

UCH-FC
Q. Ambiental
V443
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

“Metodologías de Reciclaje de Baterías de Plomo-Ácido: Análisis de Emisiones Atmosféricas y Tecnologías de Abatimiento asociadas”

Seminario de Título entregado a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

QUÍMICO AMBIENTAL

SERGIO IGNACIO VELOZ MARTÍNEZ

Director de Seminario de Título: María Sánchez Puccio

Profesor Patrocinante: Dr. Manuel Leiva Guzmán

Marzo de 2014

Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el o (la) candidato (a):

SERGIO IGNACIO VELOZ MARTÍNEZ

“Metodologías de Reciclaje de Baterías de Plomo-Ácido: Análisis de Emisiones Atmosféricas y Tecnologías de Abatimiento asociadas”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Geógrafo María Sánchez Puccio
Director Seminario de Título

Dr. Manuel Leiva Guzmán
Profesor Patrocinante

Dr. Richard Toro Araya
Corrector

M. Cs. Ricardo Serrano Rojas
Corrector

Se muestran cuatro líneas horizontales con firmas manuscritas en azul. A la derecha de las firmas se encuentra un sello circular que dice "FACULTAD DE CIENCIAS", "BIBLIOTECA CENTRAL" y "U. DE CHILE".

Santiago de Chile, Marzo de 2014

SERGIO IGNACIO VELOZ MARTÍNEZ



Nace en Santiago, un 27 de agosto de 1987. Hijo menor de Sergio Veloz y Patricia Martínez. Sus hermanos Rodrigo y Pablo, junto a sus sobrinos Tomas y Amanda, conforman su familia. A la edad de 6 años ingresa al Liceo Ruíz Tagle, en la comuna de Estación Central, donde cursa su colegiatura completa. Durante esos años, surgir su interés por las ciencias, inquietud que se refuerza con el ingreso al año 2006 a la carrera de Química Ambiental, en la Universidad de Chile. Es en la Facultad de Ciencias donde la rigurosidad científica se mezcla con la problemática ambiental, desarrollando en él una gran motivación profesional. Dentro del área ambiental, se dio la oportunidad de gestar la realización de su trabajo de titulación en la Consultora y Servicios Medio Ambientales ECOSAM, a cargo de la Geógrafa María Paz Sánchez Puccio.

DEDICATORIA

Queridos Padres, hermanos, amigos, Ica y Daniela este trabajo está dedicado a ustedes, que siempre han sido y serán mi compañía en la vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero partir agradeciendo a mi Directora de Seminario de Título María Paz Sánchez, quien confió en mí y me involucró en un proyecto sobre reciclaje de baterías de plomo-ácido que luego se convirtió en el tema que da lugar a este trabajo. Nunca olvidaré la oportunidad otorgada y el viaje a Combarbalá con el cual aprendí muchísimo.

De los docentes de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile quisiera destacar y agradecer a mi profesor patrocinante, Dr. Manuel Leiva, quién me prestó su ayuda a estructurar el trabajo y siempre se mostró dispuesto a recibirme y guiarme con esta investigación. A la profesora M. Cs. Sylvia Copaja, quién me escuchó y fue comprensiva con las razones de mi atraso en el inicio de mi seminario de título y siempre estuvo presente con valiosas críticas referente a este trabajo.

Sin duda que dentro de este proceso mis padres fueron fundamentales ya que siempre se mostraron preocupados por mi futuro educacional, un gran legado que sabré llevar con responsabilidad y gratitud hasta el fin de mis días. Espero que la culminación de este proceso sea un motivo de orgullo en sus vidas como lo son ellos en la mía.

A Daniela, Mi Amor, quién ha sido una mujer excepcional, demostrando su apoyo incondicional durante toda la etapa de este seminario de título, motivándome y siendo gran responsable de que este trabajo haya culminado. Sus sabios consejos y contención en los momentos difíciles vividos como familia, hace que esté eternamente agradecido de Usted, Mi Vida.

También quiero expresar mi enorme gratitud a mis amigos Nicole y Víctor que con sus palabras y preocupación demostraron estar presentes en todo momento. Y a Johan y Nicole S., quiénes han confiado plenamente en mí y con quienes compartimos el gusto por la flora y fauna. Le agradezco a la vida haberme encontrado con ellos y por vivir momentos sublimes.

Para finalizar debo agradecer la paciencia que ha tenido Ica, mi perra, quién ha estado acompañándome en las noches y a quién he despertado y asustado en innumerables veces



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Marco Teórico.....	2
1.2.1 El Plomo.....	2
1.2.1.1 Comportamiento Químico.....	3
1.2.1.2 Movilidad en el Ambiente.....	5
1.2.1.3 Fuentes.....	6
1.2.1.4 Efectos del Plomo en el Ecosistema y en la Salud Humana	10
1.2.1.5 Usos y Aplicaciones	12
1.2.2 Baterías.....	13
1.2.2.1 Celdas Electroquímicas	13
1.2.2.2 Baterías de Plomo-Ácido.....	16
1.2.2.2.1 Composición.....	16
1.2.2.2.2 Principio de Funcionamiento	18
1.2.2.2.3 Reciclaje	20
1.3 Objetivos	22
1.3.1 Objetivo General	22
1.3.2 Objetivos Específicos.....	22
II. METODOLOGÍA	23
III. RESULTADOS	25
3.1 Proceso de Reciclado de Baterías Plomo-ácido	25
3.1.1 Fases Previas al Reciclado	25
3.1.1.1 Transporte.....	25
3.1.1.2 Almacenamiento.....	26
3.1.2 Reciclado	28

3.1.2.1 Separación de Elementos que Conforman las Baterías Plomo-ácido	28
3.1.2.2 Reducción del Plomo.....	29
3.1.2.2.1 Método Pirometalúrgico.....	29
3.1.2.2.2 Método Hidrometalúrgico	32
3.2 Descripción de las Emisiones Atmosféricas Asociadas a los Procesos de Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido	34
3.2.1 Características Físicas y Química de las Emisiones en el Método Pirometalúrgico	34
3.2.1.1 Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs)	35
3.2.1.2 Material Particulado (MP) y Metales Trazas	36
3.2.1.3 Gases Orgánicos e Inorgánicos	40
3.2.2 Características Físicas y Químicas de las Emisiones en el Método Hidrometalúrgico	40
3.3 Tecnologías de Abatimiento de Emisiones en el Proceso de Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido	42
3.3.1 Tecnologías de Abatimiento de Emisiones en los Métodos Pirometalúrgicos e Hidrometalúrgicos.....	43
3.3.1.1 Post-Quemador	43
3.3.1.2 Ciclones	44
3.3.1.2.1 Componentes	46
3.3.1.3 Baghouse o Filtros de Telas (Mangas)	49
3.3.1.3.1 Componentes	49
3.3.1.4 Scrubber o Colectores Húmedos	53
3.3.1.4.1 Principio de Funcionamiento.....	54
3.3.1.4.2 Componentes	56
3.4 Transporte de partículas y gases en la atmósfera	61
3.4.1 Normas de Calidad de Aire para Plantas de Reciclaje de Plomo	62

IV.DISCUSIÓN	64
4.1 Métodos de Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido	64
4.2 Emisiones Atmosféricas Desarrollados por los Métodos de Reciclaje	65
4.3 Tecnologías de Abatimiento en el Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido	67
V CONCLUSIONES	71
VI REFERENCIAS	73
ANEXOS	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Emisiones de plomo hacia la atmósfera por fuentes antrópicas.....	8
Tabla 2. Emisión de plomo hacia suelos y aguas por fuentes antrópicas.....	9
Tabla 3. Composición en peso de una batería de plomo-ácido.....	18
Tabla 4. Distribución de tamaño (Volumen en Porcentaje) de MP emitido, proveniente de diferentes etapas del proceso de reciclaje de Plomo pirometalúrgico.....	37
Tabla 5. Caracterización Química de Fracciones de Material Particulado	38
Tabla 6. Determinación de las principales especies químicas de Plomo presentes en las fracciones gruesa (MP10) y fina (MP2,5) del material particulado.....	39
Tabla 7. Resultados de monitoreo de plomo en el Aire, en función de los diferentes procesos de Lixiviación de pasta de plomo.....	41
Tabla 8. Eficiencias Porcentuales por Tamaño de Partícula en Distintos Tipos de Ciclones.....	47
Tabla 9. Características de Diversos Medios Filtrantes	51
Tabla 10. Principales Normas de Calidad Primaria de Aire a Cumplir por RBPA.	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Movilidad de plomo entre matrices ambientales y biota.....	5
Figura 2. Disminución de emisiones de plomo como consecuencia de su prohibición en gasolinas.....	8
Figura 3. Principales vías de exposición al plomo en seres humanos.....	11
Figura 4. Principales usos del Plomo.....	13
Figura 5. Representación de una celda electroquímica.....	14
Figura 6. Partes que componen una batería de plomo-ácido	17
Figura 7. Transporte de baterías de plomo-ácido usadas: (a) Sobre palets y (b) En cajas de plástico.....	26
Figura 8. Sistemas de control de derrames en el almacenamiento de baterías plomo-ácido	27
Figura 9. Separación de los componentes de las baterías plomo-ácido	29
Figura 10. Diagrama del proceso de reducción de plomo por medio del método pirometalúrgico	32
Figura 11. Diagrama del proceso de reducción de plomo por medio del método hidrometalúrgico	33
Figura 12. Diagrama de las potenciales emisiones atmosféricas provenientes de los hornos de fundición en el proceso de reciclaje Pirometalúrgico.....	35
Figura 13. Diagrama de las potenciales emisiones atmosféricas provenientes de los hornos de fundición en el proceso de reciclaje Hidrometalúrgico.....	41
Figura 14. Esquema del Ciclón: (a) Interior de un ciclón junto al recorrido del flujo de gas y (b) Esquema de varios ciclones en serie	45
Figura 15. Configuraciones de Entrada para Ciclones.....	46
Figura 16. Longitudes Relativas al Diámetro del Cuerpo en un Ciclón	47

Figura 17.Métodos de vaciado del Ciclón: (a) Sistema de aislación de polvo y (b) Remoción de Polvo Mecánico49

Figura 18.Estructura Interna del Soporte Material Filtrante51

Figura 19.Filtro de Manga con Sistema de Limpieza por Aire Presurizado53

Figura 20.Diferentes Rellenos Usados en Columnas57

Figura 21.(a) Esquema de la principal fuente de emisiones y las tecnologías de abatimiento asociadas al método pirometalúrgico. (b) Esquema similar para el método hidrometalúrgico58



RESUMEN

El presente seminario de título estudia los métodos de reciclaje de plomo, a través de su principal producto de fabricación y recuperación como lo son las baterías de plomo-ácido. Los objetivos planteados fueron detallar las tecnologías de reciclaje de plomo, describir y analizar las emisiones atmosféricas de ambos procesos y definir según la experiencia internacional las tecnologías de abatimiento apropiadas para minimizar el impacto de las emisiones en el ambiente debido al transporte de los contaminantes en la atmósfera y definir normativas chilenas que aplicaban a este tipo de industrias.

La metodología empleada fue una recopilación bibliográfica de publicaciones en revistas científicas e informes de organizaciones internacionales entre las fuentes más relevantes de información.

Los resultados obtenidos en relación a las tecnologías de reciclaje de baterías de plomo-ácido en desuso es que el plomo puede ser recuperado a través de métodos pirometalúrgicos a través de fundición de metales o hidrometalúrgicos que corresponden a la disolución de los componentes metálicos y posterior reducción electrolítica del plomo en solución. Las emisiones que caracterizan al método pirometalúrgico son la fracción fina del material partículas ($MP_{2,5}$) con un alto contenido de plomo, el dióxido de azufre (SO_2) y algunos compuestos orgánicos persistentes como dioxinas y furanos, en cambio en el método hidrometalúrgico solo se generan gases de NH_3 en un proceso poco intensivo. Los equipos que se emplean para mitigar tanto gases como partículas en ambos métodos son Filtros de Mangas y Scrubber. También Ciclones y postquemadores se usan en plantas fundidoras. El correcto funcionamiento de estos equipos permite que

los procesos productivos no impacten el medio a través de la migración de contaminantes como puede suceder en la actividad informal de reciclaje.

ABSTRACT

This research aims to study two methods to recycling lead through its main product manufacturing and recovery as are lead-acid batteries. The objectives were to detail the lead recycling technologies, describe and analyze atmospheric emissions of both processes and define according to international experience appropriate abatement technologies to minimize the impact of emissions on the environment due to transport of contaminants in the atmosphere and define Chilean regulations apply to these industries.

The methodology used was literature review from publications in scientific journals and reports from international organizations among the most important sources of information.

The results obtained in relation to recycling technology from scrap lead acid batteries is that lead can be recovered by pyrometallurgical methods corresponding to metal casting or hydrometallurgical methods that corresponding to the dissolution of metal components and subsequent lead electrolytic reduction.

Emissions that characterize the pyrometallurgical method are the fine fraction of the material particles ($MP_{2.5}$) with a high lead content , sulfur dioxide (SO_2) and some persistent organic compounds such as dioxins and furans , while in the hydrometallurgical method only NH_3 gas is generated

The equipment used to mitigate both gases and particles in both methods are bag filters and scrubbers. Cyclones and afterburners also used in foundries plants. The proper functioning of this equipment allows production processes that do not impact the environment through contaminant migration as may occur in the informal recycling activity.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Generales

En la actualidad, el plomo es el metal con mayor porcentaje de recuperación a través del reciclaje de su principal producto de fabricación: las baterías de plomo ácido, las cuales son utilizadas en gran parte de los vehículos que circulan en todo el mundo (Burt y col, 2003).

Países desarrollados como Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea lideran en materia de reciclaje y logran recuperaciones de plomo por sobre el 90% desde baterías de plomo ácido (Thornton y col, 2001). La situación en el resto del mundo, especialmente en los llamados países del tercer mundo, es incierta, solo se sabe que la actividad de reciclaje es principalmente informal, por lo que no existe un control de las industrias con el consiguiente riesgo de contaminación al medio ambiente y toxicidad a los seres humanos (Aranguren, 1999 y Sahu y col, 2000).

Al término de su vida útil, las baterías son consideradas residuos peligrosos, por lo que se hace imperioso que su manejo sea cuidadoso en cada una de sus etapas de reciclaje. En la actividad informal de reciclaje, la ignorancia y la falta de criterios pueden generar potenciales impactos ambientales en todas las matrices, por lo que los daños suelen ser más severos respecto de la actividad industrial establecida, que al menos controla los Residuos Industriales Líquidos y Sólidos (RILes Y RISEs) (Castells, 2000).

Las emisiones atmosféricas son el aspecto ambiental más relevante en las industrias destinadas al reciclaje de baterías o chatarras a base de este metal, ya que a pesar de contar con tecnologías que mitiguen los potenciales impactos, siempre existirán emisiones tanto de partículas como gases hacia el entorno (Thornton y col, 2001). Por su

parte, los RILes y RISEs pueden confinarse en su totalidad para luego ser dispuestos conforme a las normativas ambientales vigentes.

La situación de Chile frente a la recuperación de plomo desde baterías es precaria, ya que actualmente sólo existe una empresa dedicada a este tipo de reciclaje Tecnorec (SEA, 2012), la cual desde hace más de 2 años presenta quejas de comunidades vecinas y ya tiene 3 sumarios sanitarios por incumplimientos relacionados a sus emisiones. Por lo tanto, considerando el aumento sostenido del parque automotriz, principal fuente de baterías ácidas en desuso, y las restricciones para exportar este residuo peligroso, resultará necesario el surgimiento de nuevas industrias de reciclaje que tengan asociadas tecnologías de abatimiento adecuadas para recuperar el plomo de las baterías sin generar nuevos contaminantes que provoquen perjuicios a la salud de la población y al medio ambiente.

1.2. Marco Teórico

1.2.1. El Plomo

El plomo (del latín *Plumbum*) es un elemento natural que forma parte en un 0,002% de la corteza terrestre (Volke y col, 2005). El plomo nativo (Pb^0) si bien existe en estado natural, su presencia es escasa; generalmente se encuentra formando parte de minerales sulfurados y en combinación con otros elementos tales como Zinc (Zn), Cobre (Cu) y Plata (Ag), siendo la Galena (PbS) el principal mineral. Otros tipos de formaciones son Cerusita ($PbCO_3$), Plattnerita (PbO_2) y Anglesita ($PbSO_4$) (UNEP, 2010).

El plomo se caracteriza por ser un metal blando y maleable, que se manifiesta en la dureza, siendo para la primera 1,5 de un máximo de 10 en la escala de Mohs, y resistencia a la tracción que llega a ser 15 $[N \cdot mm^{-2}]$ valor, casi 20 veces menor, respecto del hierro (210 $[N \cdot mm^{-2}]$), elemento con quien comparte algunas propiedades (Senner,

1994). El Plomo no posee una alta conductividad eléctrica (a 20°C es $4,8 \cdot 10^6$ [$S \cdot m^{-1}$]), siendo 10 veces menor a la presentada por el Cobre ($5,80 \cdot 10^7$ [$S \cdot m^{-1}$]) (Leyensetter, 1984). También se caracteriza por actuar como escudo frente a la radiación en especial a las de más alta frecuencia como Rayos X y además es resistente a la corrosión (Bilurbina y col, 2003).

1.2.1.1. Comportamiento Químico

El plomo (Pb) es un elemento químico clasificado como metal cuya masa atómica relativa es 207 [$g \cdot mol^{-1}$], posee el número atómico 82 y pertenece al Grupo IV-A (14) de la tabla periódica. Posee una densidad de $11,34$ [$g \cdot cm^{-3}$], su punto de fusión es a $327,5^\circ C$ y el de ebullición ocurre a $1750^\circ C$, en condiciones de presión atmosférica a nivel del mar (Lenntech, 2012). El plomo existe con 3 estados de oxidación: Pb(0), Pb(II) y Pb(IV), siendo los más estables los estados de oxidación: +2 en compuestos inorgánicos, y +4 en compuestos orgánicos (Casas & Sordo, 2006). Prácticamente la mayoría de los compuestos de plomo inorgánico (PbO, PbCl₂, PbS, PbSO₄, PbCO₃, PbCrO₄) tienen un estado de oxidación +2 ya que, como resultado del par de electrones inertes (del nivel "s"), los compuestos de plomo II son mucho más estables que los de Pb IV (Rochow, 1981). La mayor parte de los compuestos con plomo, exceptuando el nitrato (Pb(NO₃)₂) y el acetato ((H₃C₂OO)₂Pb), son compuestos insolubles (Sharper, 1993).

El plomo en la atmósfera puede encontrarse formando parte de compuestos inorgánicos y orgánicos siendo de mayor abundancia el sulfato de plomo (PbSO₄), el cual proviene principalmente de procesos de fundición, y el carbonato de plomo (PbCO₃) que puede formarse por reacción de PbO con dióxido de carbono atmosférico (U.S. ATSDR, 2005). En el caso de los compuestos orgánicos el tetrametilo de plomo ((CH₃)₄Pb) y tetraetilo de plomo ((CH₃CH₂)₄Pb), usados como aditivo en la gasolina,

tienen tiempos de permanencia en la atmósfera que van desde horas hasta unos pocos días (Pelletier, 1995). El tamaño de estas partículas emitidas desde automóviles son bastante pequeñas ($<0,1 \mu\text{m}$ de diámetro), pero pueden aglomerarse en la atmósfera, resultando en partículas de mayor tamaño (Chamberlain y col, 1979). En la atmósfera el tetrametilo y tetraetilo de plomo reaccionan con $\text{OH}\cdot$ (radical hidróxilo) en fase de gas y forman una variedad de productos que incluyen formas iónicas de dialquilo, trialquilo de plomo y plomo metálico (Hewitt & Harrison, 1986 y Harrison & Laxen, 1980).

La deposición de partículas con plomo desde la atmósfera es la principal contribuyente en las entradas a las matrices agua y suelos. Una vez que ingresa al agua el plomo puede disolverse o permanecer como partícula sólida, sin embargo pocos compuestos pueden solubilizar, gran parte decanta y pasa a formar parte de los sedimentos en el fondo de los ecosistemas acuáticos (Hill & Kolb, 1999).

El plomo en suelos es relativamente insoluble y tiene una baja movilidad (Hansen y col, 2004), es por esto que los suelos contaminados con plomo pueden retener altas concentraciones de este metal por cientos e incluso miles de años. Como la mayoría de los metales, la solubilidad del plomo es mayor a pH bajos, lo que sugiere que una mayor movilidad de plomo existirá en ecosistemas sometidos a estrés por acidificación (Stumm y Morgan, 1995). En suelos aeróbicos, la meteorización de las formas solubles de plomo produce la formación de compuestos estables como $\text{Pb}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2$. En suelos anaeróbicos la reducción de SO_4^{2-} (ion sulfato) a S^{2-} (sulfuro) lleva a la formación de sulfuro (PbS), una especie muy insoluble y poco reactiva (Lindsay, 1979).

1.2.1.2. Movilidad en el Ambiente

El plomo puede encontrarse en ambientes acuáticos, suelo y aire formando varios tipos de compuestos y con diversos estados de oxidación, que condicionarán su movilidad y bio-disponibilidad en cada compartimento ambiental (Figura 1). Así, las formas iónicas son las que presentan alta movilidad y bio-disponibilidad, en cambio los complejos orgánicos con humus retienen el plomo fuertemente y limitan su disponibilidad. Cuando se encuentra unido a partículas coloidales como óxidos de hierro su movilidad disminuye por el hecho de estar fuertemente ligado y su disponibilidad es menor que en las formas iónicas. También está presente en arcillas y en restos de organismos muertos, donde su movilidad y disponibilidad es muy limitada (OECD, 1993).

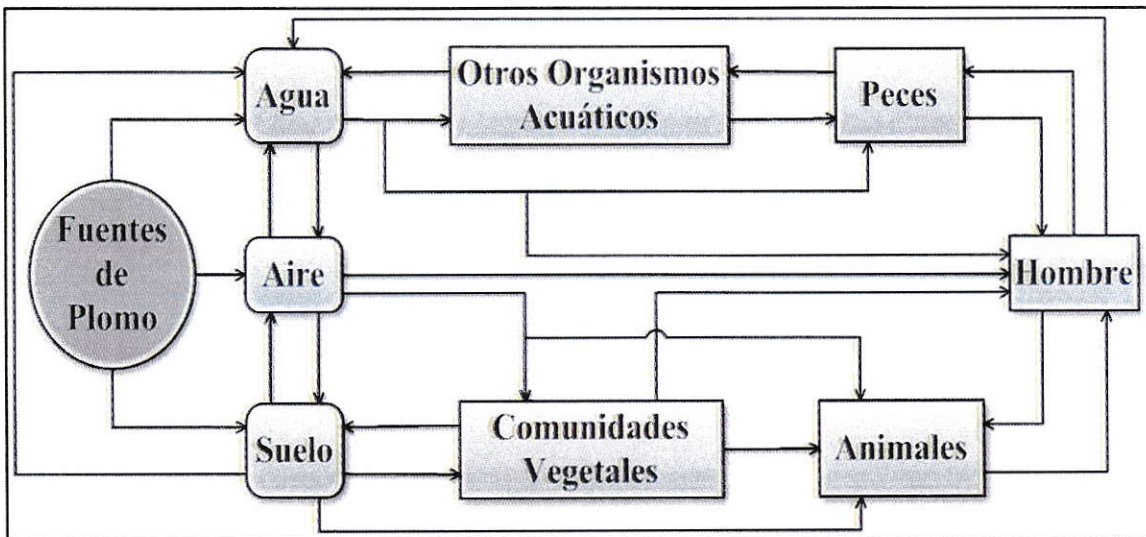


Figura 1. Movilidad de plomo entre matrices ambientales y biota (Badillo, 1985).

En los suelos el plomo es retenido en complejos orgánicos o adsorbido en óxidos hidratados cerca de la superficie del suelo. La movilidad del plomo depende del contenido orgánico y el pH. En general, la adsorción e inmovilidad relativa del plomo disminuyen su biodisponibilidad en humanos y otras formas de vida terrestre (OECD, 1993).

Muchos metales son convertidos a formas orgánicas por microorganismos en suelos. La transformación de plomo inorgánico a tetrametilplomo (TMP) ha sido observada en sistemas acuáticos, particularmente en sedimentos. Los compuestos resultantes son más tóxicos que las formas inorgánicas y pueden bioacumularse en plantas y animales, aunque la biomagnificación de compuestos orgánicos de plomo no se ha observado (U.S. ATSDR, 2005).

1.2.1.3. Fuentes

Las fuentes de emisiones de plomo hacia el medio ambiente pueden ser agrupadas en las siguientes categorías: Fuentes Naturales y Antropogénicas.

Fuentes Naturales

La mayor fuente natural de movilización de plomo desde la litosfera hacia la atmósfera son los volcanes y la meteorización de las rocas. También cantidades ínfimas de plomo ingresan a la atmósfera como polvo de meteoritos. Las emisiones a la atmósfera desde volcanes en 1983 se estimaron entre 540-6000 toneladas (Nriagu, 1989). La meteorización de rocas libera el plomo a sistemas acuáticos y al suelo siendo fundamental en el ciclo de este metal (Nriagu&Pacyna 1988).

El promedio de las concentraciones en la corteza continental se sitúa en el rango de 12-17 mg·kg⁻¹ (Wedepohl, 1978), aunque el rango se puede ampliar dependiendo del tipo

de roca donde se haya formado el suelo, llegando a un rango de $7-150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en pizarras negras y $2-18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en rocas basálticas (Adreano, 1986).

Dentro de la biosfera, el plomo es transportado por diferentes procesos, siendo los vientos los principales responsables del transporte de partículas de suelo y aerosoles marinos a pequeña y gran escala (Halsteady col, 2000 y Correiy col, 2003).

Fuentes Antropogénicas

Las actividades desarrolladas por el ser humano junto al uso de productos de plomo tienen como consecuencia directa o indirecta la liberación de este metal hacia el medio ambiente. La atmósfera, suelo y agua pueden verse impactados por diferentes emisiones o efluentes.

Las fuentes más significativas en el caso de las emisiones atmosféricas, hasta hoy en día son los gases emitidos por la combustión de gasolinas, según la Tabla 1. Estas gasolinas incluyen compuestos orgánicos con plomo, los cuales actúan como retardante (antidetonante) de la combustión al interior de los motores. En la actualidad muchos países han prohibido el uso de plomo en los combustibles, disminuyendo su emisión drásticamente desde la mitad de la década del 90. A pesar de este importante avance, el plomo liberado por esta fuente continúa afectando y permaneciendo en las diferentes matrices ambientales por lo que aún se considera como la principal fuente de liberación de plomo en el mundo (Castillo y col, 2010).

Tabla 1. Emisiones de plomo hacia la atmósfera por fuentes antrópicas¹.

Fuentes	Emisiones Globales de Plomo (Toneladas de plomo/año)
Producción de energía	11.690
Producción de metales no ferrosos	14.815
Producción de hierro y acero	2.926
Producción de cemento, cal, yeso y hormigón	268
Aditivos de combustibles	88.739
Eliminación de desechos	821
Total	119.259

¹(Pacyna&Pacyna, 2001)

Las principales fuentes que afectan al suelo como consecuencia de actividades humanas son el desgaste o corrosión de productos comerciales, principalmente municiones, desechos de minería, y residuos y escorias de fundiciones (Hansen y col, 2004). Una categoría no despreciable que contamina al suelo es la deposición atmosférica de compuestos con plomo que ingresaron al aire por procesos de combustión, aunque ha sido reducido significativamente desde comienzos de la década de los 90 (Castillo y col, 2010). Los residuos de pintura en base de plomo también han aportado con la liberación de este metal en el tiempo que no se prohibía su uso. No obstante, la permanencia de pinturas con plomo en casas y edificios continúa siendo una fuente cercana de contaminación, afectando principalmente a los niños (EPA, 2008). En la Tabla 2 se resumen las principales fuentes que contribuyen a la liberación de plomo en suelos.

La liberación de plomo a los ambientes acuáticos es pequeña en comparación a las otras matrices ambientales. Entre las fuentes de mayor importancia, exceptuando la deposición atmosférica, se encuentran la producción de metales, vertido de lodos y aguas residuales. Otros productos como municiones de caza y aparejos de pesca también pueden contaminar las aguas y los suelos, elevando su contenido de plomo. Esta vía de contaminación es, sin embargo, poco importante y muy localizada (Coggins y col, 2006). En la Tabla 2 se resume las fuentes principales que contribuyen a la liberación de plomo en sistemas acuáticos.

Tabla 2. Emisión de plomo hacia suelos y aguas por fuentes antrópicas¹.

Fuente Antrópica	Cantidad de Plomo por Año (ton/año)
Suelos	
Agricultura y Residuos de Alimentos	1500 - 27.000
Restos de Animales, Estiércol	3.200 - 20.000
Cenizas de Carbón	45.000 - 242.000
Residuos Mineros	130.000 - 390.000
Residuos y Escorias de Fundición	195.000 - 390.000
Aguas	
Aguas Residuales Domésticas	1.500 - 12.000
Manufactura de Metales	2.500 - 22.000
Fundición y Refinación de Hierro y Acero	1.400 - 2.800
Liberación de Lodos de Tratamiento	2.900 - 16.000

¹(Nriagu&Pacyna, 1988).

1.2.1.4. Efectos del Plomo en el Ecosistema y en la Salud Humana

Cuando el plomo ingresa a los ecosistemas puede ser convertido a formas orgánicas por microorganismos. La transformación de plomo inorgánico a tetrametilplomo (TMP) ha sido observada en sistemas acuáticos, particularmente en sedimentos (Tukkery col, 2001).

Los compuestos resultantes son más tóxicos que las formas inorgánicas y pueden bioacumularse en plantas y animales, aunque la biomagnificación de plomo inorgánico en las cadenas alimentaria acuáticas no es evidente, ya que los niveles de plomo, así como también los factores de bioacumulación disminuyen a medida que el nivel trófico asciende. Esto se explica en parte por el hecho de que en los vertebrados, el plomo se almacena principalmente en los huesos, lo que reduce el riesgo de transmisión de plomo a otros organismos en la cadena alimentaria (Tukker y col, 2001).

La distribución de plomo en el organismo de los animales está estrechamente asociada con el metabolismo del calcio. En mariscos, las concentraciones son más altas en las conchas que en los tejidos blandos. En delfines, el plomo es transferido desde las madres a la descendencia durante el desarrollo fetal y la lactancia (IPCS, 1995).

Las personas pueden verse expuestas al plomo como resultado de la ingesta de productos alimenticios, el agua y otras formas de bebidas, y a través del aire (Figura 3). La ingestión de suelos contaminados y el polvo de pinturas a base de plomo pueden llegar a ser una fuente importante de entrada de este metal en niños. También existe un riesgo con los sistemas de distribución de agua potable que usan cañerías construidas con plomo, ya que pueden ser corroídas liberando este metal hacia el agua (Calabrese & Baldwin, 2003). Al igual que las otras matrices medioambientales, el aire puede ser una

fuente importante de plomo cuando los niveles de concentración son suficientemente altos para representar un riesgo a la salud humana.

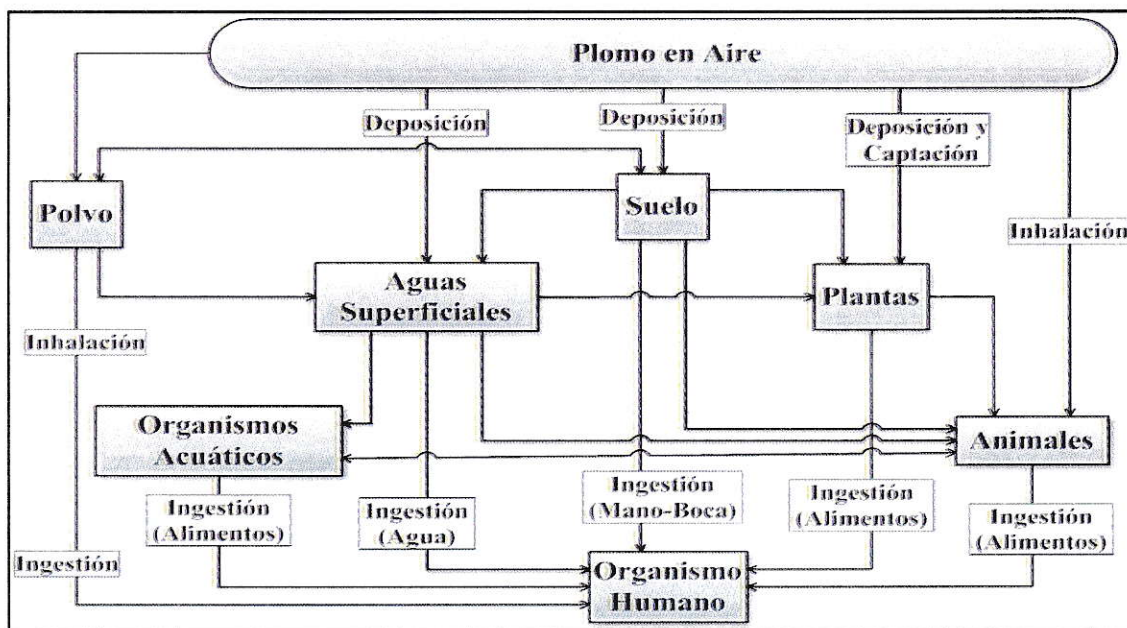


Figura 3. Principales vías de exposición al plomo en seres humanos. (Badillo, 1985).

Cuando el plomo ingresa al cuerpo, por cualquiera de las vías mencionadas anteriormente, es absorbido e ingresa a la sangre y los tejidos blandos generando efectos agudos como daños al sistema nervioso, alta presión sanguínea, trastornos digestivos, dolor en los músculos y problemas de concentración, entre otras afecciones. También el plomo puede depositarse en los huesos permaneciendo durante gran parte de la vida de un individuo (Matte, 2003). Sin embargo con el tiempo puede liberarse nuevamente hacia la sangre. La preocupación por el plomo en los huesos está dada por la movilidad que puede llegar a tener producto de estados fisiológicos y patológicos, como por ejemplo, durante el embarazo, lactancia (Silbergeld, 1991), y osteoporosis (Silbergeld y col, 1988). La evidencia indica que la re-liberación del plomo almacenado en los huesos puede ocurrir debido a que éstos se adelgazan con la edad. De esta forma, varios

problemas de salud asociados a esta re-liberación del plomo se han identificado en ancianos, llegándose a la conclusión que toda exposición sufrida por una persona a temprana edad, recién podrá verificarse en su vejez (Rothenberg, 2002).

Quienes se encuentran permanentemente expuestos a ambientes con altos niveles de plomo son los trabajadores de la industria del plomo, especialmente si los trabajadores son fumadores. La inhalación es la vía dominante por la cual el personal se expone en industrias que producen, refinan, usan o disponen el plomo y sus compuestos según lo determinado por el Programa Internacional de Seguridad Química (por sus siglas en inglés IPCS, 1995). Exposición laboral en instalaciones industriales y talleres de trabajo, han sido abordadas en varios estudios, en particular, en países en desarrollo. Altas concentraciones de plomo en la sangre se han alcanzado por personas que trabajan en minas e industrias de plomo (Ministry of Health, 2005), en fabricaciones de plomadas para pesca (SRNA, 2005), en producción y reciclaje de baterías (SRNA, 2005) y en la manufactura de cerámica (CFPRS, 2005).

1.2.1.5. Usos y Aplicaciones

El plomo es empleado para formar materiales, principalmente en aleaciones con otros metales como Antimonio (St), Cobre (Cu), Calcio (Ca), Plata (Ag), Estaño (Sn) y Bronce (Bilurmina y col, 2003). Entre los diferentes usos y aplicaciones, el plomo y sus aleaciones, son utilizados en medicina como protector contra la radiación producida por equipos de Rayos X, protección para cables eléctricos de televisión e internet, materiales de construcción, soldadura, municiones y fabricación de pigmentos sintéticos entre los más importantes (UNEP, 2010).

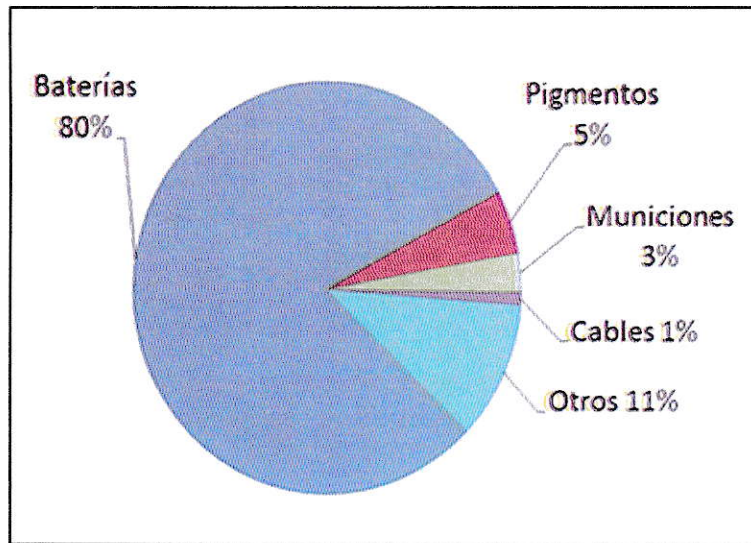


Figura 4. Principales usos del Plomo (ILZSG, 2005).

El uso de las gasolinas con plomo es un producto que va en retirada, llegando a representar solo un 0,2% del consumo mundial al año 2003 (ILZSG, 2005). El uso principal que se le da en los últimos años, es en la fabricación de baterías, esto se traduce en 4.590.000 toneladas de plomo que corresponde a cerca del 80% del consumo tal como se observa en la Figura 4.

1.2.2. Baterías

1.2.2.1. Celdas Electroquímicas

La batería es una o un conjunto de celdas electroquímicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa con un voltaje constante. Las celdas electroquímicas son dispositivos experimentales útiles para generar electricidad mediante reacciones químicas de oxidación-reducción (redox). Las partes constituyentes de las celdas son: electrodos (positivo y negativo), electrolito y en algunos casos puente salino (Skoog, 2008 y Clavijo 2002).

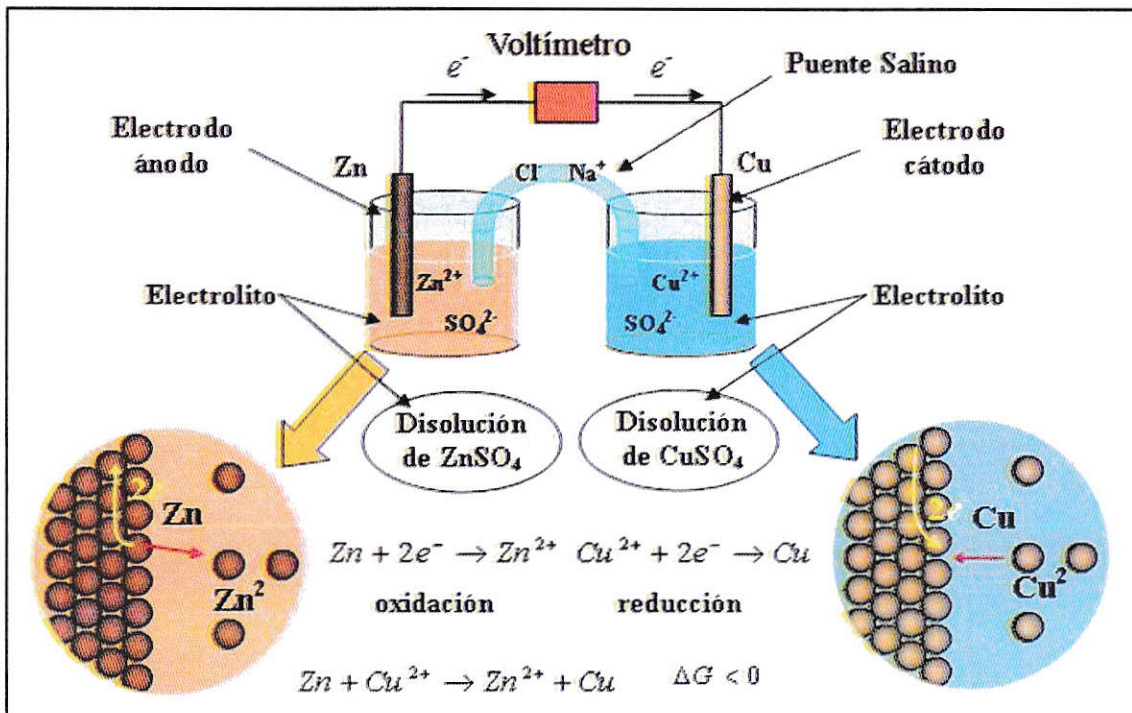


Figura 5. Representación de una celda electroquímica (Chang, 2007).

En la figura 5 se observa que tanto el ánodo como el cátodo son metales y en cada uno ocurre una reacción electroquímica. El zinc metálico o reducido presente en el ánodo se oxida para entregar 2 electrones, los cuales son transportados por el cable conductor hasta el cátodo donde ocurre la reducción del cobre en solución, presente como (Cu^{2+}) (Chang, 2007).

- Electrodo Positivo o Cátodo

Los electrodos pueden ser compuestos o elementos químicos, comúnmente sólidos donde tiene lugar la reacción. Los electrodos que se ubican en la parte donde se producen reacciones de reducción se llaman cátodos y se identifican con un signo positivo (+). Las reacciones de reducción son aquellas donde una sustancia química acepta o recibe electrones. Para el caso de las celdas electroquímicas los electrones que

recibe el cátodo son los que migran desde el otro electrodo (ánodo) (Clavijo, 2002 y Chang, 2007).

- Electrodo Negativo o Ánodo

La naturaleza de los electrodos negativos también puede ser diversa, sin embargo, se prefieren aquellos elementos o compuestos que se vean favorecidos de perder electrones, como por ejemplo el litio. La pérdida o liberación de electrones durante una reacción tiene por nombre oxidación, y es precisamente por el aumento en el número de oxidación del elemento. En los electrodos negativos se observa que al progresar la reacción electroquímica se va “agotando” parte del electrodo sólido, producto del cambio de fase que experimenta la sustancia al perder el o los electrones. Esta parte se reconoce con el signo negativo (-) en la terminal de una batería o pila (Chang, 2007 y Sckoog, 2008). Los electrodos no necesariamente deben ser metales, incluso hay gases y compuestos no metálicos que pueden recibir o entregar sus electrones. Generalmente los metales por sus propiedades moleculares, al formar enlaces, los electrones se desplazan con mayor facilidad sobre la banda de conducción debido al solapamiento con la banda de valencia, esto según la Teoría de Bandas (Valenzuela, 1994) permitiendo la movilidad de los electrones y convirtiendo a estos materiales en buenos conductores del calor y la electricidad. La mayoría de los metales presentan bajos voltajes e incluso negativos en relación a su potencial de reducción, cuando son medidos frente a un electrodo de referencia como el gas hidrógeno (H_2) (Zoski, 2007).

- Puente Salino y Electrolito

El puente salino mostrado en la Figura 5 como un tubo en forma de U invertida, contiene una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), que corresponde a un electrolito

fuerte e inerte, es decir, no reaccionará con los otros iones que hay en solución ni con los electrodos. El puente salino en la celda electroquímica tiene por función proporcionar un medio eléctricamente conductivo entre ambas disoluciones transmitiendo los cationes (Na^+ , Cu^{2+} y Zn^+) hacia el cátodo y el anión sulfato (SO_4^{2-}) hacia el ánodo. Sin el puente salino las cargas positivas aportadas por el ánodo (Zn^+) se acumularían, sucediendo lo mismo en el cátodo esta vez con el anión del electrolito (SO_4^{2-}), de esta forma la celda no puede funcionar (Valenzuela, 1994 y Skoog, 2008).

1.2.2.2. Baterías de Plomo-Ácido

1.2.2.2.1. Composición

Las baterías o acumuladores de plomo-ácido se componen de 6 celdas en serie que permiten desarrollar una diferencia de potencial eléctrico de 12 voltios. En la Figura 6 se representa un batería de plomo-ácido, donde se distinguen los siguientes componentes:

- Electrolito

Solución diluida de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua (34% p/p) que puede encontrarse en tres estados: líquido, gelificado (mediante adición de óxido de silicio) o absorbido.

- Placas o electrodos

Estas se componen de la materia activa y la rejilla. La materia activa que rellena las rejillas de las placas positivas (Cátodo) es dióxido de plomo (PbO_2), en tanto la materia activa de las placas negativas (Ánodo) es plomo esponjoso.

- Rejillas

Es el elemento que soporta la materia activa.

- Separadores

Son elementos de material microporoso que se colocan entre las placas de polaridad opuestas para evitar un corto circuito.

- Carcasa

Recubrimiento externo que soporta la estructura interna de la batería. Es fabricada generalmente de polipropileno (PP).

- Conectores

Piezas destinadas a conectar eléctricamente los elementos internos de una batería.

- Terminales

Bornes o postes de la batería a los cuales se conecta el circuito externo.

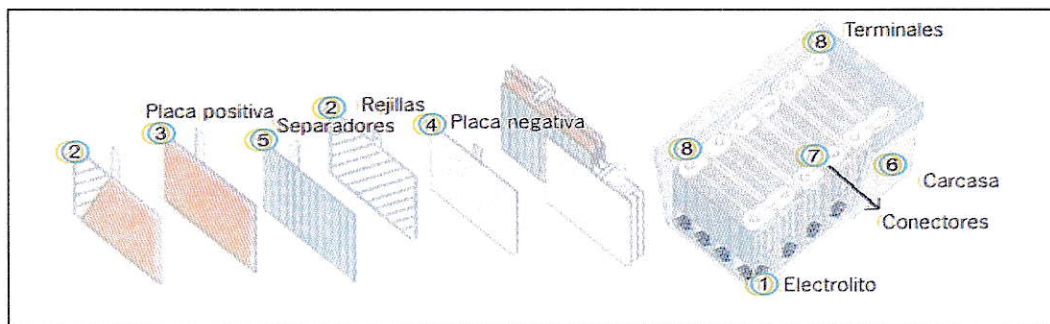


Figura 6. Partes que componen a una batería de plomo-ácido.

La composición en peso de una batería convencional se presenta en la Tabla 3, donde se considera que la masa total promedio de un batería es de 18 Kg (CONAMA, 2009).

Tabla 3. Composición en peso de una batería de plomo-ácido¹.

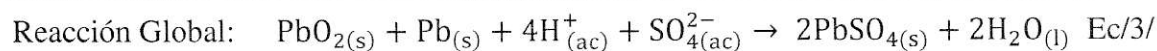
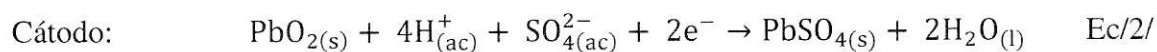
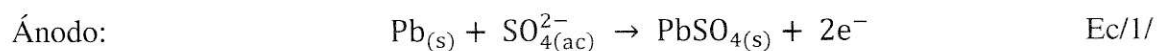
Material	%	Peso (Kg)
Plomo (PbSO ₄ , PbO ₂ , y Pb _{Esponjoso})	65-75	11,7-13,5
Electrolito (H ₂ SO ₄)	15-25	2,7-4,5
Separadores de Plástico (PVC)	5	0,9
Caja de Plástico (PP)	5	0,9

¹(CONAMA, 2009).

1.2.2.2.2. Principio de Funcionamiento

Cuando la batería está cargada, el electrodo positivo tiene un depósito de dióxido de plomo, mientras que el electrodo negativo tiene un depósito de plomo. En la descarga se produce la disociación del ácido sulfúrico de manera que el plomo y el dióxido de plomo se transforman gradualmente en sulfato de plomo (Ec/1/ y Ec/2/). También se forma agua, con lo cual el electrolito va disminuyendo su densidad y quedando menos ácido. De esta manera, cuando el acumulador está descargado, la masa activa de las placas es en gran parte sulfato de plomo y el electrolito está constituido por una disolución cuya densidad ha disminuido aproximadamente desde 1,28 g/cm³ a 1,10 g/cm³ (Bosch, 2000; Bilurmina y col, 2003 y CONAMA, 2009).

Reacción de Descarga



Los potenciales de reducción de cada semi-reacción se detallan a continuación:

$$E^{\circ} (\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_{4(s)}) = 1,69[\text{V}] \quad \text{Ec/4/}$$

$$E^{\circ} (\text{Pb}_{(s)} / \text{Pb}^{2+}_{(s)}) = 1,69[\text{V}] \quad \text{Ec/5/}$$

Por convención la fuerza electro motriz (*fem*) estándar de la celda (E°_{celda}) está dada por:

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}_{\text{Cátodo}} - E^{\circ}_{\text{Ánodo}} \quad \text{Ec/6/}$$

Donde $E^{\circ}_{\text{Cátodo}}$ y $E^{\circ}_{\text{Ánodo}}$ son los potenciales estándar de reducción en los electrodos.

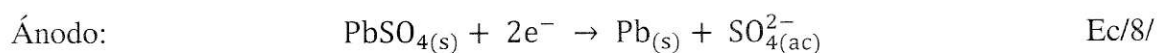
Luego el voltaje de la celda electroquímica es:

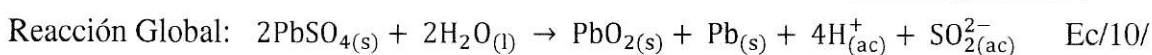
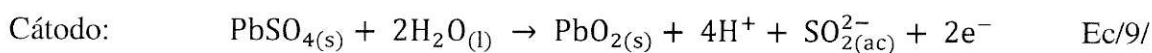
$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = 1,69[\text{V}] - (-0,36[\text{V}]) = 2,05[\text{V}] \approx 2[\text{V}] \quad \text{Ec/7/}$$

Al estar los electrodos conectados en serie a través de 6 celdas, el voltaje producido por cada una de las 6 unidades debe sumarse, así se logran los 12 V característicos de este tipo de baterías, usadas principalmente en automóviles y en general en vehículos motorizados (Valenzuela, 1994).

Durante la carga, el paso de la corriente hace que en las placas se produzca la disociación del sulfato de plomo (Ec/8/), mientras que en el electrolito se produce la electrólisis del agua conduciendo a la liberación de hidrógeno y oxígeno, y la consiguiente disminución del volumen de agua. En esta situación el sulfato de plomo de la placa positiva se transforma en dióxido de plomo (Ec/9/) y el de la placa negativa en plomo (Ec/8/); además se forma ácido sulfúrico nuevamente y aumenta la densidad del electrolito (Ec/10/) (Bosch, 2000; Bilurmina y col, 2003 y CONAMA, 2009).

Reacción de Carga





1.2.2.2.3. Reciclaje

La industria del reciclaje de baterías de plomo ácido está muy desarrollada en países industrializados como los estados miembros de la Unión Europea y Norteamérica. En muchos de estos países el estado obliga a los productores o comercializadores de baterías a recibir las que se encuentran en desuso por lo que los residuos son retornados hacia el generador del producto, logrando así altas tasas de recuperación. En Portugal la tasa de recolección es del 75%, en el Reino Unido la tasa llega a más del 90%, en Dinamarca es del 99% y en Francia un 100% (Thornton y col, 2001). En Estados Unidos el reciclaje llega al 96% (Smith & Bucklin, 2009) y al igual que en los países europeos, en cada estado existen políticas que recompensan con dinero u obligan al vendedor a recibir baterías en su tienda para posteriormente ser recicladas.

En Chile, el desarrollo en materia de reciclaje es escaso, sobre todo en lo referente a la recuperación de materias primas aprovechables desde las baterías de plomo-ácido. Durante el año 2011 (3 de enero) entró en vigencia el Decreto N°2/2010, que regula la autorización de movimiento transfronterizos de residuos peligrosos consistentes en baterías de plomo usadas. La regulación consiste en la prohibición para la exportación de baterías desde Chile a terceros países. Antes de esta fecha, el Estado de Chile estaba facultado por el Convenio de Basilea para permitir la exportación de baterías, por no disponer de la capacidad técnica ni de los servicios requeridos o de los lugares de eliminación adecuados a fin de eliminar los desechos de manera racional y eficiente (MINSAL, 2010).

Actualmente, Chile cuenta con instalaciones destinadas a confinar los residuos sólidos industriales peligrosos (RISES peligrosos), por medio de rellenos sanitarios de seguridad para baterías secas, por lo que las baterías, tal como lo establece el decreto, deberán permanecer en nuestro país; debido a esto y en un marco de gestión integral de los residuos, éstos no sólo deben disponerse con la seguridad necesaria para evitar posibles daños al medioambiente y la salud de las personas, sino que, se deben desarrollar las políticas e incentivos necesarios para aprovechar y restituir las materias primas contenidas en los residuos aun cuando éstos sean peligrosos (MINSAL, 2004).

En el año 2008 en la comuna de San Antonio, se desarrolló una planta para reciclar baterías de plomo-ácido usadas y otros materiales que contienen plomo. El servicio desarrollado por la empresa es integral, es decir abarca desde el transporte hasta la producción de plomo. Este tipo de industrias comenzarán a surgir para hacer frente a los volúmenes de baterías en desuso que irán creciendo con el tiempo en correlación al aumento del parque automotriz que se incrementa a una tasa promedio anual de 6,53% entre 2006-2011, llegando a la fecha a 3.571.219 vehículos motorizados (INE, 2012). Sumado al ingreso de nuevos vehículos, hay que considerar la reposición por término de su vida útil que se estima en 4 años (BCI, 2003).

Aún cuando el reciclaje es positivo desde el punto de vista medioambiental, al evitar que potenciales contaminantes lleguen al medio ambiente, los procesos asociados al reciclaje del plomo, generan residuos que pueden ser perjudiciales para la salud de las personas y ecosistemas. Por lo tanto, es fundamental que se mejoren y desarrollen nuevos procesos de reciclaje los cuales consideren la implementación de adecuadas tecnologías de abatimiento de emisiones.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Caracterizar las emisiones atmosféricas de plomo asociadas a procesos de reciclaje y proponer posibles tecnologías de abatimiento del contaminante de manera de establecer un precedente para el adecuado desarrollo e implementación de estas tecnologías en nuestro país.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Explicar el proceso de reciclaje de baterías de plomo.
- Describir las emisiones atmosféricas asociadas al proceso de reciclaje de baterías de plomo.
- Exponer las tecnologías de abatimiento disponibles para mitigar las emisiones atmosféricas asociadas al proceso de reciclaje de baterías de plomo.
- Analizar el transporte de partículas y gases en la atmósfera y describir las normativas asociadas a plantas de reciclaje de plomo.

II. METODOLOGÍA

Este trabajo fue desarrollado a través de búsquedas en documentos, libros, memorias de títulos, publicaciones de revistas científicas, bases de datos de universidades y bibliotecas de renombre; reportes de organismos internacionales dependientes de las Naciones Unidas y la Unión Europea, de países como Estados Unidos, y Asociaciones de productores de Plomo, entre los de mayor relevancia.

Para introducir el tema de relacionado con el plomo y el reciclaje de baterías se consultó diversos estudios relacionados con este metal, abarcando desde sus aplicaciones hasta los potenciales efectos que puede ocasionar tanto en ecosistemas como en el ser humano. Los estudios más relevantes están referidos al documento elaborado por el Programa Ambiental de la Naciones Unidas (UNEP por sus siglas en inglés) aplicado al Plomo. Otras fuentes de información son las diversas entidades relacionadas con las baterías de plomo-ácido y el reciclaje de plomo como: Battery Council Internacional (BCI), International Lead and Zinc StudyGroup (ILZSG), y International Lead Association (ILA). Publicaciones realizadas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), también fueron fuente de información, principalmente por los reportes de emisiones de las industrias de reciclaje de plomo secundario.

Para el tópico de tecnologías de abatimiento se preguntó directamente a varios industriales de plomo secundario en Estados Unidos sobre los sistemas que usan en sus establecimientos para abatir las emisiones.

Al originarse el tema de seminario de título en ECOSAM, empresa de consultoría, ingeniería y servicios ambientales, se colaboró en la realización de un proyecto de Reciclaje de baterías de plomo-ácido, durante el año 2012. La información asimilada del proyecto también fue parte de la experiencia expuesta en este documento.

III. RESULTADOS

3.1. Proceso de Reciclado de Baterías Plomo-ácido

3.1.1. Fases Previas al Reciclado

3.1.1.1. Transporte

El reciclaje de las baterías comienza desde el momento que se convierten en productos en desuso, esto ocurre cuando los acumuladores no son capaces de entregar el 80% de la capacidad nominal, es decir, cuando no proporcionan la electricidad suficiente en condiciones normales de funcionamiento (CONAMA, 2009). Para dar continuidad al dispositivo al que debe entregar energía, la persona a cargo de la batería (por ejemplo un automovilista) debe reemplazarla por una nueva generando de esta forma, un residuo. En muchos casos la tienda comercial que vende y/o cambia estos aparatos los recibe para luego entregarlos a un reciclador autorizado o los vende como chatarra a un intermediario según sea su política de eliminación de residuos. Considerando la primera vía, el transporte desde el lugar de acopio hasta la planta de reciclado debe realizarse tomando las precauciones adecuadas para que la carcasa no sufra rotura, evitando así el derrame del electrolito (ácido sulfúrico al 34%p/p). Por lo tanto, como las baterías de plomo-ácido se consideran residuo peligroso según lo establecido en el artículo 18 del D.S. N° 148/03, su transporte se encuentra normado por el D.S. N° 298/95, el cual establece alguna de las siguientes medidas de seguridad:

- Identificación y etiquetado de los residuos peligrosos según sus características de peligrosidad (NCh2190.Of2003).
- Contar con hoja de seguridad de los residuos peligrosos transportados (NCh2245.Of2003).

- Dentro de los vehículos, las baterías deben ser cargadas sobre pallet cuando se trate de varias unidades, alternando entre cada nivel con un elemento aislante como cartón (Figura 7, (a)) y en cajas plásticas para baterías rotas o con daños en la carcasa (Figura 7, (b)) (NCh 2979 Of-2005).

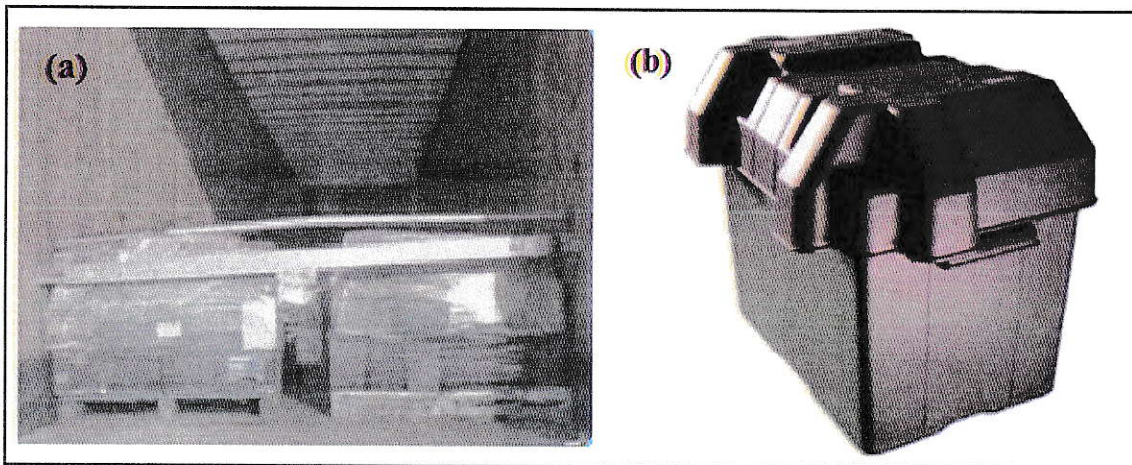


Figura 7. Transporte de baterías de plomo-ácido usadas: (a) Sobre pallets y (b) En cajas de plástico (BCI, 2003).

3.1.1.2. Almacenamiento

Finalizado el transporte, los acumuladores llegan a la planta de reciclado, donde serán almacenados. Los sitios donde se almacenen residuos peligrosos como las baterías de plomo-ácido usadas, deberán cumplir las siguientes condiciones, según lo establecido en el D.S. N° 148/03:

- Tener una base continua, impermeable y resistente estructural y químicamente a los residuos.
- Contar con señalización de acuerdo a la NCh2190.Of2003.
- Contar con un cierre perimetral de a lo menos 1,80 metros de altura que impida el libre acceso de personas y animales.

- Estar techados y protegidos de condiciones ambientales tales como humedad, temperatura y radiación solar.
- Tener una capacidad de retención de escurrimientos o derrames no inferior al volumen del contenedor de mayor capacidad ni al 20% del volumen total de los contenedores almacenados (Figura 8).
- Contar con extintores de polvo químico seco.
- Instruir y entrenar al personal sobre la manera de usar los extintores en caso de emergencia.
- Establecer la prohibición de fumar.

El período de almacenamiento de las baterías plomo-ácido usadas no puede exceder de 6 meses (D.S. N° 148/03).

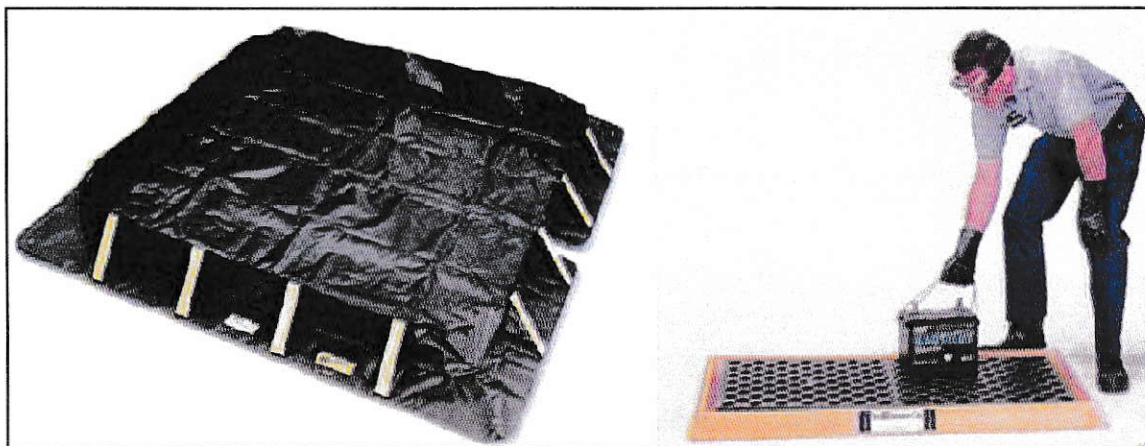


Figura 8. Sistemas de control de derrames en el almacenamiento de baterías plomo-ácido.

3.1.2. Reciclado

3.1.2.1. Separación de Elementos que Conforman las Baterías Plomo-ácido

Según las características de la industria que utilizará las baterías para su reciclaje, será posible recuperar la carcasa (polipropileno), el ácido sulfúrico y los electrodos de plomo, aunque son éstos últimos los de mayor relevancia ambiental y económica (Wilson, 2001).

La primera etapa consiste en la **trituration** de las baterías por medios mecánicos, la cual permite el **drenaje del electrolito** y la posterior **separación** de los componentes fragmentados por medios hidrodinámicos, esto quiere decir, por diferencia de flotación en agua; dejando el plomo metálico, los compuestos de plomo (pasta de plomo correspondiente a sulfato de plomo ($PbSO_4$), óxidos de plomo (PbO , PbO_2) y finas partículas de plomo metálico (1 a 2%)), rejillas y bornes en el fondo, y los plásticos (PVC, polipropileno y ebonita) cerca de la superficie (Premchand&Kumar, 1998). Luego con un tornillo sin fin se extrae los elementos de la parte inferior hasta una cinta vibratoria donde se separan los sólidos de la pasta de plomo, la que continúa hacia el filtrado en cribas (tamices) para eliminar el exceso de humedad. Al finalizar toda esta etapa la materia prima metálica de las baterías se encuentra en condiciones para iniciar un proceso pirometalúrgico de fusión y reducción o un proceso hidrometalúrgico electrolítico que llevará a la formación de plomo elemental, ya sea por cualquiera de los dos métodos (Wilson, 2001 y Bilurmina y col, 2003).

La Figura 9 muestra las etapas de separación para los diversos componentes de las baterías.

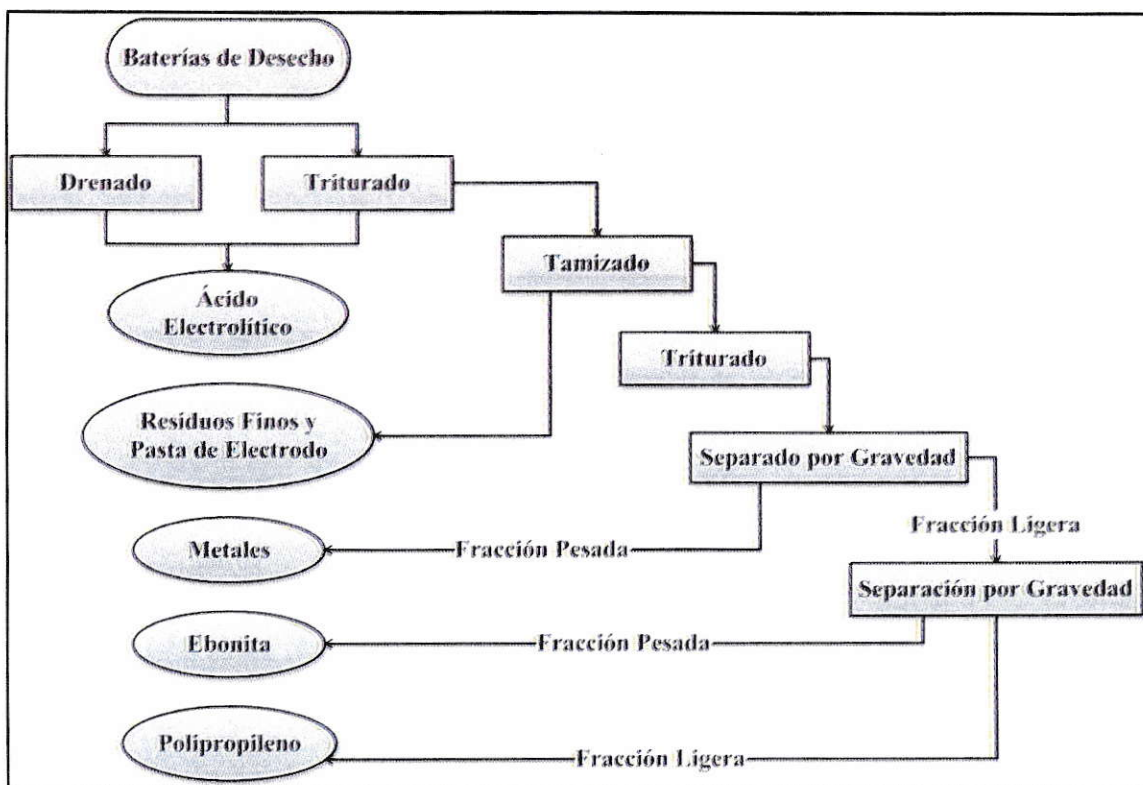


Figura 9. Separación de los componentes de las baterías plomo-ácido (Secretaría del Convenio de Basilea, 2003).

3.1.2.2. Reducción del Plomo

Al finalizar la etapa de trituración la materia prima de las baterías se encuentra clasificada y en condiciones para iniciar un proceso de reducción química (parte metálica) desde sus formas oxidadas ya sea por un método pirometalúrgico de fusión y reducción, o bien por un método hidrometalúrgico o electrolítico, de menor uso, pero que igualmente llevará a la formación de plomo elemental.

3.1.2.2.1. Método Pirometalúrgico

El objetivo del método pirometalúrgico, o métodos de fusión y reducción, consiste en reducir químicamente todos los compuestos metálicos de plomo a su forma

elemental, mediante calentamiento y adición de agentes fundentes y reductores. Es además el proceso más utilizado en las fundiciones de plomo primarias y secundarias en el mundo. Los tipos de hornos que se utilizan son diversos (rotatorios, de reverberación, eléctricos, giratorios de calcinación, de cuba, alto hornos, etc.) y el calor necesario para producir la fusión puede provenir de petróleo, gas, coque, electricidad, entre los más importantes (Henstck, 1996 y IPPC, 2000).

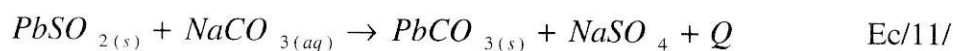
Junto a la materia prima que va a los hornos de fundición se añaden insumos para disminuir el punto de fusión del sulfato de plomo y los óxidos de plomo que se encuentran cercanos a los 1000°C (Pardavé, 2006) y también ayudar en la reducción química. Para lograr tal cometido se agregan agentes fundentes que se derriten a una temperatura inferior a la de fusión de los compuestos de plomo y se añaden para producir un solvente líquido que atrape los diversos compuestos indeseables. Los agentes reductores corresponden a compuestos basados en el carbono, como el coque u otra fuente natural de carbón y se adicionan para reducir los compuestos oxidados de plomo (PbO , PbO_2 , PbSO_4 , Pb(OH)_2 , este último originado desde la precipitación del electrolito ácido con hidróxido de sodio (NaOH), a plomo metálico (IPPC, 2000 y Wilson, 2001). La cal y las virutas de hierro también cumplen una función de reducción al interior de los hornos, ya que al tener un punto de fusión mayor que la temperatura alcanzada en el horno, no se funden y solo adquieren una condición viscosa que aglutina los desechos produciendo que el volumen de escoria sea menor. Además, reduce el contenido de los óxidos de azufre (SO_x) debido a la formación de sulfuro de hierro (FeS) (Henstck, 1996 y Pardavé, 2006).

La parte principal del método pirometalúrgico ocurre en los hornos de fusión. El

proceso de fundición comienza con la carga de materias primas al horno que incluyen las distintas formas de plomo contenidas en la pasta y los insumos como elementos fundentes (Na_2CO_3), carbón y virutas de hierro (Román, 1992 y IPPC, 2000). El tiempo para conseguir la fusión del plomo es variado y dependerá del ajuste de cada proceso industrial. Los distintos tipos de hornos, la capacidad de éstos, el combustible empleado para calentarlo y la temperatura de los quemadores, son factores que determinarán el tiempo y el tipo de emisiones (Wilson, 2001). Al finalizar la fusión del plomo, se recibe el líquido en una olla desde donde luego se trasvasija a lingoteras (Román, 1992). Alternativamente puede iniciarse un proceso de refinación que no será abordado en este estudio.

Al finalizar el proceso de fundición se produce lo que se conoce como plomo duro o antimonial que se caracteriza por tener más de 10g de cobre (Cu), antimonio (Sb), arsénico (As) y estaño (Sn) por tonelada de plomo producido (Camacho y col, 1998).

Existe también un proceso adicional, previo al ingreso de los componentes al horno de fundición, que se realiza para minimizar el sulfato presente en la pasta, cuyo contenido original se sitúa entre un 5 a 8% de azufre (Sahu y col, 2000). Este método conocido como desulfuración consiste en la lixiviación de la pasta con una solución de carbonato de sodio y/o hidróxido de sodio, produciendo una pasta desulfurada que tiene menos de 1% de azufre y una solución de sulfato de sodio, la cual puede ser sometida posteriormente a un tratamiento para la eliminación de metales pesados y cristalización de este compuesto para obtener un sólido que puede ser utilizado en la industria del detergente (EPA, 1994 y Engitec, 2009). La siguiente reacción (Ec/11/) muestra la conversión de sulfato de plomo a carbonato y la formación de sulfato de sodio (Roman, 1992).



El proceso pirometalúrgico de reciclaje de plomo, descrito anteriormente, se resumen en la Figura 10.

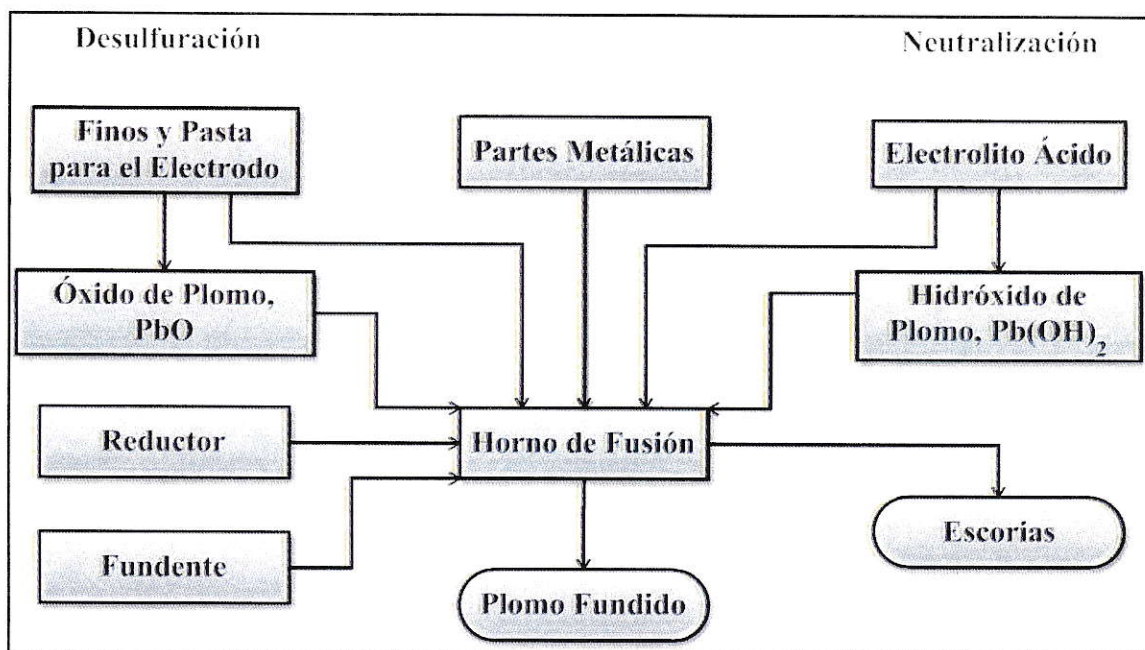


Figura 10. Diagrama del proceso de reducción de plomo por medio del método pirometalúrgico (Secretaría del Convenio de Basilea, 2003).

3.1.2.2.2. Método Hidrometalúrgico

El objetivo del método hidrometalúrgico o electrolítico es reducir eléctrica y selectivamente todos los compuestos de plomo a plomo metálico. Este método se ha desarrollado recientemente y la mayoría de los procesos patentados están en escala de laboratorio o planta piloto. La tecnología para la recuperación de plomo elaborada por Técnicas Reunidas llamada PLACID® es la más difundida y ha probado ser competitiva respecto de la técnica convencional revisada anteriormente (Secretaría del Convenio de

Basilea, 2003).

El concepto químico en el cual se basa el proceso electrolítico corresponde a la conversión de todos los compuestos de plomo hasta formar una especie química única, plomo en estado de oxidación (II) o plomo plumboso (Pb^{2+}) en solución, que luego se reduce electrolíticamente para producir plomo metálico. La electrólisis deposita el plomo en forma de dendritas o materia esponjosa, que luego se separa por sacudimiento, se recoge en una correa transportadora y se comprime para formar laminillas de plomo puro (99,9%), que pueden ser transportadas a una caldera para fundirlas en lingotes.

El proceso pirometalúrgico de reciclaje de plomo, descrito anteriormente, se resumen en la Figura 11.

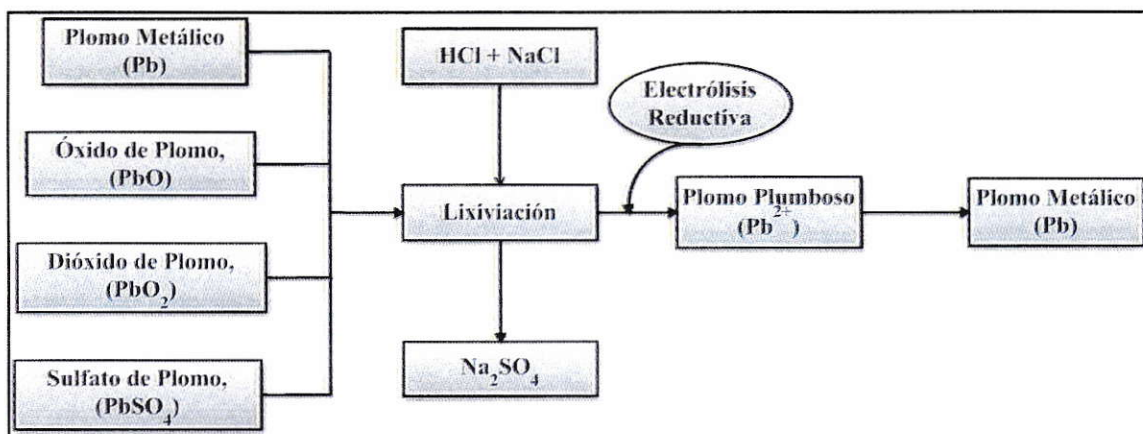


Figura 11. Diagrama del proceso de reducción de plomo por medio del método hidrometalúrgico (Secretaría del Convenio de Basilea, 2003).

3.2. Descripción de las Emisiones Atmosféricas Asociadas a los Procesos de Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido

3.2.1. Características Físicas y Química de las Emisiones en el Método Pirometalúrgico

Las emisiones atmosféricas potenciales de ser encontradas, a la salida de los hornos de fundición, se encuentran determinadas por las distintas partes que componen a las baterías, por los insumos agregados a los hornos y los gases que componen la atmósfera.

De los elementos que componen la batería, los separadores y carcasa, que generalmente son piezas confeccionadas a base de PVC, Polipropileno y Ebonita (caucho endurecido), son potenciales fuentes de emisiones atmosféricas, debido a que pequeños trozos llegan hasta los hornos de fusión, generando compuestos orgánicos clasificados como **Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs)**, esto según Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, en relación a las categorías de fuentes definidas en el Convenio de Estocolmo (Convenio de Estocolmo, 2004).

También se han determinado una amplia variedad de **Metales Trazas** en la caracterización química del material particulado emitido por este tipo de industrias. Las fuentes de estos metales son los conectores entre las placas, los electrodos, los bornes o terminales y las rejillas que soportan los electrodos (Henstck, 1996; CONAMA, 2010).

El resto de los materiales que alimentan a los hornos de fundición también son fuente directa de las emisiones, algunos de esos materiales son: el carbón, restos de electrolito, virutas de hierro, ceniza de soda y fundentes, que juntos aportan con **Gases Inorgánicos**

y **Material Particulado** (Castells y col 2012; ILMC, 2002).

En la Figura 12 se muestra las entradas de materiales y las características físicas y químicas de las potenciales emisiones atmosféricas que pueden surgir producto de la combustión en los hornos de fundición.

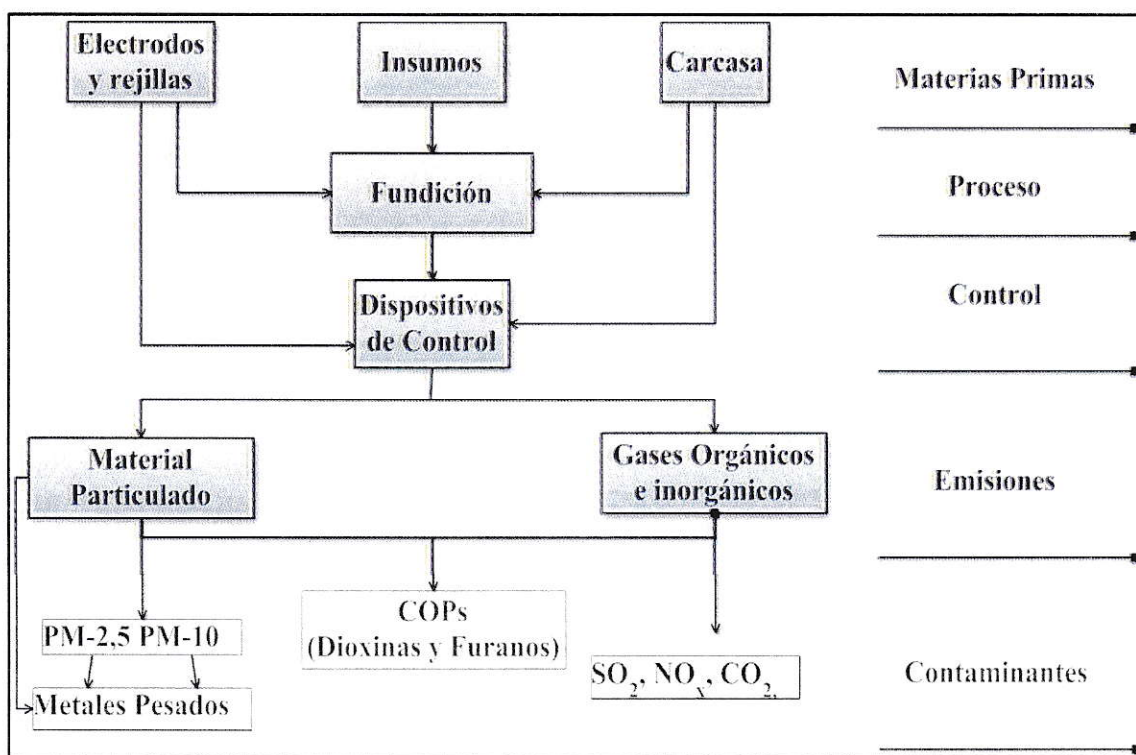


Figura 12. Diagrama de las potenciales emisiones atmosféricas provenientes de los hornos de fundición en el proceso de reciclaje Pirometalúrgico.

3.2.1.1. Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs)

Los COPs, son compuestos orgánicos que integran átomos de Cloro (Cl) en su estructura, representados por dibenzoparadioxinas (PCDD), difenzofuranospoliclorados (PCDF), hexaclorobenceno (HCB) y bifenilospoliclorados (PCB). De los mencionados anteriormente se ha identificado PCDD y PCDF a la salida de los hornos (Convenio de

Estocolmo, 2009), los cuales se formarían en el proceso térmico como resultado de una combustión incompleta producida principalmente en el encendido y apagado del horno, que es cuando se alcanzan temperaturas intermedias que dan origen a una deficiente combustión. Otra posibilidad de generación, es la que ocurriría a la salida del horno como consecuencia de la conversión de moléculas orgánicas cloradas que luego de ser volatilizadas se transformarían en Dioxinas y Furanos, especialmente cuando éstas alcanzan temperaturas entre 250°C y 450°C (Owen, 2002). La cantidad de compuestos orgánicos y átomos de cloro que provienen fundamentalmente de la carcasa, determinará la presencia de PCDD y PCDF y su reducción en las emisiones estará condicionada por la eficiencia de separación en la etapa previa de trituración (Secretaría del Convenio de Basilea, 2003; Convenio de Estocolmo, 2009).

3.2.1.2. Material Particulado (MP) y Metales Trazas

El material particulado originado por el proceso productivo corresponde partículas de tamaño variable las cuales se representan por el diámetro aerodinámico, el que corresponde, al diámetro de partícula esférica de densidad equivalente y que presenta la misma velocidad de deposición. (Morales, 2006). El tamaño de está categorizado por fracciones de rango variable donde comúnmente se define una fracción fina ($PM_{2,5}$) y una gruesa ($PM_{2,5-10}$). Una distribución de tamaño de emisiones de material particulado en los distintos procesos de una planta de reciclaje de baterías de plomo-ácido, puede llegar a tener a en el proceso de fundición y posterior al sistema de abatimiento de partícula (Emisiones Finales) los siguientes porcentajes volumétricos que se muestran en la Tabla 4 (Uzu y col, 2010).

Tabla 4. Distribución de tamaño (Porcentaje Volumétrico) de MP emitido en las etapas de fundición y emisiones finales de reciclaje de Plomo pirometalúrgico¹.

Rango de Tamaño de MP	Etapa de Fundición (%)	Emisiones Finales** (%)
< 1 μm	7,4	21,0
1 – 2,5 μm	6,3	19,9
2,5 – 10 μm	14,0	50,0
10 – 30 μm	38,4	8,2
30 – 100 μm	30,2	0,9
> 100 μm	3,7	< LD*

*<LD: Límite de Detección. Este valor es más bajo que el umbral de detección (0,01%). Los resultados corresponden al promedio de 5 medidas, la desviación estándar no supera el 0,2%.

** Emisiones posteriores al sistema de abatimiento de gases y partículas

¹(Uzu y col, 2010).

Las emisiones del área de fundición se caracterizan por tener el mayor porcentaje del volumen en el rango de tamaño 10-30 μm . A diferencia de lo anterior, el muestreo de las partículas dirigidas por el sistema de canalización que las conduce hacia la chimenea presentan una distribución menor en relación al tamaño de partícula, siendo la fracción 2,5-10 μm la de mayor volumen, seguido del rango menor al micrón. Queda en evidencia que la diferencia de distribución se produce por el sistema de abatimiento, el cual presenta mejores eficiencia para diámetros superiores a los 10 μm (Uzu y col, 2009).

La caracterización química del MP da cuenta de la proporción de los elementos químicos que forman parte de las baterías, siendo los metales los de mayor presencia en estas partículas, tanto en la fracción gruesa como fina (Choël y col, 2006). Los elementos metálicos aparecen formando parte de las partículas, debido a que están presentes en aleaciones de plomo que pertenecen a rejillas, bornes o terminales y soportes. El

Antimonio (Sb) se usa junto con el Plomo (Pb) para endurecerlo, el Arsénico (As) para prevenir el intercambio de Plomo entre el ánodo y el cátodo durante la descarga o la sobrecarga excesiva (Kimbrough&Suffet, 1995), y otros metales como el Zinc (Zn) y el Cadmio (Cd) también forman parte de estos dispositivos electroquímicos (Valenzuela, 1994 y Skoog, 2008) las que si bien no son significativas respecto al Pb, su presencia en las emisiones es cuantificable en el material particulado. El estudio realizado por Uzu y col, 2009, determinó las concentraciones de varios elementos químicos en el MP, no encontrándose diferencias significativas entre la fracción fina y gruesa a excepción del Hierro (Fe). La Tabla 5 muestra las concentraciones en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para cada especie.

Tabla 5. Caracterización Química de Fracciones de Material Particulado¹.

Fracción MP	Concentración Elementos Químico ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)							
	As	Cd	Fe	Pb	Sb	Zn	S	C
PM_{2,5}	867	25.243	1.395	272.834	1.266	5.194	78.100	12.100
PM₁₀	84	23.139	4.010	267.353	1.361	5.372	74.300	11.500

¹(Uzu y col, 2009).

Determinaciones de la especiación química del plomo presente en las partículas impactadas en los filtros, a través de un análisis de Difracción de Rayos X, revela que los compuestos cristalizados presentes tanto en el PM₁₀ y PM_{2,5} son similares, con la diferencia que en esta última se puede identificar sulfuro de hierro (FeS₂). La Tabla 6 muestra los compuestos observados por este método. En el Anexo 2 se presentan otros metales de relevancia (ERG, 2011)

Tabla 6. Determinación de las principales especies químicas de Pb presentes en las fracciones gruesa (MP₁₀) y fina (MP_{2,5}) del MP por análisis de difracción de Rayos X¹.

Compuesto Cristalizado	Material Particulado (% estimado de fases)	
	MP ₁₀	MP _{2,5}
PbS,	55	55
PbO·PbSO ₄ , Pb(ClO ₄) ₂ , Pb	25	25
Na ₂ SO ₄ , CdS, Cd(ClO ₄) ₂	10	10
ZnO, ZnSO ₄	10	10
FeS ₂	---	10

¹(Uzu y col, 2009).

3.2.1.3. Gases Orgánicos e Inorgánicos

Los materiales correspondientes a insumos (virutas de hierro, fundentes, etc.) ayudan en el proceso de reducción del plomo. Para tal efecto, estos compuestos se oxidan dando lugar a gases como Dióxido de Carbono (CO₂), Dióxido de Azufre (SO₂) y Óxidos de Nitrógeno (NO_x), aunque también pueden originarse gases por una combustión incompleta como Monóxido de Carbono (CO) y gases provenientes de combustibles fósiles sin combustionar como Metano (CH₄) junto a otros compuestos orgánicos listados en el Anexo 1 (Henstck, 1996; Pardavé, 2006; ERG, 2011).

3.2.2. Características Físicas y Químicas de las Emisiones en el Método Hidrometalúrgico

En la Figura 13 se muestra las entradas de materiales y las características físicas y químicas de las potenciales emisiones atmosféricas que pueden surgir producto del reciclaje de baterías de plomo-ácidas mediante el método hidrometalúrgico.

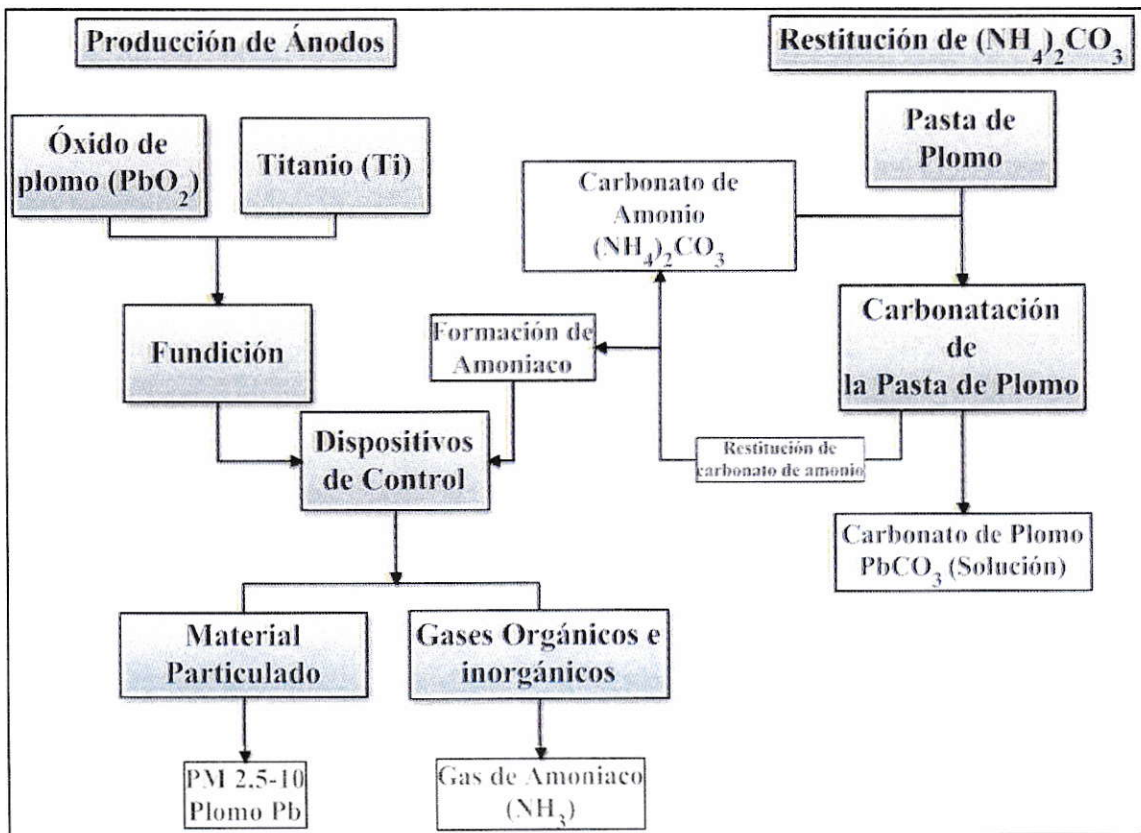


Figura 13. Diagrama de las potenciales emisiones atmosféricas provenientes de los hornos de fundición en el proceso de reciclaje Hidrometalúrgico.

Las emisiones de material particulado por este método están estrechamente asociadas a la liberación de plomo, como consecuencia del proceso de fundición para la producción de ánodos, los cuales se elaboran a través de una mezcla de óxido de plomo

y Titanio (PbO₂-Ti) y que son empleados en la etapa de electrodeposición (Lee y col, 1984; Bilurbina y col, 2003).

Otra vía que contribuye a las emisiones de partículas, principalmente de plomo, es en la etapa de reducción del Óxido de Plomo (II) (PbO₂), uno de los principales componentes de las baterías, la cual puede realizarse por adición de Bisulfito de Amonio (NH₄HSO₃) o por la adición de plomo en polvo (tamaño de partícula de 75 μm), siendo éste último elemento el más significativo en el incremento de las concentraciones de plomo en el ambiente, como se observa en la Tabla 7 (Lee y col, 1984; Avellaneda, 2002).

Tabla 7. Resultados de monitoreo de plomo en el Aire, en función de los diferentes procesos de Lixiviación de pasta de plomo¹.

Pb μg·m ⁻³ de Aire					
Monitoreo	Moldeo de Ánodo	Lixiviación de Pasta de Plomo			Electrodeposición
		Carbonación	Reducción PbO ₂		
			Con Pb en Polvo	Con NH ₄ HSO ₃	
Empleado 1	< 5	10,8	328	6,7	NM ²
Empleado 2	5	6,1	30	8,3	NM ²
Reactor	< 5	6,3	11	7,5	< 2
Sala	< 5	1,9	1,3	1,7	< 1

¹(Lee y col, 1984); ²NM: No Monitoreado.

Respecto de los gases con potencial de ser emitido, el amoníaco (NH₃) y dióxido de carbono (CO₂) son dos de los gases formados en el proceso de reciclaje de carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃) siendo las únicas emisiones atmosféricas de relevancia (Lee y col, 1984; Bilurbina y col, 2003).

3.3. Tecnologías de Abatimiento de Emisiones en el Proceso de Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido.

De acuerdo con las emisiones descritas en la Sección 3.2., el Método Pirometalúrgico es el que presenta una mayor variedad y cantidad de emisiones atmosféricas respecto del Método Hidrometalúrgico. A pesar de la diferencia entre ambos métodos es posible la implementación del mismo equipo de abatimiento, Filtro de mangas, el cual es ampliamente usado y recomendado por la Asociación Internacional de Plomo (ILA por sus siglas en inglés) (ILA 2013) para el cumplimiento de normas de calidad y emisión de plomo en diversos países. En la experiencia nacional Tecnorec también utiliza filtros de mangas, debido a su alta eficiencia de depuración en las partículas de menor diámetro, consideración que las dimensiones, tipos de filtros y sistema de limpieza del equipo deben ser definidas según las características técnicas del proceso productivo.

De igual modo, la tecnología de abatimiento para los gases generados deberá ser la misma para los dos métodos, sin embargo habrá diferencia por las características relacionadas al carácter químico de los gases, siendo ácido en el método pirometalúrgico, por la generación de dióxido de azufre (SO_2) y básico en el método hidrometalúrgico, por la generación de amoníaco (NH_3).

Gran parte de las partículas y gases generados al interior de las plantas de reciclajes, deben ser retirados del ambiente, para evitar llegar a concentraciones que puedan poner en riesgo la salud de los trabajadores, y posteriormente conducidos hacia los sistemas de abatimiento para su captura y posterior depuración antes de ser liberados a la atmósfera. La forma más común de lograr esta conducción de los contaminantes, es por medio de la

canalización de las emisiones a través de campanas de extracción que generan una presión negativa cerca de las fuentes de emisión, y que se encuentran conectadas a las tecnologías de abatimiento ubicadas al final de todas las unidades de procesos.

3.3.1. Tecnologías de Abatimiento de Emisiones en los Métodos Pirometalúrgicos e Hidrometalúrgicos.

La existencia de una gran cantidad de tecnologías empleadas para el control de la contaminación, llámese material particulado (MP) y gases, al término de la línea de procesos hace que sea improcedente detallar y dar cuenta de todos los sistemas posibles de ser usados en este tipo de industria. Sin embargo, de acuerdo con la información consultada y recopilada en plantas del rubro Pirometalúrgico e inferidas para el Hidrometalúrgico fue posible determinar los dispositivos más comunes y apropiados de emplear para disminuir la carga contaminante generada en las plantas de reciclaje, los cuales se detallan a continuación:

Material Partículas (MP) —————> Ciclones y Baghouses o Filtros de Tela (Mangas)
Gases —————> Scrubber o Absorbedores de Gases
Sistemas Mixtos (Dioxinas y COVs) —————> Post-Quemador

3.3.1.1. Post-quemador

El uso de post-quemador está indicado como una tecnología de abatimiento que tiene por objeto destruir las Dioxinas y Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés) por medio de altas temperaturas. La destrucción térmica de los compuestos orgánicos produce dióxido de carbono y vapor de agua, respecto del cloro

este es capturado por las tecnologías de abatimiento. De los tipos de tecnologías disponibles los post-quemadores son la principal tecnología sugerida por la EPA para tratar estos compuestos, los que generalmente operan en temperaturas de 1200°C. (EPA, 1986). Para prevenir su re-formación se requiere que se enfríe rápidamente la corriente de gases por lo que es conveniente que el siguiente equipo sea un scrubber.

Esta tecnología logra reducir las dioxinas por debajo del rango 0,1-0,5 ng/Nm³ y el Carbono Total a menos de 20 mg/Nm³ (IPPC, 2001).

3.3.1.2. Ciclonos

Son los dispositivos más usados en las industrias como pre-limpiadores para los equipos más sofisticados tales como: precipitadores electrostáticos o filtros de tela (Safikhani y col, 2010). Los ciclones usados como pre-limpiadores están diseñados para remover más del 80% de las partículas que tienen un diámetro mayor de 20µm (Hsiao y col, 2011). Desde que fueron patentados han mejorado su diseño llevándolo a incrementar su eficiencia en la remoción de partículas más pequeñas, para ello se usan arreglos en los cuales se disponen los ciclones en serie o paralelo (multiciclones), como se muestra en la Figura 14 (b).

El principio de funcionamiento del ciclón se basa en el uso de la fuerza centrífuga generada al interior del equipo, la que obliga a la corriente gaseosa a describir una trayectoria helicoidal impulsando a las partículas contra la pared. Una vez que las partículas chocan con la pared interna pierden energía y se deslizan hasta alcanzar la parte inferior del aparato, donde son recepcionadas en la tolva (Lomax y col, 2004). En

la Figura 14 (a) se muestra la trayectoria desarrollada por la corriente de gas que ingresa por la parte lateral y sale del equipo por la parte superior.

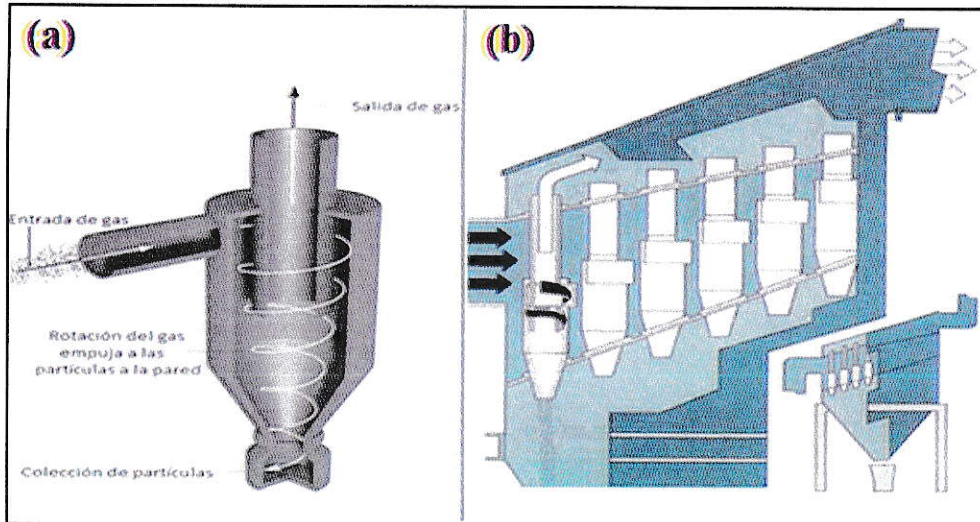


Figura 14. Esquema del Ciclón: (a) Interior de un ciclón junto al recorrido del flujo de gas y (b) Esquema de varios ciclones en serie (IntelligentIndustryOptimizer, 2012).

3.3.1.2.1. Componentes

Los ciclones pueden ser diseñados de diferentes maneras, el diseño más común es con una entrada tangencial para el ingreso del flujo de gas. En estos dispositivos se distinguen 4 características principales: Admisión, Cuerpo, Descarga de polvo y Salida.

- Admisión

En la admisión el gas que ingresa debe ser transformado desde un flujo recto a un patrón circular para formar un vórtice. Los problemas que pueden surgir tienen relación con el desarrollo de turbulencias que inhiben la formación del vórtice, por esta razón, se han usado modificaciones a la entrada tangencial simple (Figura 15). Las paletas deflectoras añadidas en la entrada tangencial fuerzan la corriente de gas para moverse contra la pared (Lomax y col, 2004).

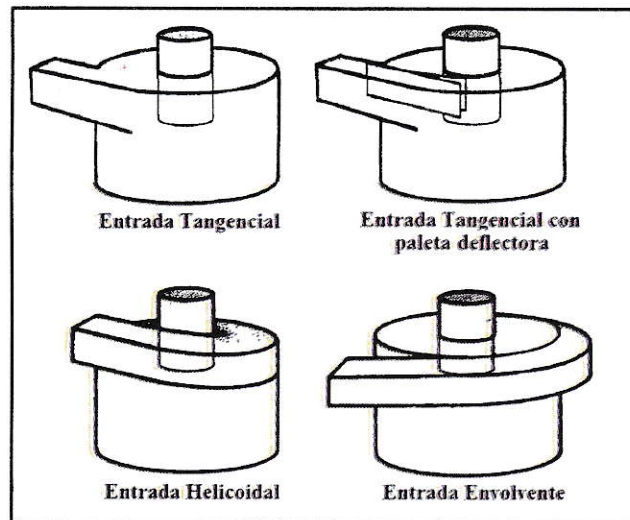


Figura 15. Configuraciones de Entrada para Ciclones (Lomax y col, 2004).

- Cuerpo

La eficiencia en la remoción de partículas de un ciclón depende en gran medida de sus dimensiones. Para el diseño del ciclón primero se debe conocer la tasa de flujo volumétrico de gas que circulará a través del sistema y lo esperado en términos de la eficiencia que se desea conseguir (Safikhani y col, 2010). La dimensión más importante es el diámetro del cuerpo (D_c), ya que mientras mayor es el largo en relación a el diámetro, más revoluciones tendrá y esto dará lugar a una mejor captura de las partículas. También, los ciclones de diámetros pequeños colectan partículas finas con mayor eficiencia en relación a los ciclones de diámetro grandes. Los ciclones con diámetros menor a 25[cm] se consideran que tienen una alta eficiencia, aunque se debe considerar las otras dimensiones relativas al diámetro del cuerpo, como el largo del cono, la admisión, el tubo central y cilindro superior tal como se observa en la Figura 16 (Hoffmann&Stein, 2008).

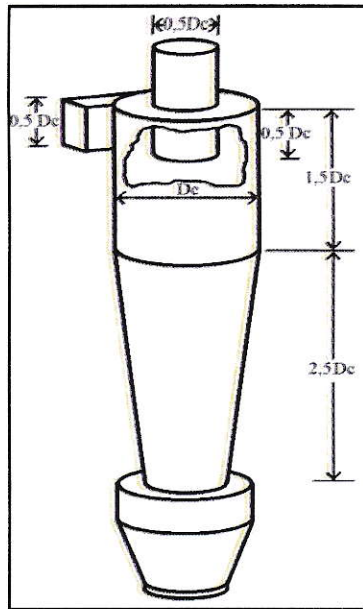


Figura 16. Longitudes Relativas al Diámetro del Cuerpo en un Ciclón (Hoffmann&Stein, 2008).

Los valores de eficiencia de estos equipos para diferentes tamaños de partículas se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Eficiencias Porcentuales por Tamaño de Partícula en Distintos Tipos de Ciclones¹.

Tipo de ciclón	Porcentaje de eficiencia (%)			
	10µm	5µm	2µm	1µm
Eficiencia Media	45	27	14	8
Eficiencia Alta	87	73	46	27
Celular de baja resistencia	62	42	21	13
Tubular	98	89	77	40
Irrigado	97	87	60	42

¹(Muir, 2000).

- Sistema de Descarga de Polvos

El material particulado retenido debe ser vaciado o de lo contrario volverá a ser reincorporado y succionado en el vórtice interno. Hay 2 métodos que pueden ser usados, uno de ellos es periódico y el otro continuo. El método periódico consta de una barrera manual que aísla las partículas depositadas en el fondo del ciclón. Y el método continuo utiliza una válvula rotativa que elimina automáticamente las partículas capturadas por el ciclón, ambos diseños se muestran en la Figura 17, respectivamente (Hsiao y col, 2011).

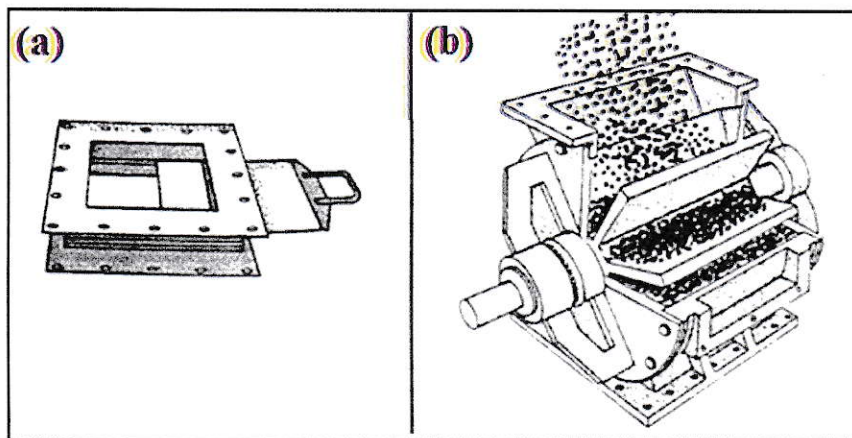


Figura 17. Métodos de vaciado del Ciclón: (a) Sistema de aislamiento de polvo y (b) Remoción de Polvo Mecánico (Hsiao y col, 2011).

- Salida

El gas que deja al ciclón normalmente continúa moviéndose en un patrón circular por lo que debe ser enderezado para no producir turbulencia y así no reducir la energía del gas a través de los siguientes sistemas. Esto se ha logrado en cierta medida por los dispositivos de salida similares a los mostrados en la Figura 15(Lomax y col, 2004).

3.3.1.3. Baghouse o Filtros de Telas (Mangas)

Es un dispositivo que utiliza materiales filtrantes como fibras naturales o sintéticas y se emplea para la captura de material particulado grueso y principalmente fino. Los filtros de telas están constituidos, en su mayoría, por bolsas cilíndricas colgadas verticalmente dentro de una estructura ortoédrica y son las responsables de remover las partículas desde el flujo de emisiones, reteniéndolas, mientras la corriente de gas continúa con una cantidad significativamente menor de partículas (Palazzo y col, 1994). Las partículas retenidas, son desprendidas de los filtros por mecanismos de limpieza tales como movimientos mecánicos, aire presurizado o aire reverso, y son almacenadas en receptáculos, desde donde pueden ser retiradas y eliminadas o bien reintegradas para ser reusadas en el proceso productivo (McKenna, 2002).

3.3.1.3.1. Componentes

Las partes estructurales que componen los filtros de manga son las siguientes (NESHAP, 2001):

- Soporte y Medio de Filtrado
- Sistema de Limpieza de los Filtros
- Tolva de Colección
- Revestimiento o Carcasa

- Soporte y Medio de Filtrado

El medio de filtrado está conformado, además del material filtrante, por una estructura rígida. La tela puede ser soportada en la parte superior y/o inferior con anillos de metal, abrazaderas o por estructura interna en toda la manga, Figura 18.

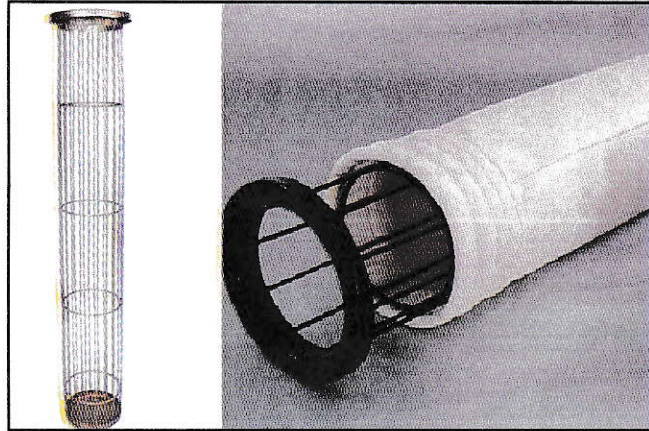


Figura 18. Estructura Interna del Soporte Material Filtrante (Indiamart, 2010).

Respecto del tipo filtración usada en los filtros de mangas se encuentran; la filtración interna y externa. En los sistemas que se usan filtración interna, el gas cargado de polvo entra por la parte inferior del colector y las partículas son capturadas al interior de las mangas dirigiendo el aire limpio través de la parte exterior del filtro (McKenna, 2002).

En los sistemas de filtración externa, el polvo es colectado en la parte exterior de las bolsas. El proceso de filtrado que va desde la parte externa hacia la interna de la tela, usa armazones con forma de anillos que van por el interior de la tela (ver Figura 18) para que éstas no colapsen. Para evitar la entrada de partículas al interior, los filtros están cerrados en la parte superior e inferior a través de una lámina y/o tapa donde ambos cierres son herméticos (McKenna, 2002).

- Medio Filtrante

Los medio filtrantes más apropiados para la filtración de las partículas de los métodos de reciclaje señalados en la sección anterior son los que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Características de Diversos Medios Filtrantes¹.

Tecnología de Reciclaje de plomo	Hidrometalúrgico	Pirometalúrgico
Tipo de Tejido	Polipropileno	Ryton ²
Temperatura máxima de operación	77°C	190°C
Resistencia al desgaste	Excelente	Bueno
Resistencia alcalina	Excelente	Excelente
Resistencia ácida	Excelente	Excelente

¹(Cooper &Alley, 2002); ²Marca Comercial Propiedad de Phillips PetroleumCompany.

El uso de Polipropileno como material de filtración es apropiado para procesos de captura de material particulado con temperaturas no superiores a los 80°C, también tiene como características presentar una excelente resistencia a flujos de gases alcalinos y ácidos, siendo importante la primera resistencia en el método Hidrometalúrgico que genera gases de amoníaco (NH₃). El Ryton, a diferencia del Polipropileno es una tela que presenta una temperatura máxima de operación cercana a los 200°C y una excelente resistencia ácida a los gases desarrollados con el método de reciclaje Pirometalúrgico (Cooper &Alley, 2002).

Otra característica indicada en la Tabla 9 es el parámetro de Resistencia al desgaste, el cual da cuenta la resistencia de la tela a la abrasión que se origina por los movimientos de las telas generados por el sistema de limpieza o los choques de partículas con la

superficie del filtro, siendo buena y excelente según cada tejido (Palazzo y col, 1994; Cooper & Alley, 2002).

- Sistema de Limpieza de Filtros

Los sistemas de limpieza para los filtros son variados y la selección de los métodos depende del tipo de tejido y de contaminante a ser abatido (Wang y col, 2004). Los sistemas de limpieza más comunes son: Movimiento Mecánico (Agitación), Aire Reverso y Pulso de Aire Presurizado (Pulse Jet), siendo éste último el más instalado en los últimos años (Beachler y col, 1983), debido a ventajas comparativas en su operación respecto a los otros métodos mencionados. Este mecanismo utiliza una alta presión de aire que se inyecta desde la parte superior de la bolsa para remover las partículas de los filtros. La ráfaga de aire de alta presión detiene el flujo normal de emisiones a través del filtro y al contacto con la tela provoca una onda que flexiona y expanda completamente el filtro. Este mecanismo ocasiona que la torta de polvo se quiebre, causando que las partículas caigan desde la parte externa de la tela hacia la tolva ubicada en la parte inferior del equipo (Beachler y col, 1983) (Figura 19).

- Tolvas

Las tolvas (Figura 19) son usadas para almacenar el polvo colectado temporalmente antes de ser eliminado o reusado en el proceso productivo. Las tolvas son generalmente diseñadas con una pendiente de 60° que permiten almacenar las partículas desde que son desprendidas del filtro.

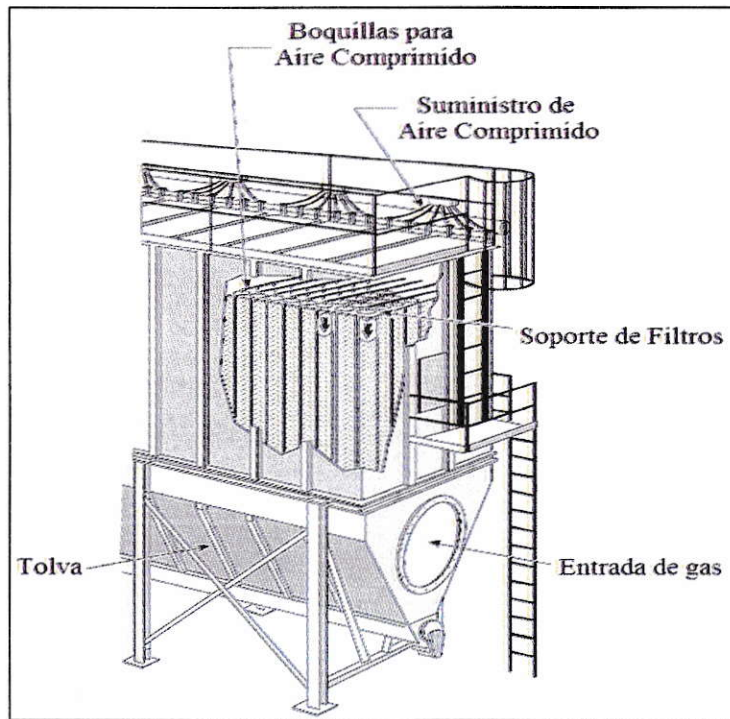


Figura 19. Filtro de Manga con Sistema de Limpieza por Aire Presurizado (Wang y col, 2004).

- Revestimiento

Es necesario incluir aislamiento para los filtros con el fin de prevenir la humedad ácida o básica producto de la condensación al interior de cámara, ya que la humedad puede provocar un rápido deterioro al interior de la cámara de filtros.

3.3.1.4. Scrubber o Colectores Húmedos

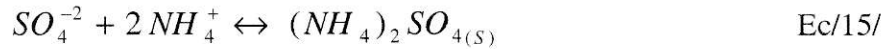
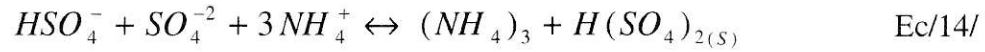
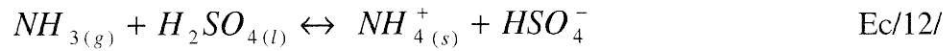
Los colectores húmedos son un medio versátil para la eliminación de partículas y gases. Estos dispositivos utilizan soluciones acuosas o simplemente agua para capturar los gases y partículas mediante su incorporación en gotas de agua. Los gases pueden ser absorbidos de acuerdo con su solubilidad en agua o agregando sustancias de acidez

variable. El uso del Scrubber estaría empleado principalmente para la remoción de gases presente en las emisiones (Beachler y col, 1983).

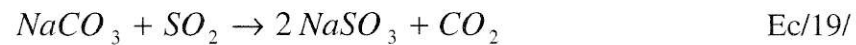
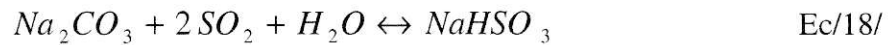
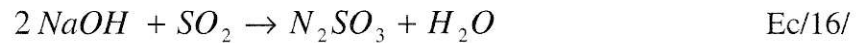
3.3.1.4.1. Principio de Funcionamiento

Un sistema diseñado para remover gases mediante procesos de absorción debe tener un absorbente (el líquido) en el cual sea fácilmente incorporado el absorbato (el gas). Para que la adsorción ocurra de manera adecuada en estos sistemas de remoción se debe tener presente el concepto de “transferencia de masa” ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) que para el caso de compuestos absorbidos desde una fase gaseosa o una líquida está determinada por el gradiente de concentración, la superficie de contacto entre la fase gas y acuosa y el tiempo de contacto entre fases (Coulson y col, 1999).

Los gases contaminantes como dióxido de azufre (SO_2) y amoníaco (NH_3) se mueven debido a su actividad térmica y también por los choque con otras moléculas. Cuando una molécula de SO_2 o NH_3 difunde sobre una gota de agua o una superficie líquida, puede ser absorbida o disuelta en ella. En el caso del gas SO_2 , este es rápidamente absorbido en los sistemas de Scrubber (eficiencia mayor a 99,9%) (Croll Reynolds, 2013) al utilizar una solución de NaOH como absorbato. Para el caso NH_3 en solución acuosa, este gas presenta una alta presión de vapor lo que previene la transferencia de masa desde la fase gas a la líquida, por lo tanto debe ser absorbida en soluciones con baja presión de vapor como las soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o fosfórico (H_3PO_4), las que además tienen un pH ácido necesario para neutralizar la solución. (Coulson y col, 1999 y Richardson y col, 2002). Este proceso químico se describe en las siguientes ecuaciones de reacción (Morales, 2006):



Por el contrario la desulfurización (eliminación del SO₂) de los gases de combustión se realiza por un proceso alcalino, el cual se compone de 3 compuestos: Carbonato de Sodio (Na₂CO₃), Sulfito de Sodio (Na₂SO₃) e Hidróxido de Sodio (NaOH). Las reacciones siguientes dan cuenta de la neutralización (Lee, 2005).



Otras variables importantes para la absorción de gas en estos sistemas de remoción son la solubilidad del gas, la cual aumentará si la presión al interior del equipo aumenta, y por el contrario, la solubilidad del gas disminuirá conforme la temperatura aumenta (Richardson y col, 2002).

3.3.1.4.2. Componentes

Existen una gran cantidad y variedad de Scrubber de los cuales se destacan los de tipo Venturi y los de columna rellena, siendo este último el más apropiado para la remoción de gases contaminantes porque integra pequeñas piezas inertes que aumentan la superficie de contacto entre la fase gas y las fase acuosa, necesarias para que ocurra la transferencia de masa (Lee, 2005). El adsorbato es atomizado sobre el relleno y permite que fluya a través del sistema, formando una película líquida sobre las pequeñas piezas, esto permite que los puntos de contacto entre el líquido y el gas sean mayores y más probables logrando la absorción deseada. Las partículas de diámetro inferior a $3\mu\text{m}$ en la corriente de gas pueden ser eficazmente capturadas, aunque pueden rápidamente obstruir los pequeños espacios en el relleno (Beachler y col, 1983).

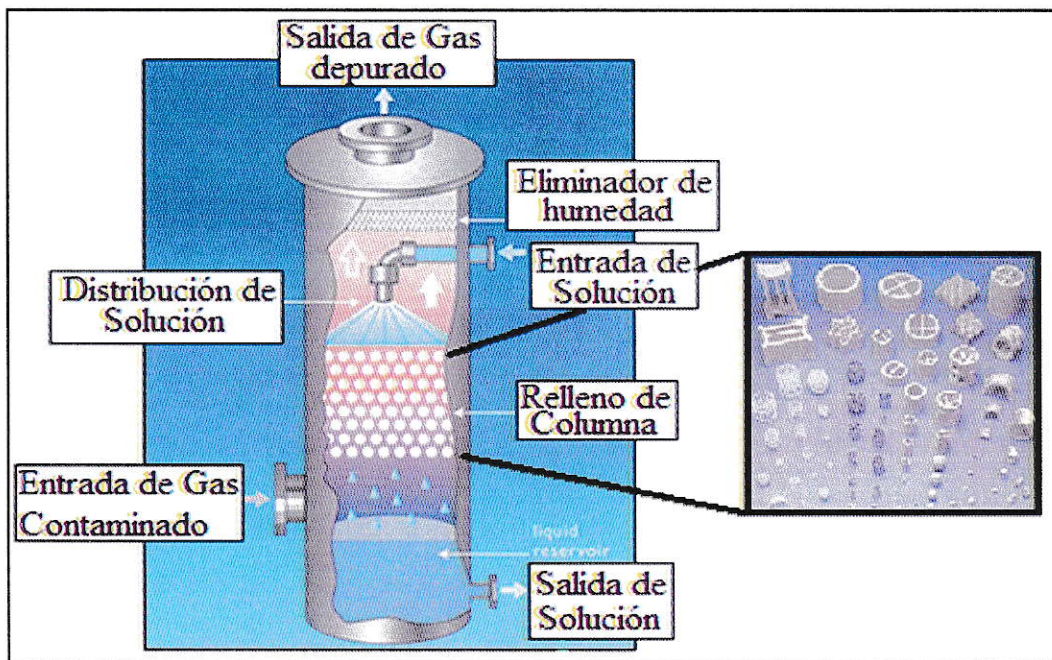


Figura 20. Diferentes Rellenos Usados en Columnas (Croll Reynolds, 2013).

En la Figura 20 se muestra el funcionamiento de un Scrubber de columna rellena. En estos sistemas, la disposición de flujo es comúnmente llamada flujo a contracorriente, donde el flujo de líquido cae a través de la parte superior de la columna en sentido contrario al camino recorrido por el gas. La corriente de gas abandona la columna por la parte superior después de pasar el eliminador de humedad. Algunos factores importantes en la eficiencia de absorción de gases en estos sistemas son: el diámetro de las columnas, altura de relleno, la velocidad de flujo de gases y líquidos, y la composición del líquido absorbente (Coulson y col, 1999 y Richardson y col, 2002).

Los materiales con los cuales pueden ser fabricados el relleno de las columnas son metales, plásticos o cerámicos (Figura 20 (Croll Reynolds, 2013)).

En relación a la descripción de las tecnologías de abatimiento adecuadas para el control de gases y partículas para la metodología de reciclaje pirometalúrgica e hidrometalúrgica, se muestra en la Figura 21 una disposición espacial y de diseño de estos equipos.

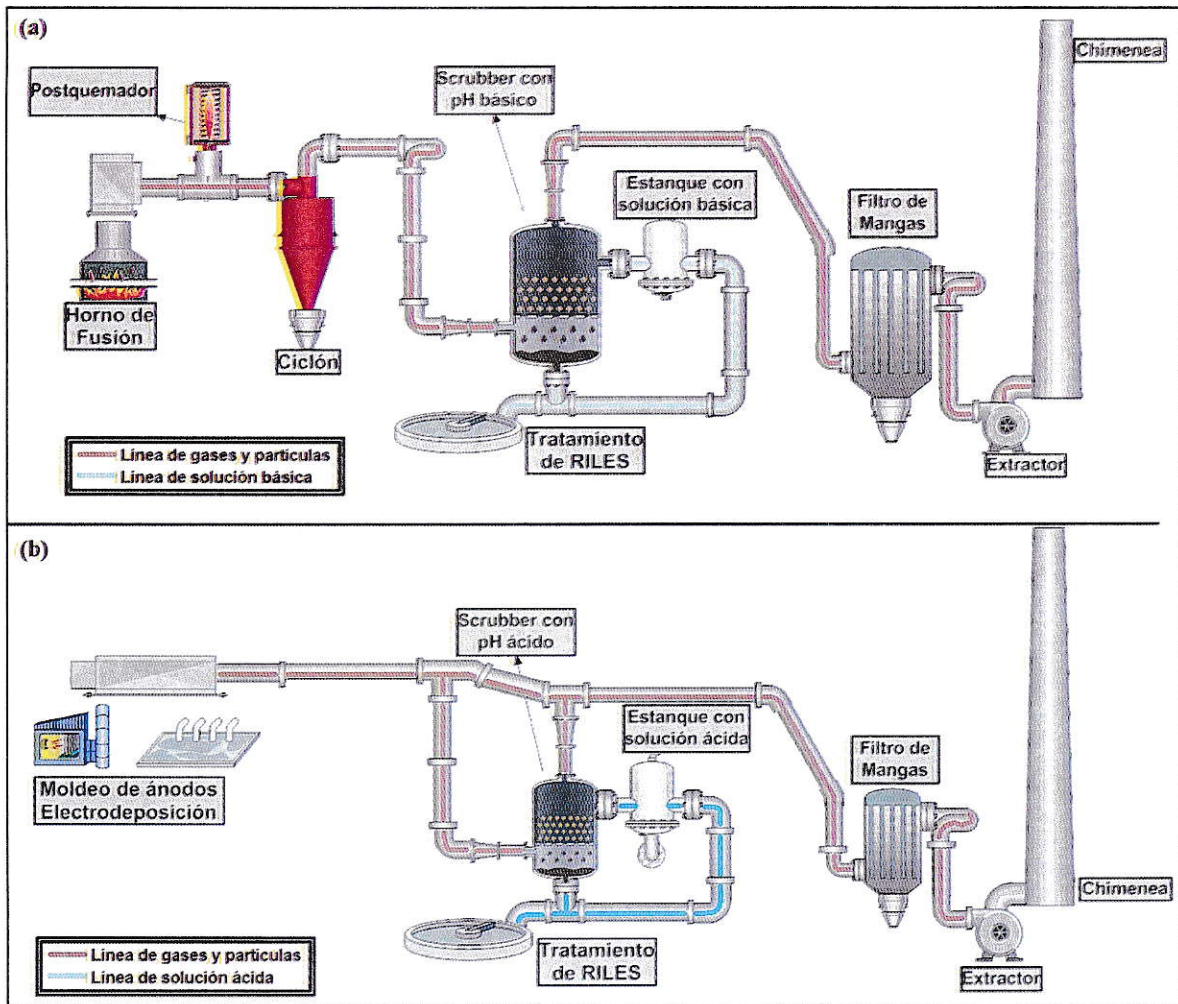


Figura 21. (a) Esquema de la principal fuente de emisiones y las tecnologías de abatimiento asociadas al método pirometalúrgico. (b) Esquema similar para el método hidrometalúrgico. Fuente: Elaboración Propia.

Al comparar ambos esquemas de la figura anterior se observan que la Figura 20 (b) presenta dos equipos menos (Ciclón y Post-Quemador) y un bypass en la primera bifurcación, el que tiene por finalidad prescindir del uso del Scrubber, el cual solo se requiere para el tratamiento del gas Amoniacado generado en el proceso de moldeo de ánodos, actividad que se realiza ocasionalmente por lo cual no se justifica su uso, no

obstante puede entrar en funcionamiento en la medida que se requiera, el filtro de mangas por su parte debe estar presente constantemente en ambas metodologías de reciclaje debido a que ayuda a mantener bajas concentraciones de partículas tanto al interior de las plantas como de emisiones hacia la atmósfera.

3.4. Transporte de partículas y gases en la atmósfera

Una vez que los gases y partículas salen después de pasar por los sistemas de abatimiento, éstos pueden ser transportados a través de las corrientes de vientos hasta que comiencen a sufrir modificaciones producto de reacciones que ocurren en la atmósfera, principalmente en la tropósfera.

La distancia de viaje para el material particulado va estar determinada por su tiempo de residencia en la atmósfera, que corresponde al tiempo en que las partículas pueden ser transportadas sin ser removidas por precipitación. Los tiempos de residencia para el material particulado van desde horas en tamaños $<0,02 \mu\text{m}$ hasta 2-4 días para tamaños entre $2\text{-}3\mu\text{m}$ (Mészáros, 1999). Las partículas más gruesas tienen tiempos más cortos de residencia en la atmósfera en relación a las más finas, puesto que se remueven ayudados por la gravedad, es decir, eliminándose por deposición seca.

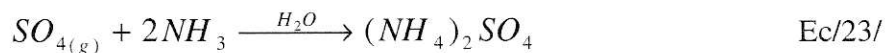
En relación al tamaño de las partículas que se podría encontrar en la salida de la chimenea, éstas deberían ser finas, con un diámetro inferior a $2,5 \mu\text{m}$. La razón de lo anterior se debe a las altas eficiencias de los filtros de manga en los tamaños mayores, decreciendo en las partículas con diámetros aerodinámicos inferior a $2,5 \mu\text{m}$.

Respecto de los gases formados en el proceso de reciclaje por el método pirometalúrgico, el dióxido de azufre (SO_2) una vez que alcanza la atmósfera puede ser

oxidado a trióxido de azufre (SO₃), el cual a su vez en combinación con vapor de agua forma pequeñas gotas de ácido sulfúrico. Las reacciones que a continuación se muestran son parte de las interacciones propuestas por Benner y col, 1985 para la formación de ácido sulfúrico (H₂SO₄):



Otra vía por la cual puede evolucionar el SO₂ es formando material particulado secundario que se asocia a la fracción fina (PM 2,5), pasando desde una fase gas a una líquida en reacción con el amoníaco (NH₃), gas de carácter básico presente en la tropósfera. De forma análoga los óxidos de nitrógeno (NO_x) también pueden formar sales de amonio, previo a ser oxidados hasta ácido nítrico, aunque estos gases no serían formados en grandes cantidades por el control de los gases que participan de la combustión al interior de los hornos. La siguiente reacción muestra el mecanismo de formación de sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄) (Kondratyev y col, 2006) a partir de NH₃ y H₂SO₄, siendo el primero generado por el método de reciclaje hidrometalúrgico.



Las dioxinas y furanos clorados también tienen el potencial de ser emitidas a la atmósfera, donde pueden ser transportadas por acción de los vientos y también pueden viajar adheridas al MP, debido a que tienden a adsorberse fuertemente en las superficies de éste (McKay, 2002). Estas moléculas orgánicas son termoestables, sin embargo son relativamente sensibles a la radiación ultravioleta y a la luz solar, y en condiciones

apropiadas experimentan reacciones fotoquímicas de degradación (Sanchai y col, 1990), aunque ocurre con mayor rapidez en dioxinas y furanos bromados (WHO, 1998).

Algunos estudios han demostrado que el proceso de fotodegradación se acelera a medida que disminuye el grado de cloración (Casanovas, 1996 y Cortinas, 2003), de esta manera las dioxinas y furanos clorados generadas en la combustión del método pirometalúrgico, podrían llegar a abarcar grandes áreas y/o ser transportado por largas distancias antes de ser degradados (Gavilán & Castro, 2004). La transferencia de estos compuestos desde la atmósfera hacia otras matrices ambientales como suelos y aguas está dada por la sedimentación cuando se encuentran adheridos a partículas (deposición seca) o cuando son arrastrados por lluvias (deposición húmeda). Se ha determinado que la degradación biológica de estos compuestos orgánicos realizados por microorganismos es lenta, por lo cual la persistencia de estos contaminantes podrían provocar potenciales daños al ecosistema donde se incorporan (Casanovas, 1996; Cortinas, 2003).

Los volúmenes de plomo que pueden ser emitidos y dispersados hacia la atmósfera en una instalación dedicada al reciclaje son altamente variables y dependen de los procesos de cada industria, de las eficiencias de las tecnologías de abatimiento y de las condiciones meteorológicas tales como: velocidad del viento y temperatura ambiental.

Las estimaciones de las emisiones son comúnmente determinadas a través de mediciones directas, balances de masa, procesos de modelamiento o factores de emisiones (Frey & Small, 2003). Un estudio de aproximadamente 50 fundiciones en Europa mostró factores de emisión promedio de 0,1g y 0,05g de plomo emitido por cada kg de plomo primario (minería) y secundario (reciclaje) procesado respectivamente (Baldasano y col, 1997).

Las concentraciones atmosféricas cercanas a las fundiciones tienden a ser elevadas en diversos grados dependiendo de la intensidad de los procesos productivos y las condiciones meteorológicas. En el Reino Unido, se ha determinado un incremento de 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de plomo en el aire en las cercanías de una planta de recicladora de plomo (Sturges&Harrison, 1986). Mediciones en el perímetro de dos fundiciones secundarias localizadas en California, muestran concentraciones de plomo en el aire de 0,85 y 4,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kimbrough&Suffet, 1995), siendo estos superiores al requerimiento EPA de 0,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de plomo como promedio durante 3 meses (EPA, 2006).

3.4.1. Normas de Calidad de Aire para Plantas de Reciclaje de Plomo

Generalmente antes de la puesta en marcha de un proyecto de fundiciones secundarias se debe realizar y evaluar los impactos que tendrán las emisiones en la calidad del aire, más aún cuando existan normativas referidas a las concentraciones de contaminantes en periodos de tiempo o límites de emisiones. En la Tabla 10 se muestran las normas que deberían regir para la industria de reciclaje de baterías de plomo-ácido (RBPA) en todo el territorio nacional.

Tabla 10. Principales Normas chilenas aplicables a RBPA¹

Normativa aplicable a RBPA	Concentración anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración de 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor Límite de emisión (mg/Nm^3)
DS 59, 2001, (MP10)	50	150	
Decreto 12, 2011, MP Fino (MP 2,5)	20	50	
Decreto 113, 2003 (SO_2)	31 ppbv ($80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)	96 ppbv ($250 \mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Decreto 136, 2001 (Pb)	0,5	-	
DS 45, 2007 (Plomo/MP/ SO_2)	-	-	1/30/50
DS 13, Termoeléctricas (MP)			30

¹ (Biblioteca del Congreso Nacional, 2013).

En la tabla anterior las normas más estrictas tienen relación con las emisiones puesto que deberán ser monitoreadas con un sistema certificado de monitoreo continuo. El DS 45 si bien está referido a instalaciones de incineración o co-incineración que corresponden a hornos de cemento, hornos rotatorios de cal e instalaciones forestales, aplicaría a plantas de reciclaje de plomo, principalmente por el tipo de proceso (uso de hornos de fusión) y los contaminantes generados a partir de éste.

IV. DISCUSIÓN

Los índices más altos de reciclaje en nuestro país solo están relacionados al papel, el cartón y vidrio, otros productos de peligrosidad y/o toxicidad considerable, presentan bajos porcentajes de recuperación, como por ejemplo las pilas (0,05%) (MMA, 2013). A partir de una evaluación para la implementación de la Responsabilidad Extendida del Productor (REP), sólo un 52% de las baterías fuera de uso, el año 2008, se reciclaron en Chile (MMA, 2013), cifra que representa un poco menos de la mitad del reciclaje que se logra en países desarrollados. El destino del 48% restante es incierto y muy probablemente podrá llegar a contaminar napas, suelos o el aire si existe una actividad informal de recuperación de plomo.

En Estados Unidos, la mayoría de los estados obliga a las tiendas de retail que venden baterías de plomo-ácido a recibir baterías en desuso y en algunos casos a cobrar un impuesto de compra por no entregar a cambio de una usada (BCI, 2003). La necesidad de contar con estrategias como la mencionada sin duda ayuda a estimular el reciclaje de los residuos y evitan que éstos terminen afectando al medioambiente.

4.1. Métodos de Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido

De los métodos de reciclajes descritos en el punto 3.1, el método pirometalúrgico es el más utilizado en el mundo para la reducción de los compuestos de plomo presentes en las baterías. El 80% de las fundidoras de plomo secundario emplean chatarras de baterías como fuente de materia prima de sus procesos (EPA, 1991), es por esto que su vigencia como método se ha mantenido en el tiempo, junto a la mejora de los estándares de emisión y calidad de aire que deben cumplir en los países desarrollados.

La tecnología de recuperación de plomo por la vía hidrometalúrgica sólo está presente en una etapa de escala piloto o semi-industrial y para la cual se han presentado patentes. Algunas de las compañías que están detrás de estas licencias son: EngitecImpianti (Italia), RSR y EPA (EUA) y Técnicas Reunidas (España). En la actualidad no se han desarrollado iniciativas de operación a escala comercial, puesto que estos procesos a diferencia del método pirometalúrgico tienen la desventaja de presentar un alto costo por el gran consumo de electricidad, junto al uso de compuestos químicos de naturaleza tóxica y corrosiva necesarios en la lixiviación de los compuestos de plomo.

Por el contrario, la ventaja que tiene el método hidrometalúrgico es la de producir plomo con un alto grado de pureza sin la necesidad de iniciar un proceso de refinación (Garche, 2009)

4.2. Emisiones Atmosféricas Desarrollados por los Métodos de Reciclaje

Las emisiones atmosféricas potenciales de ser emitidas por los procesos de reciclaje descritos en el apartado 3.2 difieren en la cantidad y el tipo de contaminante. El método hidrometalúrgico se desarrolla principalmente a través de soluciones acuosas por lo que la presencia de contaminantes gaseosos es prácticamente nula, con excepción de las emisiones desarrolladas en el moldeo de las placas utilizadas en la electro-obtención del plomo metálico y la restitución del sulfato de amonio. La generación de partículas de plomo por este método también podría ser considerada, aunque en menor medida, especialmente cuando el proceso de reducción de compuestos oxidados incluye plomo en polvo y la formación de lingotes a partir de la fundición de las dendritas de plomo

formadas en la superficie de las placas de electro-obtención, un proceso alternativo usado para la manipulación y transporte de este metal. Como alternativa al proceso con plomo en polvo está la reducción del PbO_2 con NH_4HSO_3 la cual puede disminuir considerablemente las emisiones en todas las etapas descritas como se indica en el estudio de Lee y col, 1984.

El método pirometalúrgico en cambio, presenta una gran variedad de emisiones entre las que están compuestos orgánicos persistentes, metales trazas, gases inorgánicos y material particulado, todos ellos han sido identificados por inventarios de emisiones de funciones secundarias de plomo (ERG secondary lead RTR), norma de emisión específica para el rubro como el Clean Air Act en Canadá, National Ambient Air Quality Standards en EE.UU, Convenio de Estocolmo e investigaciones *in situ* en plantas fundidoras de plomo secundario, lo que da cuenta de la cantidad de información conocida debido a la relevancia que ha tenido este método en el desarrollo de la actividad de reciclaje de plomo secundario y por ser además la única técnica productiva de recuperación de este metal.

Un aspecto a destacar es la dificultad al acceso de la información de los estudios relacionados con las emisiones de plomo en las pruebas pilotos con el método hidrometalúrgico. La inexistencia de casos a escala industrial y estudios relacionados a emisiones imposibilita una comparación efectiva entre ambos métodos y también genera un sesgo respecto de las emisiones presentadas en esta investigación, puesto que no son representativas de todos los tipos de contaminantes presumibles para una operación de este tipo.

4.3. Tecnologías de Abatimiento en el Reciclaje de Baterías de Plomo-ácido

Las tecnologías de abatimiento descritas para los métodos de reciclaje de plomo, se diferencian en dos aspectos, el primero está relacionado con el uso de un ciclón en el método pirometalúrgico y el segundo se relaciona con las características químicas de la solución empleada para capturar los gases. Respecto del primero, el uso de este equipo está indicado como pre-limpiador de las partículas gruesas ($> 10\mu\text{m}$) que son originadas en los procesos de combustión de las etapas de fundición y refinación (ver Tabla 4). Una de las características sobresalientes de los ciclones es que carecen de partes móviles, lo que ayuda mantener bajos costos de operación por el hecho de no tener que reemplazar piezas o partes del equipo. También pueden ser dispuestos en configuraciones de multiciclón ya sea en serie o paralelo lo que ayuda a mejorar las eficiencias de captura en partículas de menor diámetro. La captura en seco de las partículas realizadas por este equipo al estar confinadas en la tolva de captura puede ser recuperada y reintegradas al proceso optimizando el proceso de reciclaje.

A pesar de los altos niveles de eficiencia en la captura de partículas, las instalaciones dedicadas al reciclaje de plomo son una de las fuentes estacionarias más relevantes de las emisiones de partículas de plomo (Socolow& Thomas, 1997). Teniendo especial importancia las emisiones fugitivas de partículas originadas en el transporte, almacenaje y molienda (Kimbrough&Suffet, 1995).

Para el método hidrometalúrgico se propone no emplear este dispositivo por el hecho de presentar una cantidad significativamente menor de emisiones de partículas,

las que sólo se originarían como consecuencia de procesos poco intensivo como el moldeo de ánodos y la fusión de las dendritas las que pueden ser capturadas por un Filtro de Mangas, el cual actuaría sobre un amplio rango de tamaño de partículas sin verse afectado en su funcionamiento debido a la baja carga contaminante de partículas.

En la captura de gases también hay diferencias de pH en las soluciones empleadas para su solubilización. En el método hidrometalúrgico las emisiones de amoníaco que pueden originarse por la recuperación de la solución de sulfato de amonio, un subproducto de la pasta de lixiviación, deben necesariamente ser abatidas con compuestos como ácido sulfúrico para neutralizar el carácter básico del gas. Al no ser un proceso esencial de realizar en el caso que no se siga una vía de recuperación de sulfato de amonio, se podría prescindir de abatir estas emisiones, similar situación para el moldeo de ánodos por vía de fundición, tal como se muestra en el bypass de la Figura 20 (b). A diferencia de lo anterior, el método pirometalúrgico debe contar con un Scrubber permanentemente para abatir los gases, ya que por las características del proceso productivo continuamente se están generando emisiones, siendo el dióxido de azufre el principal gas originado desde: la oxidación de la pasta de plomo, de los átomos de azufre presentes tanto en el carbón como en el combustible usado por el quemador del horno y de los restos de ácido sulfúrico de la batería. En este caso la solución que tiene que emplearse debe ser básica como la propuesta en apartado 3.3. donde sales de Carbonato de sodio, Sulfito de sodio e Hidróxido de sodio, elevan el pH para dar lugar a las reacciones que solubilizan el gas de carácter ácido.

La más alta eficiencias en la captura de gases en los dos métodos se lograrían a través del uso de un Scrubber de relleno. Este equipo, sin embargo es también el que

conlleva mayores costos de mantención y operación que otros equipos usados para los mismos fines, debido a que la empaquetadura tiende a obstruirse y disminuir considerablemente la caída de presión en el sistema, lo que implica un mayor uso de energía para mantener circulando el flujo gas. Estos equipos también tienen el potencial de capturar partículas por adsorción en las gotas de agua y en la capa líquida formada sobre el material de relleno.

Un aspecto negativo del uso de estos equipos es la transformación de la contaminación atmosférica en un problema de residuos industriales líquidos, debido a las características que pueda adquirir la solución, ya sea por el pH del efluente o por algún analito que sea absorbido en exceso, como sulfato (SO_4^{2-}), que al momento de ser vertido no se ajuste normas de descargas generando una nueva problemática ambiental.

En vista de los antecedentes expuestos es posible plantear un escenario que considere la construcción de una planta de reciclaje de baterías de plomo sumándose a la ya existente Tecnorec S.A. ubicada en la Región de Valparaíso. La experiencia de países que han abordado la problemática del plomo relacionada a su recuperación, en base a su principal producto de fabricación, las baterías de plomo-ácido, actualmente logran recuperar más de 95% de estos acumuladores, situación que en Chile se encuentra cerca de un 50%, por lo que aún se requiere aumentar la capacidad instalada y para ello se hace necesario construir nuevas plantas. Considerando también el sostenido aumento del parque automotriz que en los últimos años se ha incrementado a una tasa promedio de 6,53%(2006-2011), llegando a la fecha a 3.571.219 vehículos motorizados (INE, 2012).

Sumado al ingreso de nuevos vehículos, hay que considerar la reposición por término de su vida útil que se estima en 4 años (BCI, 2003) por lo anterior se hará imperioso ampliar los volúmenes de procesamiento con el objeto de aumentar el porcentaje de reciclaje evitando además que estos residuos terminen afectando peligrosamente el medioambiente.

Las consideraciones para la instalación de una nueva planta pueden regirse por criterios económicos, ambientales, sociales, aunque para los inversionistas siempre será el primero de los tres el de mayor más importancia. A pesar de que el criterio ambiental es el que nos atañe como futuros químicos ambientales, una visión objetiva sobre la elección de la tecnología de reciclaje de plomo está fundada sobre el hecho de que la técnica de recuperación hidrometalúrgica todavía no demuestra ser una alternativa real y factible de lograr industrial y comercialmente, por lo que es inevitable que a sea a través de la fundición. Esta última si bien puede llegar a ser más contaminante hacia áreas aledañas a la planta y generar un rechazo en la población por el tipo de actividad que se trata, con los estándares y las tecnologías de abatimiento que actualmente se emplean es posible dar cumplimientos a estrictas normativas como las que rigen en los EUA y de la Comunidad Europea. En lo posible la instalación de estas industrias deberían estar a más de 50 km de distancia de centros poblados, en sitios donde los vientos predominantes no estén en la dirección de la población ni de áreas agrícolas que eventualmente pueden adsorber los contaminantes y que el área del proyecto no este declarada como de zona latente o saturada de algún contaminante según lo establece la normativa vigente.

V. CONCLUSIONES

Las baterías de plomo desechadas son productos altamente reciclables, prácticamente todos sus componentes se pueden recuperar y restituir para formar nuevas baterías. El reciclaje de plomo posee ventajas debido a menores costos monetarios al no incurrir en procesos mineros de extracción, se reduce de la importación de materiales en base a plomo y la energía empleada en la producción secundaria de este es menor a la utilizada en la producción primaria (minería). El reciclaje también ayuda a disminuir la toxicidad tanto para el medio ambiente como para la salud humana debido a que la actividad formar debe necesariamente controlar sus emisiones.

Los procesos de reciclaje se convierten en una respuesta tecnológicamente viable al problema residuos peligrosos, ya que adecuadamente aplicados y controlados pueden constituir una solución económica y ambientalmente segura. Por lo tanto el reciclaje de baterías de plomo-ácido es parte de una solución integral que considera todos componentes presentes en estos dispositivos y resuelve la acumulación al término de la vida útil.

La técnica de reciclaje pirometalúrgica en el mediano plazo se presenta como la alternativa más viable para dar respuesta a la recuperación de plomo. Aunque los procesos de fundición generan un volumen de emisiones atmosféricas mayor que la vía hidrometalúrgica; en países desarrollados operan bajo estrictos programas de monitoreo, normas de emisión y calidad de aire, donde las tecnologías de abatimiento como

ciclones, filtros de mangas y scrubber de alta eficiencia posibilitan que la operación de fundición minimice el impacto sobre el medio ambiente.

Es conveniente continuar con pruebas y estudios que apunten a un óptimo desarrollo del reciclaje de las baterías por la vía hidrometalúrgica, ya que esta técnica es menos intensiva en la generación de emisiones atmosféricas al ser esencialmente desarrollada por procesos acuosos. Solo las emisiones de carácter fugitivo relacionadas al transporte y almacenamiento continuarán siendo relevantes en la dispersión de contaminantes sobre todo cuando estos proyectos consideran una vida útil de más de una década.

VI. REFERENCIAS

Adreano, D.C. (1986). Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer-Verlag New York Inc., New York, U.S.A.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2005). Toxicological profile for lead. (Draft for Public Comment).U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta, U.S.A.

Air Quality Assessment for Europe (Air4EU). (2006). Air Quality Assessment for Europe: From local to continental scale, First recommendations for best methods and techniques for conducting air quality assessment cal and hotspot scales, August.

Aranguren, F. (1999). El Plomo en el Medio Geográfico: Una Amenaza Saliente. Geoenseñanza. Vol 4, Pp 121-126. ISSN 1316-6077.

Avellaneda, C.J. (2002). Lead Acid Batteries. Economical and Technical Recycling Feasibility in Developing Countries. OldenburgUniversity/GTZ. April.

Badillo, J.F. (1985). Curso Básico de Toxicología Ambiental. Instituto Nacional de Investigación sobre Recursos Bióticos. Capítulo 10, Pp 165-181. Metepec, México.

Baldasano, J. M., Calbó, J., Puig, O. y Guinart, X. (1997) Climatological modeling of lead particles dispersion from typical primary and secondary lead smelters. In: Power, H.; Tirabassi, T.; Brebbia, C. A., eds. Air pollution modelling, monitoring and management. Boston, MA: Computational Mechanics Publications; pp. 259-267.

Battery Council International (BCI). (2003). National Recycling Rate Study. Smith, Bucklin and Associates, Inc. Market Research and Statistics Division, July.

Beachler, D. S., Jahnke, J. A., Joseph, G. y Peterson, M. (1983). Air Pollution Control Systems for Selected Industries. Self-instructional Guidebook. APTI Course Si:431. EPA 450/2-82-006.

Benner, W.H., McKinney, P.M. y Novakov, T. (1985): Oxidation of SO₂ a in fog drop lets by primary oxidants. *Atmospheric Environment*, 19: 1377-1383.

Bilurbina, L., Liesa, F e Iribarren, J.I. (2003). Corrosión y Protección. Ed. Universidad Politécnica de Catalunya (UPC). Capítulo 2, Pp 118. Barcelona, España.

Bioteca del Congreso Nacional. (2013). Ley de Chile. Normas de Calidad. Portales BC N. <http://www.leychile.cl/Consulta/listaMasSolicitudesxmat?agr=1020&sub=493&tipCat=1>. Fecha de Acceso: 19/03/2013.

Bosch, R. (2000). Sistemas Eléctricos y Electrónicos para Automóviles: Baterías. Pp 14-15. Germany.

Burt, R., Wilson, M.A., Keck, T.J., Dougherty, B.D., Strom, D.E., Lindahl, J.A. (2003). Trace Element Speciation in selected Smerter-Contaminated Soils in Anaconda and Deer Logge Valley, Montana, USA. *Advances in Enviromental Research*. Chapter 8, Pp 51-67.

Calabrese, E.J. y Baldwin, L.A. (2003). Inorganics and Hormesis. *Critical Reviews in Toxicology*, 33 (3-4), pp. 215-304.

Callahan, M.A., Slimak, M.W. y Gabel, N.W. (1979): Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Washington, DC: EnvironmentalProtection Agency (EPA). 440479029a.

Camacho, A., Gonzalez, S., Pagés, N. y Ramírez, J. (1998). Diagnostico Previo a la Implantación de un Sistema de Gestión Medioambiental para una Fábrica de Batería. IV Congreso Interamericano sobre el medio ambiente. Volumen I. Ed. Universidad Simón Bolívar. Venezuela.

Casanovas, J. (1996). Dioxinas y furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Madrid, España.

Casas, J. y Sordo, J. (2006). Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects. FirstEdition. Ed. Elsevier. Chapter 3, Pp 27-28.

Castells, X. E. (2000). Reciclaje de Residuos Industriales: Reciclaje de Residuos Diversos. Ed. Díaz de Santos, S.A. Capítulo 10, Pp 501-502. Madrid, España.

Castells, X., Altadill, R., Aina, B., Cortéz, A., Mañá, F. y Ripoll, E. (2012). Reciclaje de Residuos Industriales. Colección Monografías Energía. Medioambiente, Tratamiento de Residuos. Ed. Diaz de Santos. Capítulo 14, Pp 1065-1067.

Castillo, F., Roldán, M., Blasco, R., Huertas, M., Caballero, F., Moreno-Vivián, C. y Matínez, M. (2010). Biotecnología Ambiental. Ed. Tébar. Capítulo 6, Pp 226-228. Madrid, España.

Chamberlain, A., Heard, C. y Little, P. (1979). The Dispersion of Lead from Motor Exhausts. *Philos Trans R Soc Lond*, 290:557-589.

Chang, R. (2007). Química. 9na. Eds. Ed. McGraw-Hill Interamericana. Capítulo 19, Pp 823-824. D.F., México.

Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E., Sobanska, S. (2006).

Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter.

Atmospheric Environment 40, 4439–4449.

Clavijo, A.D. (2002). Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis

químico. Ed. Universidad Nacional de Colombia. Capítulo 8, Pp 364-367. Bogotá,

Colombia.

Coggins, A.M., Jennings, S.G. y Ebinghaus, R. (2006). Accumulation Rates of the

Heavy Metals Lead, Mercury and Cadmium in Ombrotrophic Peatlands in the West of

Ireland. *Atmospheric Environment* 40(2): 260-278.

Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (CFPRS). (2005).

Información sobre fuentes de exposición a plomo y cadmio en México. Protección es

salud. Agosto.

Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA). (2009). Guía Técnica sobre

Manejo de Baterías de Plomo Ácido Usadas. Cooperación Intergubernamental Chile –

Alemania. Proyecto CONAMA/GTZ. Gestión de Residuos Peligrosos en Chile

“Proyecto ResPel”. Santiago, Chile.

Contreras, A. y Molero, M. (2006). Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente.

Universidad nacional de Educación a Distancia. Ed. Unidad Didáctica. Capítulo 2. Pp

96-97. ISBN 978-84-362-5296-5. Madrid, España.

Convenio de Estocolmo. (2004). Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes

Orgánicos Persistentes (COPs). Consejo de Administración del Programa de las

Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPRC). Secretaría del Convenio de Estocolmo, 17 de mayo.

Convenio de Estocolmo. (2009). Stockholm Convention Press Release: Endosulfan and Other Chemicals Being Assessed for Listing Under the Stockholm Convention, 16 October.

Cooper, D. y Alley, F. (2002). Air Pollution Control, A Design Approach. Chapter 3, BaghousesDesing. Ed. 3. Pp 145-147. New Jersey: Waveland Press.

Correia, A., Freydier, R., Delmas, R. J., Simoes, J. C., Taupin, J.-D., Dupre, B. y Artaxo, P. (2003). Trace Elements in South America Eerosol During 20th Century Inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350masl). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 1337–1352.

Corrin, M.L. y Natusch, D.F.S. (1977). Physical and chemical characteristics of environmental lead. In: Boggess WR, Wixson BG, eds. Lead in the environment. Washington, DC. *NationalScienceFoundation*. Pp. 7-31.

Cortinas, C. (2003). Actividades de Preparación del Plan Nacional de Implementación (PNI) de la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) y de los Planes de Acción Nacional sobre Lindano, Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno: El hexaclorobenceno en perspectiva. Dirección de Investigación sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos. Instituto Nacional de Ecología – SEMARNAT. México.

Coulson, J., Richardson, J., Backhurst, y Harker, H. (1999). Chemical Engineering Vol. 1: Fluid Flow, Heat Transfer, and Mass Transfer. Coulson and Richardson's Chemical Engineering Series. Oxford, U.K.: Butterworth-Heinemann.

Croll Reynolds.(2013). Process Vacuum.Air Pollution Control Systems.Pollutants-Acidic gases. Bromine and Fluorine. <http://www.croll.com/acidicgases.html>. Fecha de Acceso: 23/03/2013.

Decreto Supremo N°148/2003 (D.S. N°148/03). (2003). Reglamento Sanitario Sobre Manejo de Residuos Peligrosos. Ministerio de Salud (MINSAL). Publicado en el diario oficial el 16 de Junio 2004.

Decreto Supremo N°298/1995 (D.S. N°298/95). (1995). Reglamento sobre Transporte de Cargas Peligrosas por Calles y Caminos. Ministerio de Transporte y Telecomunicaciones (MTT). Publicado en el diario oficial el 11 de febrero 1995.

DiFrancesco, C.A., Smith, G.R., Gabby, P.N. y Guberman, D.E. (2010). Lead Statistics U.S Geological Survey.

Eastern Research Group (ERG). (2011). Memorandum. Development of the RTR Emissions Dataset for the Secondary Lead Smelting Source Category. Nathan Topham. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Air Quality Planning and Standards (AQPS).

EngitecTechnologies S.P.A. (2009). The Integrated CX System. Lead Production from sli Battery Recycling. Via Borsellino e Falcone. 3120026. Novate Milanese (MI)-Italy.

Environmental Protection Agency (EPA). (1986). Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Treatment Technology for Dioxin-Containing Wastes, EPA/600/2-86/096 (Cincinnati, OH: October), p. 4.1.

Environmental Protection Agency (EPA). (1991). Industrial Pollution Prevention Opportunities For The 1990s. EPA/600/8-91-052. Cincinnati, Ohio.

Environmental Protection Agency (EPA). (1994). Lead Fishing Sinkers; Response to Citizens' Petition and Proposed Ban. 40 CFR Part 745 [OPPTS-62134; FRL-4643-3]. Federal Register, 9 March.

Environmental Protection Agency (EPA). (1994). Secondary Lead Smelting background information document for proposed standards. Office of air quality planning and standards. Volume 1, Chapter 2, Pp 12-13. United States. June.

Environmental Protection Agency (EPA). (2006). 40 CFR Parts 50, 51, 53 and 58.[EPA-HQ-OAR-0735; FRL-8732-9].RIN 2060-AN83. National Ambient Air Quality Standards for Lead. AGENCY: Environmental Protection Agency (EPA). ACTION: Final rule.

Environmental Protection Agency (EPA). (2008).Remodelar Correctamente: Información importante sobre los riesgos causados por el plomo para familias, proveedores de cuidado infantil y escuelas. Superintendent of Documents, U.S.

Garche, J. (2009). Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Ed. Elsevier B.V. Pp 177. ISBN 978-0-444-52093-7. Amsterdam, The Netherlands.

Gavilán, A., y Castro, J. (2004). Las Sustancias Tóxicas Persistentes, Edición Primera.

Secretaría General de Medio Ambiente. Instituto Nacional de Ecología. Capítulo 3. Pp. 50-55. ISBN: 968-817-703-2. México.

Halstead, M.J.R., Cunninghame, R.G. y Hunter K.A. (2000). Wet Deposition of Trace Metals to a Remote Site in Fiordland, New Zealand. *Atmospheric Environment*, 34: 665-676.

Hansen, E., Lassen, C. y Elbæk-Jørgensen, A. (2004). Advantages and Drawbacks of Restricting the Marketing and use of Lead Inammunition, Fishing Sinkers and Candle Wicks. European Commission, Directorate General Enterprise, Brussels.

Harrison, R.M. y Laxen, D.P.H. (1980). Metals in the Environment. 1. Chemistry. *Chem. Br*, 16: 316-320.

Henstck, M.E. (1996). The Recycling of Non-Ferrous Metals. Publicación del Consejo Internacional de Metals y Medio Ambiente (CIME). Pp 340.

Hewitt, C.N. y Harrison, R.M. (1986). Formation and Decomposition of Trialkyllead Compounds in the Atmosphere. *Environ. Sci.Technol*, 20: 797-802.

Hill, J. W. y Kolb, D.K. (1999). Química para el Nuevo Milenio. 8ª Eds. Ed. Pearson. Capítulo 12, Pp 313. México.

Hoffmann, A.C. y Stein, L.E. (2008). Gas Cyclones and Swirl Tubes, Springer Verlag, Berlín. Chapter 15, Pp. 341-342.

Hsiao, T., Chen, D., Greenberg, P. y Street, K. (2011). Effect of geometric configuration on the collection efficiency of axial flow cyclones. *J. Aer. Sci.*, 42, 78-86.

Indiamart. (2010). Ideal Industries. Filter Bag Cage. <http://www.indiamart.com/ideal-industries/filter-parts.html>. Fecha de Acceso: 22/09/2012.

Instituto Nacional de Estadísticas (INE). (2012). Parque de vehículos en circulación, Mayo.

Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). (2001). Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries, Oficina de la comisión Europea encargada de la prevención y el control integrados de la contaminación. Pp XII and 807.

Intelligent Industry Optimizers. (2012). Multi Cyclone. Products, Dedusting Systems. Capabilities in Dust Control. <http://www.industryoptimizers.com/products/ds/mc.asp>. Fecha de acceso: 15/10/2012.

International Lead and Zinc Study Group (ILZSG). (2005). Principal uses of lead and zinc. Lisbon, Portugal.

International Lead Association (ILA). (2013). Responsibility. Guidance Notes. Control and monitoring of atmospheric emissions. http://www.ila-lead.org/UserFiles/File/guidancenotes/ILA9149_GN_Atmospheric_V04b.pdf. Acceso Octubre 2013.

International Lead Management Center (ILMC). (2002). Tool Box Series 1.2. Control and Monitoring of Atmospheric Emissions. Section 2, Emission Control Principles. January.

International Programme on Chemical Safety (IPCS). (1995). Inorganic lead Environmental Health Criteria 165. World Health Organisation, Geneva, Switzerland.

Kimbrough, D. y Suffet, I. (1995). Off-Site Forensic Determination of Airborne Elemental Emissions by Multi-Media Analysis: A Case Study at Two Secondary Lead Smelters. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2217-2221.

Kondratyev, K., Ivlev, L., Krapivin, V. y Varotsos, C. (2006). Atmospheric Aerosol Properties: Formation, Processes and Impacts. Ed. Praxis. Chapter 4. Pp, 192. ISBN 13: 978-3-540-26263-3. Chchester, U.K.

Lannefors, H., Hansson, H. C. y Granat, L. (1983): Background aerosol composition in southern Sweden - Fourteen micro and macroconstituents measured in seven particle size intervals at one site during one year. *Atmos Environ.* 17, Pp 87-101. (As cited by U.S. ATSDR, 2005).

Lee, A.Y., Cole, E.R. y Paulson, D.L. (1984). Electrolytic Method for Recovery of Lead From Scrap Batteries. Scale-Up Study Using 20-Liter Multielectrode Cell. Report of Investigations 8857. United States Department of the Interior.

Lee, C.C. (2005). Environmental Engineering Dictionary. Edition 4. Ed. Government Institutes. Chapter 3. Pp 881. ISBN: 0-86587-848-X. Lanham, Maryland. USA.

Lenntech. (2008). Propiedades Químicas del Plomo: Efectos del plomo sobre la salud. Efectos ambientales del plomo. S.1, NL. (En línea). Consultado 16 oct.2012. Disponible en <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm>.

Leyensetter, A. (1984). Tecnología de los oficios metalúrgicos. Ed. Reverté. Capítulo 2, Pp 98. Barcelona, España.

Lide, R.D. (2006-2007).CRC Handbook of Chemistry and Physics. 87th Edition.

Lidsky, T.I. y Schneider, S.J. (2003). Lead neurotoxicity in children: basic mechanism and clinical correlates. *Brain*. **126**, Pp 5-19.

Lindsay, W.L. (1979). Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, New York, U.S.A.

Lomax, H., Pullian, T.H. y Zingg, D.W. (2004). Fundamentals of Computational Fluid Dynamics, Springer, Germany.

Matte, T. D. (2003). Efectos del Plomo en la Salud de la Niñez. Vol. 45 ISSN: 00363634, Pág. 220-224.

McKay, G. (2002). Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chem. Eng. J.* 86: 343-368.

McKenna, J., Mycock, J. y Nunn, A. (2002). The EPA Air Pollution Control Cost Manual. Baghouses and Filters, Chapter 1. Environmental Protection Agency (EPA) and Strategies Division Innovative Strategies and Economics Group. Research Triangle Parck, Nc 27711.

Mészáros, E. (1999) Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry. Akadémiai Kiado.

Ministerio del Medio Ambiente (MMA). (2013). El Ministerio del Medio Ambiente Celebró el día del Reciclaje. <http://www.mma.gob.cl/1304/w3-article-54202.html>. Fecha de Acceso: 20/06/2013.

Ministerio de Salud (MINSAL). (2004). Decreto N°148. Reglamento Sanitario Sobre Manejo de Residuos Peligrosos. Santiago, Chile.

Ministerio de Salud (MINSAL). (2010). Decreto N°2. Regula autorización de movimientos transfronterizos de residuos peligrosos consistentes en baterías de plomo usadas. Santiago, Chile.

Ministry of Environmnet and Water. (2007). Information on lead in Hungary, Budapest, Hungary.

Ministry of Health. (2005). Report on lead and Cadmium. Written with the contribution of the Anti Poison Centre and of the National Institute of Hygiene. Marruecos.

Morales, R. G. (2006). Contaminación Atmosférica Urbana. Episodios Críticos de Contaminación Ambiental en la Ciudad de Santiago. Centro de Química Ambiental. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Ed. Universitaria. Cap 5, Pp 109. Santiago, Chile.

Muir, D.M. (2000). Dust and Fume Control: A User Guide. Valomen I, Edition 7. Ed. Institution of Chemical Engineers (IChemE). Chapter 8, Pp 46-50. Rugby, Warwickshire, United Kingdom U.K)

Murphy, D.M., Hudson, P.K., Cziczo, D.J., Gallavardin, S., Froyd, K.D., Johnston, M.V., Middlebrook, A.M., Reinard, M.S., Thomson, D.S., Thornberry, T., y Wexler, A.S. (2007). Distribution of lead in single atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*.

National Science Foundation (NSF). (1977). Transport and distribution in a watershed ecosystem. In: Boggess WR, ed. *Lead in the environment: Chapter 6*. Washington, DC. Report No. NSFRA770214, 105-133.

Norma Chilena N°2190. Oficio 2003 (NCh2190.Of2003). (2003). Transporte de Sustancias Peligrosas-Distintivos para Identificación de Riesgos. Instituto Nacional de Normalización (INN). Publicada en el diario oficial el 21 de Junio 2004.

Norma Chilena N°2245. Oficio 2003 (NCh2245.Of2003). (2003). Sustancias Químicas-Hojas de datos de seguridad-Requisitos. Instituto Nacional de Normalización (INN). Publicada en el diario oficial el 28 de Enero 2004.

Norma Chilena N°2979. Oficio 2005 (NCh2979.Of2005). (2005). Sustancias Peligrosas-Segregación y Embalaje/Envase en el Transporte Terrestre. Instituto Nacional de Normalización (INN). Publicada en el diario oficial el 20 de Julio 2006.

Nriagu, J. y Pacyna, J. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. **333**, Pp 134-139.

Nriagu, J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. **338**, Pp 47-48.

Nriagu, J.O. (1989). A global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals. *Nature*. 338: 47-48.

Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). (1993). Risk Reduction Monograph No.1: Lead. OECD Environment Monograph Series No. 65. OECD Environment Directorate, Paris, France.

Owen, D. H. (2002). Air Quality Assessment And management. A Practical Guide. Ed. Taylor & Francis e-Library. Chapter 8. Mitigation, Control and Management. Pp 170-172. USA.

Pacyna, J.M. y Pacyna, E.G. (2001). An Assessment of Global and Regional Emissions of Trace Metals to the Atmosphere from Anthropogenic Sources Worldwide. *Environmental Reviews* 9: 269-298.

Palazzo, L., J. Woolston, y P. Ristevski. (1994). Retrofitting Shaker Baghouses to Cartridge Pulse Jet Technology in The User and Fabric Filtration Equipment - VII, Proceedings, Toronto, September 12 – 14. Air and Waste Management Association, Pittsburgh.

Pardavé, W.L. (2006). Reciclado Industrial de Metales: Una aproximación. Ed. Ecoe. Capítulo 6, Pp 117-118. Bogotá, Colombia.

Pelletier, E. (1995). Environmental organometallic chemistry of mercury, tin, and lead: present status and perspectives. In: Tessier, A.;Turner, D. R., eds. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. New York, NY: John Wiley & Sons; Analytical and

Physical Chemistry of Environmental Systems series: v. 3, Pp 103-148. (As cited by U.S. EPA, 2005a)

Premchand y Kumar, R. (1998). Nation Conference on Lead & Zinc Recycling-Technology Environment, Dec. 98, New Delhi.

Richardson, J., Backhurst, J y Harker, H. (2002). Chemical Engineering Vol. 2: Particle Technology and Separation Processes. Coulson and Richardson's Chemical Engineering Series. Oxford, U.K.: Butterworth-Heinemann.

Rochow, E.G. (1981). Química Inorgánica Descriptiva. Ed. Reverté. Capítulo 5, Pp 168. Barcelona, España.

Román, F.O. (1992). Introducción a la Recuperación y Reciclado de los Metales no Ferreos. Instituto Tecnológico GeoMinero de España. Capítulo 11, Pp 202-205. ISBN 9788478401314. Barcelona, España.

Rothenberg, S.J., Kondrashov, V., Manalo, M., Jiang, J., Cuellar, R., Garcia, M., Reynoso, B., Reyes, S., Diaz, M. y Todd, A.C. (2002). Increases in Hypertension and Blood Pressure During Pregnancy With Increased Bone Lead Levels. *American Journal of Epidemiology*, 156: 1079-1087.

Rudolf, H.C. (1986). Fundamentos de Química General e Inorgánica. Ed. Reverté. Volumen 1, Capítulo 2, Pp 68. Barcelona, España.

Safikhani, H., Akhavan-Behabadi, M.A., Shams, M. y Rahimyan, M.H. (2010). Numerical simulation of flow field in three types of standard cyclone separators. *Adv. Powder Tech.*, 21, 435-442.

Sahui, K. K., Agrawal, A., Pandey y Premchand.(2000). Lead Industries and Environmental Pollution in India. Non Ferrous Processing Division, National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur-831 007. Diciembre.

Sanchai K., Nguyen L.V., y Hebert V.R.. (1990). Environ. Sci. Technol., 24 1575-1580.

Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente (SRNA). (2006). Examen del Plomo y Cadmio en Honduras. Secretaría del Ambiente, Centro de Estudios y Control de Contaminantes, Tegucigalpa, Honduras.

Secretaría del Convenio de Basilea. (2003). Directrices Técnicas para el Manejo Ambientalmente Racional de los Acumuladores de Plomo de Desechos. Programa de Naciones Unidas para la Protección del Medio Ambiente (PNUMA). Casa Internacional del Medio Ambiente 15, chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Suiza.

Seener, A. (1994). Principios de Electrotecnia. Ed. Reverté. Capítulo 4, Pp 400. Barcelona, España.

Servicio de Evaluación Ambiental (SEA). (2012). Sistema de Evaluación de Impactos Ambientales (SEIA). Ministerio del Medio Ambiente (MMA). Gobierno de Chile.

Sharper, A.G. (1993). Química Inorgánica. Ed. Reverté. Capítulo 13, Pp353-354. Barcelona, España.

- Shotyk, W. y Le Roux, G.** (2005). Biogeochemistry and Cycling of Lead, in: Biogeochemical Cycles of the Elements, vol. 43 of Metal Ions in Biological Systems, edited by: Sigel, A., Sigel, H., y Sigel, R. K. O., M. Dekker, New York. Pp 240–275.
- Silbergeld, E.K.** (1991). Lead in Bone: Implications for Toxicology During Pregnancy and Lactation. *Environ Health Perspect.* 91:63-70.
- Silbergeld, E.K., Schwartz, J. y Mahaffey, K.** (1988). Lead and Osteoporosis: Mobilization of Lead from Bone in Postmenopausal Women. *Environ Res.* 47(1): 79-94.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. y Crouch, S. R.** (2008). Principios de Análisis Instrumental. 6^{ta} Eds. Ed. CENGAGE Learning. Capítulo 22, Pp 647-648. D.F. México.
- Smith, A. y Bucklin, P.** (2009). National Recycling Rate Study. Battery Council International (BCI). Market Research and Statistics Group 8/09.
- Stumm, W. y Morgan, J. J.** (1995). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd Ed. New York, NY. Wiley Interscience. In: Schnoor, J. L.; Zehnder, A., eds. *Environmental Science and Technology series.*
- Sturges, W. T. y Harrison, R. M.** (1986). The use of Br/Pb ratios in atmospheric particles to discriminate between vehicular and industrial lead sources in the vicinity of a lead works—I. Thorpe, West Yorkshire. *Atmos. Environ.* 20: 833-843.
- Thornton, I., Rautin, R., Brush, S.** (2001). Lead The Facts: Recycling of Lead. Chapter 5, Pp 71-72.

Toscano, C.D. y Guilarte, T.R. (2005). Lead neurotoxicity: from exposure to molecular effects. *Brainresearchreview*. **49**, Pp 529-554.

Tukker, A., Buijst, H., Van Oers, L. y Van der Voet, E. (2001): Risks to health and the environment related to the use of lead in products. TNO Report STB-01-39 for the European Commission. Brussels, Directorate General Enterprise.

United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) (2003). Protocol on Pollutant Release and Transfer Registers (the Kiev Protocol on PRTRs) To the 1979 Convention on LongrangeTransboundary Air Pollution on Heavy Metals. DONE at Kiev, 21st May 2003.

United Nations Environmental Program (UNEP). (2010). Final review of scientific information on lead. ChemicalBranch, DTIE.

Uzu G., Sobanska S., Aliouane Y., Sauvain J.J., Pradère P., Dumat C.. (2009). Study od lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-mironic particles in relation with lead speaciation. *Environmental Pollution* 157: 1178–1185.

Uzu G., Sobanska S., Sarret G., Sauvain J.J., Pradère P., Dumat C.. (2011). Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces: Major insights for sanitary risks assessment. *Journal of Hazardous Materials* 186: 1018-1027.

Valenzuela, C.C. (1994). Química General, Introducción a la Química Teórica. Ed. Universidad de Salamanca. Capítulo 8, Pp 198-199. Salamanca, España.

Volke, S.T., Velasco, J.A. y Pérez, D. A. (2005). Suelos Contaminados por Metales y Metaloides: Muestreo y Alternativas para su Remediación. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT). Capítulo Anexo I, Pp 127-128. México.

Wang, L.K., Pereira, N.C., y Hung, Y. T. (2004). Air Pollution Control Engineering. Handbook of Environmental Engineering. Volume 1. Springer Science Business Media. New York, USA.

Wang, Y., Turnbull, A. B., y Harrison, R. M. (1997). Concentrations, phase partitioning, and deposition of specific alkyl-lead compounds in the atmosphere, *Appl. Organometallic Chem.* 11, Pp 899–901.

Wedepohl, K.H. (1978). Handbook of Geochemistry. Volume II/5 element PB. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, U.S.A.

Wilson, B. (2001). What is a Lead Acid Battery and Why Recycle used Batteries. In: Workshop for the Environmentally Sound Management of used Lead Acid Batteries in Central America and the Caribbean. Trinidad 3-4 may 2001. The international lead management center (ILMC), basel convention technical working group.

World Health Organization (WHO). (1998). Environmental Health Criteria Series (EHCs). No. 205. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Geneva, Switzerland.

Zoski, C.G. (2007). Handbook of Electrochemistry. Ed. Elsevier. Chapter 18, Pp 813-815. Oxford, United Kingdom.

ANEXOS

ANEXO 1

Principales compuestos y elementos químicos determinados en mediciones de chimeneas en fundidoras de plomo secundaria en Estados Unidos, como parte de la modelación de valoración de riesgo de la norma Clean Air Act (CAA) sección 114.

1,1,2,2-Tetrachloroethane	Elemental Gaseous Mercury
1,3-Butadiene	EthylBenzene
1,3-Dichloropropene	EthylChloride
2,3,7,8-TCDD TEQ	Formaldehyde
Acetaldehyde	Hexane
Acetophenone	HydrochloricAcid
Acrolein	Indeno[1,2,3-c,d]Pyrene
Acrylonitrile	Lead*
Antimony*	Manganese*
Arsenic*	MethylBromide
Benz[a]Anthracene	MethylChloride
Benzene	MethylIodide
Benzo[a]Pyrene	MethylIsobutylKetone
Benzo[b]Fluoranthene	MethyleneChloride
Benzo[k]Fluoranthene	m-Xylene
Beryllium*	Naphthalene
Biphenyl	Nickel*
Bis(2-Ethylhexyl)Phthalate	o-Cresol
Cadmium*	o-Xylene
CarbonDisulfide	Particulate Mercury*
Chlorine	Phenol
Chlorobenzene	Propionaldehyde
Chloroform	p-Xylene
Chromium (VI)*	Pyrene
Chromium III*	Selenium*
Chrysene	Styrene
Cumene	Tetrachloroethylene
Dibenzo[a,h]Anthracene	Toluene
DibutylPhthalate	Trichloroethylene
Divalent Mercury*	Xylenes (Mixture of o, m, and p)Isomers)

*Compuesto considerados tanto en emisiones de chimeneas como fugitivas.

ANEXO 2

Emisiones estimadas de metales en libras/año desde las 15 fundidoras de plomo secundario en Estados Unidos.

Nombre de la Industria	As	Sb	Cd	Cr(VI)	Cr(III)	Hg elemental	Hg Divalente	Pb	Mn	Ni	Se
Buick RRF	2352,0	441,3	425,6	0,3	11,4	21,4	2,7	9389,4	104,4	34,0	117,4
East Penn	3,8	14,1	0,9	0,1	3,2	7,4	0,9	299,5	15,0	6,0	3,7
Exide Vernon	12,0	23,5	0,4	0,1	9,7	13,9	1,7	499,6	45,6	16,0	6,2
Exide Reading	27,8	101,5	2,4	0,2	7,4	9,4	1,2	2160,1	31,3	14,5	27,0
Exide Muncie	8,8	20,0	0,4	0,1	4,7	6,1	0,8	425,8	22,1	7,8	5,3
Exide Baton Rouge	42,8	203,9	7,2	0,2	5,6	7,2	0,9	4337,3	21,3	13,4	54,2
ExideForest City	5,5	13,5	0,2	0,1	1,8	2,4	0,3	286,2	7,9	3,7	3,6
ExideFrisco	113,4	110,9	4,3	0,9	23,9	28,6	3,6	2595,9	87,5	26,5	32,4
Gopher Eagan	31,6	20,6	0,9	0,1	3,2	3,9	0,5	437,8	10,6	4,9	5,5
EnviroFocus	10,0	45,2	1,3	0,1	2,1	2,8	0,3	962,7	9,7	4,2	12,0
Quemetco (CA)	4,1	0,8	2,3	0,1	3,7	21,0	2,6	16,5	19,4	4,4	0,2
Quemetco (IN)	43,5	23,9	1,0	0,1	8,7	35,8	4,5	507,4	37,3	13,5	6,3
RSR	50,2	40,8	2,9	0,2	10,4	20,7	2,6	869,0	31,4	15,3	10,9
Sanders Lead	51,2	103,5	4,5	0,3	13,2	10,2	1,3	2201,7	40,3	23,3	27,5
BatteryRecycling	6,7	5,9	0,2	0,1	0,9	1,3	0,2	184,0	4,1	2,0	2,3
Total de metales por fuente	2763	1169	455	3	110	192	24	25173	488	190	315