 Mercado de baterías en Venezuela

**Tabla 3** Cantidad (Kg) de baterías importadas en Venezuela durante el periodo 2007-2011 <sup>36</sup>.

Tipo de batería	Kg importados en 2007	Kg importados en 2008	Kg importados en 2009	Kg importados en 2010	Kg importados en 2011
Baterías de plomo de arranque	19.349.490	20.481.199	19037.812.	17.003.284	11.068.224
Demás acumuladores de plomo.	1.131.566	404.950	801.662	1.415.827	190.457
Baterías de Ni-Cd	988.739	608.942	355.575	68.934	54.109
Baterías de Ni-Fe	2.211	3.663	586	887	1.654
Otros tipos de baterías	1.732.285	1.565.232	2.512.656	1.323.394	476.061

### 1.3.4 Reciclaje de baterías plomo-ácido:

Mayormente, en especial en países en desarrollo existen dos sectores dedicados al reciclaje de baterías. El sector formal comprende negocios habilitados y reglamentados, obtienen el material de comerciantes y proveedores, mientras que el sector informal está integrado por una multitud de negocios y garajes, algunos habilitados, otros no, cuyo material de trabajo es obtenido de chatarreros y basureros<sup>29</sup>.

El plomo es un material muy fácil de reciclar, pudiéndose reutilizar un número indefinido de veces y, aunque en todas ellas se someta a procesos de fusión, el producto final (el llamado plomo secundario) es en todo similar al primario obtenido a partir de minerales. Nunca ha sido tan importante como ahora recuperar y reciclar los metales contenidos en los residuos, y ello, por una doble razón<sup>30</sup>:

1. Los recursos minerales son limitados y no renovables. En el caso concreto del plomo, a las reservas hoy realmente conocidas se les estima una vida relativamente corta.
2. La valoración de los residuos metalíferos mediante su recuperación y reciclado es la forma de gestión más racional y ecológicamente recomendable.

Aproximadamente el 75 % del plomo puesto en los mercados se dedica a la fabricación de baterías, la mayoría de ellas del tipo "arranque", la vida de la batería es limitada, menor que la del automóvil, lo que supone que cada vehículo, a lo largo de su vida, desecha varias baterías, creándose así un flujo continuo de residuos plomíferos de dicha procedencia<sup>31</sup>.

La recuperación de las chatarras metálicas presenta la ventaja de que requiere menos energía (aproximadamente un 35-40 % menos) que la producción de plomo a partir de minerales. Además, el reciclado del plomo evita la dispersión de éste en el medio ambiente. Se estima que al menos el 85% del plomo que se consume puede reciclarse aunque, en la práctica se consigue algo menos siendo como se ha dicho especialmente alto el índice de recuperación del plomo contenido en las baterías desechadas<sup>37</sup>.

En todas las plantas que reciclan baterías, existe una primera unidad de separación de componentes. En esta unidad, inicialmente se extrae el ácido sulfúrico del electrolito y, a continuación, se trituran las baterías usadas para proceder a la clasificación de materiales. Entre estos materiales, se separa el polipropileno que se recicla en la misma planta, o se vende a otras industrias que se encargan de su reciclaje. Por otro lado se separan la pasta de plomo, el plomo metálico y sus aleaciones y, finalmente, se depositan los denominados residuos del triturado, entre los que se encuentran fracciones de vidrio, acero, PVC, y ebonita principalmente. El funcionamiento de la unidad de triturado y clasificación se basa en el resultado de sucesivas separaciones hidrodinámicas, mediante las cuales se procede con eficiencia al aislamiento de los distintos materiales<sup>38,39</sup>.

Tras la separación de componentes, se llevan a cabo las operaciones de recuperación del plomo. La inmensa mayoría de las plantas de reciclaje de baterías usadas, son fundiciones de plomo secundario, que emplean métodos pirometalúrgicos<sup>39</sup>.

**1.3.4.1 Método pirometalúrgico<sup>7</sup>:** consiste en la obtención y purificación de los metales, a través de la utilización del calor. Es la técnica más tradicional de extracción de metales, a partir de los minerales, eliminando los silicatos u otros minerales sin interés, que se desechan para obtener el metal a partir del mineral.

Este método de obtención fue el primero en ser utilizado. Metales como el hierro, níquel, cobre, oro, etc., se obtienen desde el mineral gracias a esta técnica, que es utilizada en gran proporción debido a

ser un proceso muy rápido en comparación con otros, pero tiene la desventaja de ser bastante contaminante para el medio ambiente.

El alto consumo de energía, así como la generación de elevadas cantidades de gases tóxicos, cenizas y las denominadas escorias, están estimulando la búsqueda de alternativas a los procesos pirometalúrgicos tradicionales por lo que se están estudiando métodos hidrometalúrgicos de recuperación<sup>29</sup>.

**1.3.4.2 Método Hidrometalúrgico<sup>7</sup>:** este método consiste en la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas.

Se basa en la concentración de soluciones en uno a varios elementos de interés metales, presentes como iones, que por reacciones reversibles y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica. Como resultado se obtiene una solución rica en el ion de interés y con características propicias para la próxima etapa productiva.

En general los metales extraídos por esta técnica son provenientes de los minerales anteriormente lixiviados en medios sulfato, cloruro, amoniacal, etc. Metales como cobre, níquel, vanadio, cromo y uranio, son extraídos de esta forma. Por ese último metal se dio comienzo a la Hidrometalurgia durante el auge de la industria nuclear apoyada económicamente por la segunda guerra y posteriormente guerra fría.

Los procesos hidrometalúrgicos normalmente operan a temperaturas bajas (en el rango de 25 a 250 °C). Las presiones de operación pueden variar de unos pocos kPa (kilopascales) (vacío) hasta presiones tan altas como 5000 kPa.

El punto fuerte de la hidrometalurgia radica en la gran variedad de técnicas y combinaciones que pueden ser usadas para separar metales una vez que han sido disueltos a la forma de iones en solución acuosa.

De los aproximadamente 15 kg que pesa una batería usada, unos 12 kg, la masa compuesta por el polipropileno (PP), la pasta de plomo, el plomo metálico y sus aleaciones son siempre tratados en procesos de reciclaje. La masa restante, formada por el ácido del electrolito y separadores, unos 3 kg por batería usada, es finalmente depositada en vertederos en la mayoría de los casos. Dado que una planta de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso procesa cientos de miles de baterías usadas al año, la generación de residuos que acaban en vertederos es enorme (más de 1 kt anual). El PVC y la ebonita, por las condiciones en las que se extraen, son difíciles de recuperar, por lo que la única manera de aprovecharlos sería extraer energía mediante su combustión. Aunque se realiza en algunas plantas, no

parece una elección ecológica, por los gases que se desprenden ( $\text{SO}_2$  y gases clorados especialmente). En cambio, la reutilización o valorización del electrolito, reduciría a menos de la mitad la generación de residuos no reciclados y podría aportar algún beneficio económico<sup>39,40</sup>.

Los procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de la pasta de plomo tienen una estructura común. En primer lugar se procede a una lixiviación de la pasta, gracias a la cual se obtiene una disolución con algunas impurezas. A continuación, algunos procesos hidrometalúrgicos incluyen una fase en que se purifica dicha disolución, mediante su filtrado o la adición de reactivos. Tras la purificación, llega la etapa propia de la hidrometalurgia: la electrodeposición. Los diferentes métodos ideados, proponen condiciones y materiales propios para la electrodeposición, buscando siempre el mayor rendimiento de la manera más económica. El plomo metálico es el producto de la electrodeposición y debe ser fundido en el horno de la unidad pirometalúrgica para la fabricación de lingotes de plomo refinado de alta pureza<sup>39</sup>.

La pirometalurgia es ideal para el reciclaje de los compuestos metálicos, pero ha demostrado ser poco viable para el tratamiento de la pasta de plomo. Los procesos hidrometalúrgicos son más exactos, limpios y controlados, y ya están apareciendo métodos que resultan incluso más económicos que el uso de hornos para la recuperación del plomo de la pasta. El objetivo de los procesos hidrometalúrgicos es el de complementar a los pirometalúrgicos, sustituyéndolos en el tratamiento de la pasta, logrando un proceso combinado más ecológico y rentable<sup>40</sup>.

#### **1.3.4.3 Reciclaje de plomo en Venezuela<sup>41</sup>.**

El negocio de la recuperación del plomo proveniente de baterías usadas ácidas se concentra en dos empresas que operan así bajo condiciones de oligopolio (Ducan Group y FUNMETAL). Estas recuperadoras formales se localizan en la zona central del país y presentan la tecnología más avanzada dentro de los actores del proceso de reciclaje. Existen en la cadena de recolección – transporte – reacondicionamiento o reciclaje otros actores de carácter informal y de menor envergadura, que tratan de competir en menor escala con los grandes productores y recicladores, reduciendo costos de producción a costa de mayores impactos para el ambiente y perjuicios a la salud.

Los pequeños fundidores se localizan en zonas de pobreza crítica, en locales no adecuados, de uso compartido con otras actividades, incluyendo vivienda, y bajo condiciones de insalubridad. No constituyen cuantitativamente un problema debido a que la actividad resulta cada vez menos rentable en el contexto económico del país. El porcentaje de recuperación de plomo es del 40% o inferior, y la adquisición de materia prima debe competir con los actores formales que ofrecen mejores precios.

Lo anterior, sumado a la reciente devaluación de la moneda, han convertido la exportación ilegal de baterías en el negocio informal de mayor rentabilidad. Este tráfico tiene como destino preferente a Colombia.

En la actualidad se realizan diversas jornadas de recolección de pilas y baterías, siendo los principales medios de recolección de baterías las empresas vendedoras de las mismas y los chatarreros

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

En razón de lo hasta aquí expuesto, queda claro que se hace necesaria la implementación de procesos de tratamiento y recuperación de los materiales provenientes de acumuladores electroquímicos y, aunque en los países más desarrollados estos procesos son aplicados con cierto éxito en los países en vía de desarrollo y subdesarrollados estos procesos deben adecuarse tomando en consideración sus respectivas realidades socioeconómicas, culturales y de desarrollo tecnológico. En particular en nuestro país tenemos un retraso importante en el desarrollo de las tecnologías necesarias para implementar estos procesos de forma que asegure la salud de la sociedad y la protección del ambiente. Por otro lado, la dependencia tecnológica es un obstáculo importante que debe ser superado para asegurar la independencia y soberanía tecnológica. Por tales razones en este trabajo se plantea la necesidad de desarrollar tecnologías y procesos propios para dar solución a este problema partiendo del estudio de los aspectos fundamentales que conllevaran a la separación o segregación de cada uno de los componentes o materiales constituyentes de las baterías a niveles de pureza adecuados para su reutilización. De forma que tales procesos sean adecuados y que no afecten la salud ni deterioren el medio ambiente.

### 2.1 Antecedentes

Considerando que a las reservas mineras de plomo se les estima una vida de entre 30 y 40 años, dentro de un tiempo, el reciclaje de baterías usadas será la actividad productora de plomo refinado de mayor capacidad y, por tanto, la que definirá las directrices del mercado del plomo, por lo que la creación de nuevas metodologías que permitan extraer la mayor cantidad de plomo con mayor pureza y la recuperación de todos los materiales constituyentes de este tipo de batería es de gran interés a nivel mundial<sup>27</sup>.

En este sentido varios investigadores han tratado este problema de forma sistemática y científica; así por ejemplo:

**David y Prengaman (1995):** desarrolló un método de recuperación del plomo de las baterías usadas utilizando los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. Para iniciar la recuperación del plomo se realiza la lixiviación ácida de la pasta de plomo. El objetivo de la lixiviación es disolver todo el plomo posible. Para ello se introduce la pasta en un reactor en el que se añade ácido clorhídrico (HCl) diluido en salmuera (solución de agua con sal, NaCl). Luego se introduce cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), que reacciona con el ácido clorhídrico de la solución y con el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  produciendo yeso ( $\text{CaSO}_4$ ). La siguiente etapa del proceso es la de purificación para eliminar otros posibles metales presentes. Tras la fase de purificación, queda en el reactor una salmuera en la que hay disuelto cloruro de plomo ( $\text{PbCl}_2$ ). Para extraer el plomo en forma de plomo en estado de oxidación 0, se pasa a la etapa de la electrodeposición. Posteriormente el plomo seco se introduce en un horno para alcanzar la fusión y a continuación producir plomo refinado de alta pureza.

**Ferracin, L y colaboradores (2002):** estudiaron el material de plomo para reciclaje de una empresa recicladora en Brasilia. La muestra se trató en primer lugar con NaOH, a fin para convertir todo el  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  luego al material obtenido se le realizaron análisis de solubilidad del material de plomo en 13 soluciones diferentes, escogiendo 3 de ellas para la etapa de lixiviado y electrorecuperación las cuales fueron:

- Ácido tetrafluorobórico (200 g / L).
- Glicerol (92 g / L) + hidróxido de sodio (120 g / L)
- Tartrato de sodio y potasio (150 g / L) + hidróxido de sodio (150 g / L)).

De estos el ácido tetrafluorobórico mostró una atractiva actuación para la lixiviación de electrolitos debido a su bajo costo y una fuerza de lixiviación razonable. Finalmente se realizó la electrodeposición en una celda de vidrio de tres electrodos (de acero inoxidable y grafito), obteniéndose un porcentaje de recuperación de plomo de 70%.

**Sonmez y Kumar (2009):** se concentraron en recuperar el óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ), dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) y sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ) provenientes de baterías desechadas por medio de una lixiviación de los dos primeros compuestos con ácido cítrico monohidratado ( $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); con lo cual obtuvieron unos cristales de citrato de plomo ( $(\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O})$ ) con ambos compuestos de partida con un porcentaje de recuperación de plomo de alrededor de 99% en ambos casos. El compuesto de sulfato de plomo, ( $\text{PbSO}_4$ ) fue tratado con ácido cítrico monohidratado ( $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y citrato de sodio dihidratado ( $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), con lo que se obtuvo: ( $3\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) el cual también presentó un alto valor de recuperación del plomo. El plomo posteriormente sufre un proceso de combustión-calcinación para obtener una pasta del metal.

**Volpe y colaboradores (2009):** realizaron el estudio de recuperación de plomo metálico contenido de la pasta de batería de plomo-ácido, mediante una lixiviación utilizando una solución de urea/ácido acético y posteriormente la purificación de otros metales presentes en las baterías usando como agente reductor hierro. La adición de cantidades adecuadas de ácido sulfúrico concentrado a la solución de purificación condujo a la recuperación cuantitativa de hierro (II) por cristalización de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Este método no generó los gases que generalmente se producen en los procesos de reciclaje tradicionales (pirometalúrgicos) aunque se necesita mantener la temperatura de la solución a 80 °C durante el lixiviado. Este procedimiento muestra un porcentaje de recuperación de plomo de 99,7%.

**Junging y colaboradores (2012):** desarrollaron un método de recuperación del plomo constituyente de las baterías de plomo ácido en el cual las partes de plomo son trituradas y tratadas con una solución de NaOH concentrado a 80°C. Posteriormente el plomo junto con la solución de NaOH es sometido a una electrólisis a una temperatura controlada de 85 °C en una celda de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo un electrodo de cobre, como electrodo auxiliar uno de plomo y un electrodo de Hg/HgO, como electrodo de referencia. La variación del voltaje en la celda fue entre 1,29 V y 1,43 V. Con este método se obtuvo una recuperación de plomo de un 99,8%, con emisión solo de gases de O<sub>2</sub> y bajo gasto de energía.

## 2.2 Hipótesis

Siempre es posible mejorar ó desarrollar una nueva metodología de reciclaje de las baterías de plomo-ácido basada en tratamientos hidrodinámicos, que genere la menor cantidad de desechos contaminantes por medio del conocimiento detallado de sus componentes por técnicas químicas y recuperando el plomo por medio del uso de técnicas electroquímicas las cuales permitan minimizar los costos de estos procesos.

## 2.3 Objetivos

### 2.3.1 General

Estudiar la constitución de las baterías de plomo-ácido, a objeto de recuperar los materiales y sustancias nocivas que la constituyen, para así, comenzar el desarrollo de una metodología que evite la contaminación del medio ambiente y permita el reciclaje de los componentes de las mismas.

### 2.3.2 Específicos

- Diseñar una metodología para el lavado eficiente que asegure la descontaminación de los materiales de las baterías de plomo-ácido.
- Evaluar la constitución de las baterías plomo-ácido y los métodos o procesos de extracción de las sustancias químicas presentes en ellas.
- Identificar los materiales y sustancias presentes en las baterías de plomo-ácido.
- Determinar la composición de los constituyentes de las baterías de plomo-ácido por diferentes técnicas.
- Determinar la composición de los lavados (lixiviados) de los separadores de las baterías de plomo-ácido por ICP y voltamperometrías de redisolución usando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo, como electrodo de referencia uno de platino y como electrodo de trabajo Ag/AgCl y comparar ambas técnicas.
- Diseñar una metodología para el tratamiento de los lavados necesarios para la recuperación de los componentes de las baterías de plomo-ácido.

#### 3.1 Técnicas empleadas:

En este caso en particular se utilizarán específicamente las siguientes técnicas de análisis:

##### 3.1.1 Técnicas de separación / identificación<sup>8</sup>:

El término separación es amplio. Básicamente puede considerarse como una operación que consiste en dividir una mezcla en, al menos, dos partes de composición distinta. La separación es un proceso físico, pero a menudo implica procesos químicos.

La importancia de las técnicas de separación es cada vez más notoria.

##### 3.1.1.1 Precipitación<sup>48</sup>:

Las reacciones de precipitación tienen varias aplicaciones en análisis. En las separaciones, las reacciones de precipitación se utilizan de dos maneras; por una parte el precipitado obtenido es la sustancia de interés, y de otra actúa como colector de la sustancia de interés. Por lo general las reacciones de precipitación se llevan a cabo al añadir un reactivo determinado denominado precipitante el cual forma compuestos o sales no solubles con la sustancia de interés en la solución.

La precipitación química es de vital importancia para el tratamiento de residuos peligrosos principalmente para la eliminación de iones de metales pesados. Es de vital importancia para la precipitación el conocimiento de las constantes de producto de solubilidad del compuesto a precipitar ya que esta permite definir las condiciones de equilibrio en las disoluciones de interés.

##### 3.1.1.2 Evaporación<sup>49</sup>

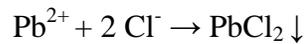
Mediante este método se separan mezclas homogéneas formadas por un sólido soluble y no volátil en un líquido evaporable. Se utiliza para obtener sustancias relativamente puras.

##### 3.1.1.3 Análisis químico por vía húmeda<sup>51</sup>.

Estos ensayos determinan cualitativa y cuantitativamente la composición mineral, mediante el empleo de reactivos (normalmente ácidos), que disuelven los minerales y rocas. La determinación por vía

húmeda da resultados bastante exactos, pero exige un mayor trabajo y requiere un equipo de laboratorio más sofisticado.

Para la identificación de plomo la prueba se realiza adicionando HCL con lo cual debería formarse un precipitado de color blanco debido a que estos forman un cloruro de plomo insoluble el cual indicaría la presencia del plomo en la solución de estudio. La reacción química para la formación de este precipitado es:



$$\text{pk}_{\text{SPbCl}_2} = 1,6 \times 10^{-5}$$

### **3.1.2 Microscópicas :**

#### **3.1.2.1 Microscopia óptica<sup>52</sup>.**

La microscopía óptica nos permite conocer la microestructura de muestras biológicas e inorgánicas mediante la interacción con un haz de luz (fotones). Los aumentos en microscopia óptica vienen dados por el producto de la magnificación de los oculares con la de las lentes-objetivos.

Para ver las imágenes de esta interacción se hace uso de los microscopios ópticos. El poder de aumento de una lente está determinado por el grado de curvatura de su superficie y la distancia focal. En las lentes convexas mientras mayor sea la curvatura, menor será la distancia focal y mayor será el aumento, el microscopio óptico aumenta en dos etapas y puesto que una sola lente no es suficiente se deben colocar varias lentes una detrás de la otra, potenciando de esta manera el poder de aumento. El primer juego de lentes, cercano al objeto en estudio, se denomina objetivo y el segundo juego, cercano al ojo del observador se denomina ocular. Cada sistema de lentes es capaz de producir una imagen aumentada cuyo valor se enuncia con la letra x, así que 10x significa que la imagen está aumentada 10 veces.

El microscopio óptico basado en lentes ópticos es también conocido como microscopio de luz, (que utiliza luz o "fotones") consiste en hacer pasar luz visible de una fuente (difractada, reflejada o refractada en el sujeto de estudio) a través de lentes ópticos simples o múltiples, para lograr una vista ampliada de la muestra. La imagen resultante puede ser detectada directamente por el ojo humano, impresa en una placa fotográfica o registrada y mostrada digitalmente. Esta técnica permitirá estudiar la morfología de los componentes de las baterías.

### 3.1.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) <sup>51</sup>.

La microscopia de barrido electrónico proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, la cual es necesaria para entender el comportamiento de ciertos sistemas sobre las superficies.

La resolución máxima del SEM es en el orden de 3-5 nm y el entorno de la muestra es normalmente el vacío. La muestra se somete, normalmente, a un proceso de recubrimiento con lámina de oro, o carbono, para aumentar la conductividad eléctrica. De una forma simplificada, la técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la muestra. La microscopía de barrido y de transmisión son técnicas muy usadas en el estudio y análisis de las características micro estructurales de objetos sólidos. La diferencia entre estas radica en que la microscopia electrónica de barrido nos permite observar muestras en tres dimensiones, mientras que la microscopia de transmisión solo se pueden observar en dos dimensiones, lo cual representa una pérdida de información relacionada con el espesor. Además para esta última técnica la muestra debe prepararse de manera que esta sea lo más delgada posible, como para ser transparente al haz de electrones. Ambos sistemas deben trabajar al vacío.

La muestra es colocada en un pequeño espacio, al cual se le hace vacío después de cerrada la puerta. La puerta tiene tres palancas que el operador usa para: subir y bajar la muestra, rotar la muestra y acercarla o alejarla. Un haz delgado de electrones, es producido en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento de un filamento metálico (10-30 KV).

La corriente de electrones se enfoca en un punto de la superficie de la muestra por medio de un sistema de lentes electromagnéticas condensadoras.

El rayo de electrones primarios sigue un recorrido a través de la columna de vacío del microscopio, esto, con el propósito, de evitar la dispersión de los electrones. El trayecto del haz de electrones es enseguida modificado por un conjunto de bobinas deflectoras (placas cargadas “deflectoras del haz de corriente”) que lo hacen recorrer la muestra punto por punto y a lo largo de líneas paralelas (barrido), y a su vez atraviesa las lentes condensadoras o electromagnéticas que le permiten ser reenfocado o centrado hacia la muestra. Posteriormente, el diámetro del haz de electrones puede ser modificado al pasar por las lentes objetivas que controlan la cantidad de electrones dentro de este.

Cuando los electrones primarios golpean la muestra, son emitidos electrones secundarios por el propio espécimen. Estos electrones secundarios son atraídos por un colector (“detector de centelleo” que

emite fotones cuando es excitado por los electrones que inciden sobre el) donde se aceleran y se dirigen al escintilador, donde la energía cinética Es convertida en puntos de mayor o de menor luminosidad, es decir, en luz visible. Esta técnica nos dará información sobre la estructura y morfología de los componentes de las baterías de manera más detallada que la microscopía óptica.

### **3.1.3 Espectroscópicas:**

Los métodos espectroscópicos constituyen una herramienta de indudable valor en la investigación de la estructura y de la dinámica de la materia, desde la escala atómica hasta las grandes moléculas de la vida<sup>36</sup>.

La espectroscopia es el estudio de la interacción electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante. El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y se relacionan con los niveles de energía implicados en una transición cuántica<sup>53</sup>.

Al contrario que en los ensayos químicos, la mayoría de las técnicas espectroscópicas no son destructivas, es decir, no destruyen la muestra durante el análisis por lo cual; se pueden realizar diferentes tipos de espectros con una pérdida mínima de muestra de muestra<sup>54</sup>.

#### **3.1.3.1 Infrarrojo (FT-IR) <sup>51</sup>.**

Esta técnica espectroscópica de absorción analiza la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces con la radiación infrarroja. Cuando la radiación infrarroja atraviesa una sustancia, parte de esta radiación se transmite, mientras el resto es absorbido en distinto grado, en función de la sustancia y la longitud de onda de la radiación. La absorción de la radiación IR lleva las partículas de la muestra de su estado normal a temperatura ambiente a uno o varios estados excitados de energía más elevada, provocando cambios en el modo de vibración de las moléculas. Como la energía asociada a estos cambios es de la misma naturaleza que la radiación infrarroja, se puede hacer el estudio en esta región espectral<sup>56</sup>.

Esta técnica se empleó para estudiar la composición de los separadores de las baterías y la carcasa plástica de las mismas.

### 3.1.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)<sup>57</sup>.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.

La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes.

Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (Figura 14). Por la naturaleza del haz (fotones), la técnica XPS se puede aplicar tanto a materiales conductores (como metales) como no conductores (como óxidos, polímeros y cerámicos).

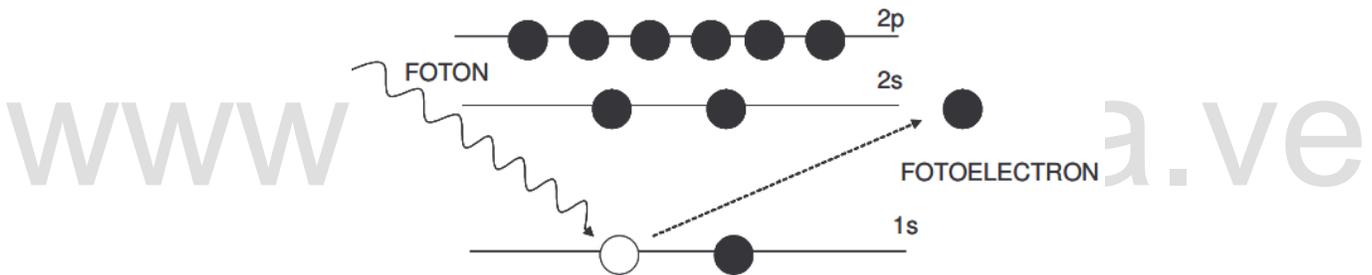
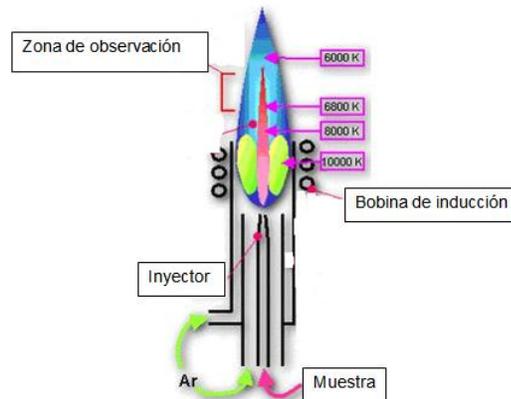


Figura 11. Emisión de fotoelectrones<sup>57</sup>.

### 3.1.3.3 Plasma inductivamente acoplado (ICP)<sup>58</sup>.

EL método analítico de Inducción de Plasma Acoplada es una técnica usada para detectar las trazas de metales en diversos tipos de muestras. La meta del ICP es hacer que los elementos emitan su onda específica de luz la cual puede ser medida. El ICP está diseñado para generar plasma, el cual es un gas en el que hay átomos presentes en estado ionizado. En esta técnica, se introduce continuamente la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma. Debido las altas temperaturas generadas en el plasma, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades

de las líneas. La información es procesada por el sistema informático. En la figura 15 se muestra la estructura de la llama empleada para el análisis por ICP.



**Figura 12.** Estructura del plasma empleado para el análisis por ICP<sup>58</sup>.

El ICP necesita estrictamente que las muestras a analizar estén en solución. Es preferible que sea una solución acuosa, ya que las soluciones orgánicas necesitan una preparación antes de ser inyectadas dentro del sistema, si esto no se realiza se puede tapan el equipo.

Esta técnica nos permitirá realizar el estudio de la composición de plomo en las agua de lavado de los componentes de las baterías.

### 3.1.4 Electroquímicas:

#### 3.1.4.1 Conductimétricas

La conductimetría es una técnica electroquímica basada en el paso de corriente eléctrica a través de una disolución. Se basa en la medida de la conductividad de la disolución<sup>59</sup>.

##### 3.1.4.1.1 Conductividad<sup>59</sup>.

La conductividad de la disolución es la facilidad con que fluye la corriente eléctrica a través de ella. La conductividad se expresa en ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) o S.cm-1 (Siemens/centímetro); La unidad de medida de la conductancia en el Sistema internacional de unidades es el Siemens.

La conductividad electrolítica está relacionada con la presencia de sales en solución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico.

Las determinaciones de la conductividad reciben el nombre de determinaciones Conductimétricas y tienen muchas aplicaciones como, por ejemplo:

- En la electrólisis, ya que el consumo de energía eléctrica en este proceso depende en gran medida de ella.
- En los estudios de laboratorio para determinar el contenido de sales de varias soluciones durante la evaporación del agua (por ejemplo en el agua de calderas o en la producción de leche condensada).
- En el estudio de las basicidades de los ácidos, puesto que pueden ser determinadas por mediciones de la conductividad.
- Para determinar las solubilidades de electrólitos escasamente solubles y para hallar concentraciones de electrólitos en soluciones por titulación.

La conductividad se divide en dos tipos:

- Conductividad específica o inversa de la resistividad específica, es también definida como la conductancia de una disolución en una celda unidad (de 1cm de longitud y 1cm<sup>2</sup> de superficie). Es una magnitud aditiva donde contribuyen tanto el soluto como el solvente.
- Conductividad molar es una magnitud que da cuenta de la capacidad de transporte de corriente eléctrica de un electrolito en disolución.

Con esta técnica se determinó la conductividad de las soluciones de los lavados de las baterías para estudiar las propiedades de las mismas.

#### 3.1.4.1.2 Total de sólidos disueltos (TDS)<sup>60</sup>

Los sólidos disueltos o salinidad total, es una medida de la cantidad de materia disuelta en el agua. El TDS y la conductividad eléctrica están estrechamente relacionadas. Una forma de relacionar las mismas se da por la siguiente ecuación:

$$Kc= T$$

Dónde:

K= conductividad expresada en  $\mu\text{S}$

C= coeficiente de correlación (establecido a una temperatura estándar)

T= sólidos disueltos totales

El origen de los sólidos disueltos puede ser múltiple, orgánico e inorgánico, tanto en aguas subterráneas como superficiales. Aunque para las aguas potables se indica un valor máximo deseable de 500ppm, el valor de los sólidos disueltos no es por si solo suficiente para determinar la pureza del agua.

#### **3.1.4.2 Potenciométricas<sup>61</sup>**

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico de un electrodo sumergido en una disolución. A partir de este potencial se puede establecer la concentración de una especie electroactiva presente en la disolución. La medida potenciométrica que se va a realizar es la medición del pH de las disoluciones de los lavados, para lo cual se emplea un pHmetro el cual es un sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución.

La determinación de pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una fina membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de protones. Una celda para la medida de pH consiste en un par de electrodos, uno de Calomel (mercurio, cloruro de mercurio) y otro de vidrio, sumergidos en la disolución de la que queremos medir el pH.

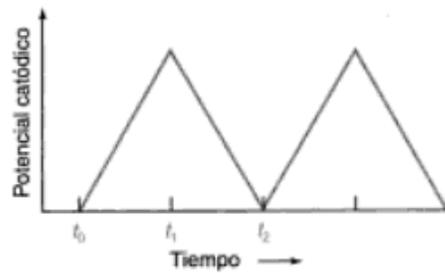
#### **3.1.4.3 Voltamperométricas<sup>62</sup>**

Son un conjunto de métodos electroanalíticos en los cuales la información sobre el analito se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado.

##### **3.1.4.3.1 Voltamperometría cíclica**

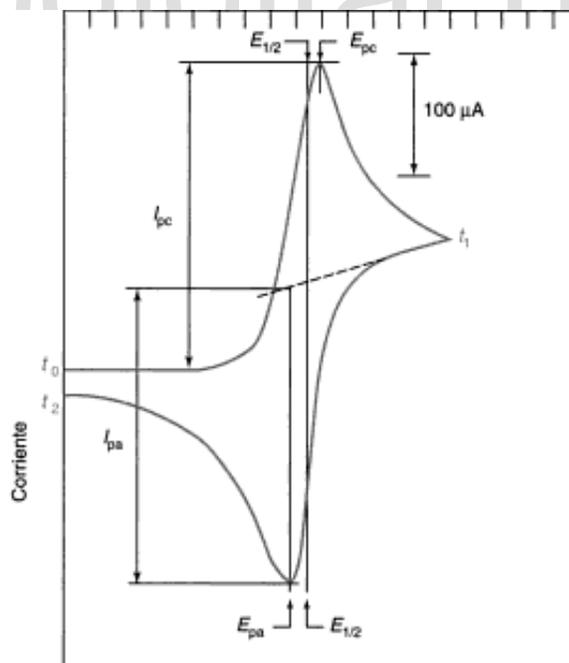
Está basada en relación que existe entre corriente y voltaje durante un proceso electroquímico<sup>63</sup>. La voltamperometría cíclica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas<sup>64</sup>.

En la voltamperometría cíclica se aplica al electrodo de trabajo una forma de onda triangular como la de la figura 16. Después de aplicar una rampa de voltaje entre el tiempo  $t_0$  y  $t_1$ , se invierte la rampa para volver a llevar el potencial a su valor inicial del tiempo  $t_2$ . El ciclo se repite las veces que se considere necesario<sup>65</sup>.



**Figura 13.** Forma de la onda para voltamperometría cíclica<sup>64</sup>.

La respuesta generada es mostrada en la figura 17, donde en la primera parte del voltamperograma cíclico que empieza a  $t_0$  muestra una onda catódica. En lugar de estabilizarse el valor máximo de la onda, la corriente disminuye a medida que aumenta el potencial. Esta disminución tiene lugar porque desaparece el analito en las proximidades del electrodo. Después se invierte el potencial y finalmente se oxida el producto reducido cerca del electrodo dando lugar a una onda anódica. Por último a medida que disminuye el producto reducido de nuevo disminuye la corriente anódica a su valor inicial. La figura 17 corresponde a una reacción reversible que es suficientemente rápida para mantener concentraciones de equilibrio de reactivo y producto en la superficie del electrodo, además las corrientes de pico anódico y catódico tienen la misma magnitud.



**Figura 14.** Voltamperograma cíclico<sup>64</sup>.

### 3.1.4.3.2 Voltamperometría de redisolución<sup>65</sup>.

Este método consta de tres etapas:

- Pre concentración o acumulación.
- Reposo.
- Redisolución.

En la primera etapa, la especie de interés se deposita sobre la superficie del electrodo (mediante reacción química, electroquímica o adsorción), en condiciones de agitación intensa de la disolución, por lo que también se denomina etapa de electrodeposición. En esta etapa de acumulación es esencial que la agitación, tiempo de electrolisis y reproducibilidad del electrodo estén perfectamente controlados para que la experiencia sea reproducible.

La segunda etapa o etapa de reposo tiene por objeto asegurar una distribución uniforme de la sustancia en todo el electrodo, lo que se consigue utilizando un tiempo de reposo intermedio entre la deposición y la redisolución.

La etapa de redisolución da información útil desde el punto de vista analítico a partir del depósito formado. En esta etapa, el depósito se redisuelve electroquímicamente.

Dependiendo de la naturaleza del proceso de redisolución aparecen los siguientes métodos<sup>66</sup>:

- **Voltamperometría de redisolución anódica:** la etapa de acumulación se lleva a cabo por electrodeposición catódica a un potencial correspondiente a la meseta de difusión de la onda de reducción del analito sobre el electrodo de trabajo empleado. Se acumula así el metal reducido bajo la forma de amalgama de película adherida. La medida se efectúa mediante barrido de potencial en dirección positiva y la señal analítica está constituida por el pico anódico que aparece al potencial al cual se reoxida el metal depositado.
- **Voltamperometría de redisolución catódica:** esta técnica presenta a su vez dos variantes. En el primer caso el analito se acumula sobre la superficie del electrodo de trabajo en forma de sal poco soluble o compuesto de coordinación adsorbido formado por la sustancia a determinar y los iones procedentes de la disolución del electrodo de trabajo. Durante la etapa de acumulación se mantiene un potencial al cual se produce la disolución anódica del material del electrodo en presencia del analito. La etapa media emplea un barrido de potencial en dirección negativa y la

señal analítica consiste en el pico catódico que aparece al potencial al cual se produce la redisolución del catión y del ligando unido a él, en esta técnica se utilizan electrodos de mercurio o de plata los cuales permiten llevar al cabo el proceso descrito. La segunda variante de este método emplea electrodos inertes de carbono o metales nobles para la determinación de iones como Mn (II) o Pb (II) que pueden acumularse por deposición anódica como óxidos de valencia superior.

Esta técnica nos permitió determinar y recuperar el plomo presente en las soluciones provenientes de los estudios de los lavados de las baterías

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

#### 4.1 Reactivos

Todos los experimentos se realizaron empleando reactivos de grado analítico y gases de alta pureza sin tratamiento previo como se muestra a continuación:

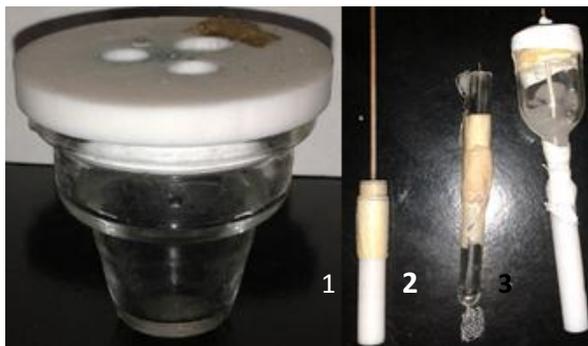
**Tabla 4.** Especificación de los reactivos empleados.

Reactivo	Formula Molecular	Casa comercial	Pureza
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rielden de Haen	95-97%
Ácido clorhídrico	HCl	Riedel de Haen	37%
Nitrato de plomo	PbNO <sub>3</sub>	Rielden de Haen	99%
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	U.A.P	AGA

- Las baterías usadas fueron marca Jackyl de 12V, 4Ah. Con un peso promedio mostrado en la tabla 5.

#### 4.2 Celda electroquímica y electrodos y su tratamiento.

Los estudios electroquímicos voltamétricos se realizaron en una celda de vidrio en forma cónica (Figura 15) y utilizando tres electrodos: como electrodo de trabajo se usó un electrodo de carbón vítreo, como contra electrodo se empleó una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (KCl sat.).



**Figura 15.** Celda y electrodos.

(1) electrodo de trabajo, (2) contra electrodo, (3) electrodo de referencia).

Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo fue tratado mecánicamente puliéndolo con alúmina de 0,3 y 0,05  $\mu\text{m}$  de diámetro y sometidos posteriormente a ultrasonido por 5 minutos, posteriormente, antes de cada estudio electroquímico el sistema en estudio fue purgado con nitrógeno durante 5 minutos.

### 4.3 Instrumentación y equipos

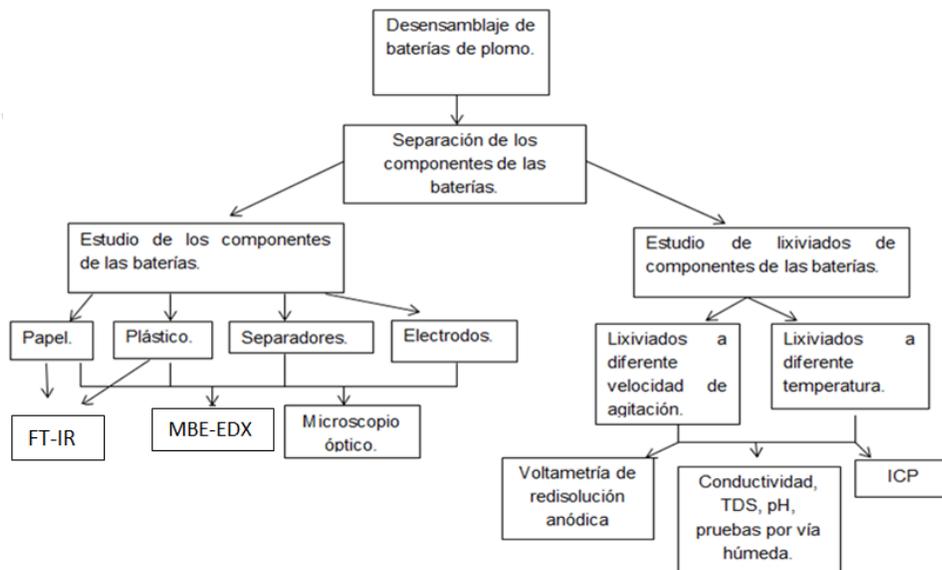
- Balanza analítica Satorius® , modelo: CP2P)
- Todas las soluciones acuosas se prepararon con agua ultra-pura obtenida de un sistema MilliporeMilli Q™.
- Las medidas potenciométricas se llevaron a cabo con un pH-metro Cuson®, modelo Basic 20.
- Los estudios espectroscópicos por FT-IR se realizaron usando un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 con un módulo de ATR ubicado en el laboratorio de espectroscopia molecular de la Facultad de Ciencias perteneciente a la Universidad de Los Andes.
- Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con ayuda de un Potenciostato/Galvanostato Bas® modelo 100A (figura 16).
- Los estudios por microscopía electrónica se realizaron con un microscopio electrónico Hitachi® modelo S-2500 acoplado a un equipo de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).
- Los estudios de microscopia óptica se realizaron en un microscopio óptico Nikon® tipo 108 DIAPHOT 300 con cámara a color TK1085U.
- Todas las baterías utilizadas fueron desensambladas con un esmeril marca Dremel.
- Para el calentamiento y agitación de los lavados se utilizó una plancha de calentamiento P Selecta Agimatic®.
- Las medidas conductimétricas se realizaron con un conductímetro marca SperScientific®.
- Equipos de protección: máscara de cara completa, máscara de protección respiratoria, guantes, bata de laboratorio, delantal.
- Los estudios de composición de los lavados se realizaron con equipo de plasma inductivamente acoplado marca LibertyAx®, modelo: Varian ICP. Ubicado en el laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Ciencias perteneciente a la Universidad de Los Andes.



**Figura 16.** Potenciostato/Galvanostato Bass 100<sup>a</sup>.

#### 4.4 Metodología

Para el cumplimiento de los objetivos trazados fue necesaria la implementación de una metodología experimental que permitió el estudio de los componentes de las baterías de plomo para el posterior diseño de una metodología de recuperación de las mismas. A continuación, se presenta el esquema experimental desarrollado durante la investigación:



**Figura 17.** Esquema metodológico de la investigación.

##### 4.4.1 Limpieza del material de vidrio

La limpieza del material de vidrio se realizó sumergiendo el mismo en una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico y ácido nítrico durante 24 horas y posteriormente se lavó con abundante agua ultra pura.

#### 4.4.2 Desensamblaje de los baterías componentes de las de plomo-ácido:

Se recolectaron una serie de baterías de plomo-ácido (10 en total) de la misma marca: Jackylde 12V y 4A/h cuyas dimensiones son: 7x9x10 cm (Figura 18) y tienen un peso promedio de  $1354 \pm 0.1$  g. Estas fueron desensambladas y se pesaron los componentes por separado, obteniéndose una masa promedio de las mismas y de sus componentes mostrados en la tabla 5.



Figura 18. Batería JACKYL empleada.

Se les realizaron una serie de orificios a las baterías para verificar si aún tenían electrolito, resultando todas las baterías sin este. Luego se desensamblaron haciendo cortes en todas sus caras, (Figura 19), lo cual permitió la separación de sus componentes los cuales posteriormente fueron pesados por separados, clasificados y guardados en bolsas herméticas para su posterior uso. En la tabla 5, se muestra el peso obtenido de cada uno de los componentes de las baterías.

**Tabla 5.** Peso seco promedio de los componentes de las baterías usadas.

Componente	Peso promedio (g)	% respecto al peso total de la batería
Plástico	243,0 ± 0,1	17,9
Separadores	71,0 ± 0,1	5,4
Electrodo de plomo	497,0 ± 0,1	36,7
Electrodo de dióxido de plomo.	543,0 ± 0,1	40,1
Total	1354,0 ± 0,1	100,0



**Figura 19.** Desensamblaje de las baterías de plomo-ácido.

#### 4.4.3 Estudio de los componentes de las baterías de plomo-ácido:

Una vez que se desensamblaron las baterías se separaron y clasificaron sus componentes, para luego realizar la caracterización de estos, la cual se realizó en primera instancia sin lavar los mismos.

Para el estudio de los componentes se emplearon las siguientes técnicas: infrarrojo, microscopia electrónica con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y microscopia óptica.

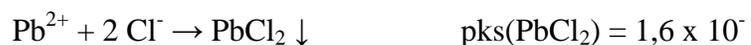
- Microscopia óptica: las muestras fueron cortadas en segmentos de 2 cm x 2 cm, empleando un esmeril y analizadas en el microscopio óptico con diversas magnificaciones (4X, 10X, 20X, 40X).
- Microscopia electrónica con EDX: las muestras metálicas fueron recortadas en pequeños trozos y analizadas directamente, mientras que las muestras no metálicas (separadores y plástico) fueron recubiertas con una fina capa de carbono antes de ser analizadas.
- Espectroscopia FT-IR: las muestras fueron secadas en una estufa a 60°C por 24 horas y posteriormente analizadas con el equipo anteriormente descrito. Mediante esta técnica se estudiaron los separadores y la carcasa plástica de la batería.

#### 4.4.4 Estudio de los lavados de los componentes de las baterías de plomo-ácido.

Con el objetivo de determinar la eficacia de los lavados de los componentes de las baterías con agua destilada, se realizaron una serie de lavados de los mismos a un tiempo fijo de una hora y utilizando vasos de precipitado de 1L, variando los siguientes parámetros: volumen de agua, temperatura y agitación. Estos lavados fueron realizados de la siguiente forma:

1. Lavados sin agitación de todos los componentes juntos de las baterías a temperatura ambiente (7 lavados).
2. Lavados sin agitación de los componentes de las baterías por separado a 75°C (12 lavados).
3. Lavados con agitación leve cada 10 min de los componentes de las baterías por separado a 75°C (7 lavados).
4. Lavados de 50 g de separadores en 500 mL de agua destilada siendo: a 75°C y velocidades de agitación de 600 rpm, 700 rpm, 800 rpm por triplicado para cada velocidad de agitación (7 lavados), y por último se realizaron 5 lavados a 600 rpm y temperaturas de 45°C, 55°C y 75°C igualmente por triplicado para cada temperatura.

La eficacia de los lavados se correlacionó con medidas de conductividad y cantidad total de sólidos disueltos (Total Dissolved Solids) TDS y pH a las aguas de todos los lavados, mientras que para las pruebas por vía húmeda se utilizó ácido clorhídrico para determinar por medio de la formación de los precipitados característicos la presencia de plomo en las aguas de lavado, siendo las ecuaciones químicas que rigen este proceso las siguientes<sup>51</sup>:



**4.4.5 Estudio de la composición de los lavados de las baterías de plomo-ácido por plasma inductivamente acoplado (ICP).** Se tomaron alícuotas de 1mL de los lavados obtenidos y se diluyeron en 100mL de agua destilada, se procedió a estudiar diversos metales de manera cualitativa, para determinar que metales se encontraban presentes en las mismas, este proceso se lleva a cabo realizando el análisis de las muestras sin el uso de un patrón externo, sino mediante un patrón interno del equipo que permite determinar metales de manera cualitativa, para la determinación cuantitativa del plomo se utilizó posteriormente una solución patrón de 5ppm.

**4.4.6 Estudio electroquímico de los lavados de las baterías de plomo-ácido.**

Se realizaron una serie de voltamperometrías cíclicas para caracterizar electroquímicamente el plomo procedente del primer lavado de todos los componentes de las baterías juntos sin agitación y a temperatura ambiente usando como electrolito ácido sulfúrico al 10%. Posteriormente se procedió a realizar las siguientes curvas de calibración empleando voltamperometrías de redisolución anódica:

1. Curva de calibración sencilla en un intervalo de concentración entre 2 ppm y 7 ppm, empleando soluciones patrón de nitrato de plomo  $Pb(NO_3)_2$ .
2. Curva de adición de estándar preparada con las concentraciones mostradas en la tabla 6. Adicionalmente se hizo el mismo estudio a las muestras del último lavado realizado a 75°C y 600 rpm.

**Tabla 6.** Soluciones preparadas para curva de calibración por adición de estándar.

Curva de calibración sencilla		Curva de calibración por adición de estándar					
Volumen de solución ( $\pm 0,1$ ppm) (mL)	Concentración de plomo ( $\pm 0,1$ ppm) (ppm)	Vf ( $\pm 0,1$ ppm) (mL)	Vm ( $\pm 0,1$ ppm) (mL)	Vs ( $\pm 0,1$ ppm) (mL)	Cs ( $\pm 0,1$ ppm) (ppm)	Cm ( $\pm 0,1$ ppm) (ppm)	Ct ( $\pm 0,1$ ppm) (ppm)
50,0mL	2	50,0	15,6	2,5	1,0	≈ 1,0	2
	3			3,8	1,5		2,5
	4			5,0	2,0		3,0
	5			6,3	2,5		3,5
	6			7,5	3,0		4,0
	7						

Vf: volumen final de la solución.

Vm: volumen de muestra

Vs: volumen de estándar.

Cs: concentración de estándar

Cm: concentración estimada de muestra

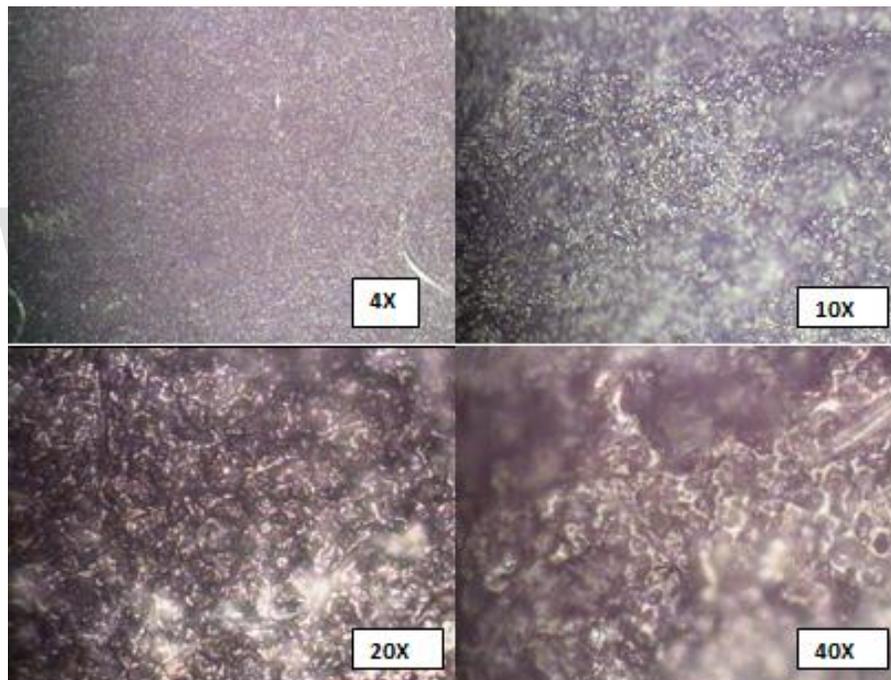
Ct: concentración total estimada

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

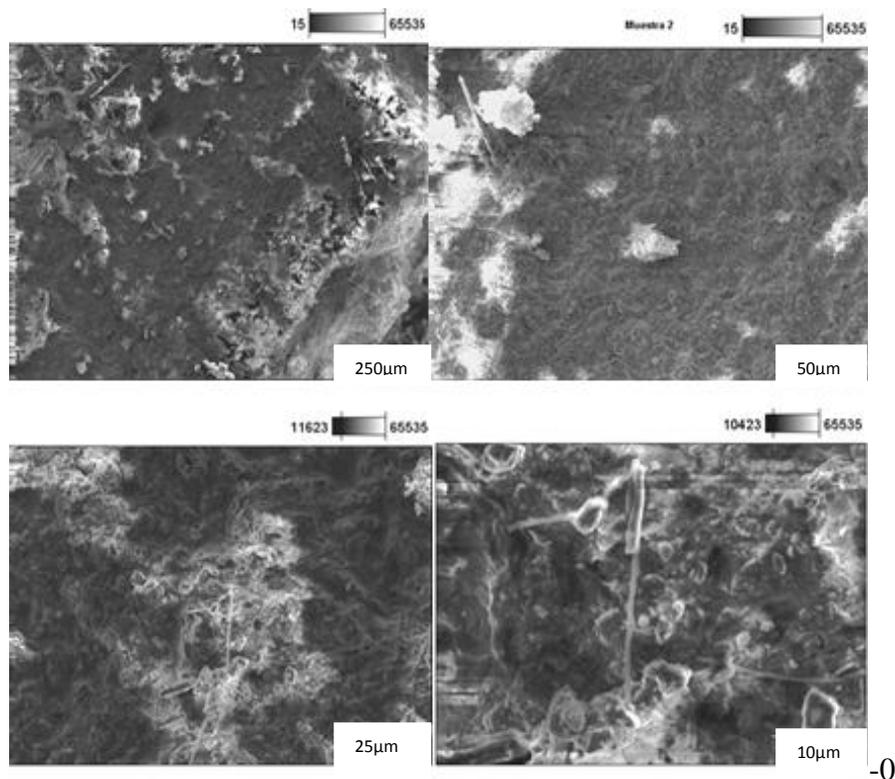
### 5.1 Evaluación morfológica de los componentes de las baterías de plomo-ácido:

#### 5.1.1 Análisis de la morfología del electrodo de plomo de las baterías.

En los fotogramas obtenidos mediante microscopía óptica del electrodo de plomo (figura 20), se observa que la superficie este presenta una morfología rugosa e irregular. Por su parte, la microscopía electrónica (figura 21) permite observar con mayor detalle zonas de mayor luminosidad debido a la adherencia de algunos sólidos provenientes posiblemente de los separadores. En la figura 21 se pueden observar diferentes zonas de luminosidad, además estructuras en forma de filamentos y cúmulos, los cuales se pueden diferenciar con más detalle con ampliación de  $10\mu\text{m}$  y  $25\mu\text{m}$ .



**Figura 20.** Microscopía óptica del electrodo de plomo a magnificaciones de 4X, 10X, 20X y 40X.

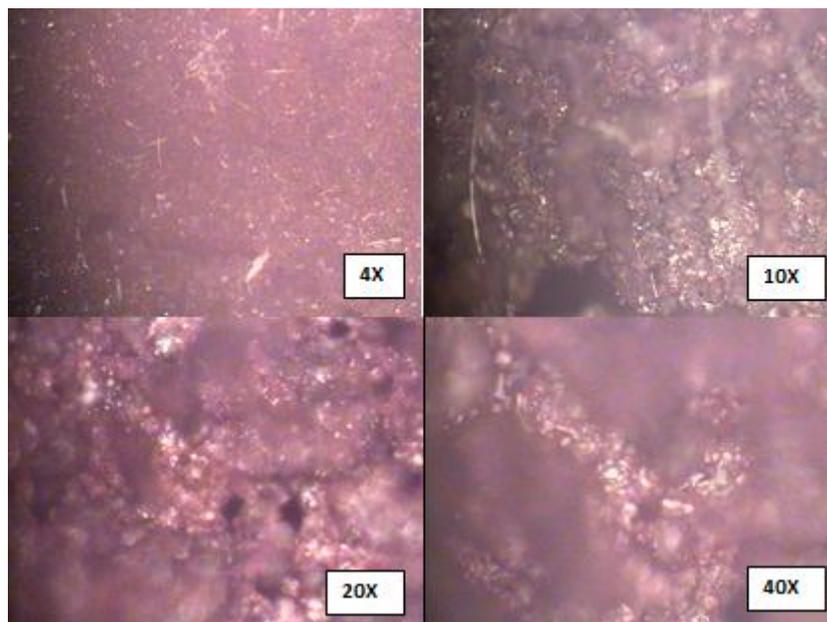


**Figura 21.** Microscopía electrónica del electrodo de plomo a 250 $\mu$ m, 50  $\mu$ m, 25  $\mu$ m y 10 $\mu$ m.

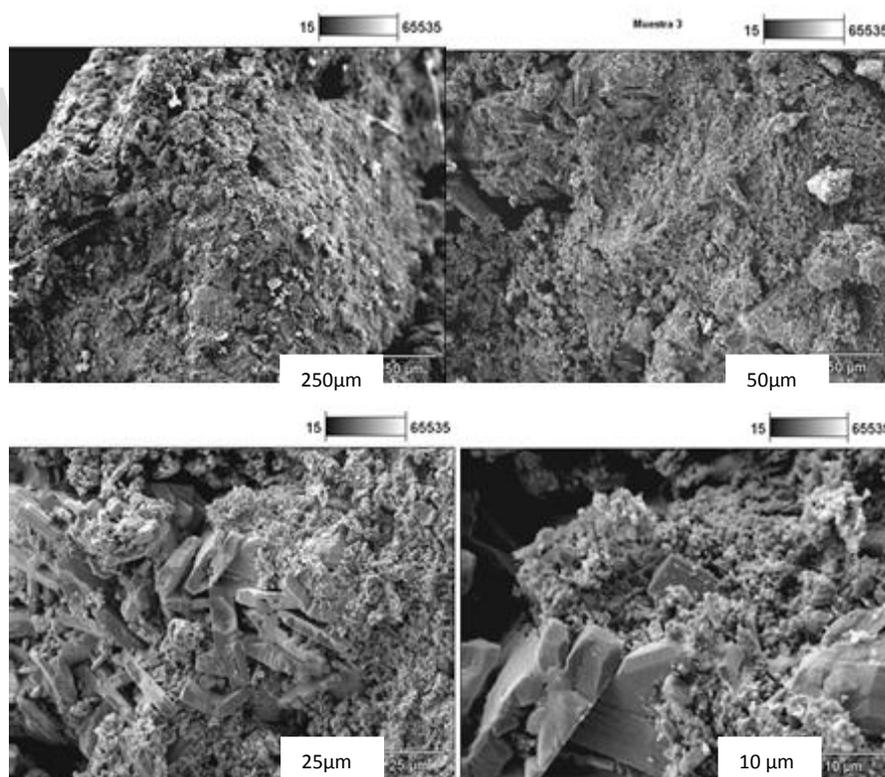
### 5.1.2 Análisis de la morfología del electrodo de óxido de plomo.

La morfología observada mediante microscopía óptica para el electrodo de óxido de plomo resulta ser, como cabe esperar, más irregular que la de plomo. Adicionalmente se observa una coloración marrón con brillos metálicos y presenta huecos o poros en su estructura.

La microscopía electrónica (figura 22 y figura 23) permite ver con más detalle la morfología de este electrodo donde son observadas diversas estructuras en forma de bloques y granulares.



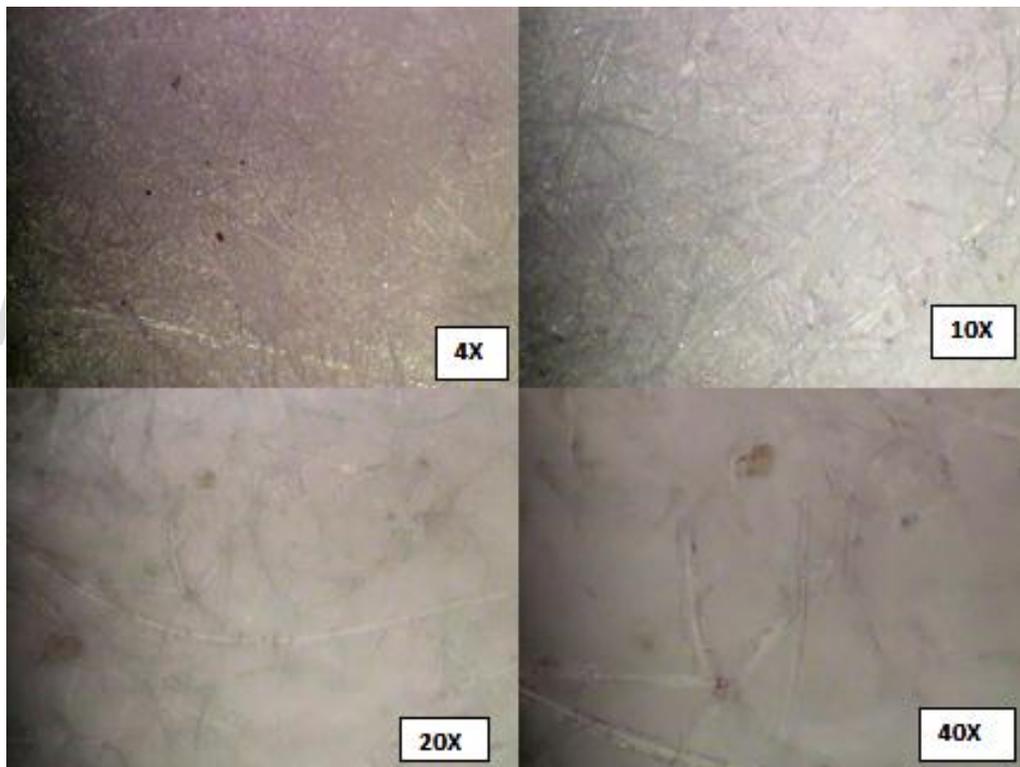
**Figura 22.** Microscopía óptica del electrodo óxido de plomo a magnificaciones de 4X, 10X, 20X y 40X.



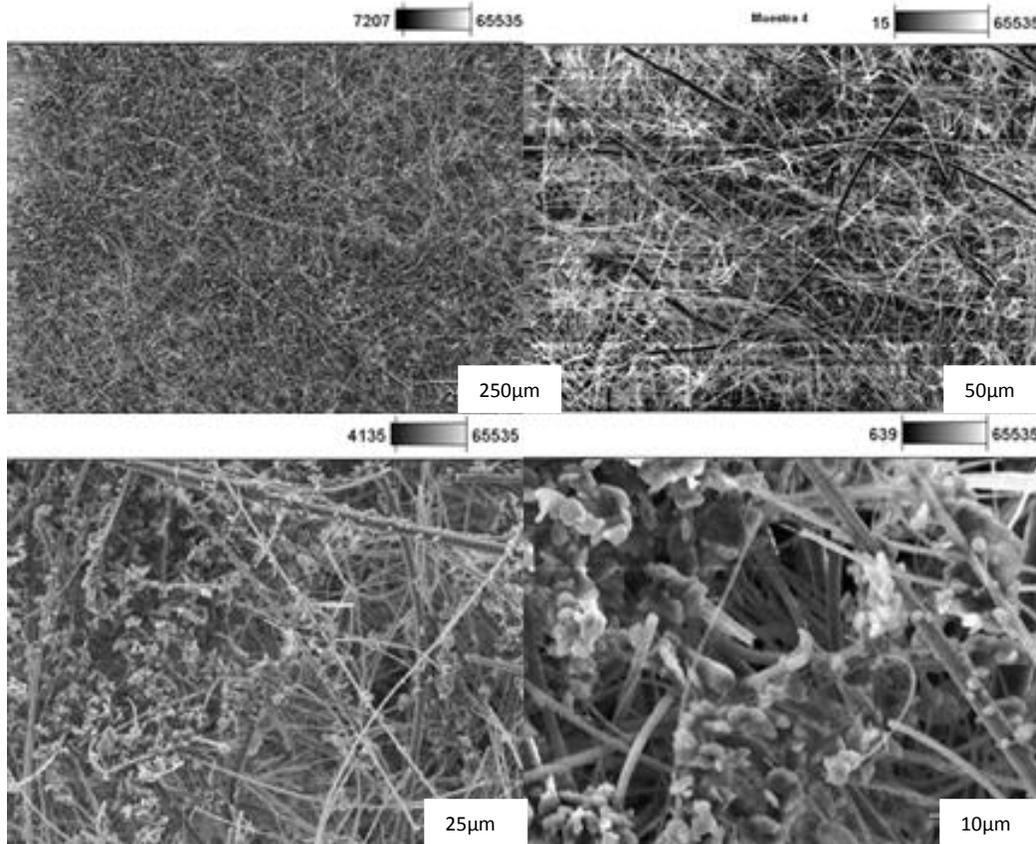
**Figura 23.** Microscopía electrónica del electrodo de óxido de plomo a 250µm, 50 µm, 25 µm y 10 µm.

### 5.1.3 Estudio de la morfología de los separadores.

Los separadores en ambas microscopias muestran una estructura en forma de hilos o fibras entre-cruzados (figuras 24 y 25). Nuevamente, al ser observadas con el microscopio electrónico se observa en detalle las características morfológicas observándose que está constituido por un entramado de un conjunto de fibras desorganizado y compacto. Visto con una magnificación de 10  $\mu\text{m}$  se puede detallar claramente que entre estas estructuras en forma de hilos se encuentran estructuras granulares y espacios vacíos. Estas estructuras granulares se deben a la retención del plomo proveniente de los electrodos ( $\text{Pb}^{2+}$ ) disuelto durante el funcionamiento de la batería entre la estructura de estos separadores.



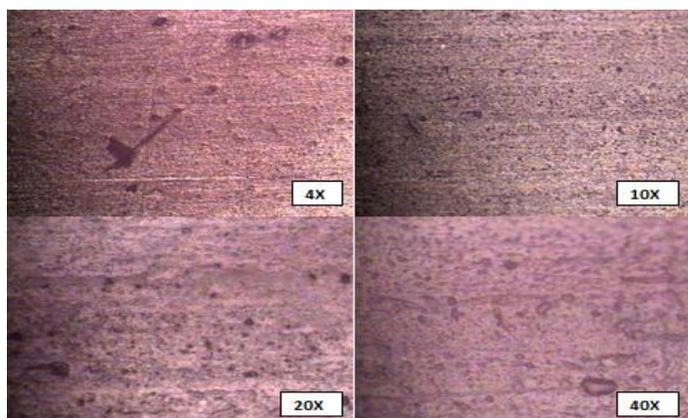
**Figura 24.** Microscopía óptica de los separadores a 4X, 10X, 20X y 40X.



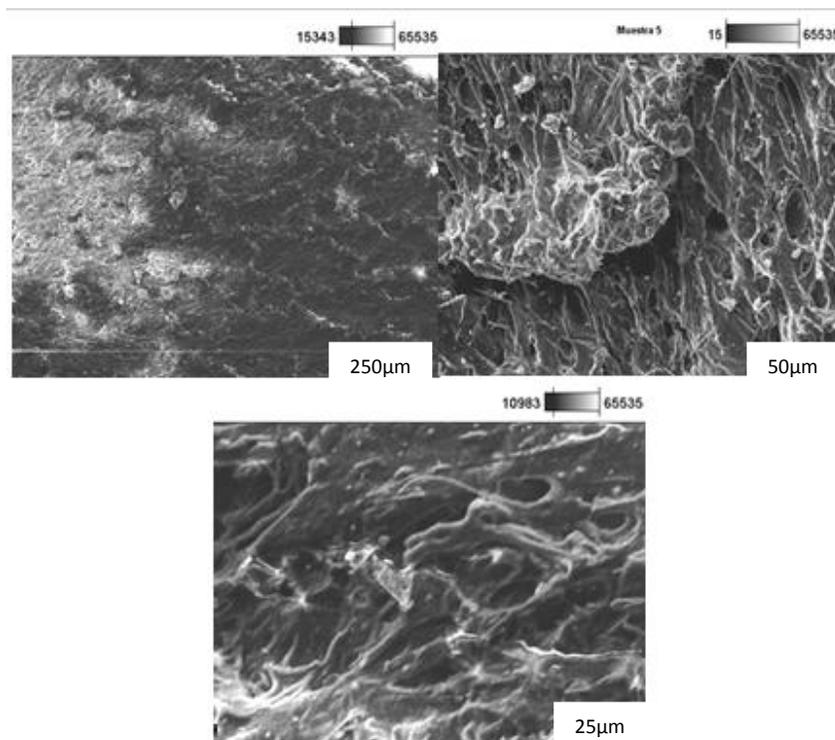
**Figura 25.** Estructura del separador a 250µm, 50 µm, 25 µm y 10 µm.

#### 5.1.4 Análisis de la morfología del plástico de la carcasa de la batería de plomo-ácido.

En la microscopía óptica del plástico (figura 26) que conforma la carcasa se observa una superficie lisa con irregularidades considerables y rayas. Al ser analizadas por medio de microscopía electrónica (figura27) se observa, con mayor claridad el nivel de estas irregularidades, lo cual no permite identificar una morfología específica de esta muestra



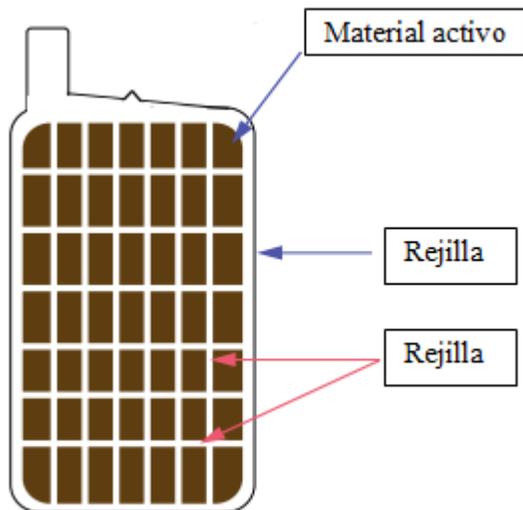
**Figura 26.** Microscopía óptica del plástico a 4X, 10X, 20X y 40X.



**Figura 27.** Microscopia electrónica del plástico de la carcasa a 250µm, 50 µm y 25 µm.

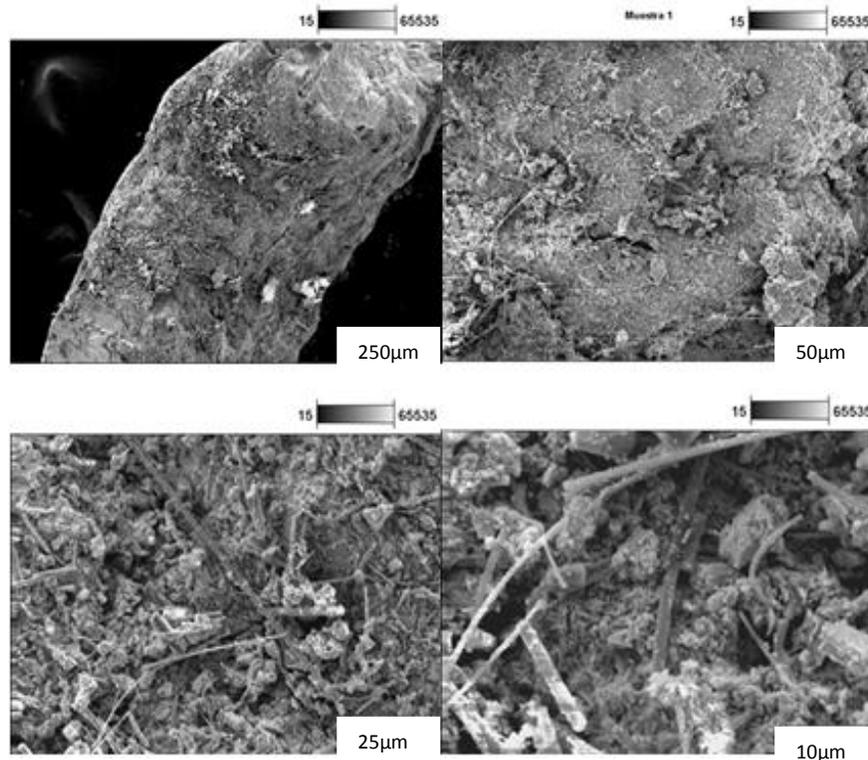
### 5.1.5 Análisis de la morfología de las rejillas de las baterías que soportan el material activo de los electrodos mediante microscopía electrónica.

La estructura de los electrodos de las baterías de plomo está soportada sobre una rejilla de aleación de plomo con otros metales como calcio, plata o antimonio, esta composición depende del fabricante, la estructura del electrodo y la rejilla que soporta el material activo del mismo se presenta en la Figura 28, donde puede observarse una estructura entramada formando pequeños cuadros entre los cuales se apelmaza el material activo del electrodo, ya sea plomo u óxido de plomo, permitiendo una parte de esta rejilla también servir de contacto para la conexión con el resto del sistema.



**Figura 28.** Estructura de un electrodo de batería de plomo ácido<sup>23</sup>.

La microscopía electrónica de las rejillas donde se soporta el material activo de los separadores muestra una morfología muy irregular, observándose zonas granuladas y zonas con estructura en forma de hilos (figura 29).



**Figura 29.** Microscopía electrónica de la rejilla a 250 μm, 50 μm, 25 μm y 10 μm.

## **5.2 Estudio de la composición química de los componentes de las baterías de plomo ácido.**

La composición química de los componentes de las baterías de plomo-ácido se estudió a través de las técnicas de un microanálisis de dispersión de energías de rayos-X (EDX) y espectroscopia FT-IR.

### **5.2.1 Análisis de la composición de las rejillas de las baterías que soportan el material activo de los electrodos.**

En la figura 30, se puede observar la distribución de los iones presentes en la muestra de la rejilla de las baterías de plomo-ácido, donde silicio y oxígeno se encuentran distribuidos entre los hilos que pueden ser provenientes de material de los separadores adherido a estos. Además, se encuentra calcio y plomo los cuales según la bibliografía, son materiales constituyentes de estas rejillas, y además se encontró aluminio, sodio, azufre, y arsénico que son aditivos de estas rejillas y no son especificados por las empresas fabricantes<sup>71</sup>. Por otro lado, mediante un microanálisis de dispersión de energías de rayos-X (EDX) el cual se muestra en la Figura 30 y 31 se pudo determinar que la mayor parte de esta rejilla está compuesta por plomo y los otros componentes en mínima proporción. Observando las figuras 33 y 34 se puede determinar con más detalle la composición de las diferentes zonas marcadas por los puntos 1 y 2 en la figura 33, el cual enfoca el análisis de dos áreas definidas de fotograma, se observan que el punto 1 correspondiente a la fibra, está compuesto principalmente por silicio y oxígeno; lo cual corrobora que es óxido de silicio, y en el punto 2 ( figura 34) en mayor proporción se localiza plomo y oxígeno, que probablemente pueda ser dióxido de plomo, además en ambos puntos se presencia calcio.

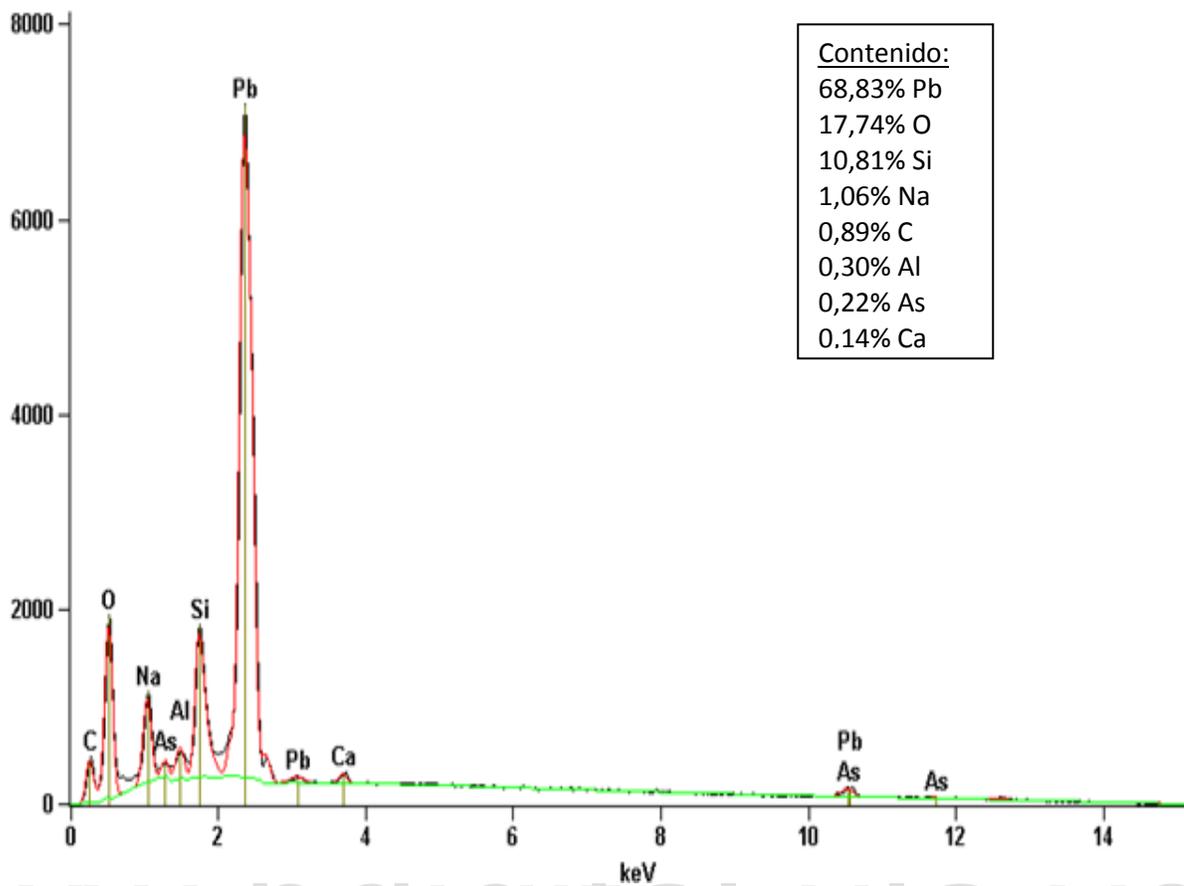
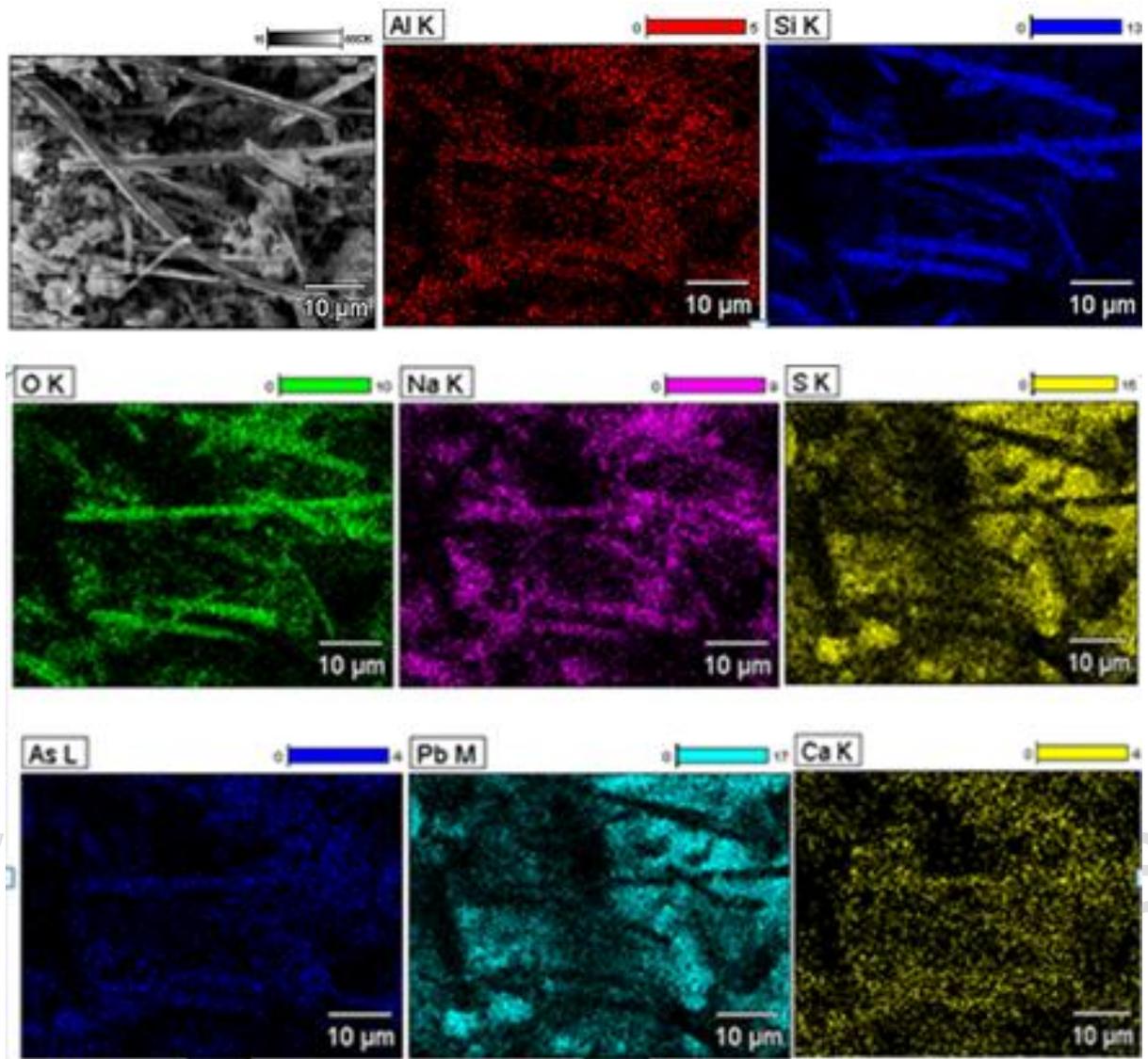
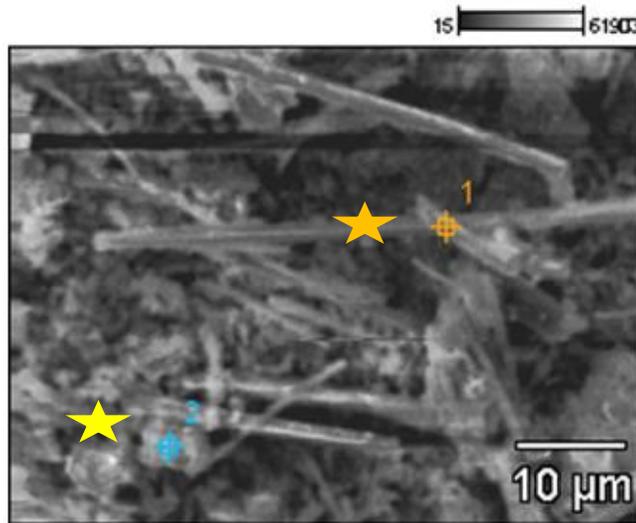


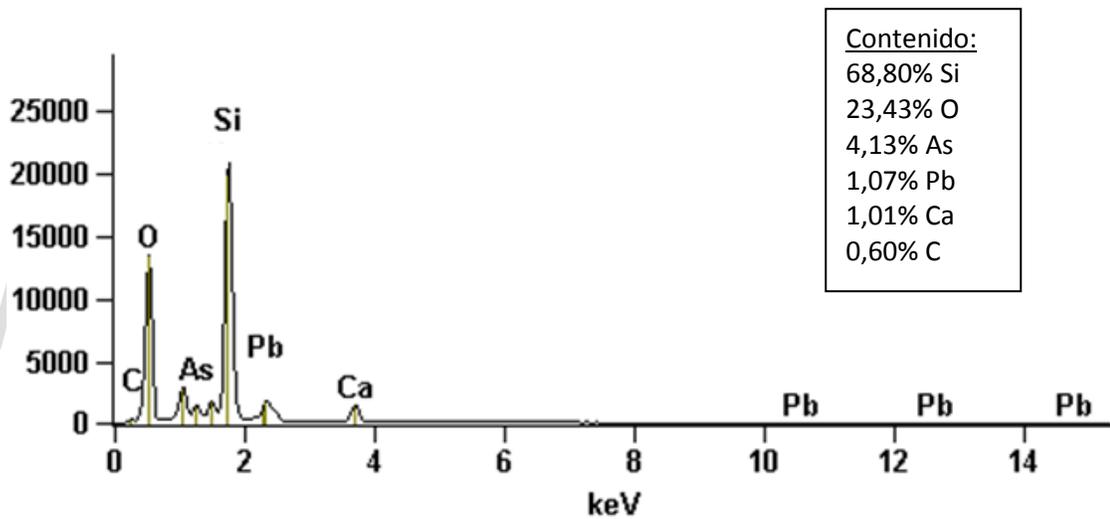
Figura 30. EDX de la rejilla.



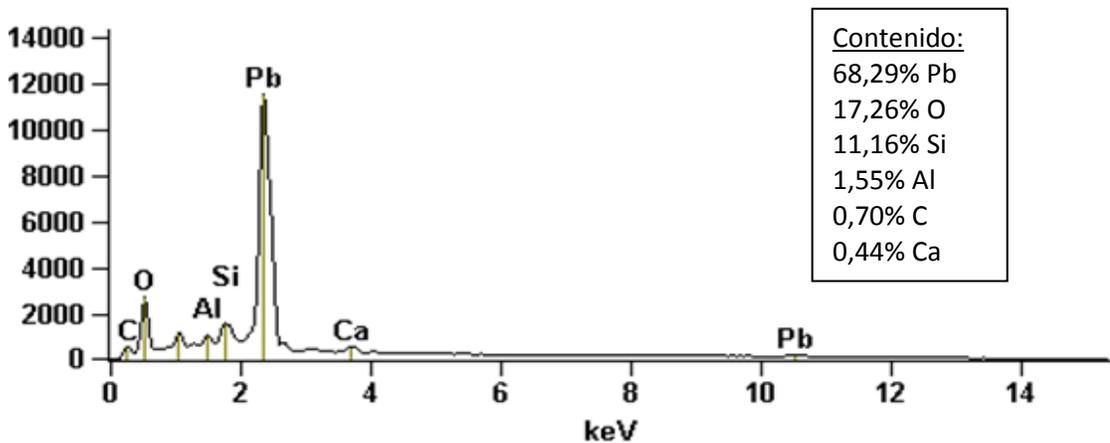
**Figura 31.** Distribución de los componentes presentes en la rejilla.



**Figura 32.** Microscopia electrónica de la rejilla con identificación de puntos para análisis de EDX.



**Figura 33.** EDX obtenido enfocando el punto 1 del fotograma de la figura 32.



**Figura 34.** EDX obtenido enfocando el punto 2 del fotograma de la figura 32.

En razón de todas las figuras obtenidas se puede inferir que las estructuras en formas de silicio pertenecen a fibra de vidrio y las granulares a dióxido de plomo.

### 5.2.2 Análisis de la composición del electrodo de plomo.

En la figura 35, se observa como era de esperarse, que en el electrodo de plomo el componente principal es el plomo con una pequeña proporción de carbono, aluminio y sodio. Estos últimos que pueden provenir del contacto de éste con la rejilla, ya que la misma también presentaba estos componentes, y además silicio y oxígeno que puede provenir del contacto del electrodo con los separadores.

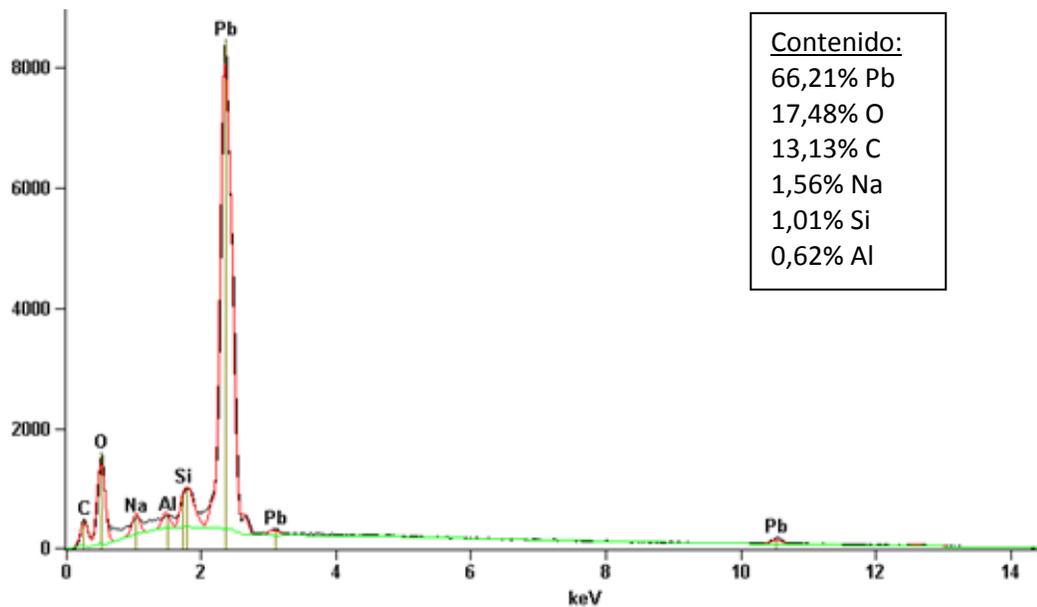
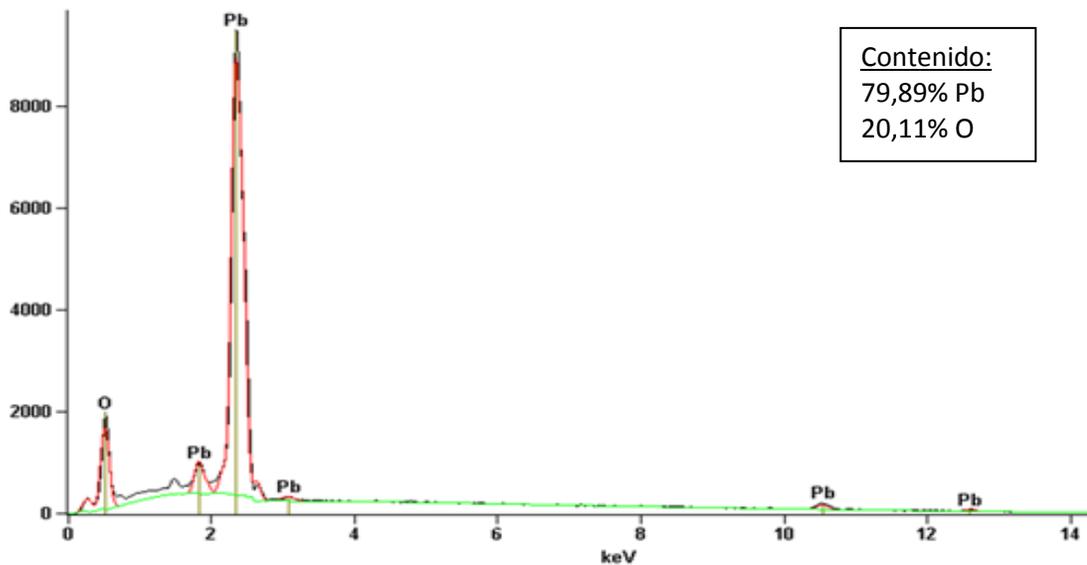


Figura 35. EDX del electrodo de plomo.

### 5.2.3 Análisis de la composición del electrodo de óxido de plomo

La figura 36, confirma lo indicado en la bibliografía de su composición de dióxido de plomo, ya que se puede observar que el electrodo está compuesto por plomo y oxígeno.

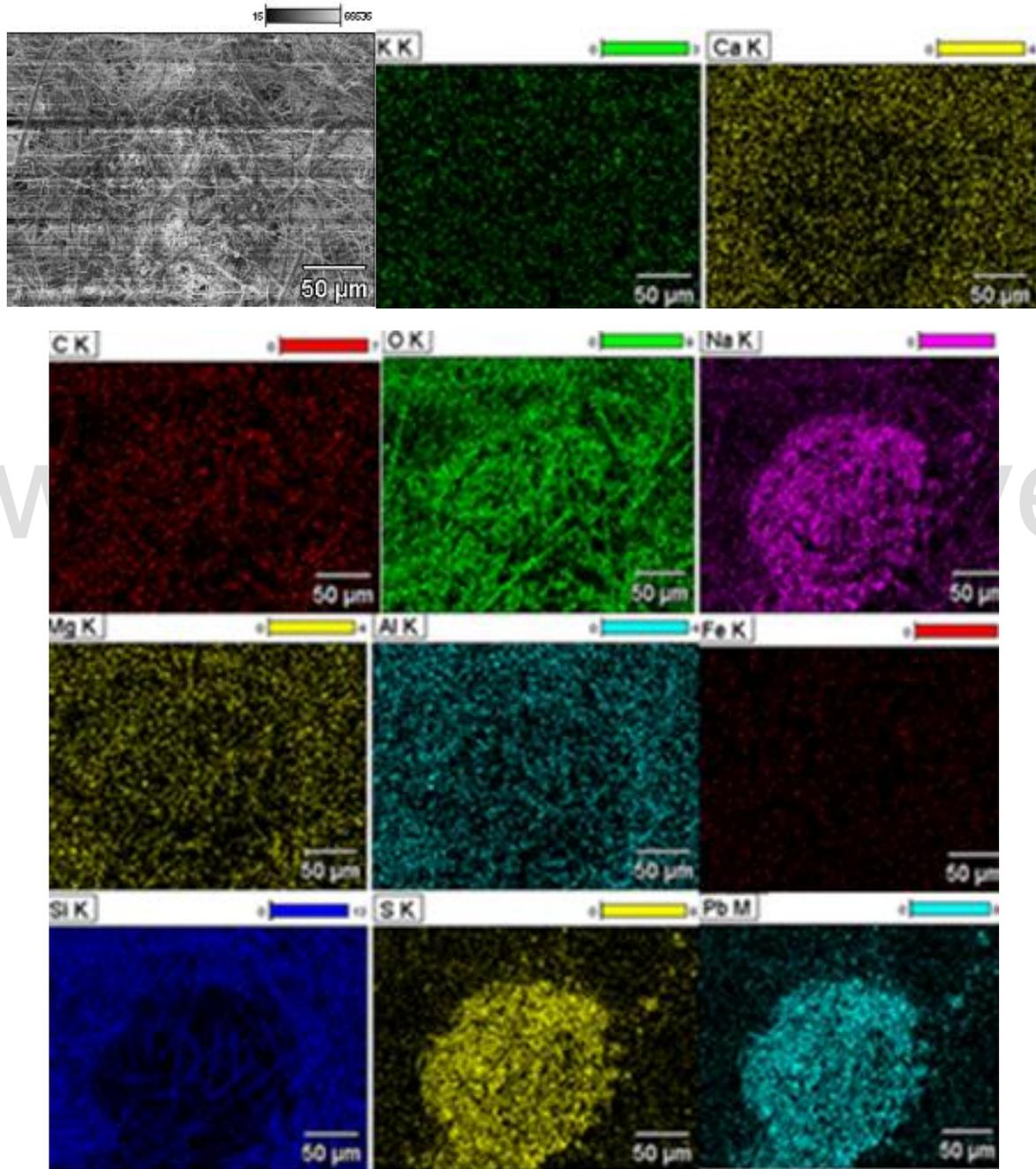


**Figura 36.** EDX del electrodo de óxido de plomo.

#### 5.2.4 Análisis de la composición de los separadores

Como puede apreciarse en la figura 37, obtenida mediante un microanálisis de dispersión de energías de rayos-X (EDX) los separadores de las baterías de plomo-ácido tienen en su composición varios iones presentes los cuales pueden provenir de la interacción con los electrodos. Se puede apreciar que los iones (K, Ca, C, O, Mg, Al, Fe y Si) se encuentran distribuidos uniformemente mientras que Na, S y Pb se encuentran concentrados en una región bien definida y distribuidos de forma muy similar lo que hace suponer que es debido a la presencia de sulfato de plomo y posiblemente sulfato de sodio debido a la interacción de los mismos durante los procesos de carga y descarga de la batería, es decir, debido al contacto de esta zona del separador con otra zona de la batería. Así mismo, se puede observar que las estructuras en forma de hilo están mayormente compuestas por oxígeno y silicio, lo que significa que podrían ser de fibra de vidrio, además se encuentran otros aditivos cuya función no se ha determinado, los cuales según la bibliografía algunos de ellos le dan más resistencia a este material <sup>71</sup>. Por otro lado, con la gráfica de la figura 38 se puede determinar que la mayor parte de la estructura de los separadores está compuesta por oxígeno y silicio, lo que refuerza la presunción de que el material de estos separadores sea óxido de silicio <sup>72</sup>. En la figura 39, se muestra el espectro infrarrojo del material de los separadores obtenido utilizando un infrarrojo con un módulo de ATR acoplado en el cual se analizó la muestra pura sin preparación de pastillas o adición de otros compuestos. Se encuentra la banda característica de los enlaces Si—O existentes en la

fibra de vidrio<sup>73</sup>, a un número de onda de alrededor de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , siendo la banda del espectro obtenido de  $1074\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de estiramiento del enlace Si—O, además se encuentran otras bandas como la ubicada a  $782\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al desdoblamiento del enlace Si—O y a  $482\text{ cm}^{-1}$ , asignada al balanceo de este enlace. Toda esta información confirma que el material principal de los separadores de este tipo de baterías es fibra de vidrio siendo comparable con el espectro IR encontrado en la bibliografía (Figura 40)<sup>74</sup>.



**Figura 37.** Distribución de los componentes en los separadores.

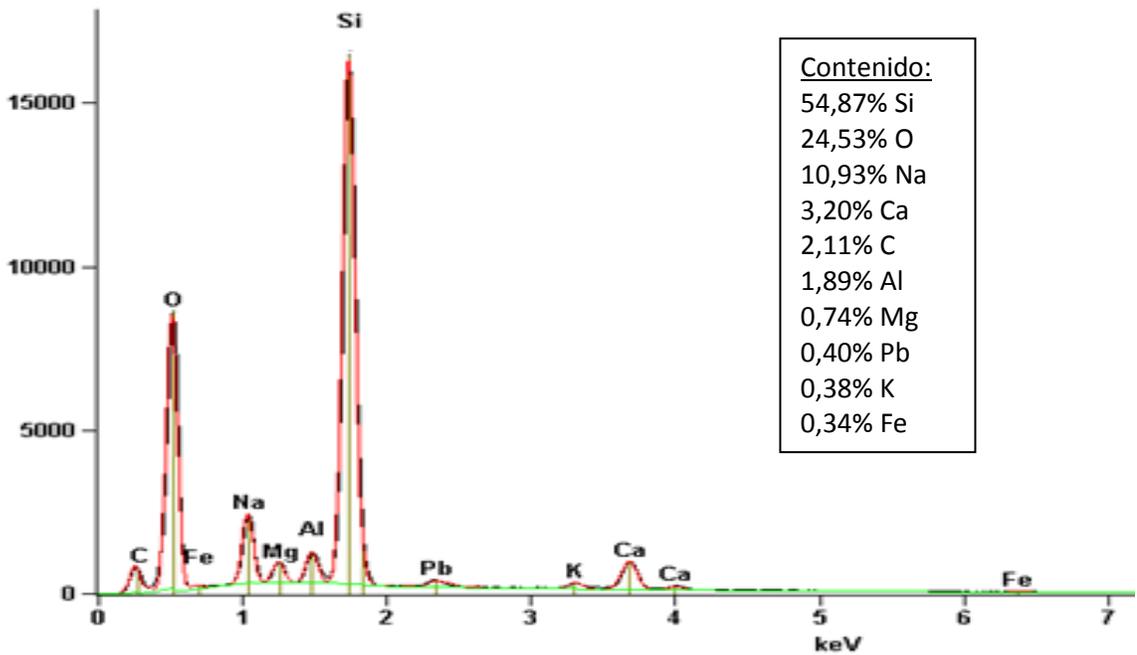


Figura 38. EDX de los separadores.

www.bdigital.ula.ve

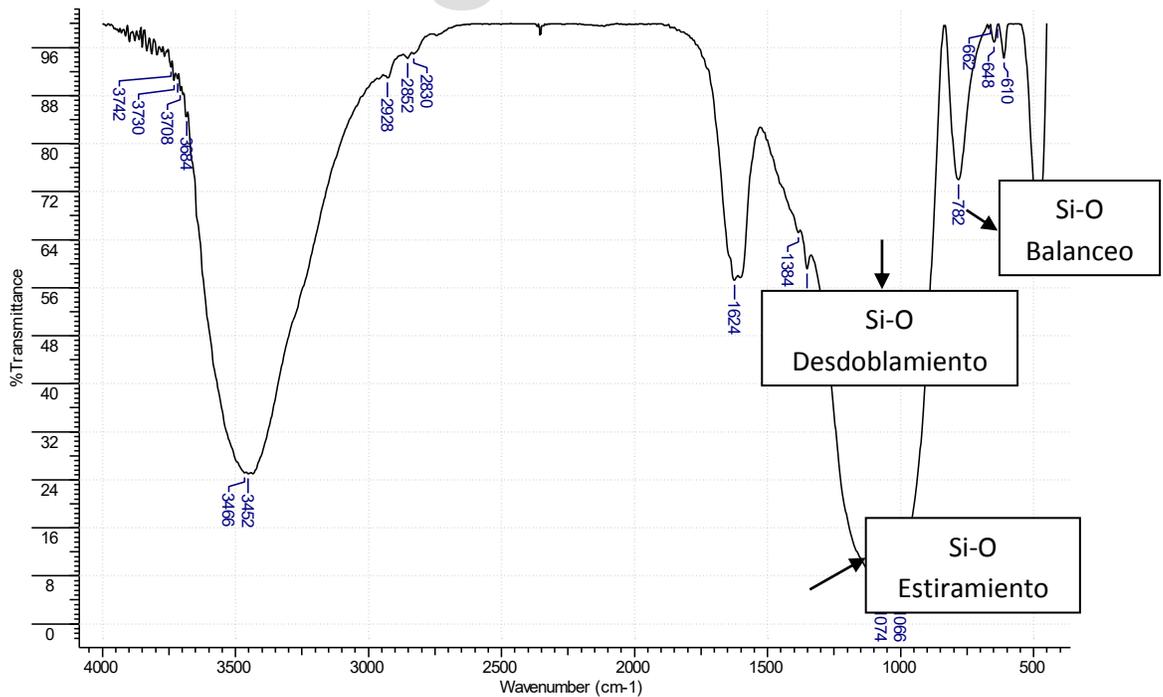
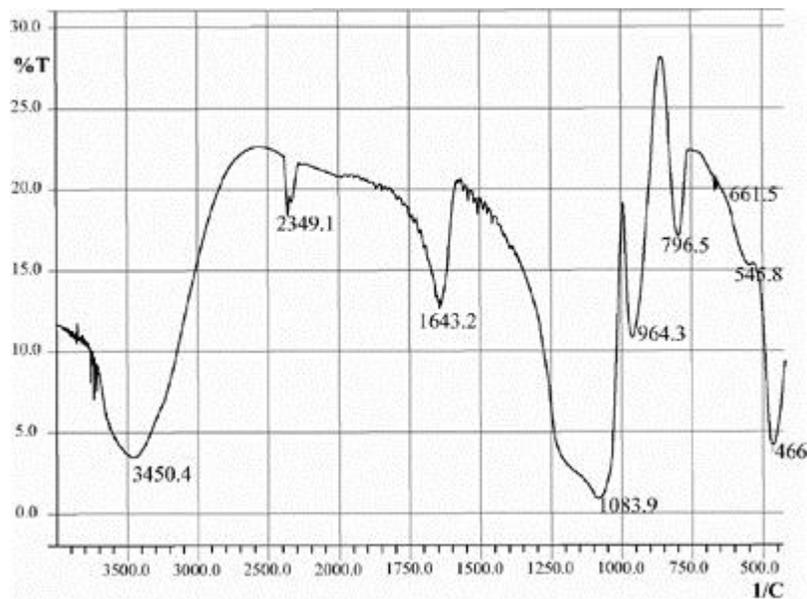


Figura 39. Espectro FT-IR de los separadores.

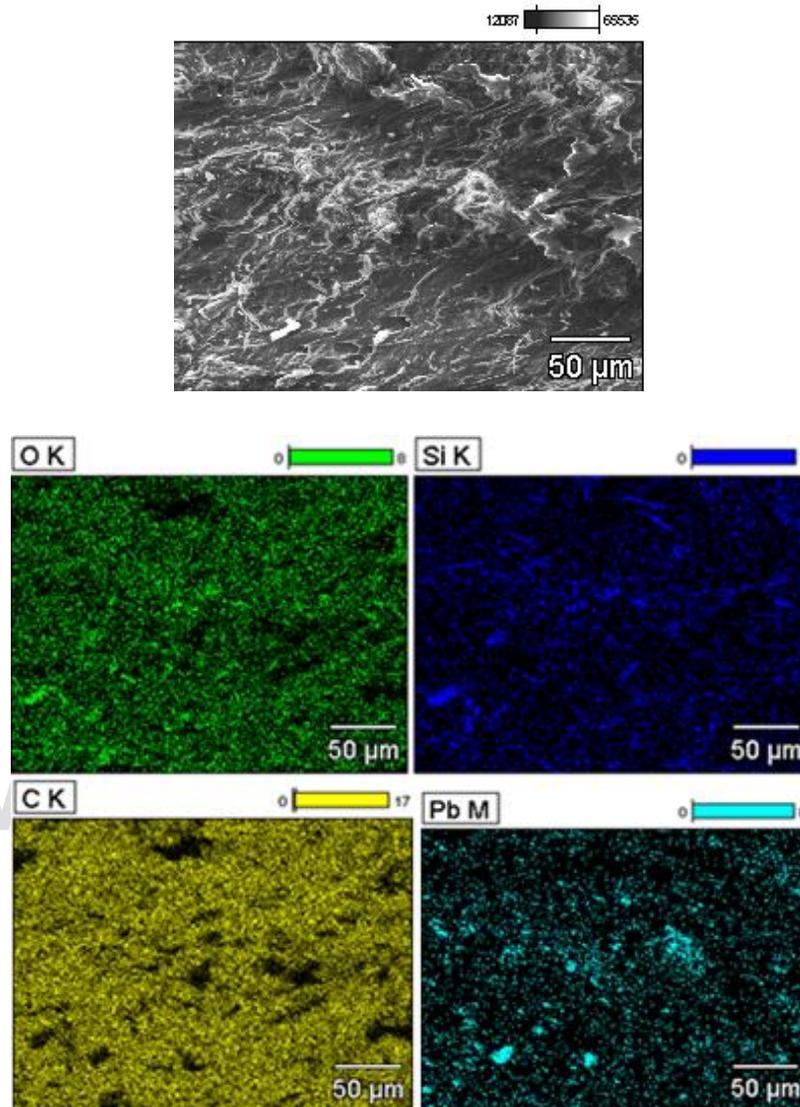


**Figura 40.** Espectro FT-IR reportado de óxido de silicio.<sup>26</sup>

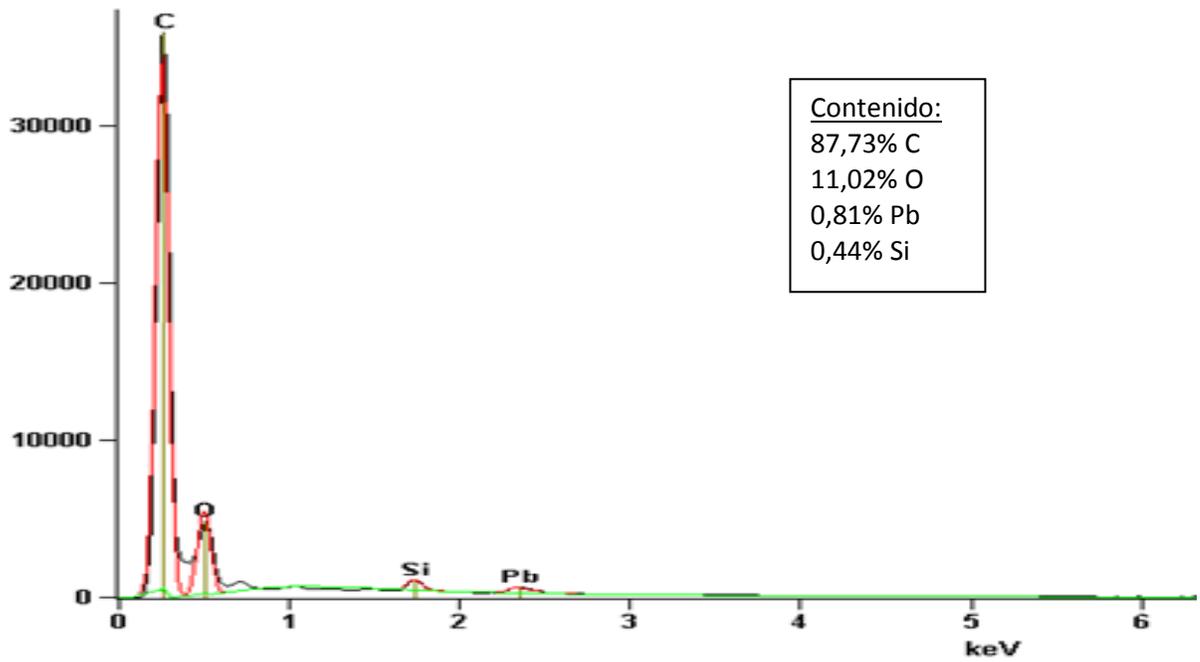
### 5.2.5 Análisis de la composición del plástico de la carcasa.

En la figura 41, puede observarse que en el plástico de la carcasa de los separadores se encuentra un escaso número de elementos, entre estos carbono y oxígeno en grado mayoritario, debido al polímero que lo constituye, y en menor grado plomo y silicio; estos últimos se deben al contacto del mismo con los demás componentes de la batería. Esta afirmación cualitativa se confirma en la gráfica de EDX de la figura 42, donde se puede observar que el plástico, como era de esperarse, está compuesto principalmente de carbono y oxígeno los cuales constituyen el 99% de la composición de la carcasa. Al observar la figura 30, correspondiente al espectro infrarrojo del plástico de la carcasa se pueden encontrar bandas características de intensidad moderada características de compuestos poliméricos en el rango de 2850 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de enlaces C-H de grupos metilos<sup>75</sup>; la banda de igual intensidad ubicada entre 1620-1640  $\text{cm}^{-1}$  es debida a vibraciones de tensión de C=C y seguidamente las bandas en el intervalo de 1500-1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de deformación de enlace C-H de grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-). La mayoría de estas bandas que corresponden a la composición del plástico del cual está hecho se puede indagar se encuentran en su mayoría polipropileno (figura 45) y policloruro de vinilo (PVC) una banda a 3416  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a un estiramiento del enlace O-H la cual puede deberse a agua retenida en la estructura del polímero durante su fabricación<sup>76</sup>, la presencia del PVC se corrobora por la banda característica en 760 y 700  $\text{cm}^{-1}$  ( figura 44) correspondiente a las vibraciones de enlace C-Cl. Finalmente, vale la pena señalar que el resto de bandas de menor intensidad pueden no ser bandas

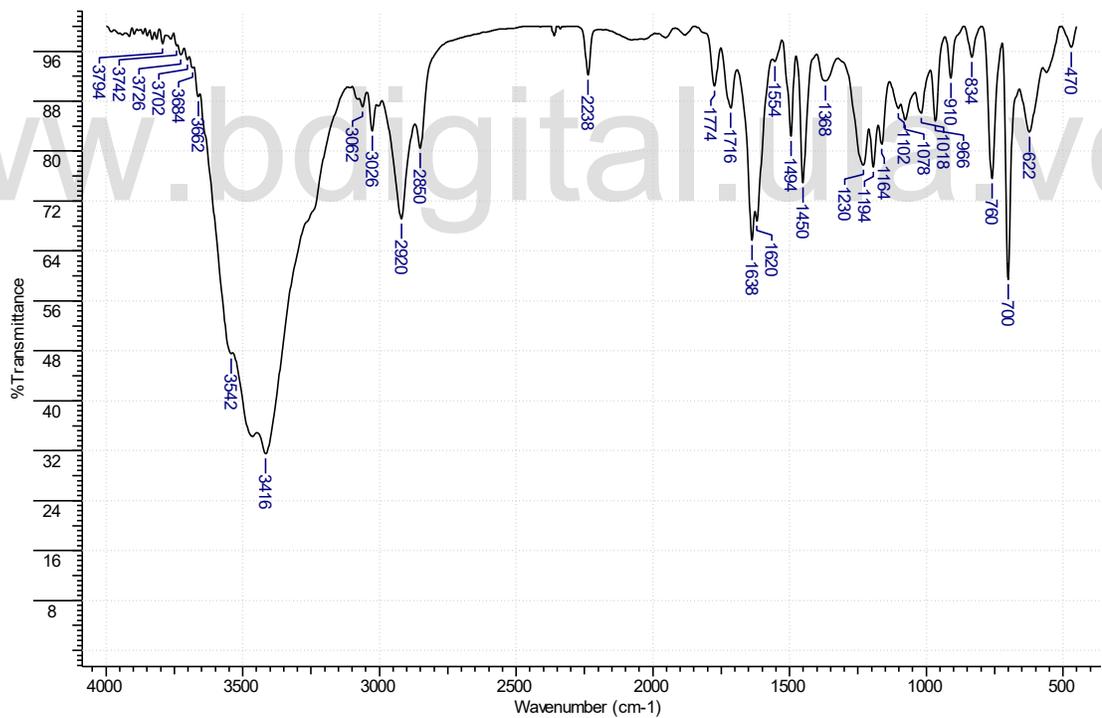
exclusiva del plástico que compone la carcasa, siendo estas debido a aditivos característicos, ya sean estabilizantes a la radiación, lubricantes y pigmentos protectores<sup>77</sup>.



**Figura 41.** Distribución de los componentes presentes en el plástico de la carcasa de la batería de plomo-ácido.



**Figura 42.** EDX del plástico de la carcasa de las baterías.



**Figura 43.** Espectro FT-IR obtenido del plástico.

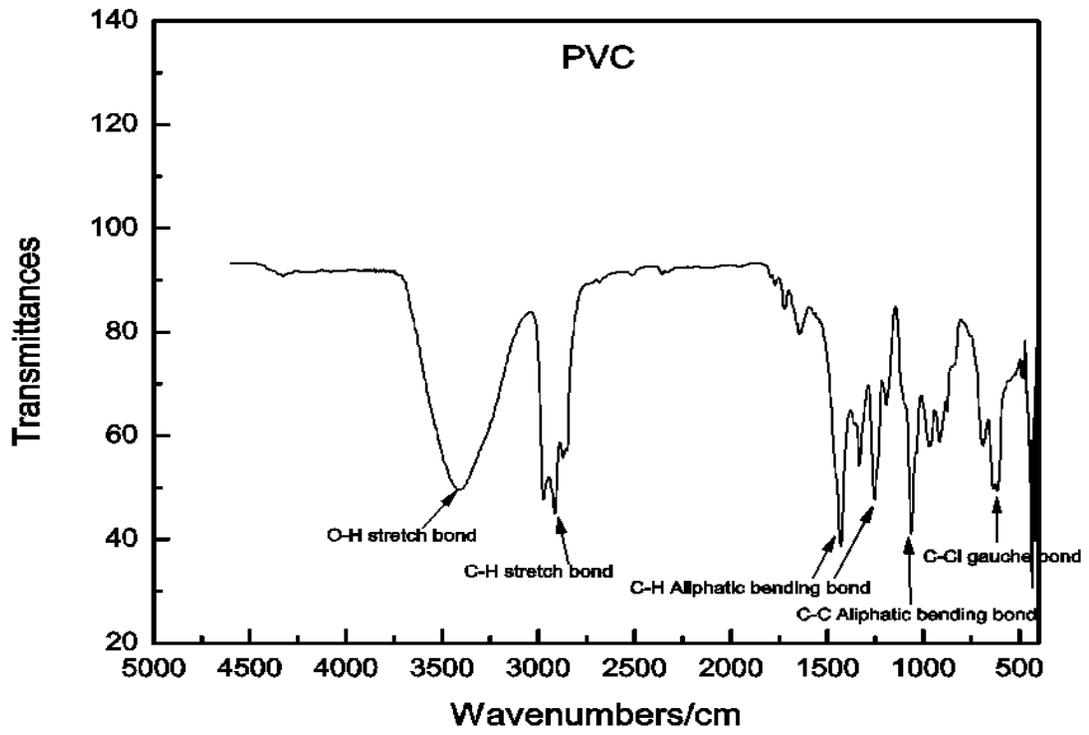


Figura 44. Espectro FT-IR reportado del PVC.<sup>31</sup>

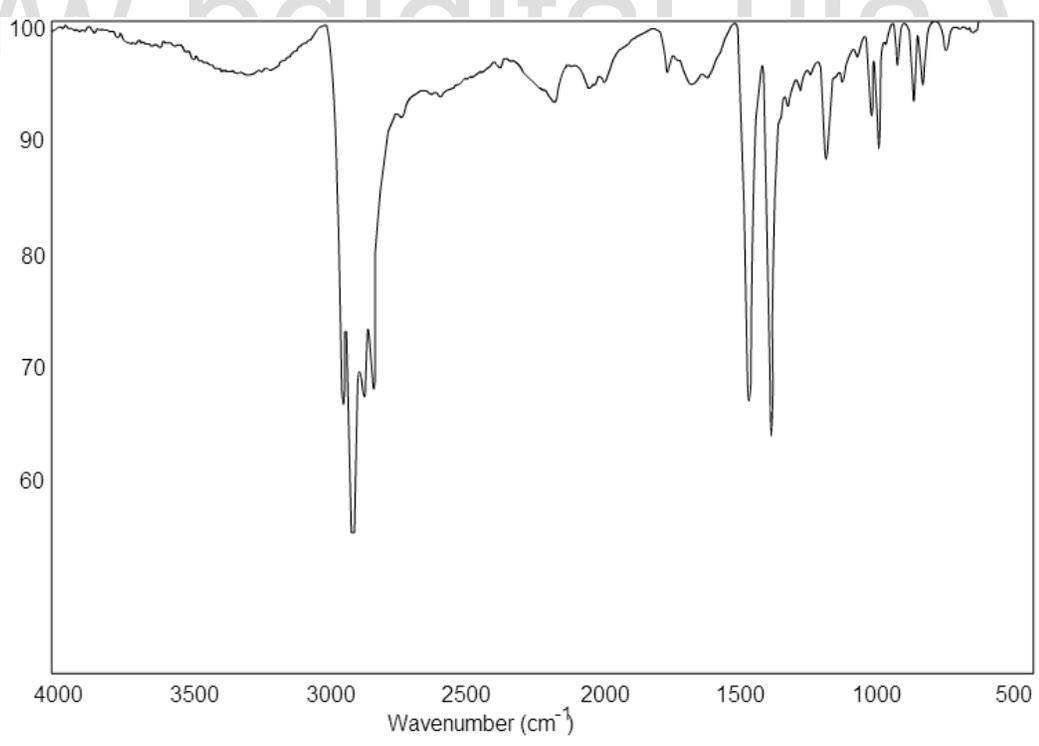
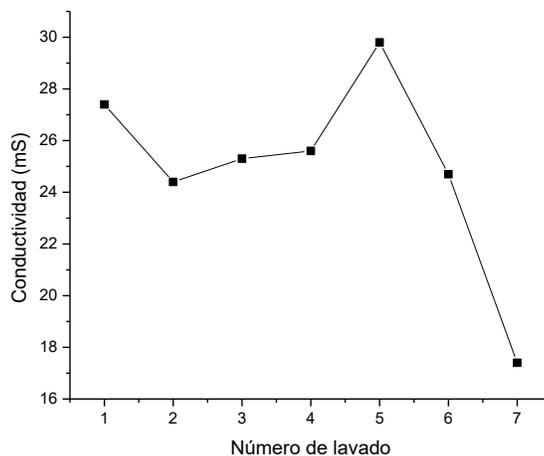


Figura 45. Espectro FT-IR reportado del polipropileno.<sup>32</sup>

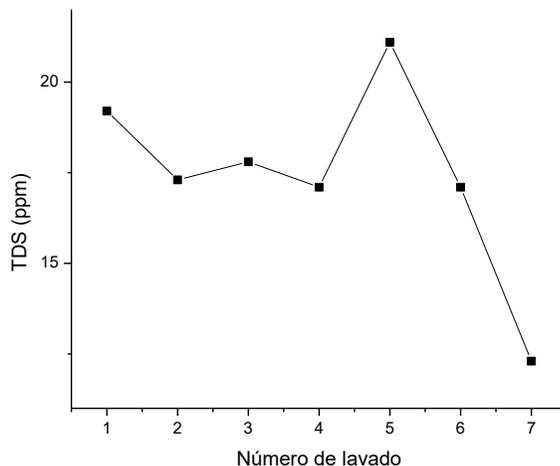
### 5.3 Estudio de los lavados de los componentes de las baterías de plomo- ácido.

#### 5.3.1 Lavados sin agitación de todos los componentes de las baterías.

Con el objetivo de determinar la extracción de plomo durante cada lavado realizado se procedió a realizar mediciones del total de sólidos disueltos (TDS) y conductividad, para esto, se realizaron una serie de lavados a todos los componentes de cada baterías en estudio en 1L de agua destilada a temperatura ambiente y sin agitación cambiando el agua de los mismos cada hora y realizando medidas de conductividad y TDS a los mismos. Las figuras 46 y 47 muestran las variaciones de la conductividad y TDS en función de los lavados. Como puede observarse ocurre un descenso brusco en las mediciones posteriores al quinto lavado. Todos estos valores permiten determinar que al realizar los lavados de todos los componentes de las baterías mezclados sólo se logra extraer de manera regular los sólidos disueltos en el agua de lavado mediante un proceso difusional; pero además, la mezcla de componentes de diversa naturaleza y tamaño crea múltiples estancos, lo cual puede ser el origen de estas variaciones. Este problema se resolvió separando cada uno de los componentes de las baterías para luego efectuar los lavados y realizar su respectivo estudio<sup>80, 81</sup>.



**Figura 46.** Variación de la conductancia de los lavados de los componentes de las baterías juntas.



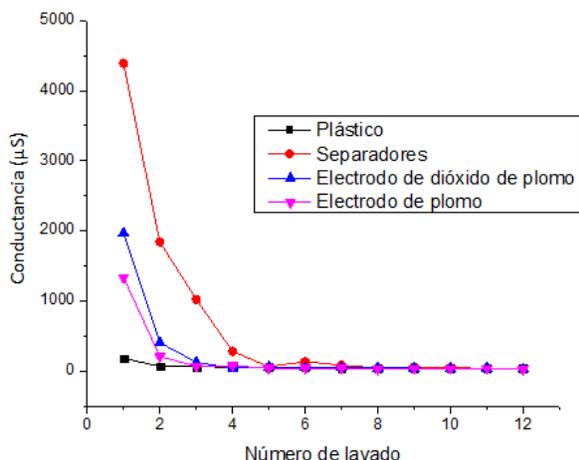
**Figura 47.** Variación del TDS de los lavados de los componentes de las baterías juntos.

### **Determinación de los metales presentes en los lavados de todos los componentes de las baterías por ICP.**

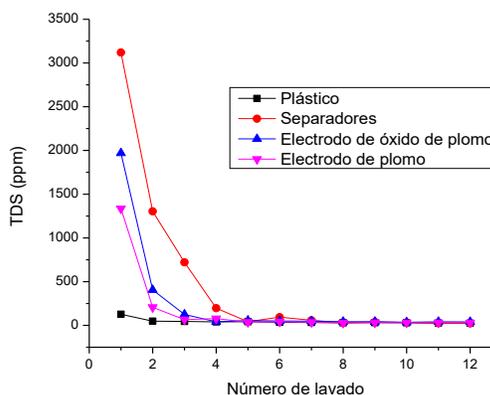
En el estudio realizado a los lavados de los componentes de las baterías mezcladas por intervalos de 1 hora a temperatura ambiente y sin agitación se encontró por ICP que los mismos contenían plomo, calcio, antimonio, hierro, arsénico, potasio y sodio, estos metales fueron determinados de una manera cualitativa como un estudio preliminar de estos lavados.

#### **1.1.1 Lavados de cada uno de los componentes de las baterías por separado.**

De los resultados obtenidos en los estudios mencionados anteriormente, se infiere que es necesario realizar los lavados de manera individual a cada uno de los componentes de las baterías, pero además, la necesidad de incorporar nuevos parámetros al estudio, como lo son la agitación y la temperatura.<sup>82,83</sup> Con el objetivo de hacer el proceso más efectivo y como consecuencia, disminuir el número de lavados, en primer lugar se empleó una de 75°C manteniendo el sistema durante una hora sin agitación. En las figuras 48 y 49 se observa como varía la conductividad del medio y el total de sólidos disueltos en función del número de lavados de cada uno de los componentes<sup>60</sup> observándose un descenso de los mismos hasta el quinto lavado donde las medidas permanecen casi constantes, lo cual indica que luego del quinto lavado la extracción es mínima como resultado de la disminución de la concentración de los componentes extraíbles<sup>84</sup>.



**Figura 48.** Variación de la conductividad de los lavados de una batería a 75°C, sin agitación por 1 hora.



**Figura 49.** Variación del TDS de los lavados de una batería a 75°C, sin agitación por 1 hora.

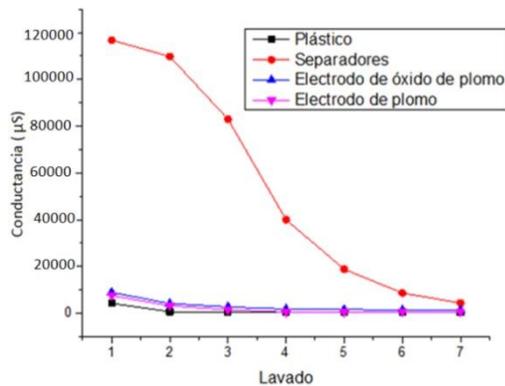
En la tabla 7, se muestran los resultados obtenidos por ICP de la concentración de plomo en el último lavado (lavado 12) de los diferentes componentes de las baterías bajo este régimen. En dicha tabla se observa que en el último lavado de los separadores permanece una concentración de plomo de 32,33 ppm mientras que en el último lavado de plástico es de 19,79 ppm. Lo cual permite determinar dos cosas, la primera es que es necesario realizar más lavados si mantenemos estas condiciones para llegar al valor de plomo permitido de alrededor de 0,5 ppm<sup>68</sup> extrayéndose la mayor cantidad del mismo en los componentes y, segundo, que si se quieren realizar una menor cantidad de lavados es necesario modificar otros parámetros, como variar la temperatura y agitación de los mismos, esta es la mejor opción puesto que reduciría la cantidad de agua usada en los lavados.

Al separar los componentes metálicos de las baterías, como estos están compuestos principalmente por plomo, no es necesario realizar lavados de los mismos, ya que pueden ser tratados directamente para reutilizar el plomo que los constituye, por otro lado, observando los valores de la tabla 7, el material del que se extraen los valores más altos de plomo en los lavados son los separadores, por lo cual se hace necesario estudiar una forma de descontaminar los mismos, ya que en la actualidad estos son desechados y generan una gran problemática debido a lo anteriormente mencionado<sup>85</sup>

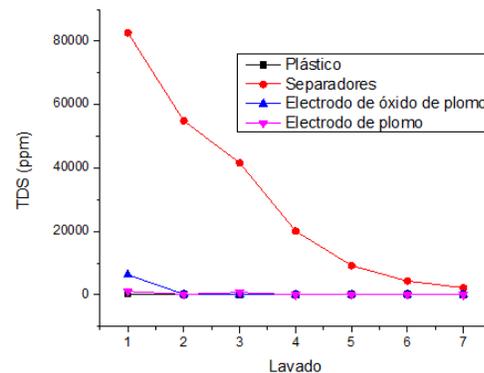
### 1.1.1 Lavados de componentes de batería plomo-ácido a 75°C con agitación periódica.

Se realizaron 7 lavados de los componentes de las baterías por separados en agua destilada con calentamiento a 75°C y agitando manualmente con una espátula cada 10 min. Al cumplir la hora del lavado se extrajo el agua del lavado y se le realizaron las medidas de conductividad y TDS para determinar la influencia de estas variables en las medidas respectivas <sup>86</sup>.

En las figuras 50 y 51, podemos observar la variación de la conductividad y el TDS en los lavados del plástico, el electrodo de plomo y el electrodo de óxido de plomo, estos tienen valores mucho más bajos en comparación con los valores medidos a los lavados de los separadores especialmente en los primeros lavados. Siendo el valor de los lavados de los separadores similar al de los demás componentes en el último lavado, este comportamiento en los lavados de los separadores puede deberse a la porosidad de este material en el cual puede retenerse más partículas, lo cual presenta un gran problema, el cual no ha sido estudiado ni tratado para descontaminar este componente antes de desecharlo, afectando en gran escala el medio ambiente. En virtud de este resultado y de que actualmente las industrias que reciclan baterías desechan los separadores sin tratamiento previo contaminando así el medio ambiente, se considera prudente la necesidad de realizar un estudio a los lavados de éste material de manera que pueda ser desechado sin generar daños ecológicos <sup>87,88</sup>.



**Figura 50.** Variación de la conductancia de los lavados 75°C con agitación mecánica periódica cada 10 min por una hora.



**Figura 51.** Variación del TDS de los lavados 75°C con agitación mecánica periódica cada 10 min por una hora.

**Tabla 7.** Cantidad de plomo determinada por ICP en el último lavado de los diferentes componentes de las baterías.

<b>Componente de la batería</b>	<b>Peso promedio de los componente (g)</b>	<b>Concentración de plomo (ppm)</b>
Plástico	243,0 ± 0,1	19,79 ± 0,01
Separadores	71,0 ± 0,1	32,33 ± 0,01
Electrodo de óxido de plomo	543,0 ± 0,1	27,00 ± 0,01
Electrodo de plomo	497,0 ± 0,1	16,02 ± 0,01

### **1.1.1 Estudio del efecto de la variación de la velocidad de agitación continua en los lavados de separadores a 75°C.**

En esta oportunidad se realizaron 7 lavados de una hora a 75 °C a 50 g de separadores secos, con 500 mL de agua destilada y agitando el sistema con velocidades de 200, 400, 600, 700 y 800 rpm, con una plancha de calentamiento y agitación usando un agitador magnético realizando todo el proceso por quintuplicado.

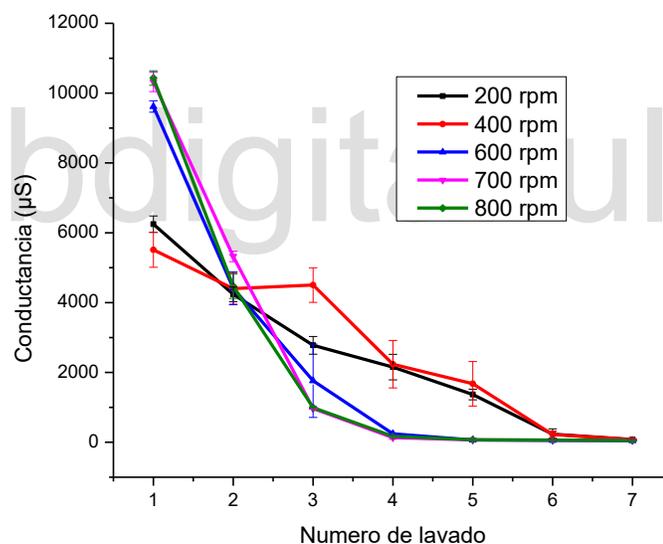
En las figuras 52 y 53, puede observarse como la velocidad de agitación afecta de forma diferente tanto la conductividad como el TDS. La conductancia (figura 52) a velocidades de agitación de 200 y 400 rpm es mucho menor que entre 600 y 800 rpm, necesitándose al menos 6 lavados para alcanzar valores similares a estos últimos que presentan un comportamiento similar entre ellas, con valores casi constantes a partir del cuarto lavado. En conclusión, a mayor velocidad de agitación, mayor eficiencia de extracción; encontrándose que el valor óptimo se encuentra en 600 rpm.

Para el TDS (Figura53), en los lavados a 600, 700 y 800 rpm se observa un comportamiento similar entre ellos, observándose una disminución a 600 rpm prácticamente igual que a 800 rpm, mientras que la de 700 rpm es un poco menor. El problema en los lavados a velocidades mayores a 600 rpm radica en que a estas velocidades se observa pérdida de solución por salpicaduras mientras que a velocidades menores produce un estancamiento afectando de igual modo las medidas realizadas.

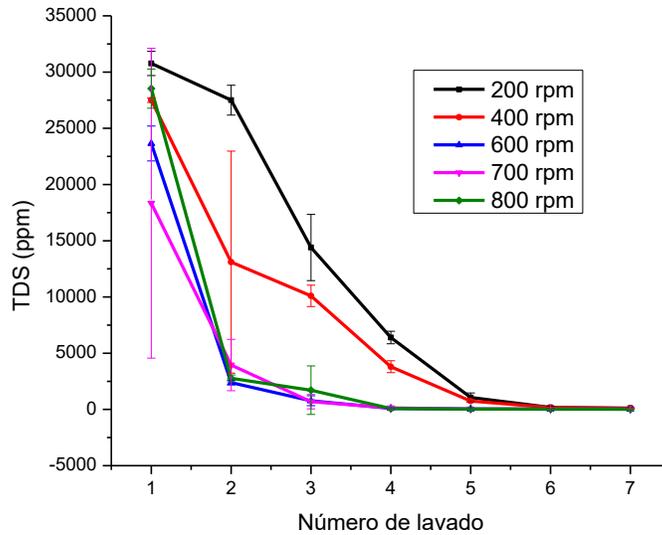
Se observa en la figura 52 que a 200 y 400 rpm la velocidad de agitación es insuficiente para lograr homogeneizar inicialmente el sistema dando lugar a valores de conductancia con marcada

dispersión. Al incrementar la velocidad de agitación (600, 700 y 800 rpm), se observa menor dispersión y mayores valores de conductancia inicial, indicando esto mayor homogenización y mejor extracción de los iones presentes en los separadores.

En la figura 54 se observa el incremento del pH tras cada lavado, el cual es proporcional al número de lavados, presentándose discrepancia respecto a los lavados a mayores velocidades de agitación, el aumento a 800 rpm es menor que a 600 y 700 rpm esto posiblemente a las condiciones anteriormente mencionadas, lo cual nos permite definir la mejor velocidad de agitación, además a medida que se realiza cada lavado se va extrayendo el remanente del ácido sulfúrico que pudo haber quedado en los separadores, por lo que al aumentar el lavado la concentración de los protones disminuye, lo cual según el diagrama de Pourbaix del plomo (Figura 55), a medida que disminuye la acidez del medio, disminuye la solubilidad del plomo<sup>89</sup>.

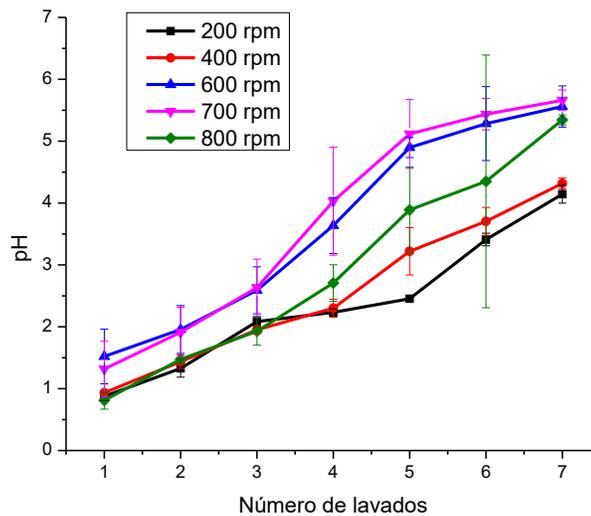


**Figura 52.** Variación de la conductancia en lavados de los separadores de las baterías de plomo-ácido respecto a la velocidad de agitación a 75°C.

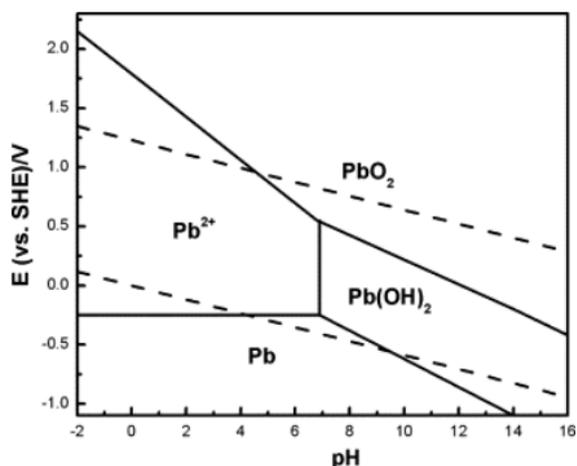


**Figura 53.** Variación del TDS en lavados de los separadores de las baterías de plomo-ácido respecto a la agitación a 75°C.

www.bdigital.ula.ve



**Figura 54.** Variación del pH en lavados de los separadores de las baterías de plomo-ácido respecto a la agitación a 75°C.

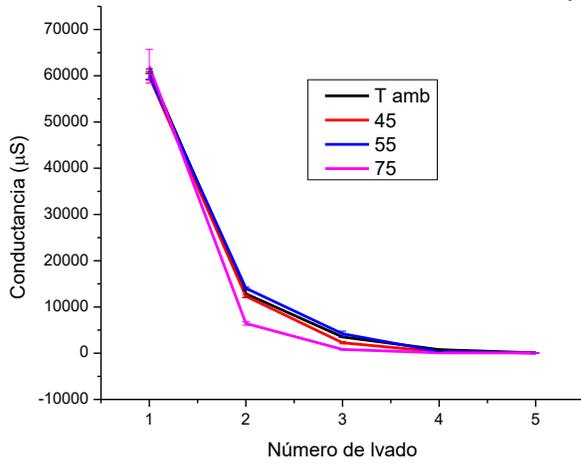


**Figura 55.** Diagrama de Pourbaix del plomo<sup>42</sup>.

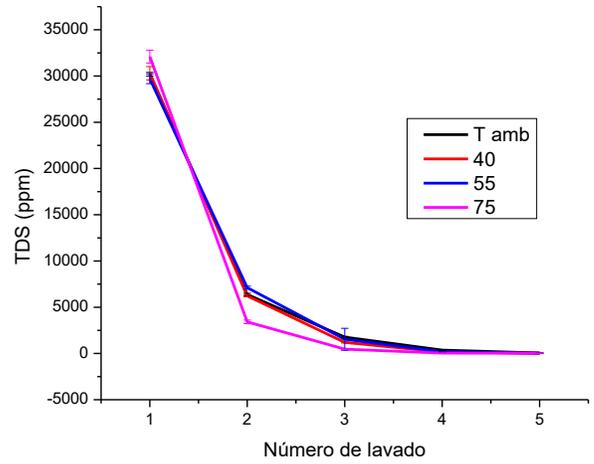
### 1.1.1 Estudio del efecto de la variación de la temperatura en lavados de separadores a 600rpm.

Luego de definir la velocidad de agitación se procedió a optimizar la temperatura de los lavados. El procedimiento fue realizado igual que el estudio anterior mediante lavados a 50 g de separadores con 500 mL de agua destilada. En las figuras 56 y 57, se muestra que el comportamiento es muy similar en las medidas; observándose que a 75°C es mayor la disminución de los valores de conductancia, TDS y pH, lo cual indica una mayor extracción en un menor número de lavados; es decir, aumenta la eficacia del proceso. En la figura 58 se puede observar un comportamiento similar al obtenido en la figura 54, aumentando en cada lavado el pH de la solución, donde el proceso de disminución (extracción) de protones varía poco con los cambios de temperatura, lo cual podría atribuirse a la movilidad del protón.

Posteriormente se determinó por ICP la concentración de plomo en los lavados iniciales y finales a 75°C y 600 rpm tomándose estas como las condiciones óptimas para los lavados ya que a esta temperatura se logra la mayor extracción de los componentes solubles, tal como se muestra en la tabla 8, además comparando los resultados de las tablas 4 y 5 se observa una disminución alrededor de diez veces cuando la extracción es realizada a 600 rpm y 75°C.

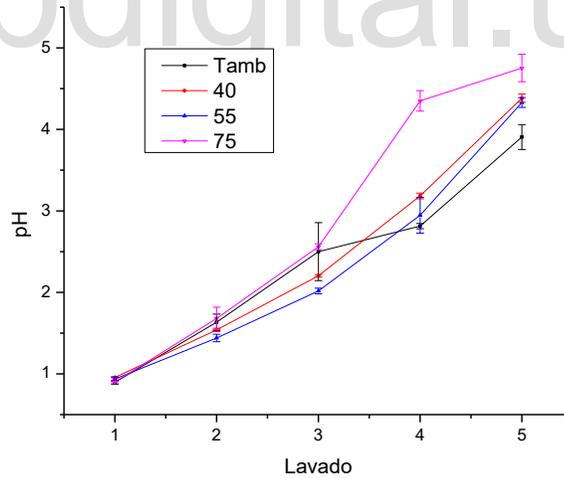


**Figura 56.** Variación de la conductancia variando la temperatura a 600 rpm.



**Figura 57.** Variación del TDS variando la temperatura a 600 rpm.

www.bdigital.ula.ve



**Figura 58.** Variación del pH variando la temperatura a 600rpm

**Tabla 8.** Cantidad de plomo determinada por ICP en los lavados realizados a 75°C y 600 rpm de los lavados del punto 4.3.5.

Lavados iniciales	Concentración de plomo (ppm)	Lavados finales	Concentración de plomo (ppm)
Solución A (lavado 1)	3116,3	Solución A (lavado 5)	3,4
Solución B (lavado 1)	3239,2	Solución B (lavado 5)	3,2
Solución (c) (lavado 1)	3221,5	Solución C (lavado 5)	3,9
Promedio	3192,3 ± 66,4		3,5 ± 0,3

### Pruebas por vía húmeda de las aguas de lavados

Se realizaron pruebas por vía húmeda utilizando una solución de ácido clorhídrico (HCl), la cual en presencia de plomo forma un precipitado de color blanco según la reacción química explicada anteriormente, estas pruebas fueron realizadas a todos los lavados realizados, obteniéndose en estos un precipitado de color blanco como se muestra a continuación:



**Figura 59.** Formación de precipitado de cloruro de plomo ( $PbCl_2$ ) mediante prueba por vía húmeda.

#### 1.1 Estudios voltamperométricos de los lavados de las baterías de plomo- ácido sulfúrico.

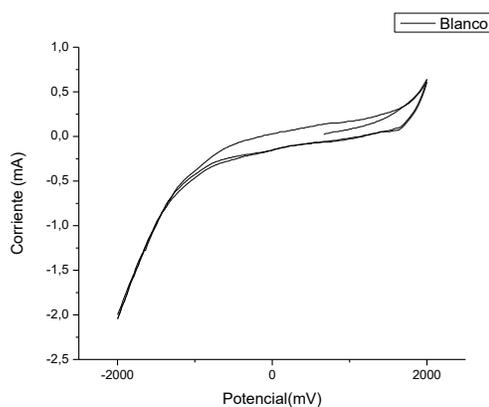
Con el objeto de emplear la voltamperometría de redisolución anódica, como técnica sensible para la determinación económica del contenido de iones de  $Pb^{2+}$  en solución en los últimos lavados, en los cuales se espera la concentración de  $Pb^{2+}$  sea suficientemente baja<sup>81</sup>; tal como lo indican los resultados de la tabla 5, se procedió a realizar un estudio y caracterización electroquímica de las aguas

de lavado empleando en primer lugar la voltamperometría cíclica y en segunda instancia la voltamperometría de redisolución anódica<sup>90</sup>.

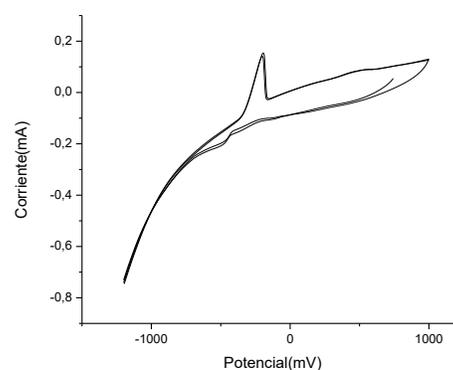
### 1.1.1 Voltamperometrías cíclicas

Se realizó un estudio voltamperométrico a las soluciones de los lavados finales de plomo a 75°C y 600 rpm con la finalidad de realizar una evaluación del sistema constituido por un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl y establecer las condiciones apropiadas para determinar la cantidad de plomo que puede ser removido de las aguas de lavado. Para este estudio se utilizó una velocidad de barrido de 25mV/s y se analizó el blanco correspondiente a una solución de ácido sulfúrico 10%. Luego la solución del último lavado fue analizada del mismo modo para posteriormente ser analizada por voltamperometrías de redisolución.

En la figura 60, correspondiente al blanco no se observa alguna señal correspondiente al plomo. Por otro lado, en la figura 61 muestra el resultado cuando se emplea agua de lavado, se puede observar el pico característico de redisolución del plomo alrededor de -460 mV, como es de esperarse para el mismo, y donde no se observa ninguna otra señal atribuible a otro metal que pueda estar presente en la solución lo cual confirma que es posible analizar el contenido de las soluciones de plomo por vía voltamperométricas usando carbón vítreo.



**Figura 60.** Voltamperometría cíclica del blanco

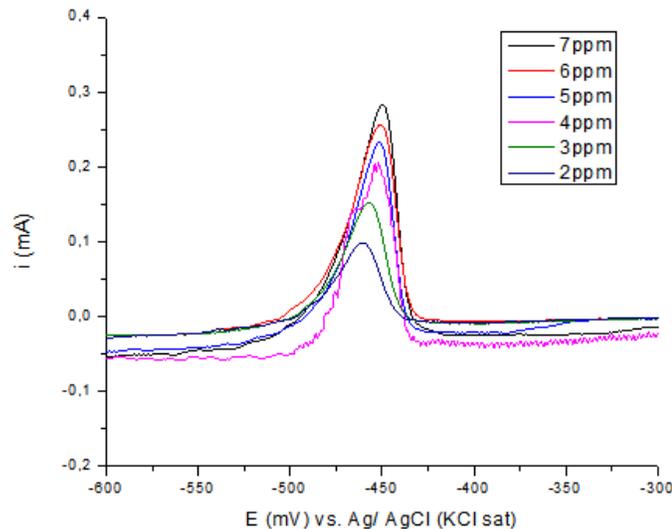


**Figura 61.** Voltamperometría cíclica de la solución de plomo del último lavado de los componentes de las baterías juntos.

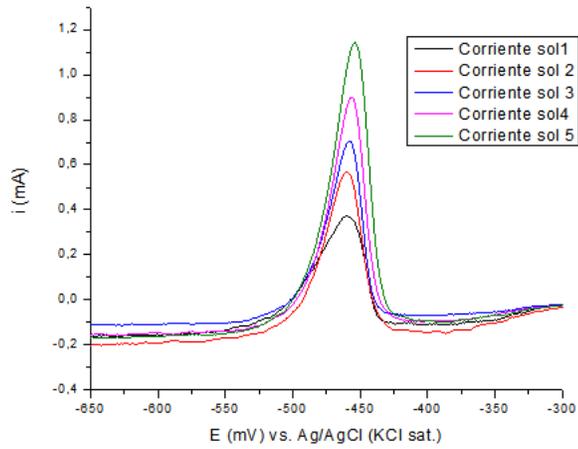
### 1.1.2 Voltamperometrías de redisolución.

#### Curva de calibración sencilla y de adición de estándar.

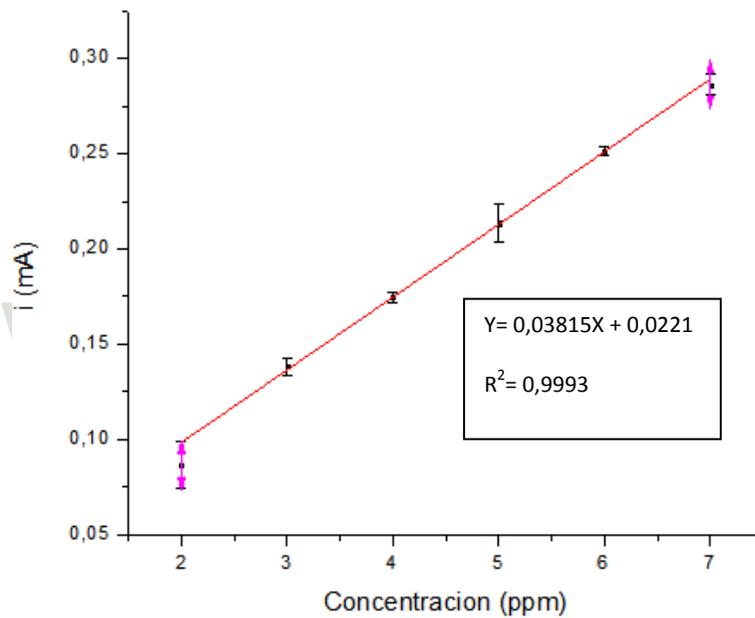
Para la determinación de la concentración de plomo en los últimos lavados de las baterías a 75° C y 600rpm se realizaron dos curvas de calibración una sencilla y una de adición de estándar para compararlas y determinar cual permitiría hacer mejores mediciones de la concentración de plomo. Las soluciones preparadas se muestran en la tabla 3. En la figura 62 correspondiente a las voltamperometrías de redisolución para la curva de calibración sencilla se observa que un aumento de la concentración genera un aumento en la corriente, lo cual permite la realización de una curva de calibración sencilla para la determinación del plomo presente en los lavados, la cual presenta una pendiente de 0,04, los mismo ocurre con la figura correspondiente a las medidas de voltamperometría de redisolución anódica con cuyos valores de corriente se fabrica la curva de calibración por adición de estándar (Figura 63) cuya pendiente es de 0,08 los cual nos indica que los análisis deben ser realizados por medio de una curva de calibración de adición de estándar debido a que la muestra presenta una matriz compleja.



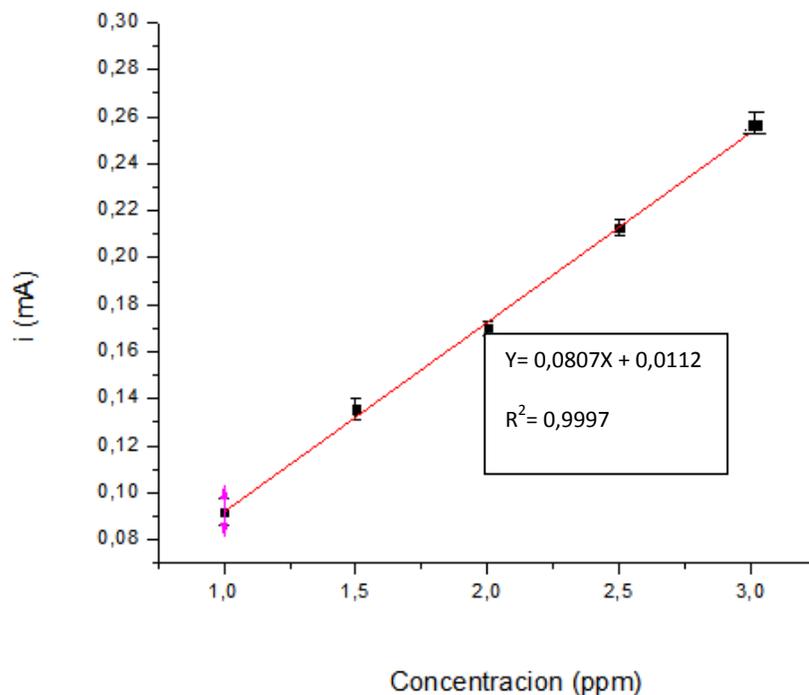
**Figura 62.** Voltamperometría de redisolución para soluciones a 2, 3, 4, 5, 6 y 7ppm de plomo.



**Figura 63.** Voltamperometría de redisolución para curva de calibración por adición de estándar.



**Figura 64.** Curva de calibración sencilla para plomo.



**Figura 65.** Curva de calibración por adición de estándar para plomo.

Como se observa en las Figura 64 y 65 la corriente de pico es proporcional a la concentración de plomo y se mantiene lineal en el rango de concentración de (2 a 4) ppm con coeficientes de correlación del orden de 0,999. Dado que las curvas de calibración obtenidas presentaron pendientes diferentes debe calcularse la concentración de plomo en las soluciones mediante el uso de la curva de calibración por adición de estándar, esta variación, puede deberse a un efecto de matriz puesto que la muestra en estudio contiene otros elementos aparte del plomo.

La ecuación de la recta ajustada a cada sistema de este tipo de respuestas viene dada por <sup>91,92</sup>:

$$y = mx + b$$

$$y = 0,04X + 0,02 \quad (\text{calibración sencilla})$$

$$y = 0,08X + 0,01 \quad (\text{adición de estándar})$$

El límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) del sistema en estudio fueron determinados aplicando las siguientes ecuaciones referencia <sup>47</sup>:

$$LD = 3\sigma / \text{pendiente } (m)$$

$$LC = 10\sigma / \text{pendiente} (m)$$

$$\sigma = \frac{S_y}{m} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}}$$

**Dónde:**

$S_y$ : Desviación estándar de los residuales de la recta de calibrado

$m$ :Pendiente de la recta

$N$ :Número de patrones de calibrados (números de puntos en la recta)

$L$ :Conjunto de análisis repetidos

$X_i$ :Cada una de las concentraciones de calibrado

$\bar{X}$ :Media de las concentraciones de los patrones de calibrado

Los resultados obtenidos se reportan a continuación

**Tabla 9:** Parámetros electroanalíticos de los sistemas estudiados por curva de calibración sencilla y curva de calibración por adición de estándar.

Curva de calibración	Rango de linealidad (ppm)	Coefficiente de correlación	Pendiente m	RSD	LD (ppm)	LC (ppm)
Sencilla	2-4	0,9993	0,0381	1,14	0,3236	1,0983
De adición estándar	2-4	0,9997	0,0806	0,36	0,6036	1,81

**Tabla 10.** Medidas de plomo en último lavado a 75° C y 600 rpm determinadas por ICP y curva de calibración por adición de estándar.

<b>Solución</b>	<b>Concentración de plomo según ICP (ppm)</b>	<b>Concentración de plomo por voltamperometría (ppm)</b>	<b>Coefficiente de variación</b>
A	2.9 ± 0.1	2.43 ± 0.03	1,08
B	3.2 ± 0.1	2.75 ± 0.03	
C	3.4 ± 0.1	2.91 ± 0.03	

www.bdigital.ula.ve

Mediante el análisis de las rejillas de las baterías a través de las técnicas ICP y EDX se determinó que las rejillas que forman las placas de las baterías de este estudio, están fabricadas con aleaciones de plomo-calcio, con aluminio y arsénico como aditivos. En la literatura no hay referencias acerca de los aditivos de esta aleación en la composición de las rejillas de este tipo de batería.

La composición del plástico de la carcasa de las baterías de plomo-ácido corresponde a una mezcla de polímeros, principalmente polipropileno y policloruro de vinilo, con una serie de aditivos desconocidos que le aportan características especiales y dificultan la identificación específica del polímero por espectroscopía FT-IR.

La extracción de plomo durante los lixiviados depende en gran medida de la velocidad de agitación y la temperatura. Se establecieron como parámetros óptimos, una velocidad de agitación de 600 rpm, una temperatura de 75 °C, con la realización de un mínimo de cinco lavados, para asegurar que los niveles de plomo están por debajo del nivel de plomo establecido para las aguas de desecho.

La técnica de plasma inductivamente acoplado junto a la voltamperometría de redisolución, permitió una determinación aproximada del plomo extraído en los lavados. Los resultados por ambas técnicas son muy similares e indican que los lavados fueron efectivos ya que los valores obtenidos de plomo están en el intervalo permitido para las aguas residuales a nivel industrial. Por otro lado la determinación de estos valores por vía electroquímica, indican que esta técnica puede ser utilizada de manera eficiente y permitiendo hacer un análisis rápido y de bajo costo ya que no se encuentran diferencias significativas entre estas técnicas evidenciado por el coeficiente de variación obtenido.

Este estudio permitió el diseño una metodología económica para la extracción del plomo presente en los separadores de las baterías de plomo-ácido.

Entre los aditivos químicos presentes en las rejillas y separadores de las baterías de plomo-ácido se logró determinar arsénico, aluminio, hierro y potasio. Estos aditivos no son reportados por los fabricantes aún cuando son altamente peligrosos para la salud y para el medio ambiente específicamente, el arsénico.

Las técnicas conductimétricas son rápidas, económicas y sencillas que permiten mediciones previas muy importantes. A través de las medidas del total de sólidos disueltos se logra establecer una relación de la cantidad de iones extraídos durante cada lavado con la cantidad de plomo en los mismos.

La composición del plástico de la carcasa corresponde a una mezcla de polímeros, principalmente polipropileno y policloruro de vinilo, con una serie de aditivos desconocidos que le aportan características especiales y dificultan la identificación específica del polímero por espectroscopía FT-IR.

Es fundamental que durante el proceso de recuperación de las baterías de plomo-ácido en plantas de reciclaje, se le de vital importancia al tratamiento de los plástico, chatarras férreas y a los separadores, ya que los mismos son altamente contaminantes y lamentablemente no son tratados en la actualidad.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

- Para la determinación de la composición real del plástico de la carcasa de las baterías se deben emplear otras técnicas analíticas como las termogravimétricas para de esta forma idear una metodología apropiada de recuperación de estos componentes.
- Con el fin de optimizar la determinación de medidas a concentraciones más bajas de plomo en los lixiviados finales, es necesario realizar una serie de estudios que permitan determinar la superficie electródica más idónea de acuerdo a las condiciones de trabajo empleadas.
- Realizar una planta piloto implementando el método de lavados utilizado en este trabajo.
- Estudiar la composición de los componentes por la técnica de difracción de rayos x.

www.bdigital.ula.ve

- [1] García, J. "Acumuladores Electroquímicos". Editorial Mc Graw Hill. Madrid España.1994; pp: 1-5/9/44-61.
- [2] Corder G. "Using an Unconventional History of the Battery to engage students and explore the importance of evidence", Virginia  
Journal of Science Education 1
- [3] *Origin of Electrical Power* ([http:// americanhistory. si. edu/ powering/ past/ prehist. htm](http://americanhistory.si.edu/powering/past/prehist.htm)), National Museum of American History; Último acceso: 2 agosto 2013.
- [4] Carboni, G. Experiments in Electrochemistry ([http:// www. funsci. com/ fun3\\_en/ electro/ electro. htm](http://www.funsci.com/fun3_en/electro/electro.htm)) Último acceso: 4 agosto 2013.
- [5] Calvert, J. « The Electromagnetic Telegraph ([http:// www. du. edu/ ~jcalvert/ tel/ morse/ morse. htm](http://www.du.edu/~jcalvert/tel/morse/morse.htm))». Último acceso: 4 de Agosto del 2013.
- [6] ([http:// www. corrosion-doctors. org/ Biographies/ PlantelBio. htm](http://www.corrosion-doctors.org/Biographies/PlantelBio.htm)), Corrosion-doctors.org. Último acceso 20 de octubre del 2013
- [7] Mantell, C. "Ingeniería Electroquímica". Editorial Reverté. Primera Edición. Barcelona, España. 2003. Pp 3.
- [8] Clavijo, A. "Fundamentos de Química Análítica. Equilibrio Ionico y Analisis Químico" Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Editorial Colección Texas. Primera Edición. 2002. pp 364-366
- [9] Atkins, J. "Principios de Química" Editorial Medica Panamericana. Tercera Edición. Madrid, España. 2005. pp 444.
- [10] Brad, A. "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications". Editorial John Wiley & sons. Primera edición. Nueva York, Estados Unidos. 1980. pp 159.
- [11] Gonzalez, C. "Introducción a los Metodos Electroanalíticos". Editorial Ariel. Barcelona, España. 2002. pp 450
- [12] Kane, J "Física" Editorial Reverté. Segunda Edición. Barcelona, España. 2000. pp 403.

- [13] Correa, “Fenómenos Químicos”. Fondo Editorial Universidad EAFIT. Segunda Edición. Medellín Colombia. 2004. pp 239.
- [14] Chang, R. “Electroquímica”. Editorial Mc Graw Hill. Novena Edición. Barcelona, España.2007. pp 1100.
- [15] Diaz, A. “Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico”. Universidad nacional de Colombia. Primera edición. Bogotá, Colombia. 2002 pp 364-366.
- [16] Bastian, P. “Electrotecnia. Ciclos formativos”. Editorial Akal. Madrid España. 2001; pp.508.
- [17] Fink, D. H. Wayne; J. Carroll. “Manual Práctico de Electricidad para Ingenieros”. Editoria Reverté. Barcelona- España. 1984; pp: 101-102.
- [18] Atkins, F. “Química Física”. Octava edición. Editorial Médica Panamericana. Madrid- España. 2006.pp: 947.
- [19] Fowler, J. “Electricidad Principios y Aplicaciones”. Editoria Reverté. Barcelona España.1994; pp 508.
- [20] Dawes, C. “Electricidad Industrial”.Editorial Reverté.Barcelona, España 1981; pp: 60-74.
- [21] Canchari, G. “Sistema de Gestión de Residuos Peligrosos (pilas y baterías) en la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Mayor de San Marcos”. Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas. Volumen 13, Nov 26 Lima- Perú
- [22] Sanchez, J. “Propuesta de reciclaje de las baterías de plomo-ácido provenientes de los vehículos automotrices de la ciudad de Cuenca”. Universidad Técnica Saleciana. Cuenca, Ecuador. 2005.
- [23] Castellanos, C. “Diseño de un plan de devolución de productos post-consumo de baterías usadas plomo-ácido para la empresa de baterías FAICO LTDA”. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Especialidad en Química Ambiental. Bucaramanga 2011.
- [24] La Point, A. “Method and apparatus for separating the constituents of lead-acid storage batteries” Patente Americana US3892563, Julio de 1975.
- [25] “Manual de Baterías Bosch”.

- [26] Bañares, M. “Estudios de Alternativas en el Reciclaje de Baterías de Plomo Fuera de Uso”. Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de Ingeniería Química. 2003.
- [27] Gómez, M.” Posibilidades de tratamiento de residuos de pilas y baterías”. Comunicación técnica. Congreso Nacional del medio ambiente (CONAMA).Madrid, España. 2010.
- [28] Dufol, A. “Intoxicación por metales”. Unidad de toxicología clínica, hospital clínico universitario San Juan Bosco. Zaragoza, España. 2003. Pp 145,146.
- [29] Calderón, J y Maldonado, M. “Contaminación e intoxicación por plomo”. Editorial Tillas Sa De Cv. Barcelona, España. 2008. pp 108
- [30] Keogh,J.y Boyer, L. “Clinical Environmetal Healt and Toxic Exposures. Editorial William and William. Philadelphia, Estados Unidos. 2001; pp: 879-889.
- [31] Sain, L; Gonzalez, T; Romieu,I; Hernandez, M. “Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud”. Artículo de revisión. Revista salud pública de México. Centro de investigación en salud poblacional, instituto nacional de salud pública, México vol 40 número 4, julio-agosto 1998
- [32] Asociación Española de Plomo. International lead & zinc Group. [www.igme.es/internet/PanoramaMinero/Historico/1993.../PLOMO.pdf](http://www.igme.es/internet/PanoramaMinero/Historico/1993.../PLOMO.pdf). España. Último acceso: 22 de abril del 2014.
- [33] “El plomo Hechos y Realidades. Perfil de la Industria del Plomo”. 2004. [www.Uniplom.es/industria.htm](http://www.Uniplom.es/industria.htm). España. Último acceso: 12 de abril del 2014.
- [34] Revista ITAREutres. [Itareuters.com/article/businessNews/idLTASIE9A405U20131105?pagenumber=1&virtualBrandChanel=0&sp=true](http://Itareuters.com/article/businessNews/idLTASIE9A405U20131105?pagenumber=1&virtualBrandChanel=0&sp=true). Méjico, Último acceso: el 12 de abril del 2014.
- [35] Servicio Geológico Mejicano. Boulevard Felipe Angeles, Pachuca Méjico. [www.sgm.gob.mx/index.php?option=com\\_content&task=view](http://www.sgm.gob.mx/index.php?option=com_content&task=view) Último Méjico. Acceso: 12 de abril del 2014.
- [36] Reporte de Importación de Plomo. Instituto Nacional de Estadística. Av felix sosa. Torre británica, mesanina 2 Altamira. Caracas, Venezuela .2012

- [37] Vest, H. “Fundamentos del Reciclaje de Acumuladores de Plomo- Ácido”. Revista Infogate. Eschborn, Alemania. 2002.
- [38] Bastian, P. “Electrotecnia. Ciclos Formativos”. Editorial Akal. Madrid España.2001; pp.508
- [39] Lund, H. “Manual McGraw-Hill de Reciclaje” Ed. McGraw-Hill. Barcelona, España. 1996.
- [40] Steil, H. “Lead-acid batteries: State of enviromentally sound recovery andrecycling” 3rd. International Battery Recycling Congress, The Netherlands, 1997.
- [41] Proyecto Nacional de Manejo Ambientalmente Seguro de Baterías Usadas de Ácido- Plomo en Venezuela. Reporte técnico Preeliminar. Ministerio de ambiente y Recursos Naturales. Dirección General de Calidad Ambiental. Dirección de Manejo de Residuos y Desechos. Caracas, Venezuela. 2002.
- [42] David, R; Prengaman, M. “Recovering lead from batteries”. Revista: Journal of the Minerals. Volume 47, Issue 1, 1995 pp 31-33
- [43] Ferracin, L. Chacon, A. Davoglio, R. Rocha, L. Caffeu, D. Fontanetti, A- Rocha, R. Biaggio, S. Bocci, N. “Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process”. Hydrometallurgy 65 (2002) 137–144
- [44] Sonmez, M . Kumar, R. Part 1: “Leaching of waste battery paste by citric acid and sodium citrate solution”. Hydrometallurgy 95 (2009) 82–86.
- [45] Volpe, M. Oliveri, D. Ferrara, G. Salvaggio, M. Piazza, S. Italiano, S. Sunseri, C. “Metallic lead recovery from lead-acid battery paste by urea acetate dissolution and cementation on iron”. Hydrometallurgy 96 (2009) 123–131
- [46] Junqing,P. Chao, Z. Yanzhi, S. Zihao, W. Yusheng,Y. Junqing, Y. “Un nuevo proceso de recuperación de plomo de baterías de plomo-ácido de desecho por electrólisis de solución de óxido de plomo alcalina”. Electrochemistry Communications 19 (2012) 70–72.
- [47] Valcárcel, C. Gómez, A. “Técnicas Analíticas de Separación”. Editorial Reverté. Barcelona-España. 1988; pp: 1-6, 103-106.
- [48] Laitinen,H. Harris, W. “Análisis Químico”. Editorial McGraw-Hill. Barcelona, España. 1982; pp: 187,188.

- [49] Villa, M. "Manual de Prácticas Química General". Editorial Sello. Segunda edición. Medellín, Colombia. 2007; pp: 49
- [50] Gutierrez, E. "Química". Editorial Reverté S.A. Barcelona, España. 1985; pp: 9.
- [51] Skoog, D. "Análisis Instrumental". Editorial Mc Graw Hill. Madrid- España. 1994; pp: 297-338.
- [52] <http://sct.uib.cat/es/Instruments-i-equips-dels-Serveis-Cientificotecnics/Area-de-microscopia-optica-i-electronica/Microscopia-optica.cid108042>. Último acceso: 13de enero del 2014
- [53] Requena, A. "Espectroscopía". Editorial Pearson Educacion. Madrid, España. 2004. Pp 423.
- [54] Wade, L. "Química Orgánica". 5<sup>ta</sup> ed. Madrid (España): Pearson Educación; 2006, pp: 1182.
- [55] <http://espectroelectromagnetico.blogspot.com/2011/09/que-es-el-espectroelectromagnetico.html>  
Último acceso: 08 de enero del 2014
- [56] González, M. "Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductor" [tesis de maestría]. Barcelona (España): Universidad Politécnica de Cataluña; 2005.
- [57] Watts, J. "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES" Editorial Wiley. Filadelfia, Estados Unidos. 2003. Pp 56.
- [58] Thomas, R. "Practical Guide to ICP-MS". Tercera Edición. Editorial Taylor y Francis Group. Seattle, Estados Unidos. Pp 14, 23,31.
- [59] Dickerson, R. "Principios de Química". Tercera Edición. Editorial Reverté. Barcelona, España. 1992; pp 658.
- [60] Rigola, M. "Tratamiento de Aguas Industriales: Aguas de Proceso y Residuales". Editorial Marcombo. Barcelona España. 1990. pp 32.
- [61] Torres, S. "Técnicas Instrumentales". Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Valencia España. 2005. pp 19.
- [62] Helper, L. "principios de química, introducción a los procesos teóricos". Editorial Reverté. Valencia, España. 1968; pp: 382.
- [63] [García, D.](#) "Manual de laboratorio de Físicoquímica de los Materiales". Universidad Autónoma Metropolitana.

- [64] Harris, D. “Análisis químico cuantitativo”. 3<sup>era</sup> ed. Barcelona (España): Reverté; 2003; pp: 388.
- [65] Manalosina, S. “Fundamento y aplicaciones de electroquímica”. 1<sup>era</sup> ed. Mérida (Venezuela): consejo de publicaciones de la ULA; 2006. Pp 56,89
- [66] Echeverry, A. Montanes, M. Farias, N. “Voltametría de Redisolución Anódica y Voltametría Cíclica”. Universidad de Chile. 2012.
- [67] Sánchez, J. “Propuesta de Reciclaje de las baterías de plomo-ácido provenientes de los vehículos automotrices de la ciudad de Cuenca”. Universidad Técnica Salesiana. Cuenca, Ecuador. 2005.
- [68] DECRETO 883: NORMAS PARA LA CLASIFICACION Y EL CONTROL DE LA CALIDAD DE LOS CUERPOS DE AGUA Y VERTIDOS O EFLUENTES LIQUIDOS Gaceta oficial N°5.201 de la República de Venezuela 11 de octubre de 1995.
- [69] Keogh, J. y Boyer, L. “Clinical Environmental Health and Toxic Exposures. Editorial William and William. Philadelphia, Estados Unidos. 2001; pp: 879-889.
- [70] Fink, D. “Manual Práctico de Electricidad Para Ingenieros”. Editorial Reverté. Tomo III, Madrid-España 1984.; pp 24-3.
- [71] Albella, J. “Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización”. Editorial EBCOM S.A. Madrid, España. 1993. pp 555-582.
- [72] Sánchez, J. “Metodologías Analíticas para la Determinación de Metales Tóxicos en Muestras de Interés Ambiental”. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 2010.
- [73] Morales, A. “Caracterización por espectroscopia en el infrarrojo de dióxidos de silicio depositados en ambiente de N<sub>2</sub>O”. Centro de investigación y estudios avanzados del IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica. México DF. 2003.
- [74] Rafique, U., Biplob, K., Mohammad Y. “Synthesis and Characterization of Silica Coated Iron-Oxide Composites of Different Ratios”. Department of Chemistry, Bangladesh University of Engineering and Technology, BUET, Dhaka-1000, Bangladesh. 2014
- [75] Wade, L.. Química Orgánica, 5<sup>o</sup> edición, Pearson & Prentice Hall, Madrid. 2004. Pp: 490-565.
- [76] Seymour, R. “Introducción a la Química de los Polímeros”. Editorial Reverté. Tercera edición. Barcelona, España. 2002. pp. 154,168-170.

- [77] Colom, X. “Caracterización Mediante espectrofotometría FT-IR del PVC Sometido a Degradación Termoquímica en Medio Ácido Oxidante. 2003. Visitado en la pag web <http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/2772/4ESPECTROFOTOMETRIA1.pdf?sequence=1> por última vez el 17/10/2015.
- [78] Davies, J. “The Rapra Collection of Infrared Spectra of Rubbers, Plastics and Thermoplastic Elastomers”. 3º Edición. 2007.
- [79] Kinugasa, S., Tanabe, K., Tamura, T. “Spectral Database of Organic Compounds SDBS”. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Japón. 2013.
- [80] Walton, H. “Análisis Químico e Instrumental Moderno”. Editorial Reverté. Barcelona, España. 2005. pp 8- 35, 63, 225
- [81] Pickering, W. “Química Analítica Moderna”. Editorial Reverté. Barcelona, España. 1980. pp. 492-498.
- [82] Pulido, A. “Nociones de Hidrología para Ambientólogos”. Editorial Universidad de Almería. Almería, España. 2014. pp. 207-246, 290-292.
- [83] Ramalho, R. “Tratamiento de Aguas Residuales”. Editorial Reverté. Barcelona, España. 2003. pp. 2, 24.
- [84] Laitinen, H. “Análisis Químico”. Editorial Reverté. Barcelona, España. 1985. pp. 144, 145.
- [85] Sánchez, O. “Perspectivas Sobre Conservación de Ecosistemas Acuáticos en México”. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Escuela de Biología de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2007. pp. 124, 126.
- [86] Sans, R. “Ingeniería Ambiental: Contaminación y Tratamientos”. Editorial Marcombo. Barcelona, España. 1990. pp. 18, 22, 36, 57, 63, 69.
- [87] Nemerow, N. “Tratamiento de Residuos Industriales y Peligrosos”. Editorial Díaz de Santos. Madrid, España. 1998. pp. 696-700, 743, 762.
- [88] González, E. “Enriquecimiento, Disponibilidad y Contaminación de Metales Trazas (Cd, Cu, Pb y Zn) en Sedimentos de Lagunas Urbanas de Concepción Chile”. Revista Química Nova. Volumen 32. Número 4. Sao Paulo, Brasil. 2009.
- [89] Valcarcel, M. “Técnicas Analíticas de Separación”. Editorial Reverté. Barcelona, España. 1988. pp. 87, 91-106.

[90] Alfonso, O. “Detección de Metales Pesados Mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica en Sistemas de Flujo con Lazo Cerrado”. Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar. Caracas Venezuela. 2007.

[91] “Guía Breve de Métodos Analíticos para Determinar las Concentraciones de Plomo en Sangre”. Organización Mundial de la Salud. ISBN 9789243502137. 2013.

[92] Vásquez, V. “Determinación de plomo, cadmio y cobre en fuentes de agua de la República de Guatemala por voltamperometría diferencial de redisolución anódica”. Universidad de San Carlos de Guatemala. San Carlos de Guatemala, Guatemala. 2003.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)