

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**CONTRIBUCIÓN A LA METALURGIA DEL Pb A
TRAVÉS DE UN PROCESO ALTERNATIVO DE
FUNDICIÓN Y DE REFINACIÓN.**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA DE MINERALES

Presenta:

Ing. José Enrique Javier Díaz Pérez

Asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona



San Luis Potosí, S. L. P.

Diciembre de 2025

Contenido

Resumen	8
Introducción.....	1
1. Antecedentes sobre la fundición y electrorrefinación del Pb.	7
1.1. Obtención de plomo mediante fundición.....	7
1.2. Obtención de plomo a partir de residuos metalúrgicos.	11
1.3. Refinación electrolítica de plomo	13
1.4. Proceso Betts.....	13
1.5. Parámetros que afectan la electrorrefinación de plomo	14
1.6. Alternativas para la electrorrefinación de plomo.....	16
2.1 Estrategia metodológica	18
2.2 Materiales.....	20
2.3 Preparación de materiales (carga a fundir).....	20
2.4. Equipo.....	21
2.5 Diseño experimental por etapas.....	21
2.5.1 Primera etapa – Estudio base y condiciones de referencia.....	22
2.5.2 Segunda etapa – Ajustes en cargas y fundentes.....	23
2.5.3 Tercera etapa – Evaluación del tipo de coque	24
2.5.4. Cuarta etapa – Incremento de escala y ajustes por contenido de carbón fijo...24	
2.5.5 Quinta etapa – Consolidación de condiciones óptimas	25
2.5.6 Sexta etapa – Evaluación de la adición de chatarra de hierro	25
2.6. Separación, recuperación y análisis visual de los productos de las fundiciones.	26
3. Metodología para estudio electroquímico de proceso de refinación de Pb a partir de baño alcalino alterno y baño convencional.....	27
3.1. Estrategia general del estudio electroquímico	27
3.2. Materiales y preparación de electrodos y electrolitos.....	28
3.3 Sistema experimental electroquímico	29

3.4 Técnicas electroquímicas	31
3.4.1 Voltamperometría Cíclica.....	31
3.4.2 Cronoamperometría.....	32
4. Resultados de proceso alternativo para la fundición de Pb a partir de residuos metalúrgicos.....	33
5. Resultados del estudio electroquímico de proceso de refinación de Pb.	47
5.1 Estudio voltamperométrico de plomo puro en medio alcalino.	47
5.2. Estudio voltamperométrico cíclico de plomo puro en medio alcalino alternativo, medio alcalino alternativo con agitación y medio ácido convencional.	51
5.3. Estudio del efecto de las impurezas del plomo producido por fundición (plomo impuro), en el comportamiento voltamperométrico en medio alcalino alternativo y medio ácido convencional.	70
5.4. Estudio cronoamperométrico de plomo en medio alcalino alternativo y medio ácido convencional.	79
5.5 Análisis comparativo de medios electrolíticos para la electro- refinación de plomo .	92
Conclusiones.....	96
REFERENCIAS	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.Materiales utilizados en la experimentación de fundición de plomo.	20
Tabla 2.Condiciones evaluadas para la primera etapa de fundición.	22
Tabla 3.Condiciones evaluadas para la segunda etapa de fundición.....	23
Tabla 4. Condiciones evaluadas para la tercera etapa de fundición.	24
Tabla 5.Condiciones evaluadas para la cuarta etapa de fundición.....	25
Tabla 6.Condiciones evaluadas para la quinta y sexta etapa de fundición.	25
Tabla 8. Productos de la refinación (g).	44
Tabla 9.Ensayo químico de la refinación del metálico y las fases generadas en la prueba 16.....	44
Tabla 10.Ensayo químico de la refinación del metálico y las fases generadas en la prueba 17.....	45
Tabla 11. Parámetros de operación de electrorrefinación.....	85

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1 Diagrama del intercambio de flujo de subproductos secundarios entre plantas metalúrgicas (10).....	3
Figura 2. Diagrama esquemático del proceso convencional de fundición primaria de plomo. Adaptado de AP-42, Capítulo 12.6 (27).....	9
Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de refinación electrolítica de rejillas de placas de plomo	17
Figura 4. Diagrama de la metodología experimental aplicada en la fundición de residuos metalúrgicos.	19
Figura 5. Horno de resistencias de carburo de silicio utilizado en las pruebas de fundición de residuos metalúrgicos.	21
Figura 6. Sistema experimental para análisis electroquímico.	30
Figura 7. Imagen de la tapa de la celda de vidrio con orificios para electrodos y un termómetro.	30
Figura 8. Fundición 1 izda. a dcha. Metal (10.3 g), mata (66.3 g) y escoria (6.3 g).	33
Figura 9. Fundición 2 izda. a dcha. Metal (19.88 g), mata +10 m (54.48 g) y mata -10 m (20.81 g).....	33
Figura 10. Fundición 3 izda. a dcha. Metal (16.40 g), mata +10 m (46.42 g) y mata -10 m (30.25 g).....	33
Figura 11. Fundición 4 izda. a dcha. Metal (8.59 g), mata +10 m (21.85 g), mata -10 m (53.92 g) y escoria (1.0 g).....	34
Figura 12. Fundición 5 izda. a dcha. Metal (22.35 g), mata (62.90 g), material sin fundir (4.25 g), escoria con	35
Figura 13. Fundición 6 izda. a dcha. Metal (19.56 g), mata (60.41 g), material sin fundir (4.48 g).....	35
Figura 14. Fundición 7 izda. a dcha. Metal (20.82 g) y mata (73.21 g).	35
Figura 15. Fundición 8 izda. a dcha. Metal (17.85 g) y mata (72.01 g).	35
Figura 16. Fundición 9 izda. a dcha. Metal (20.92 g), mata (44.34 g), material sin fundir (3.22 g),	36
Figura 17. Fundición 10 izda. a dcha. Metal (17.02 g), mata (54.78 g), material sin fundir (3.60 g),.....	37
Figura 18. Fundición 11 izda. a dcha. Metal (23.00 g), mata (31.21 g), material sin fundir (2.40 g),.....	37

Figura 19. Fundición 12, izda. a dcha. Metal (19.21 g), mata (63.29 g) y metal-escoria-crisol (19.85 g).....	37
Figura 20. Fundición 13, carga recién vaciada y carga fría.	38
Figura 21. Fundición 13, fases obtenidas metal, mata y escoria.	38
Figura 22. Fundición 13. izda. a dcha. Metal (146.54 g), mata (70.58 g) y escoria (282.53 g).....	39
Figura 23. Fundición 13. Escoria con mata (47.37 g), material magnético sin fundir (50.46 g) y material no magnético sin fundir (8.45 g).	39
Figura 24. Fundición 14, carga recién vaciada y carga fría.	39
Figura 25. Fundición 14, fases obtenidas metal, mata y escoria.	39
Figura 26. Fundición 14, izda. a dcha. Metal (87.28 g), mata (120.45 g), escoria (158.53 g) y escoria con mata (186.52 g).....	40
Figura 27. Fundición 15, izda. a dcha. Metal (118.42 g), mata (166.05 g), escoria / mata (327.87 g) y escoria / polvo de metal (5.98 g).	41
Figura 28. Distribución de metales en los productos de la fundición 15.	41
Figura 29. Fundiciones 16 y 17, cargas fundidas.....	42
Figura 30. Fundiciones 16 y 17, lingote con las fases obtenidas metal, mata y escoria....	43
Figura 31. Fundición 16, metal (167.09 g), mata (87.35 g), escoria + 10 m (201.77 g)	43
Figura 32. Prueba 17, metal (169.99 g), mata (73.40 g), escoria + 10 m (189.30 g)	43
Figura 33. Metal de la fundición 16 refinado (160.97 g) y dross (4.62 g).	44
Figura 34. Metal de la fundición 17 refinado (151.60 g) y dross (18.01 g).	44
Figura 35. Distribución de metales en los productos de la fundición 16.	45
Figura 36. Distribución de metales en los productos de la fundición 17.	45
Figura 37. Efecto de la concentración de NaOH en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en solución a 25 °C y con una velocidad de barrido de 100 mV/s.....	49
Figura 38. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 20 % NaOH con una velocidad de barrido de 100 mV/s	50
Figura 39. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 25 % NaOH con una velocidad de barrido de 100 mV/s.	50
Figura 40. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 30 % NaOH con una velocidad de barrido de 100 mV/s.	51
Figura 41. Diagrama de especiación de Pb en solución de 25% NaOH a 298.15 K, 1 bar y a $[Pb] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, El potencial redox para cada sistema se toma en cuenta para cada figura.	54

Figura 42. Diagrama de potencial – pH para el sistema Pb – H ₂ O a 298 K, 1 bar y a [Pb] = 1x10 ⁻³ mol *L ⁻¹ (44).	55
Figura 43. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 25 % de NaOH, a T = 85 °C, con un potencial aplicado de a) -0.2 V, b) 0.16 V y c) 0.66 V a -1.34 V.	57
Figura 44. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y T = 85 °C, con un potencial aplicado de A) -0.2 V, B) 0.16 V y C) 0.66 V a -1.34 V.	60
Figura 45. Comparación de la respuesta voltamperométrica de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y T = 85 °C, a) sistema estático y b) con agitación a 120 rpm, a diferentes velocidades de barrido y con un potencial aplicado de -0.2 V a -1.34 V.	62
Figura 46. Comparación de la respuesta voltamperométrica de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y T = 85 °C, a) sistema estático y b) con agitación a 120 rpm a diferentes velocidades de barrido y con un potencial aplicado de 0.16 V a -1.34 V.	64
Figura 47. Comparación de la respuesta voltamperométrica de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y T = 85 °C, a) sistema estático y b) con agitación a 120 rpm, a diferentes velocidades de barrido y con un potencial aplicado de 0.66 V a -1.34.	65
Figura 48. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución de concentración de 90 g/L de H ₂ SiF ₆ , invirtiendo el potencial anódico a -0.2, 0.16 y 0.66, mientras que el potencial catódico se mantuvo en -1.34 V.	68
Figura 49. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro e impuro en solución al 25 % NaOH y T= 85 °C, con un límite de potencial aplicado de -0.2 V y 0.66 V hasta -1.34 V.	72
Figura 50. Efecto de la velocidad de agitación (120 rpm) del sistema sobre el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb impuro en una solución al 25 % de NaOH y T = 85 °C, a diferentes velocidades de barrido y con un límite de potencial anódico de -0.2 V.	74
Figura 51. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro e impuro en una solución de concentración de 90 g/L de H ₂ SiF ₆ , con un potencial aplicado de 0.16 V y 0.66 V a -1.34 V.	76
Figura 52. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro en una solución de concentración al 25 % de NaOH, T = 85 °C, durante 60 s y potenciales E1 = -0.2 V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y E2 = -0.84 V.	82

Figura 53. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro en una solución de concentración al 25 % NaOH, T = 85 °C, durante 60 s, con agitación de 120 rpm y potenciales E1 = -0.2 V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y E2 = -0.84 V.	83
Figura 54. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro en una solución de concentración de 90 g/L de H ₂ SiF ₆ , con un tiempo de pulso de 60 s y potenciales E1 = -0.2 V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y E2 = -0.84 V.	85
Figura 55. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro y Pb impuro en una solución de concentración al 25% NaOH, T= 85°C y con un tiempo de pulso de 60 s y potenciales E1= -0.2 V, 0.16 V, 0.66 V, y E2= -0.84 V.....	87
Figura 56. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro y Pb impuro en una solución de concentración al 25% NaOH, T = 85°C y con un tiempo de pulso de 60 s y E1 = 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y E2 = -0.84 V.....	88
Figura 57. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb impuro en una solución de concentración al 25% de NaOH, T = 85 °C, con agitación de 120 rpm, un tiempo de pulso de 60 s y potenciales E1 = -0.2 V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y E2 = -0.84 V.....	89
Figura 58. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro y Pb impuro en una solución de concentración de 90 g/L de H ₂ SiF ₆ , con un tiempo de pulso de 60 s y potenciales E1= -0.2 V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y E2= -0.84 V.....	91

Resumen

En este estudio se evaluó un proceso para la obtención y purificación de plomo metálico a partir de residuos metalúrgicos, partiendo de la fusión matificante como etapa inicial, seguida de una electrorrefinación en medio alcalino como etapa de purificación. La fundición permitió separar las fases metálica, mata y escoria, con una fijación eficaz del azufre y sin generar una emisión significativa de SO_2 . En esta etapa se realizaron pruebas con distintas cargas de coque y adiciones de escorias de planta de metales preciosos (PMP), observándose que el balance de reductores es crítico para evitar material sin fundir y maximizar la recuperación de plomo. Tras ajustes sucesivos, se alcanzaron recuperaciones de 75–76 % de Pb y distribuciones superiores al 78 % del plomo alimentado, lo que evidencia una separación estable de las tres fases principales.

Para la etapa de electrorrefinación de plomo impuro en medio alcalino (NaOH 25 %, 85 °C), esta se comparó con el proceso Betts que utiliza H_2SiF_6 . Se utilizaron las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría para determinar las condiciones energéticas, las cuales mostraron que el electrolito alcalino permite operar a densidades de corriente hasta seis veces mayores, con una cinética más activa y menor formación de lodos anódicos. Además, se observó que la agitación mejora la disolución del ánodo y reduce la formación de fases pasivantes, proponiéndose una geometría cilíndrica para electrodeposición (“electrowinning” EMEW), como una opción para optimizar la operación.

El análisis del consumo energético indicó que, para una densidad de corriente de 250 A/m², el proceso Betts requiere un sobrepotencial de 0.205 V con un consumo aproximado de 55.9 kWh/t de Pb refinado, mientras que el sistema alcalino alcanza la misma densidad de corriente con sólo 0.06 V, equivalente a 16.4 kWh/t, lo que representa una reducción cercana al 70 %. Estos resultados sustentan la viabilidad de un proceso integral basado en la fundición matificante y la refinación alcalina, como una técnica alternativa y ambientalmente segura para la producción de plomo de alta pureza a partir de residuos metalúrgicos.

Introducción.

El plomo se produce principalmente mediante la ruta pirometalúrgica a partir de concentrados de sulfuros de plomo, especialmente la galena (PbS). En el proceso clásico de reducción en horno de soplado, la carga está compuesta por sinter, fundentes y coque, los productos son bullón de Pb (plomo crudo) y una escoria de FeO , CaO , SiO_2 , con 15 a 20% de ZnO y, 1% de PbO . Alternativamente, el proceso Imperial Smelting produce bullón de Pb y recupera Zn líquido de la corriente gaseosa⁽¹⁾.

Sin embargo, en muchos de los procesos desarrollados para la extracción de plomo, se genera una escoria con una cantidad apreciable de Pb, lo que obliga a aplicar etapas adicionales de recuperación, como la inyección de carbono en la parte superior del horno. Asimismo, otros procesos generan polvos y residuos ricos en plomo, antimonio, bismuto, zinc, arsénico y metales preciosos, que pueden recuperarse mediante fundición o rutas hidrometalúrgicas.

La refinación del plomo crudo producido a partir de la reducción de concentrados de mina o de materiales de otras fuentes secundarias, considera procesos vía pirometalurgia con adición de reactivos específicos, por ejemplo, el Cu se elimina agregando azufre al metal fundido; el Sn, As y Sb se remueven por oxidación con aire, oxígeno industrialmente puro o con compuestos químicos oxidantes como nitrato de sodio y sosa; la Ag por adición de zinc metálico y el Bi por reacción con calcio y magnesio. La refinación pirometalúrgica de plomo es uno de los procesos de producción a mayor escala de este metal. Según estadísticas recientes del International Lead and Zinc Study Group (ILZSG) en 2023, el plomo refinado en el mundo alcanzó 11.12 millones de toneladas, y aproximadamente el 80% de plomo metálico se utilizó para fabricar baterías ácidas de plomo ^(3,4,5,6,7,8). No obstante, la refinación del plomo por esta vía presenta algunos inconvenientes tales como: emisiones de humos de plomo y SO_2 que son muy difíciles de controlar; costo elevado para contener las emisiones dentro de los niveles de emisión aceptables y las elevadas temperaturas del proceso producen altos consumos de energía ⁽⁹⁾.

En este contexto, el plomo se ha consolidado como uno de los metales con mayor proporción de producción a partir de materiales reciclados, con cerca del 60%. La fuente principal de reciclaje la constituyen las pastas, placas y rejillas de baterías ácido-plomo gastadas. Sin embargo, también existen otras fuentes secundarias relevantes, como los subproductos del procesamiento extractivo de metales base (como cobre y zinc), que forman parte del intercambio interindustrial de subproductos en plantas metalúrgicas (figura 1) ⁽¹⁰⁾. Por ejemplo, durante la producción de mata y cobre blister, se generan por arrastre mecánico partículas sólidas y vapores metálicos que forman polvillos compuestos por Pb, Bi, Ni, Sb, Zn, As y metales preciosos. Estos mismos polvillos también han sido tratados por otras rutas que producen cementos de cobre y sulfato de plomo impuros, ambos de valor económico. Por otra parte, durante la lixiviación de calcinas de zinc se generan residuos insolubles con alto contenido de plomo y plata ^(11,12). Este mismo tipo de polvillos también ha sido tratado por otras rutas que generan cemento de cobre y sulfato de plomo impuros, que están disponibles como subproductos de valor económico. Por otra parte, durante la lixiviación de calcina de zinc procedente de los concentrados de zinc, se producen insolubles con alto contenido de plomo y plata.

Además de la refinación pirometalúrgica mencionada anteriormente, es posible la electrorrefinación, que se ha convertido en una tecnología más atractiva desde el punto de vista ambiental, ya que evita la emisión de SO₂ y de humos de plomo. Esta tecnología ha ganado terreno y actualmente se estima que alrededor del 65% de la refinación mundial de plomo se realiza por esta vía. Entre sus ventajas destacan la mayor pureza del producto, la recuperación eficiente de metales valiosos contenidos en el lodo anódico y un menor consumo energético que la vía térmica ^(6,13,14).

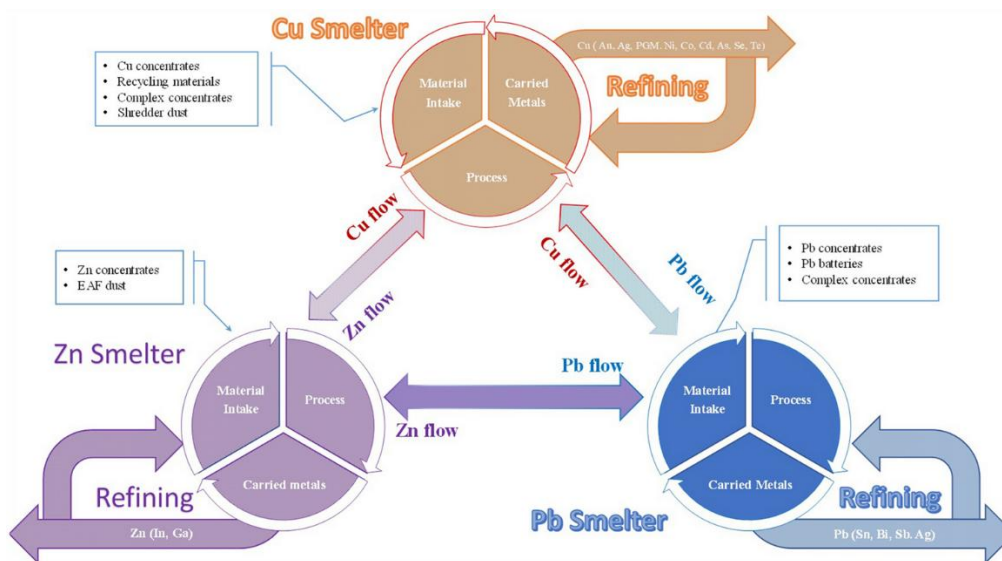


Figura 1 Diagrama del intercambio de flujo de subproductos secundarios entre plantas metalúrgicas (10).

En situaciones en las que el contenido de bismuto en el plomo supera el 0.5%, la refinación electrolítica resulta la opción más viable, ya que evita el uso excesivo de calcio y magnesio que requiere el método pirometalúrgico, así como las mermas que este último genera en las pailas de refinación (11,16).

La escasa solubilidad del plomo en medios como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico ha limitado históricamente las opciones de electrolitos adecuados para su refinación. No fue sino hasta 1901 que Betts propuso un electrolito compuesto por ácido fluorosilícico (H_2SiF_6) y fluorosilicato de plomo (PbSiF_6), lo que permitió implementar el proceso de electrorrefinación de forma industrial en la planta Trail Lead Factory, Canadá, en 1902–1903. Desde entonces, el proceso Betts se ha convertido en la referencia industrial en la refinación electrolítica del plomo crudo. A pesar de su efectividad, este método presenta desventajas, principalmente por la generación de compuestos volátiles derivados del hexafluorosilicato (HF y SiF_4), que representan un riesgo para la salud y el medio ambiente, además de requerir estrictas condiciones de operación y costosos sistemas de ventilación (9,16,17,18,19,20,21). No obstante, este proceso sigue en uso en países como Japón, Canadá, China y México (9,22,23,24).

Debido a estas limitaciones, diversos grupos de investigación han explorado electrolitos alternativos, tanto ácidos como alcalinos, que sean más benignos para el

medio ambiente y permitan operar bajo condiciones más flexibles, manteniendo una eficiencia de refinación comparable. Algunos de estos se han aplicado en el reciclaje de baterías o en la obtención de recubrimientos metálicos, reportando buenos resultados en eficiencia de deposición, calidad del metal y reducción del impacto ambiental ^(6,9).

En este trabajo se estudia un sistema de recuperación de plomo a partir de residuos de plantas metalúrgicas, mediante un proceso combinado de fundición matificante que evita la formación de SO_2 y la evaluación de los mecanismos de electrorrefinación con un electrolito alternativo al proceso Betts, buscando una solución económicamente viable y ambientalmente más segura para el tratamiento de materiales secundarios ricos en plomo.

Justificación

En la actualidad una gran parte de la producción mundial de plomo se destina a la fabricación de baterías ácido-plomo, cuya demanda sigue siendo significativa a nivel global. Por ello, resulta estratégico aprovechar todas las fuentes posibles de este metal de valor. Además de los concentrados primarios y del reciclaje directo de baterías agotadas, existen materiales secundarios generados como subproductos de procesos metalúrgicos como polvos de fundición, escorias o insolubles que contienen plomo en distintas formas químicas. Sin embargo, estos compósitos a menudo no cumplen con las especificaciones para ser tratados por las tecnologías actualmente en operación, o su comercialización está sujeta a severas penalizaciones debido a su alto contenido de impurezas.

A nivel internacional, se ha intensificado la búsqueda de tecnologías de refinación de plomo más eficientes y ambientalmente responsables, tanto para fuentes primarias como para materiales secundarios complejos. Esta tendencia incluye el desarrollo de alternativas al proceso Betts, enfocadas en reducir el uso de electrolitos agresivos y minimizar las emisiones gaseosas durante el tratamiento metalúrgico. De acuerdo con el World Lead Factbook publicado por el International Lead and Zinc Study Group ⁽²⁾, existe un interés creciente por implementar procesos más limpios en la

producción secundaria de plomo, como parte de una estrategia global para aumentar la sostenibilidad del sector, mejorar la eficiencia energética y cumplir con normativas ambientales más estrictas. Estos antecedentes refuerzan la pertinencia de explorar condiciones operativas alternas que permitan aprovechar residuos metalúrgicos en sistemas integrados de fundición y refinación, capaces de generar productos de valor bajo criterios técnicos, económicos y ambientales actualizados.

Actualmente en el área de Metalurgia y Materiales de la Facultad de Ingeniería y en el Instituto de Metalurgia, de la UASLP, se realizan pruebas para el tratamiento de compósitos generados a partir de residuos de la refinación de cobre (sulfato de plomo obtenido de polvillo de fundición de cobre y escorias de refinación de lodos anódicos) y de residuos de plomo-plata de la lixiviación de zinc. Por el alto contenido y la variedad de impurezas, el plomo crudo obtenido a partir de estos materiales requiere un proceso de refinación económico y eficiente para lograr un producto de pureza suficiente que permita su comercialización, con base en las normas de calidad a nivel mundial. Cabe señalar que el proceso de electrorrefinación Betts podría ser prohibitivo para este fin, debido a lo costoso del medio electrolítico utilizado y los requerimientos de control de emisiones de HF. Por lo que en este trabajo se busca evaluar procesos de electrorrefinación alternativos al proceso Betts, los cuales resulten adecuados (operativamente, ambientalmente y económicamente) para los productos del proceso de fundición de plomo a través de compósitos de residuos metalúrgicos. En consecuencia, en este trabajo se evaluarán los principios y mecanismos involucrados en un sistema integral que combine un proceso de fundición matificante, con un proceso de refinación electrolítica en un medio alternativo, y que resulte técnicamente viable y ambientalmente más benigno que el tradicional.

Hipótesis

La fusión matificante de compósitos de residuos metalúrgicos permite la separación de una fase escoria y una fase mata (solución homogénea de sulfuros como Cu_2 , Fe entre otros) y mediante la fusión carbotérmica (reducción de óxidos) se obtiene una fase metálica rica en plomo y elementos valiosos, sin la generación significativa de emisiones de SO_2 . Posteriormente, mediante un estudio electroquímico en medio alcalino, es posible establecer las bases de un proceso para obtener plomo metálico de alta pureza, con menores riesgos ambientales y económicos que el proceso Betts, al evitar el uso de fluorosilicatos y la emisión de compuestos fluorados tóxicos.

Objetivo general

Definir, a nivel de laboratorio, las condiciones óptimas de operación para la obtención de plomo impuro mediante un proceso alternativo de fundición de residuos metalúrgicos, así como las condiciones electroquímicas para su refinación mediante un baño alcalino, con el propósito de fundamentar la obtención de plomo de alta pureza mediante un sistema integral, viable, seguro y sostenible.

Objetivos específicos

- Realizar fundiciones de residuos metalúrgicos para identificar las condiciones óptimas para la generación de plomo crudo, mata y escoria.
- Realizar estudios electroquímicos del proceso de refinación de plomo utilizando un baño alcalino y compararlos con el baño ácido convencional del proceso Betts ($\text{PbSiF}_6/\text{H}_2\text{SiF}_6$).
- Comparar los parámetros operativos, la eficiencia de purificación y la viabilidad ambiental entre el baño alcalino alternativo y el proceso Betts tradicional.

1. Antecedentes sobre la fundición y electrorrefinación del Pb.

1.1. Obtención de plomo mediante fundición.

La producción primaria de plomo metálico a partir de concentrados de galena (PbS), históricamente se ha desarrollado mediante diversos procesos pirometalúrgicos, entre los que destaca el proceso Imperial Smelting (ISP), que permite la obtención conjunta de plomo y zinc. Este proceso utiliza un alto horno especial en el que se alimentan concentrados sinterizados de galena y esfalerita junto con coque, y del que se obtiene plomo fundido como producto principal y vapor de zinc, que se condensa en etapas posteriores. Entre sus ventajas destacan la capacidad para tratar minerales mixtos y subproductos metalúrgicos, así como la integración de etapas de reducción de ambos metales. Sin embargo, su operación requiere alto consumo energético y presenta retos ambientales, sobre todo en el manejo de gases y vapores metálicos, lo que ha llevado a su reemplazo gradual por tecnologías más especializadas ^(25,26).

Actualmente, el proceso más utilizado para la fundición de plomo se basa en la ruta pirometalúrgica convencional, que comprende tres etapas principales: sinterización, reducción y refinación ^(24,27). Un esquema general de este proceso se presenta en la figura 2, que resume el flujo de materiales y productos en una planta típica de fundición primaria. La primera etapa, la sinterización, tiene como objetivo oxidar parcialmente el PbS a PbO , liberando SO_2 . Para ello, los concentrados se mezclan con fundentes (sílice, caliza), subproductos reciclables y retornos de sinter, y se aglomeran en un tambor rotatorio antes de ser alimentados a una sinterizadora. Durante la sinterización, se forma un nódulo con núcleo de PbO y recubrimiento de PbS , que al pasar por la sinterizadora libera gases ricos en SO_2 y produce un material poroso apto para reducción ⁽²⁷⁾. En la etapa de reducción, el sinter se introduce en un alto horno junto con coque, chatarra metálica y polvos reciclados. A altas temperaturas, los óxidos de plomo se reducen a plomo metálico, que se separa de la escoria generada mediante decantación. El producto obtenido, conocido como bullón de plomo, contiene aproximadamente el 85 % de plomo y está acompañado

de impurezas metálicas, tales como cobre, antimonio, arsénico, bismuto y metales preciosos ^(24,28). La última etapa es la refinación pirometalúrgica, por medio de la cual se busca eliminar las impurezas mediante diversas operaciones secuenciales: oxidación y escoriado (para Cu, Sn, Sb y As), adición de zinc (para precipitar Ag y Au), y de calcio y magnesio (para eliminar Bi). En una etapa final, pueden añadirse sosa (NaOH) y nitrato de sodio (NaNO₃) para purificar aún más el plomo. El producto obtenido presenta una pureza de entre 99.99 y 99.999 %, apto para su comercialización en forma de lingotes ⁽²⁷⁾.

Para mejorar la eficiencia y reducir los impactos ambientales, se han desarrollado procesos integrados como KIVCET y QSL, que combinan la oxidación parcial y reducción en un solo reactor. Estos sistemas emplean la inyección de oxígeno y carbón en reactores cerrados, lo que reduce las emisiones fugitivas y la generación de escorias, además de facilitar una operación continua. Estos procesos han sido implementados industrialmente en varios países como alternativa a la sinterización y alto horno tradicionales ⁽²⁴⁾.

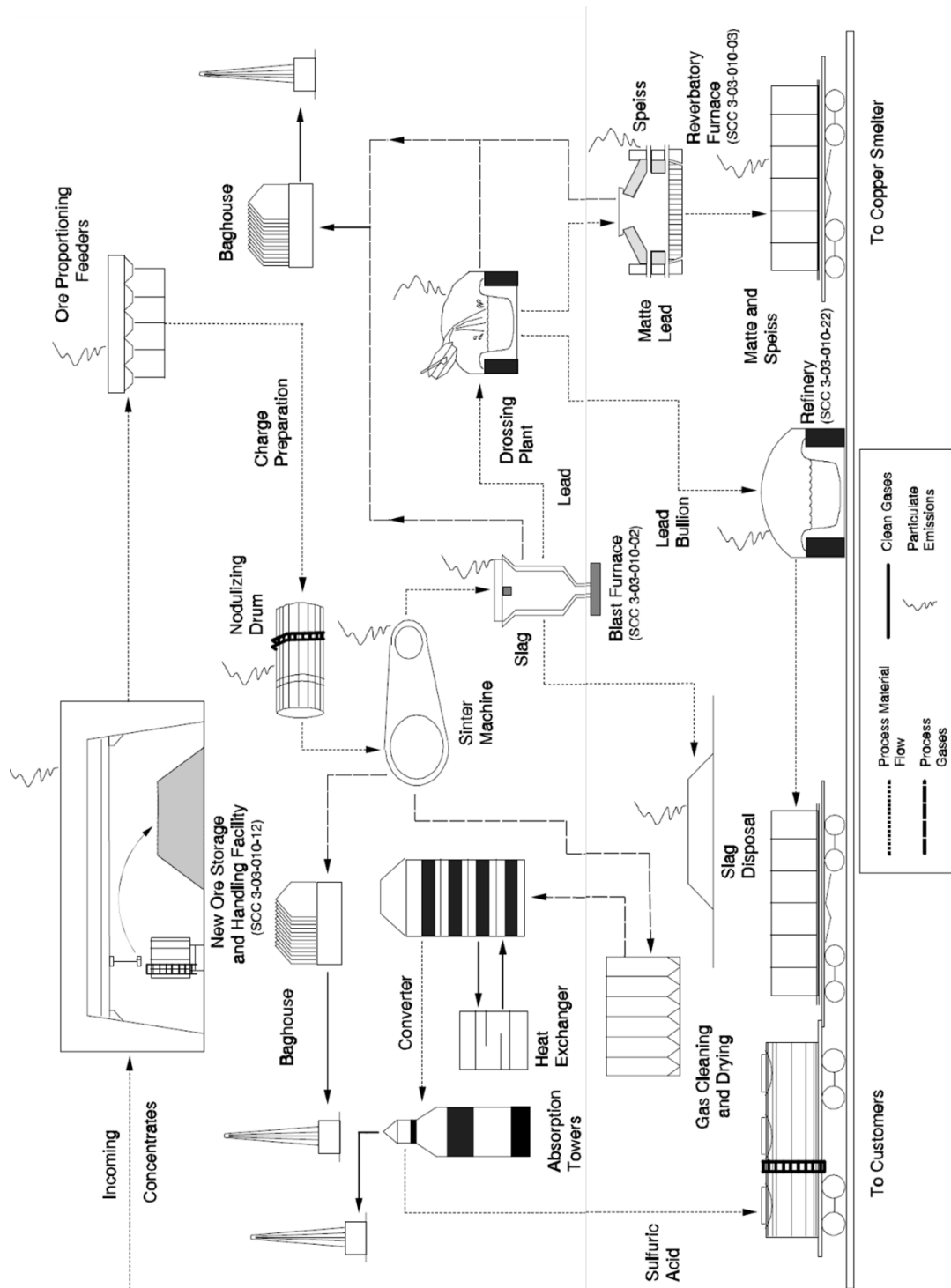


Figura 2. Diagrama esquemático del proceso convencional de fundición primaria de plomo. Adaptado de AP-42, Capítulo 12.6 (27).

Adicional a lo mencionado con respecto a la versatilidad del proceso pirometalúrgico, otras ventajas son su capacidad para procesar grandes volúmenes de concentrado, flexibilidad para aceptar residuos reciclados, y la posibilidad de recuperar subproductos valiosos como plata, antimonio y bismuto. Sin embargo, también presenta desventajas importantes, como el consumo energético elevado y la necesidad de sistemas complejos de control de las emisiones de plomo y SO_2 ^(27,28). Estas emisiones se generan en casi todas las etapas del proceso: desde la sinterización y el alto horno, hasta el manejo de escorias y la refinación. Por ello, muchas fundiciones han adoptado sistemas de captación, como precipitadores electrostáticos, filtros de mangas y plantas de ácido para minimizar el impacto ambiental ⁽²⁷⁾. No obstante, el proceso de fundición primaria sigue siendo fundamental para abastecer la demanda de plomo metálico cuando los recursos secundarios resultan insuficientes o inadecuados.

Además de los procesos convencionales, recientemente se han explorado rutas alternativas de fundición directa en una sola etapa para la recuperación de plomo, utilizando mezclas de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y carburo de silicio (SiC) a 1000°C . Este tipo de procesos permite reducir directamente los concentrados de galena, sin necesidad de una etapa previa de sinterización, logrando recuperaciones superiores al 85 % y purezas cercanas al 97 % en el plomo metálico producido. Además, se ha observado una reducción de la generación de SO_2 debido a la formación de Na_2S y silicato de sodio en la escoria, lo que podría contribuir a disminuir el impacto ambiental del proceso. Estas rutas representan una opción atractiva por su simplicidad operativa y menor consumo de carbono respecto al alto horno tradicional.

1.2. Obtención de plomo a partir de residuos metalúrgicos.

La recuperación pirometalúrgica de plomo a partir de residuos ha sido tradicionalmente más sencilla cuando se trata de materiales relativamente limpios, como la pasta o las rejillas de baterías ácido-plomo gastadas, que presentan composiciones dominadas por PbSO_4 , PbO y PbO_2 , con cantidades mínimas de elementos acompañantes. No obstante, en el marco de una economía circular más amplia, ha cobrado creciente importancia el aprovechamiento de fuentes secundarias provenientes de plantas metalúrgicas, tales como humos de fundición, polvos de filtros, escorias y lodos ricos en compuestos de plomo. Estos residuos, a menudo generados en procesos de producción de zinc, cobre o plomo, tienden a contener formas químicas más complejas, como sulfatos u óxidos mixtos de plomo y una carga considerable de impurezas, entre ellas Fe, As, Sb, Bi, Cl y Zn, que dificultan su reintegración en los circuitos de fundición convencionales ⁽²⁹⁾.

En este contexto, tecnologías como el Kayser Recycling System (KRS), los hornos Kaldo y los procesos ISASMELT han demostrado ser eficaces para tratar materiales multicomponente, permitiendo la recuperación simultánea de plomo, estaño y metales preciosos. Además, el uso de hornos eléctricos y convertidores rotatorios ha facilitado la adaptación de las plantas a residuos cada vez más heterogéneos. Estas soluciones integradas no sólo mejoran la eficiencia metalúrgica, sino que también cumplen con las exigencias ambientales de la normativa europea. La tendencia actual apunta a una mayor hibridación entre procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, especialmente en el tratamiento de polvos y lodos con alto contenido de zinc y plomo. Así, la valorización de los residuos complejos se consolida como un eje estratégico para la sostenibilidad del sector.

No obstante, si bien los procesos hidrometalúrgicos integrados con etapas pirometalúrgicas representan una alternativa más limpia al evitar la liberación directa de gases como el SO_2 , también presentan desafíos importantes, particularmente en regiones donde el acceso al agua es limitado. El elevado consumo hídrico requerido

durante las etapas de lixiviación y purificación puede comprometer su viabilidad ambiental y económica en contextos de escasez. Además, se ha señalado que, a pesar de sus ventajas ecológicas, la hidrometalurgia no ha logrado reemplazar comercialmente a la pirometalurgia en el reciclaje de plomo, debido a factores como la eficiencia económica y la infraestructura ya establecida en el sector ⁽³⁾.

Frente a estas limitaciones, el grupo de investigación encabezado por Li y colaboradores desarrolló una innovadora estrategia pirometalúrgica basada en la fijación del azufre con hierro ^(30,31), inspirada en el principio de matificación propuesto por Habashi para el tratamiento de sulfuros metálicos, en el que el hierro captura el azufre como FeS, disminuyendo así la liberación de SO₂ ⁽³²⁾. Esta metodología fue aplicada inicialmente al reciclaje de pasta de baterías ácido-plomo, mediante una mezcla reductora compuesta por Na₂CO₃, Fe₂O₃ y coque, logrando la recuperación de plomo metálico sin emisiones de SO₂ ⁽³³⁾. Posteriormente, este principio fue denominado proceso de fundición reductora fijadora de azufre (*reductive sulfur-fixing smelting*) y se extendió al tratamiento de residuos metálicos complejos con contenido de Pb, Ag y Bi, alcanzando elevadas recuperaciones y un control efectivo de las emisiones ⁽³⁴⁾.

El principio de la fundición reductora con fijación de azufre también se ha aplicado con éxito a la recuperación de antimonio metálico a partir de estibina, como lo demuestran diversos estudios. Los primeros en reportarlo fueron Li et al. ⁽³⁰⁾, quienes diseñaron un proceso pirometalúrgico en el que el azufre contenido en el Sb₂S₃ se fija mediante óxidos de hierro, evitando la generación de SO₂ y logrando la obtención directa de antimonio metálico en una sola etapa. Este enfoque, además de reducir el impacto ambiental, permitió operar a temperaturas relativamente bajas y con una alta eficiencia metalúrgica. Años más tarde, Ye et al. ⁽³⁵⁾ propusieron un esquema similar basado en una tostación reductora integrada con beneficio, lo que confirma que la fijación de azufre mediante hierro es una vía técnica y ambientalmente viable para la producción limpia de antimonio. La convergencia de ambos estudios, desarrollados de manera independiente, demuestra la solidez del

concepto y su aplicabilidad en distintos esquemas operativos y escalas de procesamiento. Más recientemente, Jin et al. ⁽³⁶⁾, retomando la estrategia de Li et al. ⁽³⁰⁾, extendieron su aplicación a la recuperación de bismuto metálico a partir de concentrados de bismutinita, confirmando su efectividad en matrices industriales de alta complejidad.

1.3. Refinación electrolítica de plomo

La electrólisis es un proceso mediante el cual se separan los elementos de un compuesto mediante una corriente eléctrica. En este proceso, los aniones liberan electrones en el ánodo y los cationes los capturan en el cátodo. La electrorrefinación o refinación electrolítica consiste en la disolución electroquímica del metal desde ánodos impuros en un electrolito ácido y el depósito selectivo del metal disuelto en forma pura sobre cátodos, generalmente de acero inoxidable. El metal refinado se recupera mediante calentamiento controlado debido a su ductilidad y su bajo punto de fusión. Las impurezas insolubles se recolectan como lodos en el fondo de la celda electrolítica o permanecen adheridas al ánodo remanente, mientras que las solubles deben ser removidas del electrolito, ⁽³⁷⁾. Este tipo de procesos ha sido ampliamente estudiado desde los puntos de vista termodinámico e industrial, destacándose por su relevancia en la recuperación de plomo con alta pureza y por su adaptación a operaciones en continuo ⁽³⁸⁾.

1.4. Proceso Betts

La refinación electrolítica de plomo se caracteriza por emplear como electrolito una solución de ácido fluorosilícico (H_2SiF_6) con contenido de fluorosilicato de plomo (PbSiF_6), que actúa como fuente de iones Pb^{2+} . Este método, conocido como proceso Betts, se basa en la disolución selectiva del plomo impuro que contiene como impurezas bismuto, plata, antimonio, cobre, entre otras. Estas impurezas permanecen como lodo adherido al ánodo, cuya formación y adherencia dependen

críticamente de la microestructura del ánodo y de la composición del plomo bruto (24,32). Un diseño adecuado del ánodo y un contenido controlado de antimonio son fundamentales para lograr un proceso estable y eficiente (38).

Un estudio integral del proceso Betts fue reportado por González-Domínguez y colaboradores (24), quienes describen la relación entre el comportamiento anódico, los parámetros de operación y los aditivos empleados. La formación de lodos gruesos y adherentes (> 1 cm) se ha asociado con la presencia de impurezas nobles y con condiciones que eviten su disolución excesiva. En condiciones in situ, los lodos contienen principalmente metales nobles y compuestos intermetálicos, con una porosidad superior al 92%.

La presencia de aditivos en el electrolito puede afectar tanto la sobretensión catódica como la anódica. Estos efectos han sido ampliamente estudiados mediante la técnica electroquímica de voltametría, lo que muestra que aditivos como aloe vera, lignina sulfonada y cola de carpintería, incrementan la sobretensión de nucleación y modifican la morfología del depósito catódico, permitiendo el control operativo del proceso Betts (24,39). La correcta selección y monitoreo de estos aditivos, también contribuye a prevenir el crecimiento dendrítico, que podría conducir a cortocircuitos (38).

1.5. Parámetros que afectan la electrorrefinación de plomo

Temperatura. La temperatura favorece la disolución anódica del plomo. Los estudios electroquímicos mediante curvas de Tafel muestran que la corriente de intercambio aumenta con la temperatura, lo que promueve la difusión iónica y mejora la cinética anódica. En sistemas de alta concentración, mantener temperaturas entre 38 y 45 °C evita la precipitación de sales (24,32). Valores superiores pueden aumentar la velocidad de reacción, pero también afectan la estabilidad del lodo y la corrosión del equipo (38).

Concentración de impurezas del plomo crudo. Las impurezas suelen eliminarse junto con los lodos anódicos. Sin embargo, altos contenidos de estos, por acumulación, pueden alterar la hidrodinámica de la celda, favorecer la pasivación del ánodo y provocar cortocircuitos. Cuando se alcanza una polarización anódica crítica (~ 200 mV vs SCE), aumenta la disolución de Bi y Sb en el electrolito, lo que deteriora la pureza catódica ⁽⁴⁰⁾. También se ha documentado que ciertos niveles de antimonio en el ánodo afectan la adherencia del lodo, lo cual puede provocar su desprendimiento y contaminación del depósito ⁽³⁸⁾.

Concentración de plomo en el electrolito. Concentraciones muy bajas de Pb^{2+} provocan polarización por concentración y depósitos catódicos de baja calidad. Se recomienda mantener la concentración de Pb^{2+} por encima de 0.2 mol/L (aprox. 42 g/L, ⁽²⁴⁾). En plantas industriales se han reportado rangos de 30 a 270 g/L sin afectar la calidad, aunque sí el consumo energético ⁽³⁸⁾.

Aditivos. Los aditivos ayudan a controlar la morfología del depósito, evitando la formación de dendritas y favoreciendo un crecimiento epitaxial. Un depósito dendrítico incrementa la superficie expuesta a la humedad y al aire favoreciendo la generación de dross. La presencia de aditivos permite mantener la eficiencia de la corriente catódica y minimizar la incorporación de impurezas. Estudios detallados muestran que estos aditivos modifican el sobrepotencial catódico y permiten operar a mayores densidades de corriente sin comprometer la pureza del plomo ^(24,39). El control automatizado de la concentración de aditivos se considera esencial para mantener una operación segura y eficiente, especialmente en los procesos industriales continuos ⁽³⁸⁾.

Parámetros electroquímicos. Las densidades de corriente en el proceso Betts oscilan entre 120 y 230 A/m², con voltajes de celda de 0.45 a 0.55 V, eficiencias de corriente del 90 al 98% y consumos energéticos de 120 a 180 kWh/t. El control de la polarización anódica es crucial para evitar la disolución de impurezas nobles. El

uso de corriente de reversión (PRC) permite mantener la polarización anódica por debajo del umbral crítico incluso tras 95 horas de operación, lo que mejora la pureza catódica y la estabilidad del proceso ^(24,39). Las tecnologías modernas de monitoreo permiten ajustar en tiempo real la densidad de corriente con base en sensores electroquímicos *in situ* ⁽³⁸⁾.

1.6. Alternativas para la electrorrefinación de plomo

El proceso tradicional Betts, basado en H_2SiF_6 , presenta limitaciones operativas asociadas a la volatilidad del ácido, la corrosividad del sistema y la estabilidad térmica del electrolito. Recientemente se han propuesto diversas alternativas más sostenibles o más eficientes para la refinación electrolítica del plomo. Uno de estos sistemas utiliza ácido metanosulfónico (MSA), el cual presenta baja toxicidad, alta conductividad y buena estabilidad térmica ^(6,41). Estudios electroquímicos han demostrado que el proceso MPR (Methanesulfonic acid-based Pb Refining) permite eficiencias de corriente de hasta 99.24% y consumos energéticos cercanos a 104.22 kWh/t de Pb. Los depósitos catódicos son lisos y compactos, con purezas de 99.9925%, y el uso de aditivos como lignina sulfonada y grenetina mejora la calidad del depósito ⁽⁴¹⁾.

Otra alternativa fue reportada por Zhang y colaboradores ⁽⁹⁾, quienes desarrollaron un proceso de electrorrefinación utilizando un electrolito NaOH-NaHPbO_2 para recuperar plomo a partir de rejillas comprimidas de baterías gastadas. Las condiciones óptimas del sistema fueron: 20% de NaOH + 0.25 mol/L de PbO , aditivo JZ04 a 6 mL/L, temperatura de 85 °C, densidad de corriente de 30 mA/cm² y 24 h de electrólisis. Este proceso se basa en un mecanismo redox reversible alcalino, en el que el plomo se oxida a HPbO_2^- en el ánodo y se reduce nuevamente a plomo metálico en el cátodo ⁽⁹⁾. Este sistema logró una pureza del plomo refinado de hasta 99.9991% y una eficiencia de recuperación de 99.7%, con un consumo energético tan bajo como 18 kWh/t de Pb. Un esquema del sistema estudiado por Zhang y col ⁽⁹⁾ se presenta en la figura 3.

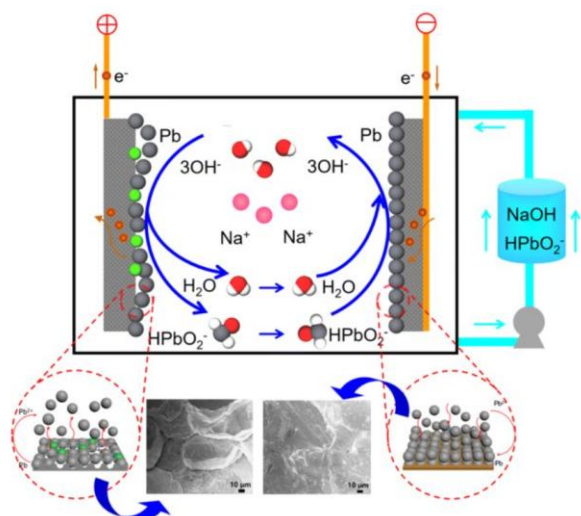


Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de refinación electrolítica de rejillas de placas de plomo electrolito NaOH-NaHPO₂ (9).



Además, se ha investigado el uso de una mezcla de ácido perclórico y perclorato de plomo ($\text{HClO}_4\text{--Pb}(\text{ClO}_4)_2$) como electrolito libre de flúor ⁽⁴²⁾. Este sistema, complementado con aditivos como grenetina y sulfonato de lignina, permite trabajar a densidades de corriente de hasta 50 mA/cm² y temperaturas inferiores a 65 °C, logrando un bajo consumo energético de 24.5 kWh/t Pb. La pureza del plomo refinado alcanzada fue de 99.9992%, superando los estándares internacionales. También se ha propuesto el uso de solventes eutécticos profundos (DES), como la mezcla 1:2 de cloruro de colina y urea, para la recuperación de plomo a partir de compuestos como PbSO_4 , PbO_2 y PbO . Liao y col. ⁽⁴³⁾ demostraron que estos compuestos pueden disolverse eficazmente en este sistema, y que la electrodeposición de plomo se produce mediante un mecanismo de nucleación instantánea tridimensional controlado por difusión. Se alcanzaron eficiencias de carga del 99% tanto en atmósfera inerte como en condiciones abiertas, y se obtuvieron depósitos metálicos con distintas morfologías, controladas por el potencial de operación. Estos resultados consolidan el potencial de los DES como electrolitos verdes para la recuperación de plomo desde residuos industriales o de baterías.

2. Metodología para el estudio de procesos de obtención de Pb impuro por fundición de residuos metalúrgicos.

2.1 Estrategia metodológica

El presente trabajo retoma los fundamentos termodinámicos y experimentales propuestos por Li y colaboradores ⁽³⁴⁾ para evaluar la viabilidad de obtener una fase metálica rica en plomo mediante la generación de una mata ferrosa, con el objetivo de evitar la emisión de dióxido de azufre (SO_2) durante la fundición de residuos con compuestos sulfatados de plomo; así como también una fase de escoria, en su mayoría una mezcla de óxidos metálicos. El diseño experimental como lo muestra el diagrama de flujo (figura 4) se enfocó en la obtención de estas 3 fases, así como adaptar y optimizar esta estrategia mediante la modificación progresiva de variables operativas y composicionales en múltiples etapas de fundición, evaluando el efecto de aditivos, relaciones estequiométricas, tipos de coque y materiales residuales. Cada etapa tuvo como propósito afinar las condiciones para una fusión más eficiente, selectiva y limpia, conservando el enfoque de economía circular mediante el uso de desechos industriales como materia prima secundaria.

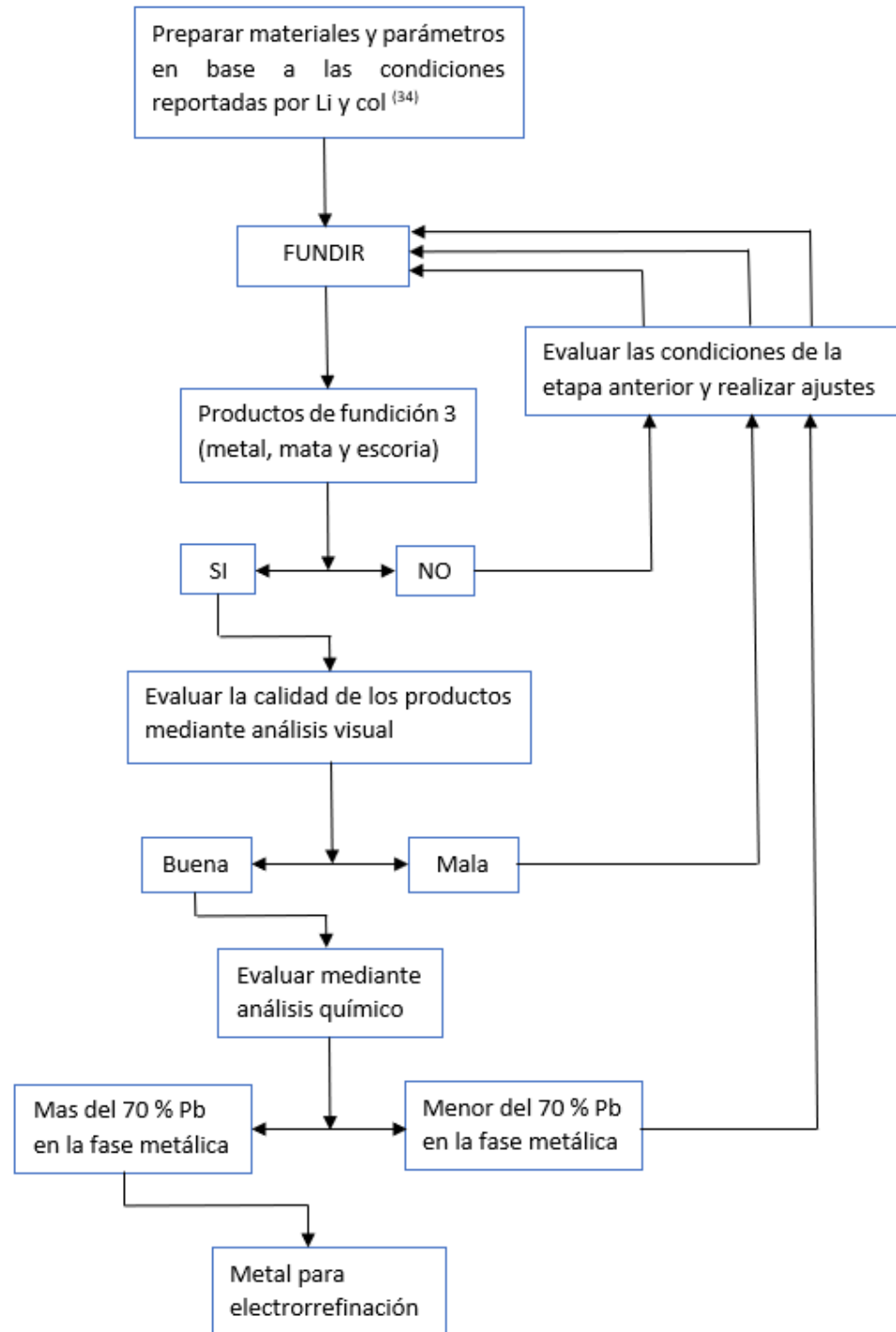


Figura 4. Diagrama de la metodología experimental aplicada en la fundición de residuos metalúrgicos.

2.2 Materiales

Los materiales utilizados en esta investigación fueron principalmente residuos industriales ricos en plomo, provenientes de procesos metalúrgicos de cobre y refinación de metales preciosos. Los aportadores de plomo fueron sulfato de plomo (PbSO_4), obtenido a partir de polvillos de fundición de cobre y escorias de planta de metales preciosos (PMP). El agente reductor empleado fue coque de petróleo, mientras que los agentes de fijación de azufre fueron lodos de hierro y chatarra (rebaba) de hierro. Como fundentes se usaron carbonato de sodio (Na_2CO_3) y sulfato de sodio (Na_2SO_4), y como escorificante se utilizó cal (CaO). Los materiales utilizados se presentan en la Tabla 1, donde se incluye su origen o su proveedor.

Tabla 1. Materiales utilizados en la experimentación de la fundición de plomo.

	MATERIALES
GRUPO MEXICO	Sulfato de plomo GM (PbSO_4).
	Escorias PMP.
	Coque de petróleo (75.6 % C fijo).
INSTITUTO DE METALURGIA	Carbonato de sodio (Na_2CO_3).
	Lodos de hierro.
FACULTAD DE INGENIERIA L05	Chatarra de hierro (rebaba).
	Coque de petróleo (85 % C fijo).
	Sulfato de sodio (Na_2SO_4).
	Cal (CaO).

2.3 Preparación de materiales (carga a fundir)

Una vez recibidos los materiales, se procedió a su identificación, pesaje y homogenización. Las mezclas se prepararon manualmente en lotes definidos según el diseño experimental, asegurando una distribución uniforme de todos los componentes.

2.4. Equipo.

Las fundiciones se realizaron en un horno eléctrico de resistencias de carburo de silicio marca LINDBERG/BLUE M, modelo Box Furnace (figura 5), con una capacidad de operación límite de 1500 °C a 240 V. Se utilizaron crisoles adecuados al tamaño de carga, y se implementaron medidas de seguridad para la manipulación de materiales a alta temperatura. Para cargas inferiores a 200 g, se emplearon crisoles de alúmina. Para cargas mayores de 200 g, se usaron crisoles de carburo de silicio debido a su mayor resistencia térmica y capacidad de carga.



Figura 5. Horno de resistencias de carburo de silicio utilizado en las pruebas de fundición de residuos metalúrgicos.

2.5 Diseño experimental por etapas

Se llevaron a cabo un total de seis etapas de fundición, organizadas de manera escalonada para evaluar distintas combinaciones de cargas, fundentes, reductores y aditivos. A continuación, se describen sus objetivos particulares y las condiciones empleadas en cada prueba.

2.5.1 Primera etapa – Estudio base y condiciones de referencia

- Se realizaron 4 pruebas (etiquetadas de 1 a 4) para establecer condiciones base, según la publicación de Li et al. ⁽³⁴⁾.
- Se buscó alcanzar un 30% de Pb en la mezcla de carga, mediante una relación controlada de coque y fundentes ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$).
- Se exploró el efecto del uso de escorias PMP como fuente adicional de plomo y la reducción del porcentaje de coque como variable crítica.

Tabla 2. Condiciones evaluadas para la primera etapa de fundición.

Prueba 1	Condiciones de referencia (con base en publicación ⁽³⁴⁾). • Carga de materiales de cierta forma que se dé un contenido de Pb más cercano al 30%. • Relación coque = 15% del peso de los desechos de Pb. • Relación $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / W_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.7 / 0.3$. • Relación $\text{Fe} / \text{SiO}_2 = 1.10$. • Relación $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0.30$.
Prueba 2	Condiciones de la prueba 1 agregando escorias PMP. • La contribución de las cargas de PbSO_4 GM y escoria PMP deberá proveer el 30% de Pb en la mezcla global.
Prueba 3	Similar a 2 pero disminuyendo el % en peso de coque. • Relación coque = 10 % de los desechos de Pb, por considerarse alto en la referencia.
Prueba 4	Similar a 1 pero disminuyendo el % en peso de coque. • Relación coque = 10 % de los desechos de Pb, por considerarse alto en la referencia.

2.5.2 Segunda etapa – Ajustes en cargas y fundentes

- En base a los resultados anteriores se realizaron nuevas pruebas etiquetadas como 5, 6, 7 y 8.
- Se modificaron las proporciones de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , PbSO_4 GM, calhida, lodos de hierro y coque.
- Se incluyó o excluyó la escoria PMP según el diseño de cada prueba.

Tabla 3. Condiciones evaluadas para la segunda etapa de fundición.

Prueba 5	Tomando como base la prueba 1. • Disminuir la carga de material PbSO_4 GM, la carga de Na_2CO_3 y Na_2SO_4 • Aumentar la carga de coque, lodos de Fe y calhida. • En esta prueba no se agrega escoria PMP.
Prueba 6	Tomando como base la prueba 2. • Disminuir la carga de material PbSO_4 GM, lodos de Fe, Na_2CO_3, Na_2SO_4 y calhida. • Aumentar la carga de coque. • En esta prueba se agrega escoria PMP.
Prueba 7	Similar a la prueba 5. • Disminuir la carga de coque.
Prueba 8	Similar a la prueba 6. • Disminuir la carga de coque.

2.5.3 Tercera etapa – Evaluación del tipo de coque

- Consta de 4 nuevas pruebas etiquetadas como 9, 10, 11 y 12 repitiendo condiciones anteriores y variando el tipo de coque:
 - Coque de Minera México molido a - 10 mallas y con 75.6 % de carbón fijo.
 - Coque de petróleo con 85% de carbón fijo.
- Esta etapa permitió observar el efecto de la calidad y la granulometría del reductor sobre la eficiencia de fusión y la formación de mata.

Tabla 4. Condiciones evaluadas para la tercera etapa de fundición.

Prueba 9	Igual a la prueba 5. • Con coque de la Minera México.
Prueba 10	Igual a la prueba 6. • Con coque de la Minera México.
Prueba 11	Igual a la prueba 7. • Con coque con 85% de C fijo.
Prueba 12	Igual a la prueba 8. • Con coque con 85% de C fijo.

2.5.4. Cuarta etapa – Incremento de escala y ajustes por contenido de carbón fijo

- Esta etapa consiste en 2 pruebas, identificadas como 13 y 14, que utilizan una mayor cantidad de carga total.
- Se ajustó la proporción de coque según su contenido real de carbono fijo.

También se modificó la cantidad de calhidra para ajustar la basicidad de la escoria.

Tabla 5. Condiciones evaluadas para la cuarta etapa de fundición.

Prueba 13	Cantidades ajustadas de los materiales a una carga mayor.
Prueba 14	Igual a la prueba 13. • Disminuir la carga de coque y calhídra.

2.5.5 Quinta etapa – Consolidación de condiciones óptimas

- Para esta etapa, solamente se realizó una prueba identificada como número 15, como confirmación de las condiciones que mostraron mejor rendimiento en etapas previas.
- Se mantuvo la estrategia de uso de coque de Minera México.

2.5.6 Sexta etapa – Evaluación de la adición de chatarra de hierro

- Se realizaron 2 pruebas, identificadas como 16 y 17, que repitieron la configuración de la Prueba 15.
- Se adicionaron 8 y 10 g de chatarra de hierro, respectivamente, como modificador del equilibrio redox y promotor de la formación de mata.
- La chatarra fue incorporada a mitad del proceso, con agitación intermedia y reintroducción al horno durante 20 minutos adicionales.

Tabla 6. Condiciones evaluadas para la quinta y sexta etapa de fundición.

Prueba 15	Cantidades ajustadas de los materiales.
Prueba 16	Igual a la prueba 15. • Agregar 8 g de chatarra de hierro.
Prueba 17	. Igual a la prueba 15. • Agregar 10 g de chatarra de hierro.

2.6. Separación, recuperación y análisis visual de los productos de las fundiciones.

Para las fundiciones con cargas más pequeñas, se usaron crisoles de alúmina. El material fundido se dejó enfriar en el crisol, que se rompió una vez frío. Se procedió a la recuperación y separación manual de los productos, y se realizó un análisis visual para evaluar su calidad, separarlos, clasificarlos y detectar posibles defectos.

Para las fundiciones con cargas más grandes, se usaron crisoles de carburo de silicio. El material fundido fue vaciado en un molde de metal y se dejó enfriar. Se extrajo el material fundido del molde y se inició la recuperación y separación de los productos; se procedió a la inspección visual para verificar la calidad y localizar posibles defectos.

Dependiendo de la calidad visual de las fases, el metal proveniente del proceso de fundición se analizó químicamente por absorción atómica para determinar el grado de plomo impuro, así como los contenidos de las impurezas.

3. Metodología para estudio electroquímico de proceso de refinación de Pb a partir de baño alcalino alterno y baño convencional.

3.1. Estrategia general del estudio electroquímico

Como parte de la evaluación integral de un sistema alternativo para la obtención de plomo de alta pureza a partir de residuos metalúrgicos, se diseñó una estrategia experimental enfocada en el análisis electroquímico del comportamiento del plomo en distintos medios electrolíticos. La metodología comparó dos sistemas de refinación: un baño alcalino de hidróxido de sodio (NaOH), propuesto como alternativa técnicamente viable y ambientalmente más segura, y el baño ácido tradicional basado en ácido fluorosilícico (H_2SiF_6), utilizado en el proceso Betts. El estudio electroquímico se organizó en dos etapas complementarias, cuyo objetivo fue comprender los fenómenos fundamentales del proceso de refinación y evaluar la viabilidad operativa del sistema propuesto:

- En primer lugar, se analizó el comportamiento de plomo puro en ambos medios, con el fin de establecer las condiciones de referencia necesarias para comprender la respuesta del sistema en ausencia de impurezas y caracterizar los mecanismos fundamentales de deposición y disolución del metal. Esta etapa permitió validar la estabilidad de cada baño, identificar las regiones de operación más favorables y ajustar las condiciones experimentales básicas.
- En una segunda etapa, se evaluó el comportamiento del plomo impuro obtenido mediante fundición matificante de compósitos generados a partir de residuos metalúrgicos, en condiciones equivalentes, para identificar los efectos de las impurezas sobre el proceso de refinación.

Ambas etapas fueron desarrolladas utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica y de cronoamperometría, que permiten identificar los mecanismos de transferencia de carga, analizar la reversibilidad de los procesos redox y estimar el

control por difusión o por cinética de reacción. Estas herramientas proporcionaron información clave para comparar el desempeño de los dos baños electrolíticos y definir las condiciones operativas más adecuadas para cada sistema.

3.2. Materiales y preparación de electrodos y electrolitos.

Para el desarrollo de los estudios electroquímicos se emplearon electrodos de trabajo de plomo de dos orígenes: plomo impuro, obtenido a partir de fundiciones de residuos metalúrgicos y plomo puro de referencia, proporcionado por el laboratorio de Hidrometalurgia y Electroquímica del Instituto de Metalurgia. Ambos electrodos fueron preparados para garantizar condiciones reproducibles y una X respuesta electroquímica adecuada.

La preparación de los electrodos consistió en:

- Encapsulado de cubos de plomo (1 cm por lado) en resina epóxica, dejando expuesta una sola cara y contacto eléctrico a través de cable de cobre pegado con pintura de plata.
- Desbaste mecánico de la superficie expuesta, con lija abrasiva de grano 1200, para eliminar irregularidades y fases superficiales.
- Pulido fino para lograr una superficie homogénea y lisa, optimizando el contacto entre el electrodo y la solución.
- Limpieza ultrasónica en baño de agua destilada para eliminar partículas residuales y asegurar una superficie activa limpia.

El proceso de pulido y limpieza se realizó antes de cada prueba electroquímica para asegurar condiciones comparables entre experimentos.

En cuanto a los electrolitos, se prepararon 2 soluciones con base en las condiciones reportadas en la literatura:

- **Baño alcalino**, que representa el electrolito alternativo, preparado según con Zhang y col. ⁽⁹⁾, el cual consiste en soluciones de hidróxido de sodio (NaOH)

con pureza de 98.6% (Fermont) a diferentes concentraciones a analizar, 20, 25 y 30 % p/v en agua destilada. El pH fue superior a 12.5 en cada sistema.

- **Baño ácido**, que representa el sistema convencional Betts para electrorrefinación del plomo ⁽²⁴⁾. Preparado con ácido fluorosilícico (H_2SiF_6) con pureza del 33.5–35 (Sigma-Aldrich) a una concentración de 90 g/L, y un pH de aproximadamente de 1.58.

Ambas soluciones fueron preparadas en condiciones controladas para asegurar su estabilidad y reproducibilidad.

3.3 Sistema experimental electroquímico

Para el estudio del baño alcalino de NaOH se empleó un sistema electroquímico típico de 3 electrodos, conformado por un electrodo de referencia de mercurio/sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, $E^\circ = 0.66 \text{ V/SHE}$), un contraelectrodo de grafito y como electrodo de trabajo, los electrodos de plomo descritos en la sección anterior. El sistema de tres electrodos se sumergió en el electrolito contenido en una celda de vidrio provista de una camisa exterior para control de temperatura, recubierta con colcha cerámica y papel aluminio para minimizar las pérdidas de calor. Al interior de la camisa se circuló agua a la temperatura elegida mediante un baño térmico (Thermo Scientific AC 200), lo que permitió mantener el sistema térmicamente estable durante cada prueba (figura 6). La celda de vidrio contaba con una tapa adaptada con orificios, para la colocación de los electrodos y un termómetro, lo que facilitó el montaje y el registro continuo de la temperatura (figura 7). Para el estudio del baño convencional Betts, se utilizó el mismo sistema de 3 electrodos, aunque montado en una celda de acrílico debido a que ácido fluorosilícico es corrosivo al vidrio y sin control de temperatura, es decir; la experimentación se realizara a temperatura ambiente ya que al elevar la temperatura el electrolito de ácido fluorosilícico tiende a disminuir su estabilidad y aumentando su descomposición.

En las pruebas que requerían agitación se empleó una parrilla de agitación magnética (Corning), la cual a través de una barra magnética sumergida en electrolito permitió mantener perfiles de velocidad constantes en la solución. Las perturbaciones y las respuestas de los estudios electroquímicos se realizaron mediante un potenciostato/galvanostato Autolab 30, operado con el software GPES. Este sistema, además de permitir el control de los parámetros electroquímicos durante las pruebas, facilita el registro y el análisis de las respuestas obtenidas en cada experimento.

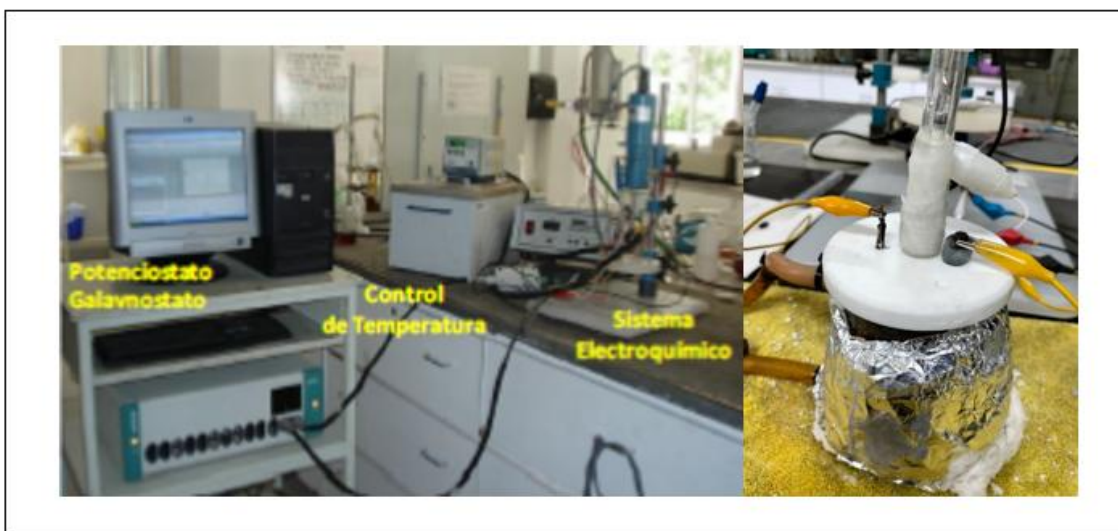


Figura 6. Sistema experimental para análisis electroquímico.

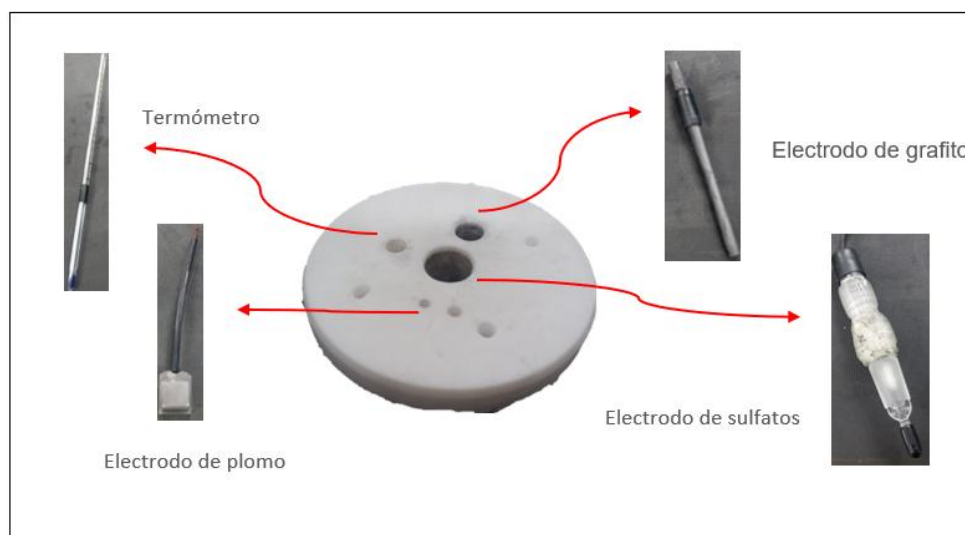


Figura 7. Imagen de la tapa de la celda de vidrio con orificios para electrodos y un termómetro.

3.4 Técnicas electroquímicas.

3.4.1 Voltamperometría Cíclica.

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica ampliamente utilizada para investigar procesos electroquímicos, ya que permite identificar y caracterizar reacciones de oxidación y reducción a partir de la respuesta de corriente obtenida en función de un barrido de potencial controlado. El principio básico consiste en aplicar una variación lineal de potencial al electrodo de trabajo, partiendo de un potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), hacia valores más positivos (dirección anódica) o más negativos (dirección catódica), y posteriormente invertir la dirección del barrido hasta cerrar el ciclo. La dirección de barrido se selecciona según el tipo de reacción (anódica o catódica) a estudiar. El resultado es una curva corriente vs potencial que representa los procesos faradaicos (reacciones redox) y no faradaicos (e.g. adsorción) del sistema, en la que los picos obtenidos se relacionan con las reacciones electroquímicas específicas.

En este estudio, la voltamperometría cíclica se empleó para identificar las etapas y los mecanismos de reacción en la refinación del plomo, tanto en el medio alcalino alternativo como en el sistema ácido convencional. La evaluación de la posición y magnitud de los picos registrados se realizó en función de las condiciones del sistema (sección 3.1), como composición del electrolito, el pH, la temperatura (25 y 85 °C), la velocidad de barrido de potencial (50, 100 y 200 mV/s) y el efecto de la agitación del sistema. Con base en la especiación del plomo en las condiciones evaluadas, se propusieron posibles secuencias de etapas del proceso global de refinación ⁽⁴³⁾. Este enfoque permitió evaluar la influencia de las condiciones del sistema en la deposición y de la disolución del metal, así como en la formación de especies intermedias.

3.4.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es una técnica electroquímica potencioestática utilizada para investigar procesos de transferencia de electrones y transporte de masa en la interfase electrodo–solución. Se basa en la aplicación de un potencial constante, de modo que la corriente se registra como función del tiempo. La evolución temporal de la corriente puede deberse a distintos fenómenos. Una disminución progresiva se asocia al agotamiento de las especies electroactivas en la interfase y evidencia el control difusional. Por otro lado, un incremento sostenido de la corriente puede indicar, por una parte, aumento del área electroactiva del electrodo debido al crecimiento tridimensional de fases sólidas y/o a la formación de picaduras durante la oxidación, y por otra parte, cambios característicos en la respuesta de corriente pueden reflejar la ocurrencia de reacciones consecutivas, la catálisis de un proceso o la aparición de una segunda reacción más rápida que la anterior.

En este estudio, la CA se aplicó para analizar la refinación de plomo en los medios convencional y alternativo, evaluando cómo las condiciones del sistema (composición, pH del electrolito, temperatura y potencial aplicado) afectan los mecanismos de reacción. El análisis de los cronoamperogramas permitió distinguir si el proceso está controlado por difusión de especies, por cinética de reacción o por fenómenos combinados, y establecer correlaciones con los procesos identificados en la voltamperometría cíclica.

4. Resultados de proceso alternativo para la fundición de Pb a partir de residuos metalúrgicos.

El análisis de los productos de la **primera etapa de fundición** mostró que todas las pruebas contenían un botón de metal, aunque con pesos variables. Esta diferencia se explica por la adición de escorias PMP (Planta de Metales Preciosos) en ciertas fundiciones (ver figuras 8 a 11).



Figura 8. Fundición 1 izda. a dcha. Metal (10.3 g), mata (66.3 g) y escoria (6.3 g).



Figura 9. Fundición 2 izda. a dcha. Metal (19.88 g), mata +10 m (54.48 g) y mata -10 m (20.81 g).



Figura 10. Fundición 3 izda. a dcha. Metal (16.40 g), mata +10 m (46.42 g) y mata -10 m (30.25 g).



Figura 11. Fundición 4 izda. a dcha. Metal (8.59 g), mata +10 m (21.85 g), mata -10 m (53.92 g) y escoria (1.0 g).

En los casos en que se añadieron escorias PMP (Planta de Metales Preciosos), la masa del botón de metal aumentó. Esto se debe a que las impurezas de metales valiosos presentes en dichas escorias se incorporaron al metal principal. En contraste, las fundiciones sin escorias PMP (Planta de Metales Preciosos) produjeron botones de menor peso.

El análisis de los productos de fundición reveló de manera consistente, dos fases principales: metálica y mata. Sin embargo, en las Fundiciones 1 y 4, se observó algo de material parecido a material sin fundir. Este material fue clasificado como escoria, pero su apariencia visual se asemeja a coque sin reducir. Esto indica que el proceso de reducción fue incompleto. Debido a esto, ninguno de los productos se ensayó.

La evaluación de los resultados de la primera etapa de fundición fue clave para realizar las modificaciones necesarias en las cargas de materiales, con miras a mejorar el rendimiento de la **segunda etapa de fundición**.

Al analizar los productos de esta segunda etapa de fundición, se encontró que todas las muestras contenían un botón de metal, aunque con pesos distintos. Esta variación se atribuye a la adición de escorias PMP (Planta de Metales Preciosos) en ciertas fundiciones (ver figuras 12 a 15).



Figura 12. Fundición 5 izda. a dcha. Metal (22.35 g), mata (62.90 g), material sin fundir (4.25 g), escoria con restos de crisol (5.42 g) y metal con escoria (1.45 g).



Figura 13. Fundición 6 izda. a dcha. Metal (19.56 g), mata (60.41 g), material sin fundir (4.48 g).



Figura 14. Fundición 7 izda. a dcha. Metal (20.82 g) y mata (73.21 g).



Figura 15. Fundición 8 izda. a dcha. Metal (17.85 g) y mata (72.01 g).

Al igual que en la etapa anterior en todas las fundiciones sólo se obtuvieron 2 fases principales: metálica y mata. En los productos de las fundiciones 5 y 6, se encontró material sin fundir. Por su apariencia, predominantemente en trozos negros, se identificó como coque sin reaccionar. A diferencia de la etapa anterior, y dado que se utilizan cargas de fundición, esta situación podría deberse a un exceso de coque en la mezcla. La presencia de coque no consumido sugiere que la cantidad agregada superó la necesaria para reducir los óxidos metálicos presentes en la carga. Estos resultados indican que el proceso de fundición fue incompleto, por lo que, ninguno de los productos se ensayó.

El análisis visual de los productos de la segunda etapa de fundición, en particular de las fundiciones 5 y 6 donde se encontró coque sin fundir, llevó a realizar de ajustes en las cargas de coque de la **tercera etapa de fundición**. Estas modificaciones se hicieron específicamente para evaluar el coque de la Minera México el cual contenía 75.6 % de carbón fijo respecto a otro coque con 85 % de carbón fijo.

Con base en la evaluación de los coques de Minera México y de la Facultad de Ingeniería, los resultados de la tercera etapa de fundición empezaron a ser aceptables (ver figuras 16 a 19).

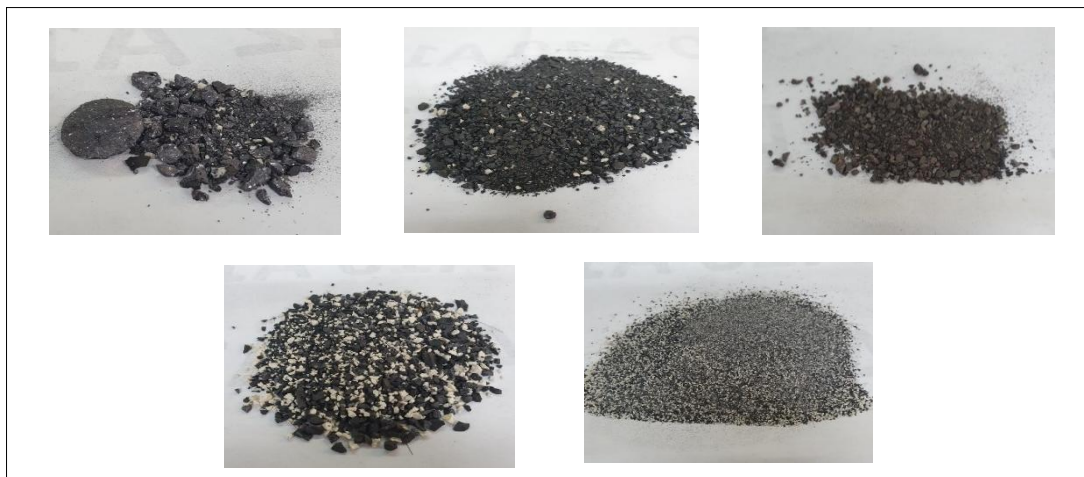


Figura 16. Fundición 9 izda. a dcha. Metal (20.92 g), mata (44.34 g), material sin fundir (3.22 g), escoria con restos de crisol (26.8 g) y metal-escoria-crisol (11.05 g).

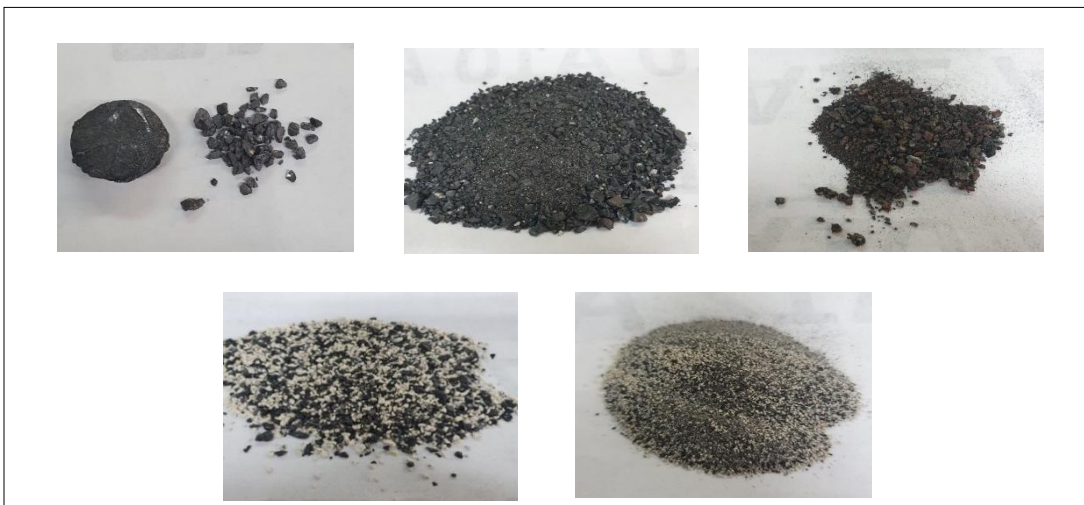


Figura 17. Fundición 10 izda. a dcha. Metal (17.02 g), mata (54.78 g), material sin fundir (3.60 g), escoria con restos de crisol (18.73 g) y metal-escoria-crisol (12.67 g).

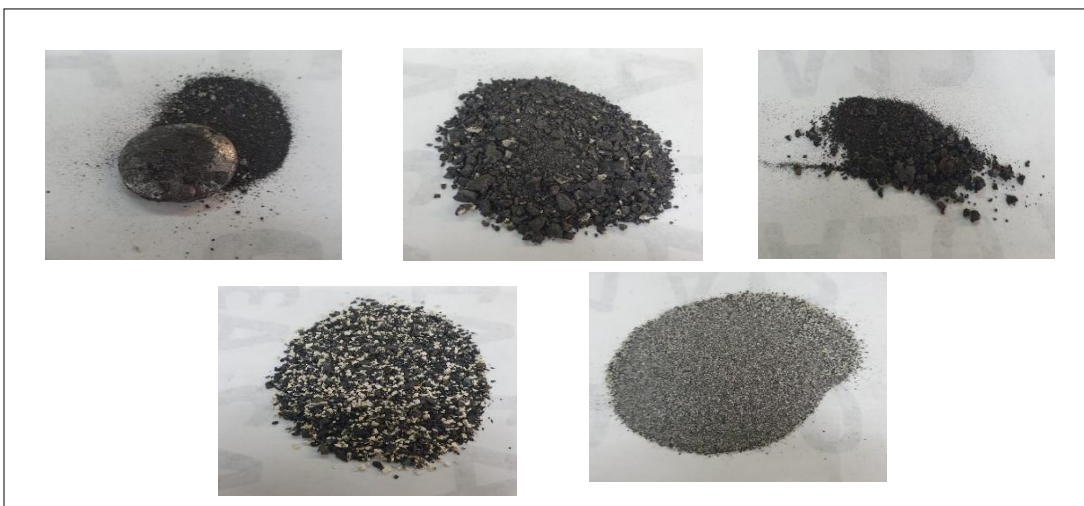


Figura 18. Fundición 11 izda. a dcha. Metal (23.00 g), mata (31.21 g), material sin fundir (2.40 g), escoria con restos de crisol (40.06 g) y metal-escoria-crisol (19.85 g).



Figura 19. Fundición 12, izda. a dcha. Metal (19.21 g), mata (63.29 g) y metal-escoria-crisol (19.85 g).

Al analizar visualmente los productos de esta etapa de fundición, se encontró que en las fundiciones 9, 10, y 11 se logró obtener una separación efectiva en tres fases: metálica, mata (magnética) y escoria (no magnética). Sin embargo, se encontró material sin fundir, que no era coque, lo que indica un problema distinto al de las etapas anteriores y posiblemente en los materiales aportadores de Pb. Los resultados de la fundición 12 difieren notablemente. No se formó la fase escoria y no se encontró material sin fundir, lo que sugiere que la composición de la carga a fundir fue distinta y evitó la formación de la fase escoria. Ninguno de los productos se ensayó.

De acuerdo con la información anterior, se realizaron ajustes en las cantidades de los materiales a fundir, en especial en el coque para la **cuarta etapa de fundición**. Adicionalmente, se decidió procesar una carga de material mayor para obtener una mayor cantidad de plomo crudo (ver figuras 20 a 26).



Figura 20. Fundición 13, carga recién vaciada y carga fría.

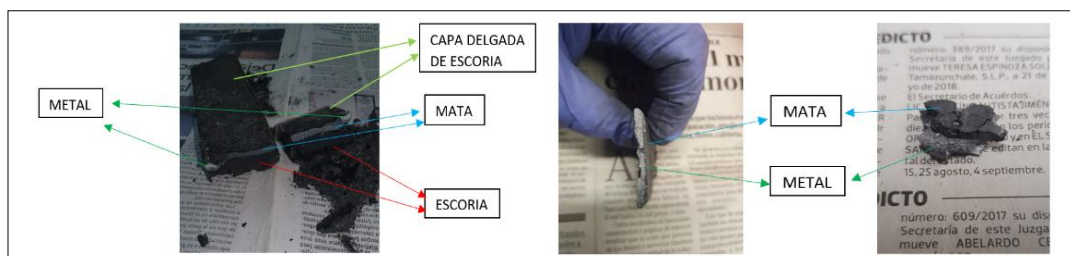


Figura 21. Fundición 13, fases obtenidas metal, mata y escoria.



Figura 22. Fundición 13. izda. a dcha. Metal (146.54 g), mata (70.58 g) y escoria (282.53 g).



Figura 23. Fundición 13. Escoria con mata (47.37 g), material magnético sin fundir (50.46 g) y material no magnético sin fundir (8.45 g).



Figura 24. Fundición 14, carga recién vaciada y carga fría.



Figura 25. Fundición 14, fases obtenidas metal, mata y escoria.

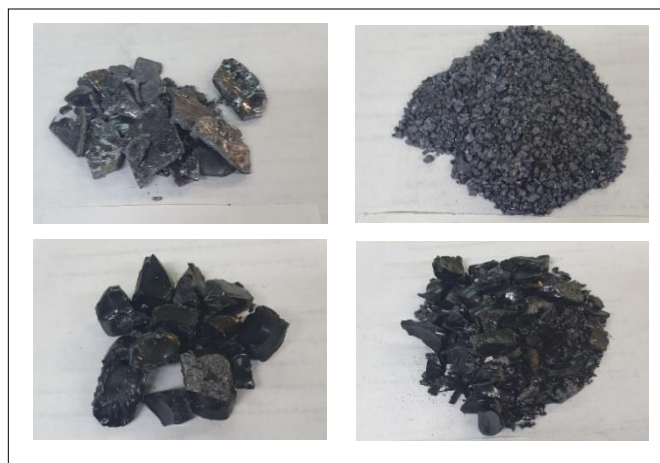


Figura 26. Fundición 14, izda. a dcha. Metal (87.28 g), mata (120.45 g), escoria (158.53 g) y escoria con mata (186.52 g).

El análisis de los productos de la cuarta etapa de fundición mostró resultados aceptables. Aunque se lograron los productos esperados, con la formación de las tres fases (metal, mata y escoria), el metal obtenido presentó una fragilidad significativa, es decir muy quebradizo. Esta característica sugiere que el metal tiene un bajo contenido de plomo y un alto en hierro, lo que indica, a pesar de que la separación de fases fue exitosa, la pureza del metal es baja. Por esta razón, se omitió el ensayo de los productos.

A partir de los resultados de la etapa anterior, se ajustaron las cargas de los materiales para la **quinta etapa de fundición**. Estos ajustes llevaron a una mejora significativa en los resultados. Las fases de metal, mata y escoria estaban bien definidas y fáciles de identificar, lo que indica un proceso de fundición más exitoso. El metal obtenido fue de mejor calidad, ya que no era quebradizo, a diferencia del de la etapa anterior (ver figura 4.20). Este resultado sugiere un mayor contenido de plomo. Por lo cual, los productos se enviaron a analizar químicamente mediante absorción atómica, obteniéndose los siguientes resultados: (TABLA 7 y Figuras 27 y 28).

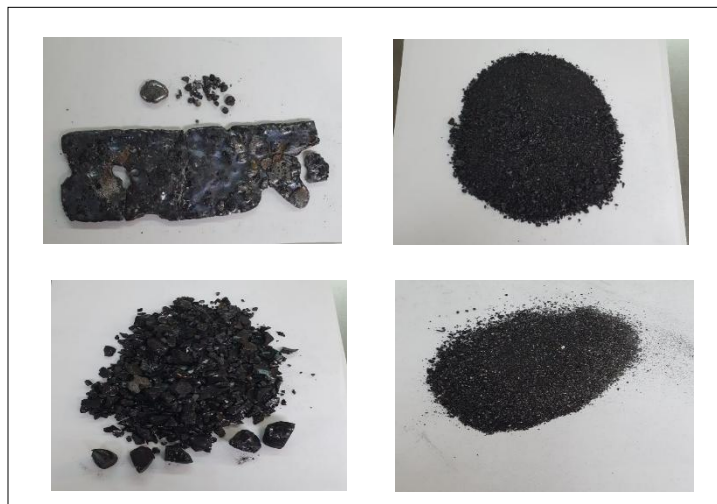


Figura 27. Fundición 15, izda. a dcha. Metal (118.42 g), mata (166.05 g), escoria / mata (327.87 g) y escoria / polvo de metal (5.98 g).

Tabla 7. Ensayo químico de los productos obtenido en la quinta etapa de fundición.

PRODUCTOS FUNDICIÓN 15	LEY (%)							
	Pb	Ag	Cu	As	Fe	Zn	Sb	Bi
METAL	61.1	0.206	0.852	2.55	0.0063	N.D.	10.71	19.200
MATA	19.3	0.1812	7.65	0.52	14.14	0.84	0.759	0.357
ESCORIA/MATA	9.2	0.0768	3.163	0.565	15.6	0.43	0.773	0.244
ESCORIA/POLVO	37.7	0.29	6	3.36	2.363	0.105	4.28	4.68

N.D. = No detectado.

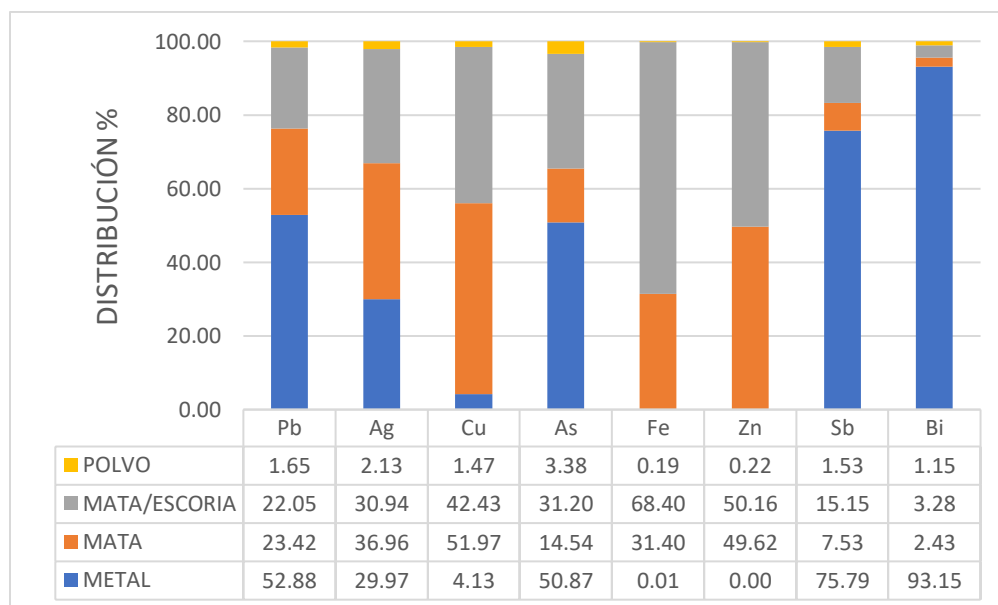


Figura 28. Distribución de metales en los productos de la fundición 15.

A pesar de las mejoras en la separación de fases, los resultados de la fundición 15 (quinta etapa) muestran un rendimiento y una pureza aún bajos.

El metal obtenido contiene sólo **61.1 % de plomo**. Este porcentaje es significativamente bajo, lo que indica que el metal aún contiene una elevada cantidad de impurezas adicionales. La distribución de sólo **52.88 %** revela que casi la mitad del plomo presente en la carga inicial se pierde durante la fundición.

Estos porcentajes bajos sugieren que las condiciones actuales de la fundición no son las adecuadas para elevar la recuperación de plomo. Es probable que una cantidad considerable del plomo se esté yendo a la fase mata o a la escoria.

De acuerdo con la evaluación de la etapa anterior, en la **sexta etapa de fundición**, se duplicó la carga de la prueba 15 para las fundiciones 16 y 17. El objetivo fue evaluar el efecto de la adición de chatarra de hierro al proceso de fundición, por lo que se agregaron 8 g a la primera y 10 g a la segunda, después de que las cargas estuvieran fundidas.

Los resultados de esta sexta etapa de fundición superaron a los de la quinta, lo que demuestra una mejora significativa en el proceso. Las fases de metal, mata y escoria estaban bien definidas y eran fáciles de identificar, lo que indica una separación más eficiente. La calidad del metal obtenido estaba mejor definida y, lo más importante, presentaba un mayor contenido de plomo, superando los resultados de las etapas anteriores (ver figuras 29 a 32).



Figura 29. Fundiciones 16 y 17, cargas fundidas.

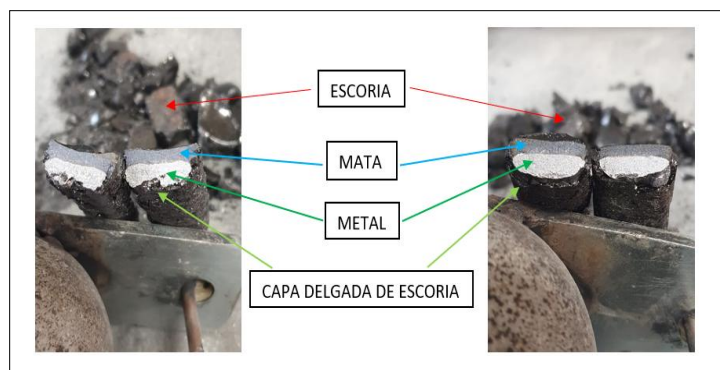


Figura 30. Fundiciones 16 y 17, lingote con las fases obtenidas metal, mata y escoria.

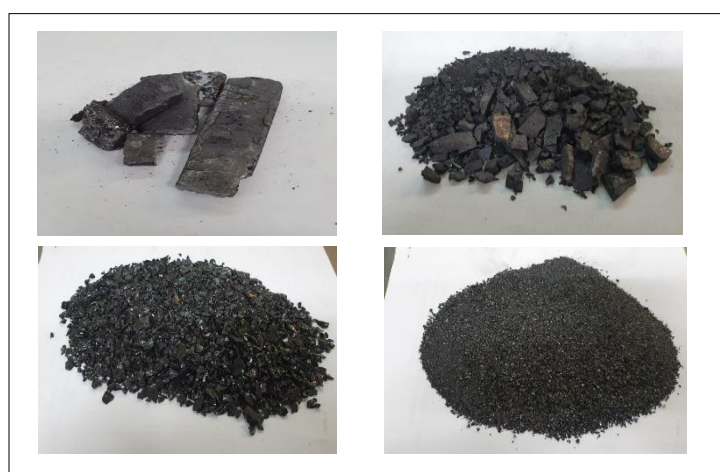


Figura 31. Fundición 16, metal (167.09 g), mata (87.35 g), escoria + 10 m (201.77 g) y escoria -10 m (145.75 g).



Figura 32. Prueba 17, metal (169.99 g), mata (73.40 g), escoria + 10 m (189.30 g) y escoria -10 m (154.78 g).

Posteriormente, los metales obtenidos se refinaron mediante una nueva fundición para obtener un producto más limpio. Estos metales refinados y los demás productos de la fundición se sometieron a un análisis químico por absorción atómica, obteniéndose los siguientes resultados (Tablas 8, 9 y 10, y Figuras 33 a la 36).



Figura 33. Metal de la fundición 16 refinado (160.97 g) y dross (4.62 g).



Figura 34. Metal de la fundición 17 refinado (151.60 g) y dross (18.01 g).

Tabla 7. Productos de la refinación (g).

PRODUCTOS	PRUEBA 16	PRUEBA 17
METAL	160.97	151.60
MATA	87.35	73.40
ESCORIA	347.52	344.08
DROSS	4.62	18.01
TOTAL	600.46	587.09

Tabla 8. Ensayo químico de la refinación del metálico y las fases generadas en la prueba 16.

PRODUCTOS FUNDICIÓN 16	PESO (g)	% PESO	LEY (%)							
			Pb	Ag	Cu	As	Fe	Zn	Sb	Bi
METAL	160.97	26.81	75	1.05	1.963	2.4	0.077	N.D.	9.44	12.600
MATA	87.35	14.55	23.7	0.452	16.68	0.589	22.34	0.8	0.406	0.267
ESCORIA	347.52	57.88	3.1	0.042	1.379	0.381	17.61	0.4	0.462	0.1092
DROSS	4.62	0.77	43.69	0.578	18.83	2.66	7.55	0.2	2.606	3.07
CABEZA CAL.	600.46	100	4.28	0.063	0.649	0.162	2.252	0.06	0.479	0.583

N.D. = No detectado.

Tabla 9. Ensayo químico de la refinación del metálico y las fases generadas en la prueba 17.

PRODUCTOS FUNDICIÓN 17	PESO (g)	% PESO	LEY (%)							
			Pb	Ag	Cu	As	Fe	Zn	Sb	Bi
METAL	151.6	25.25	76	0.999	1.34	1.13	0.589	N.D.	8.08	13.300
MATA	73.4	12.22	16.6	0.398	1.707	1.18	27.5	0.5	0.606	0.358
ESCORIA	344.08	57.30	3.19	0.099	1.836	0.321	15.78	0.4	0.339	0.086
DROSS	18.01	3.00	35.9	0.647	13.76	6.56	14.27	0.1	4.37	4.15
CABEZA CAL.	587.09	100	4.11	0.064	0.343	0.138	2.211	0.05	0.416	0.609

N.D. = No detectado.

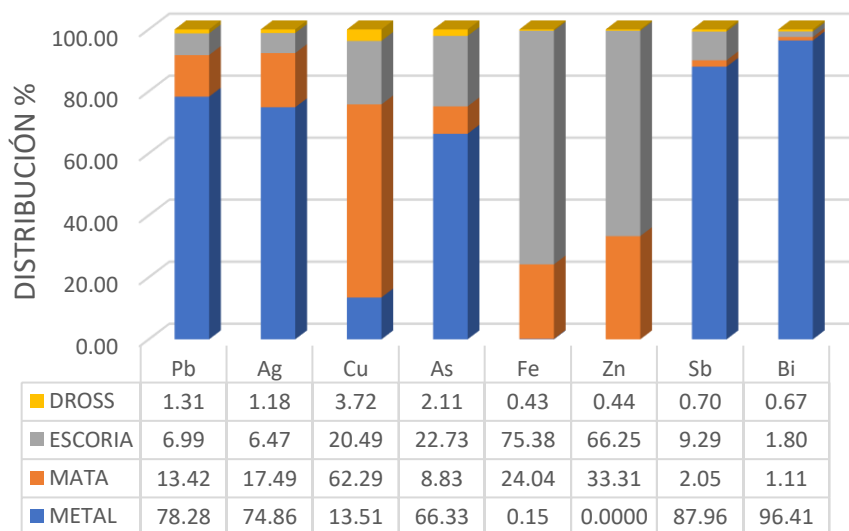


Figura 35. Distribución de metales en los productos de la fundición 16.

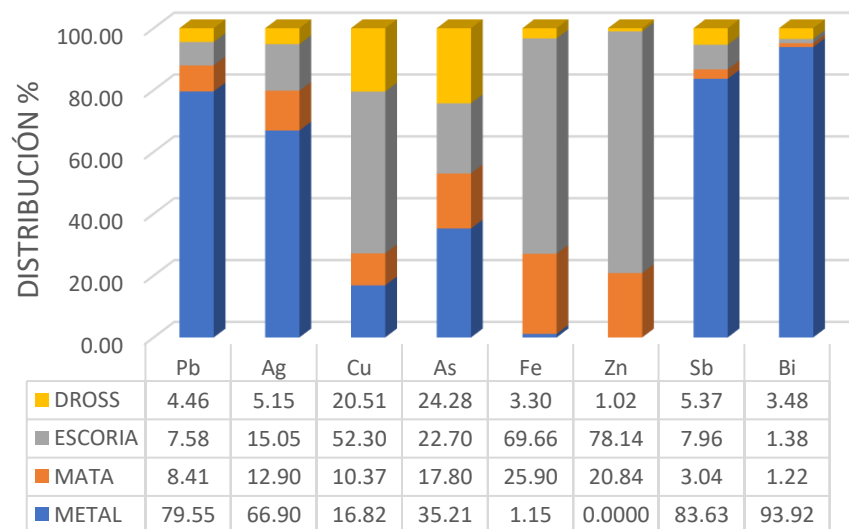


Figura 36. Distribución de metales en los productos de la fundición 17.

La sexta etapa de fundición, que incluyó las pruebas 16 y 17, arrojó resultados superiores a los de la etapa anterior. Se obtuvieron porcentajes de plomo (Pb) del 75% y 76% en el metal, con distribuciones del 78.28% y 79.55%, respectivamente. Estos resultados son considerados aceptables y demuestran la eficacia del proceso para lograr una fijación óptima del azufre en la mata, lo que, a su vez, minimiza las emisiones de dióxido de azufre (SO_2). Adicionalmente, el proceso produjo un sistema de tres fases claramente identificables y estables: metal, mata y escoria.

Dada la alta calidad de los resultados obtenidos, se decidió refundir los productos metálicos para obtener un único lingote. Este lingote sirvió como material base para la fabricación de cubos de 1 cm de lado, que se utilizaron como electrodos en los estudios electroquímicos.

5. Resultados del estudio electroquímico de proceso de refinación de Pb.

5.1 Estudio voltamperométrico de plomo puro en medio alcalino.

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica utilizando un electrodo de plomo puro en soluciones alcalinas de distintas concentraciones (20, 25 y 30 % NaOH) y a tres temperaturas (25, 80 y 85 °C). A partir de este análisis fue posible identificar las zonas características de oxidación y reducción del sistema ⁽⁹⁾.

En la figura 37 se presenta el comportamiento voltamperométrico del plomo en medio alcalino para las diferentes concentraciones de NaOH. El voltamperograma obtenido para de 20% de NaOH, iniciando el barrido en dirección anódica (hacia potenciales más positivos) y partiendo del potencial de corriente nula (OCP) de -0.58 V (37a) presenta la formación de un pico desde el inicio del barrido de potencial identificado como A1, en seguida se forma una meseta de corriente que va de 0.35 a 0.75V. Finalmente, un segundo pico se presenta en 1.22V, identificado como A2. Al invertir el barrido, se observa un proceso largo de baja corriente (C1) con pico en 0.177V. Finalmente, en la región catódica se observa un proceso caracterizado por un pico ancho en -1.24V (C2) con algunas inflexiones en el trazo. La presencia de múltiples picos, con formas anchas e inflexiones, tanto en las ramas anódica como catódica, sugiere que se trata de un proceso de carácter multietapa. La comparación de los voltamperogramas obtenidos a diferentes concentraciones de NaOH, muestra un comportamiento similar en general; sin embargo, los picos aparecen mejor definidos a medida que aumenta la concentración de electrolito, lo que podría estar relacionado con una mayor estabilidad de las especies de plomo formadas como hidroxocomplejos.

En la figura 38 se aprecia el efecto de la temperatura sobre la respuesta voltamperométrica, a partir del cual puede analizarse la variación en la cinética de los procesos involucrados. Se observa que, al incrementar la temperatura, aumenta significativamente la densidad de corriente asociada a los diferentes procesos (A1, A2 y la meseta de corriente). Cabe señalar que, de acuerdo con la primera ley de

Faraday, la corriente representa la velocidad de transformación de la especie, por lo que un incremento de esta indica una aceleración de las reacciones involucradas. El incremento proporcional de la corriente de los procesos A2 y C1 indica que en estos se presenta el par redox Pb(IV)/Pb(II) , mientras que el para redox Pb(II)/*Pb(0) se produciría en los procesos A1 y C2.

El análisis conjunto de las figuras 38 a 40 evidencia una relación directa entre la concentración de NaOH y el comportamiento electroquímico del sistema. Un mayor contenido de hidróxido de sodio conduce a picos de corriente de mayor magnitud, tanto en la oxidación como en la reducción, además de señales más definidas y estrechas. En voltamperometría, la formación de mesetas de corriente sostenida, durante la oxidación electroquímica de metales, se asocia con la presencia de óxidos de metales válvula; es decir, aquellos que presentan propiedades semiconductoras. Por otro lado, la aparición de picos finos se relaciona con la formación de especies sólidas, cuya presencia limita el paso de la corriente de manera más abrupta que los procesos controlados por difusión. Estos fenómenos se observan en el sistema a medida que aumenta la concentración de NaOH (figura 40). Este comportamiento puede atribuirse a una mayor estabilidad de las especies sólidas (PbO y PbO_2), así como de los complejos solubles en condiciones de alta concentración de OH^- , lo que favorece procesos más selectivos y menos dependientes de la difusión.

En conjunto, los resultados indican que la cinética de oxidación y reducción del plomo en medio alcalino está influenciada tanto por la temperatura como por la concentración del electrolito. Este efecto se debe principalmente a la mayor disponibilidad de iones hidróxido (OH^-), que incrementan la conductividad de la solución y facilitan las reacciones en la interfase electrodo–electrolito. Así, los procesos electroquímicos se presentan mejor definidos, particularmente en las condiciones de 85 °C y 30 % de NaOH, donde el sistema exhibe un comportamiento más estable y transiciones más claras en ambas ramas del voltamperograma.

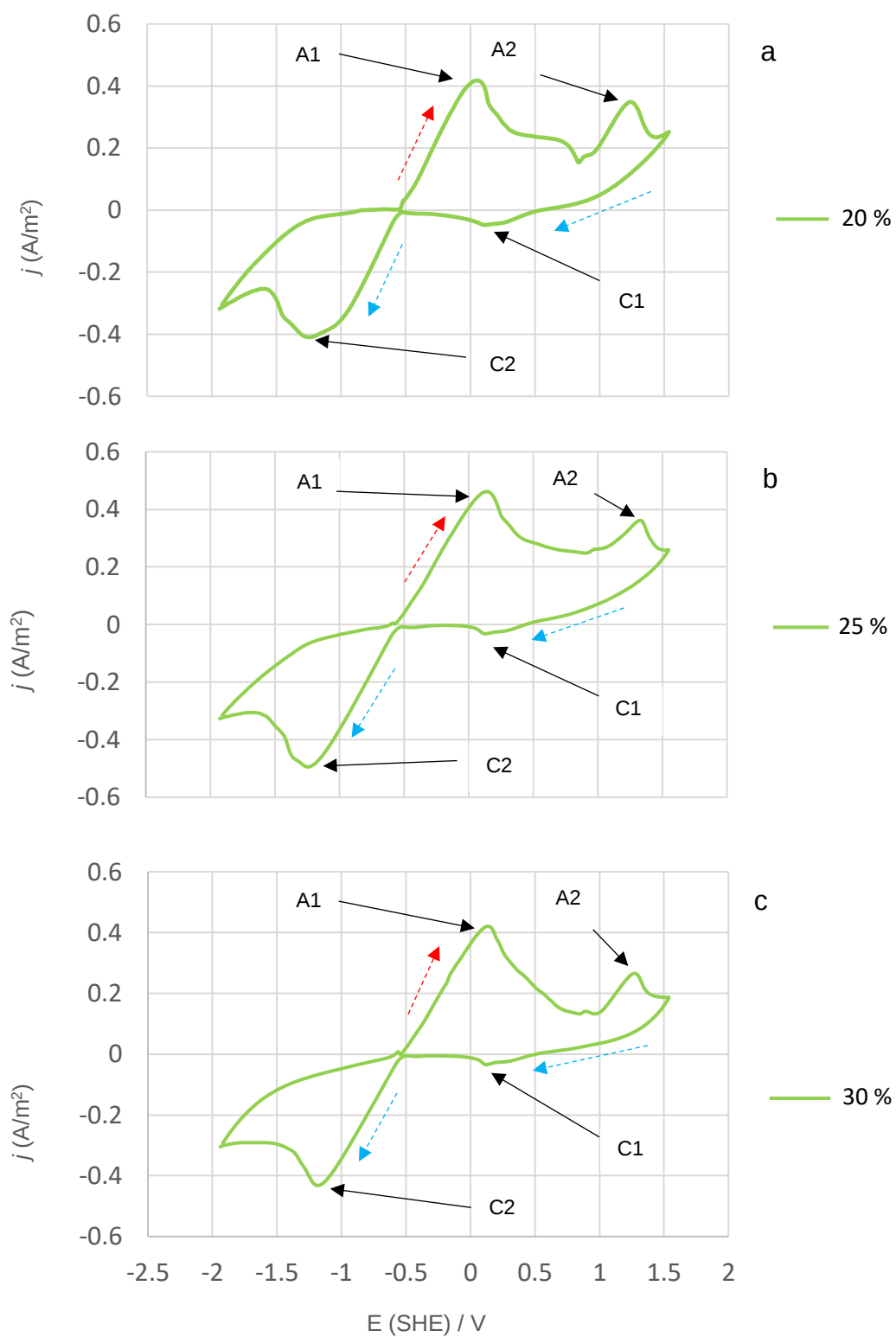


Figura 37. Efecto de la concentración de NaOH en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en solución a 25 °C y con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

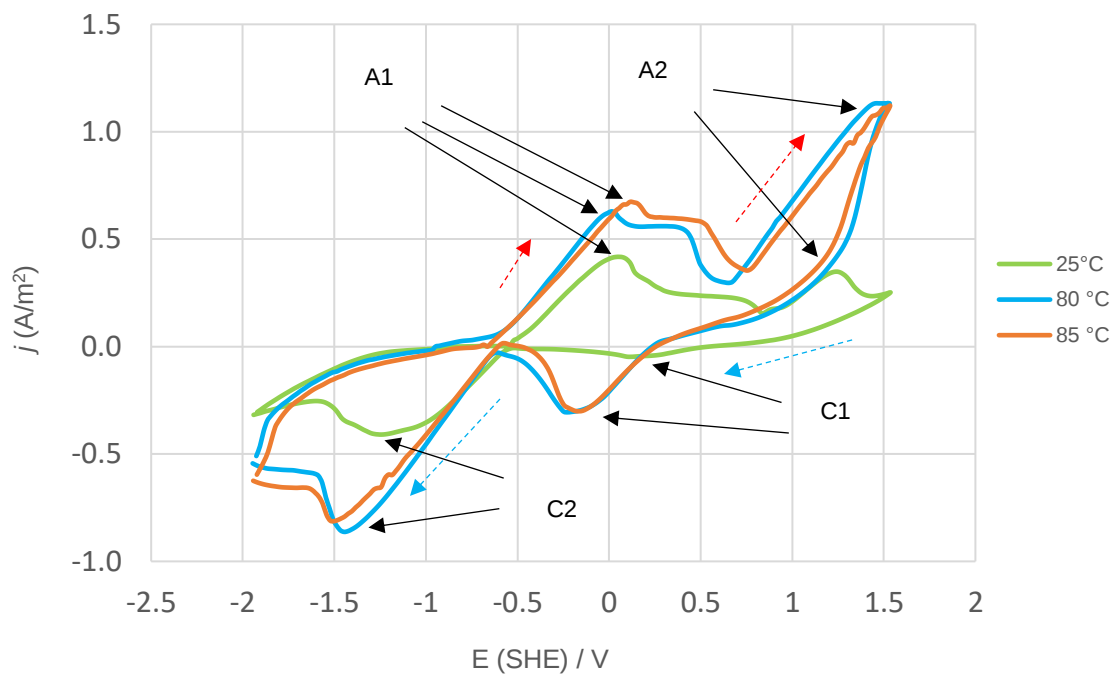


Figura 38. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 20 % NaOH con una velocidad de barrido de 100 mV/s

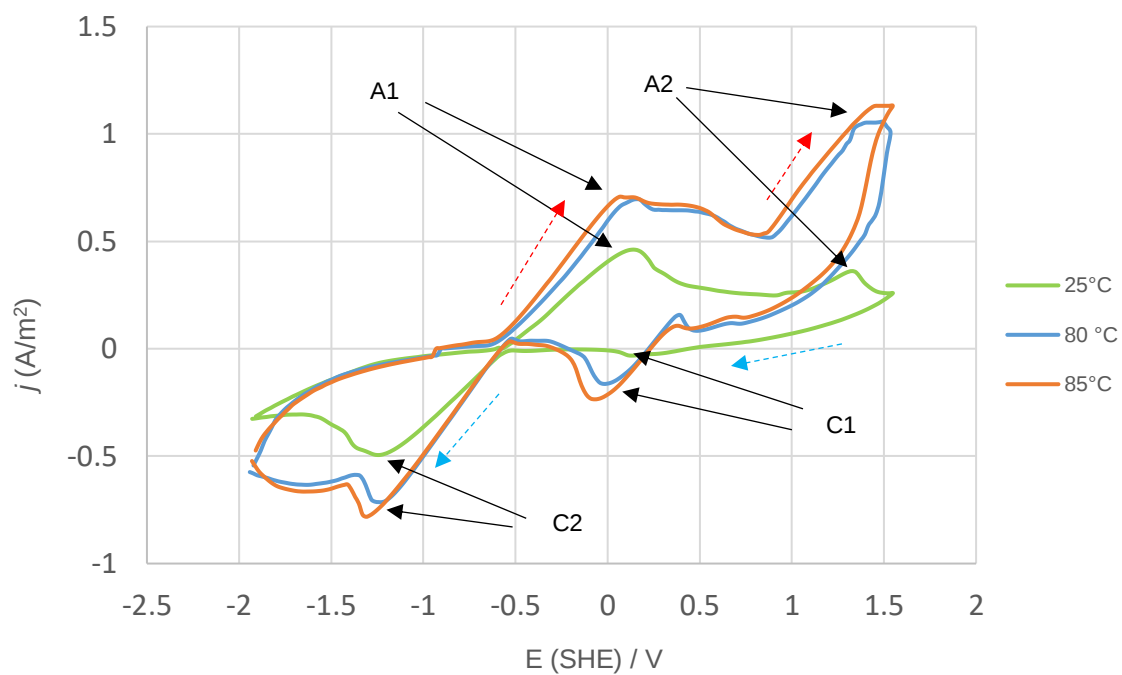


Figura 39. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 25 % NaOH con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

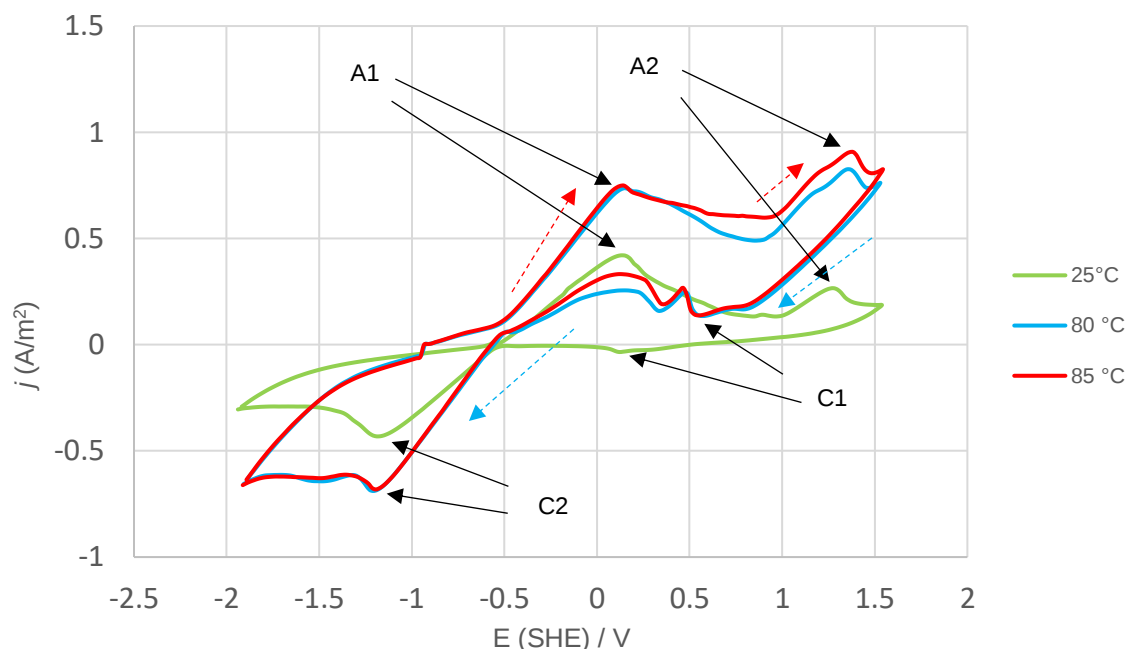


Figura 40. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 30 % NaOH con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

5.2. Estudio voltamperométrico cíclico de plomo puro en medio alcalino alternativo, medio alcalino alternativo con agitación y medio ácido convencional.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se estableció trabajar a una concentración de 25 % de NaOH y a una temperatura de 85 °C, condiciones en las que se observó un comportamiento electroquímico reproducible y con señales bien definidas.

Según se reporta en la literatura ⁽⁹⁾, el proceso anódico (oxidación) implica la disolución del plomo metálico del ánodo. Durante este proceso, el plomo pierde electrones y forma especies de Pb(II). En medio alcalino, éstas no permanecen como cationes libres, sino que se estabilizan en solución como complejos plumbito, principalmente HPbO_2^- , $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, y en condiciones más fuertemente básicas, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. Esta especiación puede variar en función del potencial aplicado, ya que cada especie presenta estabilidad y reactividad electroquímica distintas. A medida

que aumenta el potencial, se favorece la formación de especies más coordinadas, lo que se refleja en la señal voltamperométrica mediante desplazamientos en el potencial de oxidación y cambios en la intensidad de corriente, asociados a la evolución de la cinética y de la naturaleza de los procesos involucrados.

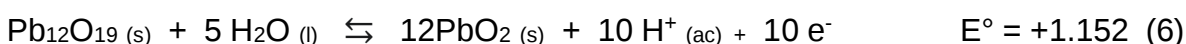
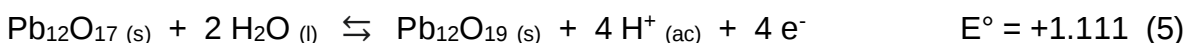
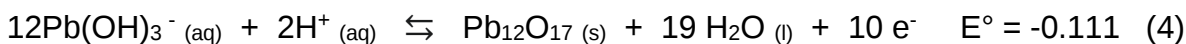
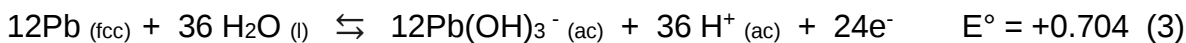
Por otro lado, el proceso catódico (reducción) se caracteriza por la electrodeposición de plomo metálico a partir de dichas especies solubles, con la aceptación de electrones y la liberación simultánea de iones hidróxido en la solución (figura 3). Este ciclo de oxidación–reducción puede representarse simplíficamente como las reacciones electroquímicas 1 y 2:



No obstante, el comportamiento electroquímico depende de la disponibilidad de OH^- .

- En soluciones muy ricas en OH^- (NaOH 25–30 %): se favorece la formación de los complejos más hidroxilados, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ y $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, como se observa en la figura 41; también dependen del potencial aplicado. Bajo estas condiciones, las especies solubles son estables y el proceso de oxidación y reducción se da principalmente a través de los iones plumbito. Los voltamperogramas muestran picos definidos y más estrechos, con corrientes relativamente bajas, lo que refleja procesos más selectivos y menos difusivos.
- En concentraciones intermedias de OH^- (NaOH alrededor del 20 %): la especie predominante es HPbO_2^- , que se encuentra en equilibrio con las formas más protonadas y las más hidroxiladas. Aquí, el sistema presenta picos anódicos y catódicos más amplios, lo que indica una mayor complejidad cinética y la coexistencia de procesos de disolución y de formación de óxidos en la superficie del electrodo.
- En condiciones de OH^- insuficiente (disminución de pH): la estabilización de los complejos de plumbito es limitada, y el sistema tiende a precipitar fases sólidas.

- En este escenario, el Pb metálico y las especies solubles de Pb(II) evolucionan hacia óxidos y polióxidos de plomo, siguiendo una secuencia que puede expresarse mediante las siguientes reacciones:



Estas reacciones, tomadas del diagrama de Pourbaix del sistema Pb–H₂O a un pH cercano a 11 ⁽⁴⁴⁾, ilustran la transformación secuencial de las especies solubles de Pb(II) hacia óxidos cristalinos de plomo, a medida que disminuye la concentración de OH[–] y el medio se vuelve relativamente más ácido. La figura 42 muestra el diagrama potencial–pH, en el que se identifican las regiones de estabilidad de las diferentes especies. Puede apreciarse que, en soluciones con pH alto (alcalino fuerte), los complejos de plumbito son las especies predominantes; mientras que al disminuir el pH, emergen fases sólidas estables los óxidos de plomo PbO y los polióxidos Pb₁₂O₁₇ o Pb₁₂O₁₉, hasta llegar a PbO₂ como producto de oxidación.

En conclusión, los voltamperogramas permiten identificar la transición entre tres escenarios principales: alto NaOH (25 – 30%), con predominio de complejos solubles; NaOH intermedio (~20 %), con participación significativa del ion HPbO₂^{2–} y baja disponibilidad de OH[–], donde se favorece la formación de óxidos y polióxidos de plomo. Cada una de las etapas del proceso de oxidación puede identificarse en los voltamperogramas, siendo más notorias a temperaturas elevadas, en las que la cinética de las reacciones es más rápida y las diferencias entre los escenarios se manifiestan con mayor claridad.

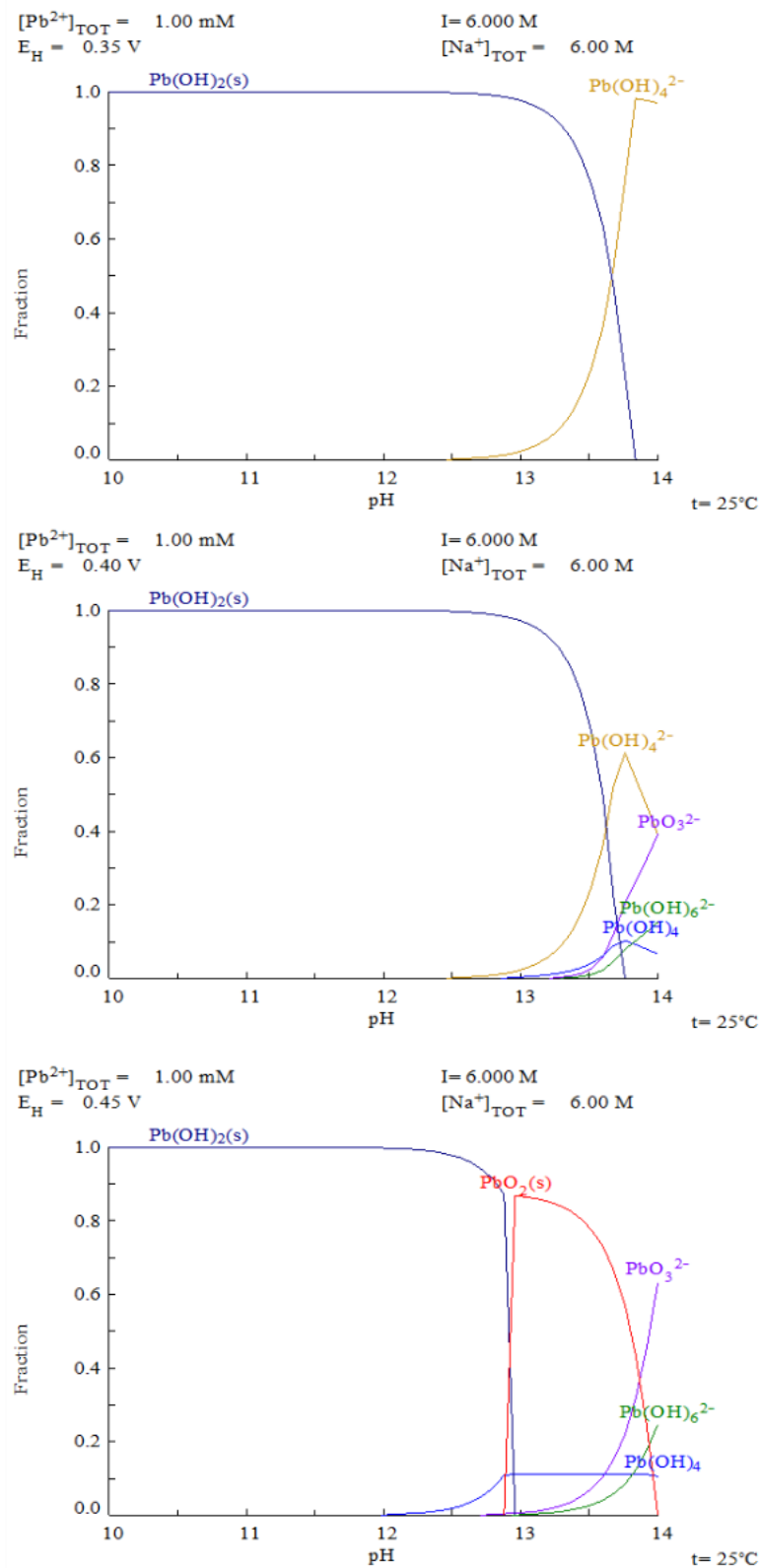


Figura 41. Diagrama de especiación de Pb en solución de 25% NaOH a 298.15 K, 1 bar y a $[Pb] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, El potencial redox para cada sistema se toma en cuenta para cada figura.

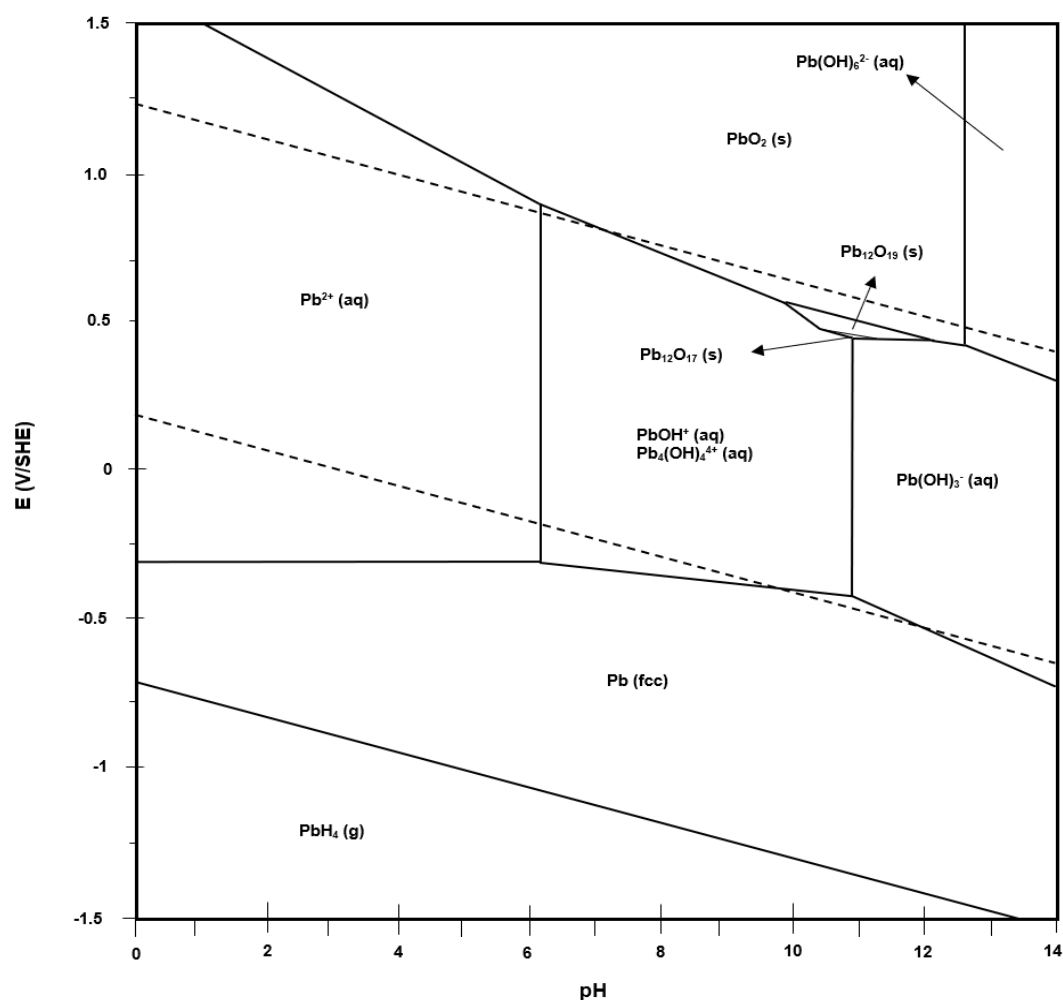


Figura 42. Diagrama de potencial – pH para el sistema Pb – H₂O a 298 K, 1 bar y a [Pb] = 1x10⁻³ mol * L⁻¹ (44).

Con base en lo anterior, a partir de los voltamperogramas se puede definir el primer incremento de corriente como la zona de potencial en la que se presenta la primera etapa de reacción, es decir la zona de estabilidad del ion Pb(OH)₄⁻. Sin embargo, para identificar con precisión las regiones de potencial en las que ocurre cada una de las etapas del mecanismo de reacción previamente mencionado, es necesario realizar un análisis sistemático que consiste en variar el potencial en el que se da la inversión del barrido anódico, y en función de esta acotación se evalúa cómo se manifiestan las diferentes etapas, conforme los cambios de la rama anódica afectan los de la rama catódica.

En la figura 43a se observa que cuando el barrido se invierte en -0.2 V, aparece una sola rampa de corriente (A1). El barrido en dirección positiva y su regreso hacia la

negativa se superponen prácticamente sobre la misma línea. Esto sugiere que no se alcanza una limitación por difusión y que, indistintamente del potencial aplicado, la velocidad de oxidación (flujo de corriente) es la misma. Este comportamiento señala nuevamente un proceso asociado con la disolución o formación de especies solubles. Cuando el barrido se invierte y se alcanza la región de reducción, se observa un pico que sí presenta un efecto difusivo (C1), seguido de otro proceso que no se define como un pico claro, sino como una inflexión en la corriente (C1'). Estos dos procesos observados en la región catódica indican que la reducción de Pb (II) a Pb (0), posiblemente involucra al menos dos procesos relacionados con la reducción de especies solubles de Pb (II) con distinta estabilidad en solución. En la figura 43b se presenta la respuesta obtenida cuando el potencial de inversión anódico es de +0.16 V; es decir, más positivo que en el caso anterior. En este caso, la rama anódica ya no es una rampa lineal, ya que al invertir el barrido se aprecia una inflexión en la línea, lo que sugiere que la cinética varía en esta región (A1). De manera análoga, la rama catódica muestra dos inflexiones en la corriente de reducción, lo que confirma la participación de al menos dos procesos diferenciados cuando el límite anódico alcanzado es -0.2 o $+0.16$ V.

Cuando el potencial de barrido anódico se incrementa hasta $+0.66$ V, la corriente alcanza un valor máximo que se mantiene casi constante durante el barrido, aunque se observan inflexiones que indican la presencia de al menos tres procesos (figura 43c). Dichos procesos parecen estar asociados con la formación de distintos complejos y fases sólidas de plomo, como los óxidos y polióxidos descritos anteriormente para A1, A2 y la meseta de corriente.

A partir de estos resultados, el proceso global puede dividirse en tres intervalos de potencial: Una primera región a potenciales menores que -0.2 V (A1); una segunda región alrededor de -0.2 a $+0.16$ V (meseta anódica), donde se evidencia un segundo proceso; y una tercera región a potenciales superiores a $+0.16$ V (A2), en la que se manifiestan procesos adicionales relacionados con la formación de complejos polinucleares y polióxidos.

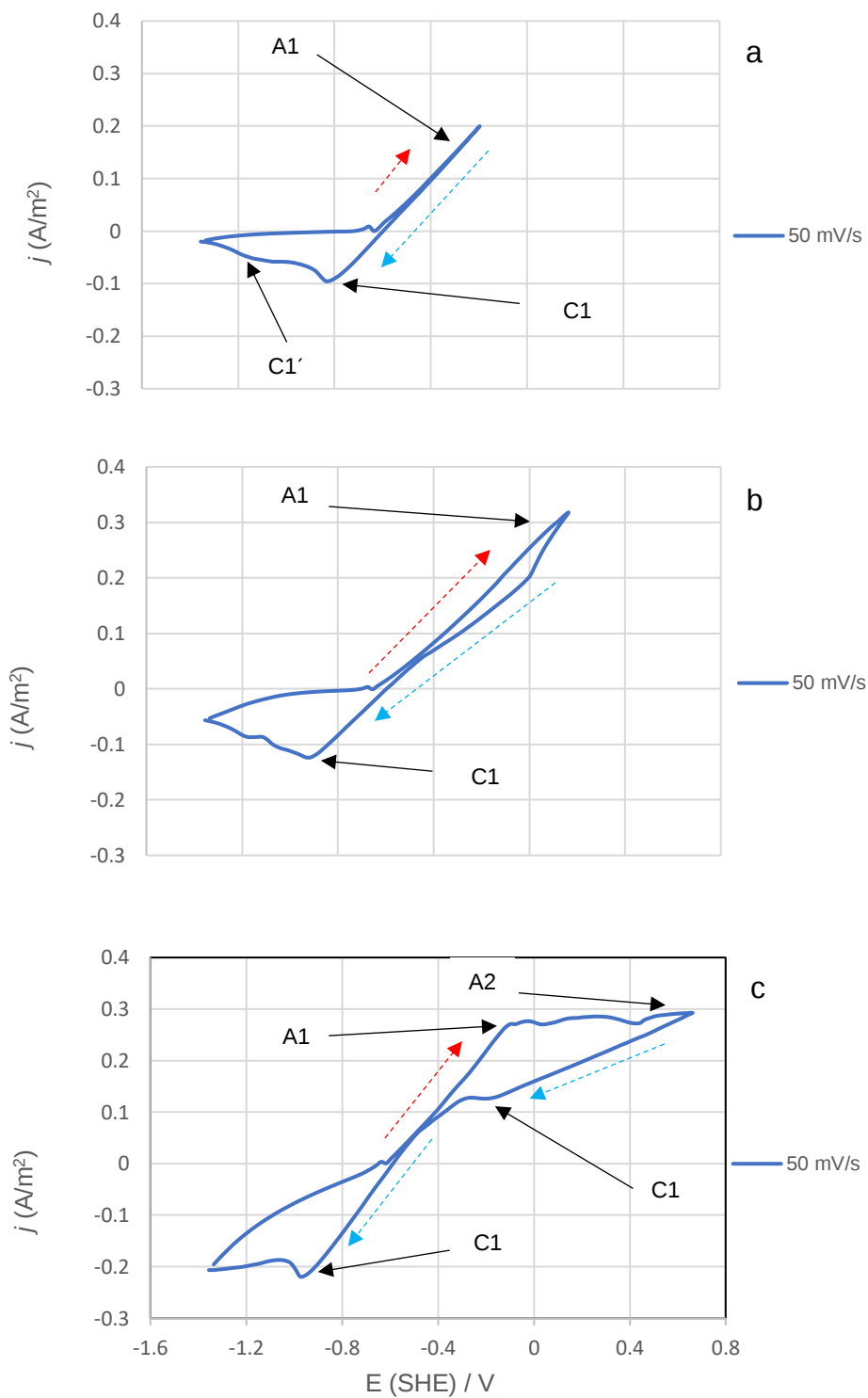


Figura 43. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 25 % de NaOH, a $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un potencial aplicado de a) -0.2 V , b) 0.16 V y c) 0.66 V a -1.34 V .

Los mismos análisis de potencial de inversión se realizaron a una mayor velocidad de barrido (100 mV/s) con el objetivo de definir con mayor claridad la separación entre procesos y los intervalos de reacción. Cabe recordar que la corriente aumenta con la velocidad de barrido y que, en consecuencia, en lugar de picos bien definidos e identificados anteriormente se observan rampas o inflexiones en los voltamperogramas. No obstante, estos cambios permiten identificar con mayor precisión las zonas de potencial donde se producen los distintos procesos, tal como se describe a continuación.

En la figura 44 se presentan los voltamperogramas obtenidos hasta los límites anódicos de -0.2 V, +0.16 V y +0.66 V como potencial de inversión, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Nuevamente, en el primer intervalo, hasta -0.2 V se observa un único proceso. Cuando el potencial de inversión alcanza +0.16 V, la inflexión detectada en el barrido inverso a 50 mV/s ; también aparece en el barrido directo, lo que permite definir mejor el potencial en el que ocurre la transición entre las especies involucradas, el cual es muy aproximado a -0.18 V; Finalmente, cuando el barrido se extiende hasta +0.6 V, la corriente alcanza un máximo y se evidencia una pequeña región limitada por difusión, eliminándose algunas de las inflexiones observadas a velocidades menores y presentándose como un solo proceso de corriente sostenida durante el barrido.

Como se señaló anteriormente, este tipo de comportamiento, caracterizado por una corriente estable, se asocia con el crecimiento de capas conductoras de óxidos de metales válvula, las cuales no llegan a pasivar por completo la superficie, pero sí limitan la reacción debido al transporte a través de dichas capas.

En todos los sistemas se observa un proceso de reducción similar; sin embargo, la corriente involucrada en lo que parecen ser dos procesos de reducción (en la región) aumenta a medida que aumenta el potencial de inversión. Esto indica que la corriente de reducción alcanzada depende de los procesos previamente desarrollados durante la oxidación y de la reversibilidad de las reacciones involucradas. En conjunto, los voltamperogramas de las figuras 43 y 44 muestran que a potenciales de inversión bajos se destacan los procesos de reducción del Pb(II) y su complejo más estable, mientras que al extender el barrido hacia potenciales más positivos se evidencian las etapas de oxidación, asociadas a la formación de óxidos e hidróxidos de plomo, de acuerdo con las reacciones (3) a (6).

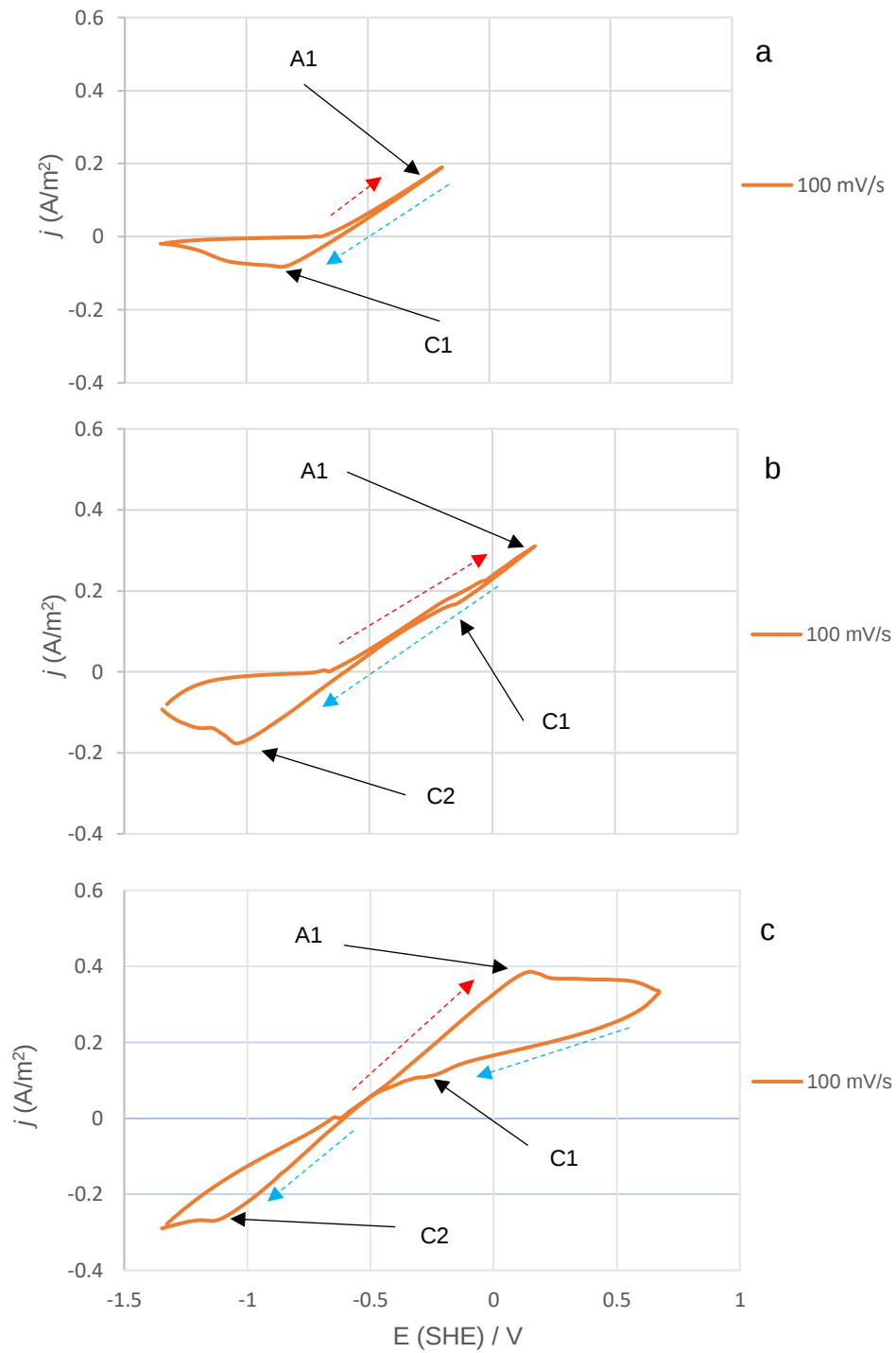


Figura 44. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un potencial aplicado de A) -0.2 V, B) 0.16 V y C) 0.66 V a -1.34 V.

Con el fin de indagar en la naturaleza del estado de agregación de las especies de plomo formadas durante el barrido de potencial anódico, se realizaron estudios adicionales bajo condiciones de agitación de la solución mediante un agitador magnético. Esta condición promueve la convección y, por ende, el transporte de las especies formadas hacia el seno de la solución, además de reducir el espesor de la capa de difusión y facilitar el acceso de iones hidróxido (OH^-), lo que favorece la disolución del Pb. En la figura 45 se comparan los voltamperogramas obtenidos con y sin agitación, a diferentes velocidades de barrido y distintos potenciales de inversión.

Se observa en la figura 45a que en el primer intervalo de potencial, cuando el sistema se somete a agitación, la forma y magnitud del proceso anódico (rampa A1) son similares a las obtenidas cuando la solución está estática. Sin embargo, al comparar la región catódica, se aprecia que la corriente de reducción disminuye notablemente bajo agitación (C2 en la figura 45b), con respecto a la obtenida en el sistema estático (figura 45a). Cabe señalar que la corriente obtenida en la condición con agitación durante la reducción electroquímica (C2) aumenta a medida que aumenta la velocidad de barrido. La agitación favorece el transporte convectivo y reduce el espesor de la capa de difusión, por lo que parte de las especies solubles formadas en el ánodo se aleja de la interfaz electrodo – electrolito; al invertir el barrido, ocurre una contradifusión limitada hacia el electrodo. Al aumentar la velocidad de barrido disminuye el tiempo disponible para su remoción, lo que explica la mayor intensidad relativa de la corriente catódica a velocidades de barrido más altas.

No obstante, asumiendo que la remoción de la especie soluble es completamente eficiente, el pico catódico bajo condiciones de agitación correspondería a la reducción de una fase insoluble formada durante el barrido anódico (inflexión en la rampa anódica).

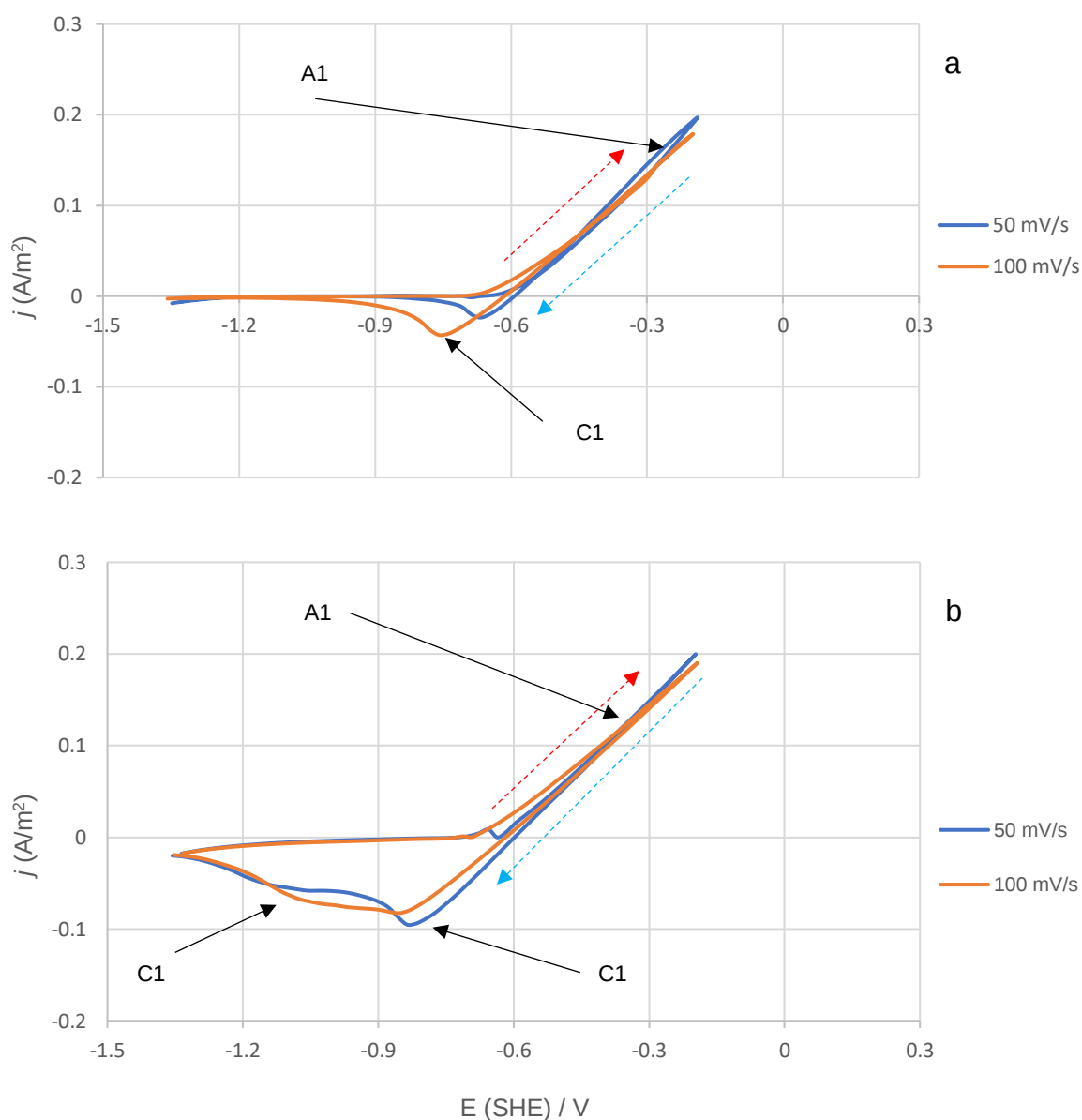


Figura 45. Comparación de la respuesta voltamperométrica de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y $T = 85$ °C, a) sistema estático y b) con agitación a 120 rpm, a diferentes velocidades de barrido y con un potencial aplicado de -0.2 V a -1.34 V.

Cuando se amplía el intervalo de potencial hacia valores más positivos (figura 46), la rampa anódica, inicialmente con inflexiones alrededor de -0.1 V (A2 en 46a), se transforma en una señal que, en su extremo anódico, presenta la aparición de un pico recortado pero definido (A2 en la figura 46b). Este comportamiento es indicativo

de una limitación difusiva y/o de la formación de una especie sólida en la superficie del electrodo. La comparación de la corriente de los procesos de reducción en condiciones con y sin agitación, muestra una disminución significativa con la agitación (C2 en la figura 46b). Cabe destacar que, en solución estática (figura 46a), la diferencia entre las corrientes de reducción obtenidas a 50 y 100 mV/s es más marcada que en el sistema agitado. Este hecho refuerza la hipótesis de que, a potenciales cercanos 0.16 V, se forman especies sólidas que no logran ser removidas por la agitación, y que, en consecuencia, contribuyen en magnitud similar a la corriente asociada al proceso de global de reducción (figura 46a).

Finalmente, cuando el potencial de inversión alcanza + 0.66 V, se observa un cambio importante en ambas ramas del voltamperograma (figura 47). El proceso sostenido que sigue al pico anódico (A2 en la figura 46a) se sustituye por una abrupta disminución de la corriente, lo que forma un pico con características de un proceso de pasivación anódica (A2 en 46b) debido a la formación de especies sólidas. Posteriormente, se presenta otro evento de oxidación, hasta alcanzarse una pasivación casi completa de la superficie. Cabe señalar que, aun bajo condiciones de agitación, la corriente de los procesos de reducción es similar a la de la oxidación, sin alcanzar una reversibilidad cuantitativa, lo que indica que las fases formadas en estos potenciales, muy probablemente polióxidos de plomo, no son eliminadas por la agitación y participan directamente en la pasivación del electrodo.

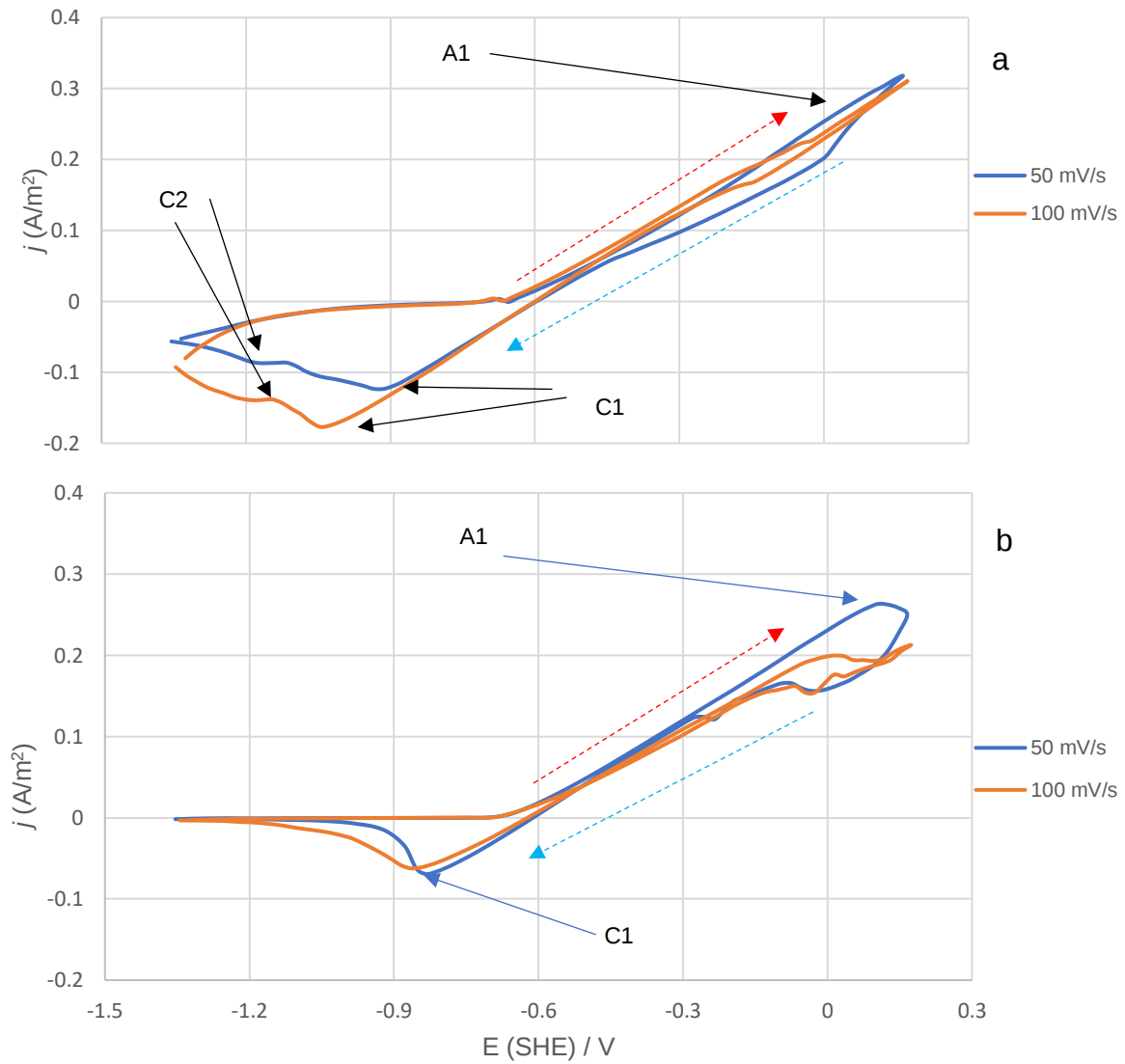


Figura 46. Comparación de la respuesta voltamperométrica de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y $T = 85$ °C, a) sistema estático y b) con agitación a 120 rpm a diferentes velocidades de barrido y con un potencial aplicado de 0.16 V a -1.34 V.

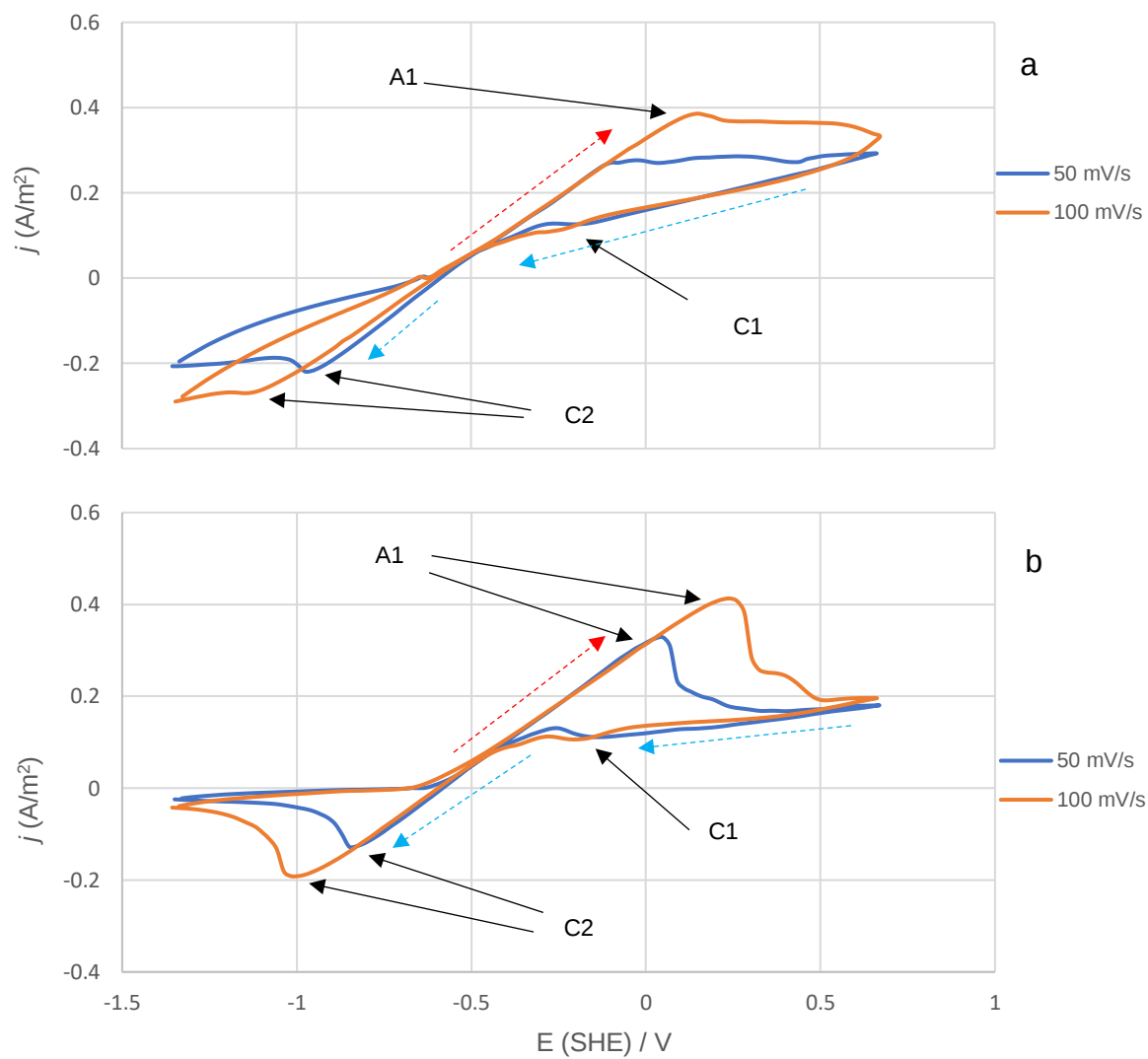


Figura 47. Comparación de la respuesta voltamperométrica de Pb puro en una solución al 25 % NaOH y $T = 85$ °C, a) sistema estático y b) con agitación a 120 rpm, a diferentes velocidades de barrido y con un potencial aplicado de 0.66 V a -1.34

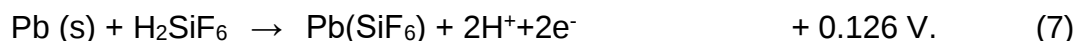
Con base en lo evaluado, hasta la figura 47, para el sistema de electrolito alternativo de electrorrefinación de plomo, utilizando un electrodo de plomo puro, se ha establecido que a bajas concentraciones de OH^- se forman y precipitan óxidos y polióxidos, mientras que a altas concentraciones de OH^- predominan complejos solubles. Sin embargo, los voltamperogramas obtenidos en soluciones de NaOH al 25 % sugieren la posible formación de fases insolubles de Pb durante el barrido anódico, lo cual puede explicarse por variaciones locales de pH en la interfase electrodo–electrolito, como sigue: durante la oxidación anódica se consume OH^- y se genera un microambiente menos alcalino que favorece la precipitación transitoria de óxidos y polióxidos, aun cuando el medio global sea fuertemente básico.

El análisis de los voltamperogramas permitió dividir el proceso en 4 regiones de potencial, identificar las etapas de oxidación y reducción, y comprobar la participación de especies tanto solubles como sólidas. La agitación y la velocidad de barrido confirmaron los distintos grados de estabilidad y solubilidad de dichas especies, así como su contribución a los procesos de reducción y pasivación. En conjunto, estas observaciones permiten definir el mecanismo global de agregación, transformación y reducción/oxidación del plomo en medio alcalino, destacando que:

- Etapa I ($E \leq -0.20 \text{ V}$): predominan especies solubles de plumbito (HPbO_2 , Pb(OH)_3^- , $[\text{Pb(OH)}_4]_2^-$, con procesos de disolución y reducción sin limitación difusiva.
- Etapa II ($-0.20 \text{ V} < E \leq +0.16 \text{ V}$): coexisten especies solubles y fases sólidas iniciales (PbO , óxidos amorfos), lo que se evidencia por inflexiones multietapa en los voltamperogramas.
- Etapa III ($+0.16 \text{ V} < E \leq +0.66 \text{ V}$): se forman y crecen polióxidos $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ y PbO_2 , cuya acumulación provoca la pasivación anódica parcial.
- Etapa IV ($E > 0.66 \text{ V}$): consolidación de PbO_2 con pasivación completa de la superficie.

El análisis anterior y el mecanismo propuesto serán tomados como base comparativa para el estudio en el electrolito ácido del proceso Betts. A continuación, se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema ácido convencional (H_2SiF_6) sin agitación, iniciando en dirección anódica desde el OCP e invirtiendo el barrido de potencial en los tres límites establecidos anteriormente (figura 48 a-c). Asimismo, se presenta el efecto a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 48a se observa que, en el intervalo hasta -0.2 V , no se presentan picos definidos de oxidación ni de reducción, únicamente se observa un ligero incremento de la corriente anódica (A1) hasta 50 A/m^2 ($5 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$). Esta señal apenas perceptible indica que, a dicho límite de potencial, la velocidad de disolución del plomo para formar el complejo fluoro-silicato es muy baja, por lo que, la cantidad de plomo disuelto es mínima. La reacción global de disolución puede representarse como:



Termodinámicamente, en medio ácido, los potenciales de oxidación suelen ser más positivos que en medio alcalino. Para los voltamperogramas en medio ácido, el potencial de circuito abierto (OCP) es de -0.25 V , un valor cercano al potencial termodinámico del par $\text{Pb(II)}^{2+}/\text{Pb(0)}$. En contraste, para el medio alcalino el OCP se encuentra en torno a -0.65 V , es decir, aproximadamente 0.3 V por debajo del potencial redox calculado para esta condición de pH (-0.35 V). Lo anterior indica que el sistema alcalino resulta energéticamente más favorable para la oxidación del plomo; o, dicho de otra manera, el sistema ácido estaría energéticamente desfavorecido, lo cual explica la ausencia de procesos de oxidación importantes en el electrolito de SiF_6^{2-} . No obstante, en el inserto de la figura se aprecia que, durante el barrido inverso, aparece una pequeña señal de corriente (C1) asociada a la reducción de las especies formadas en la rampa inicial anódica.

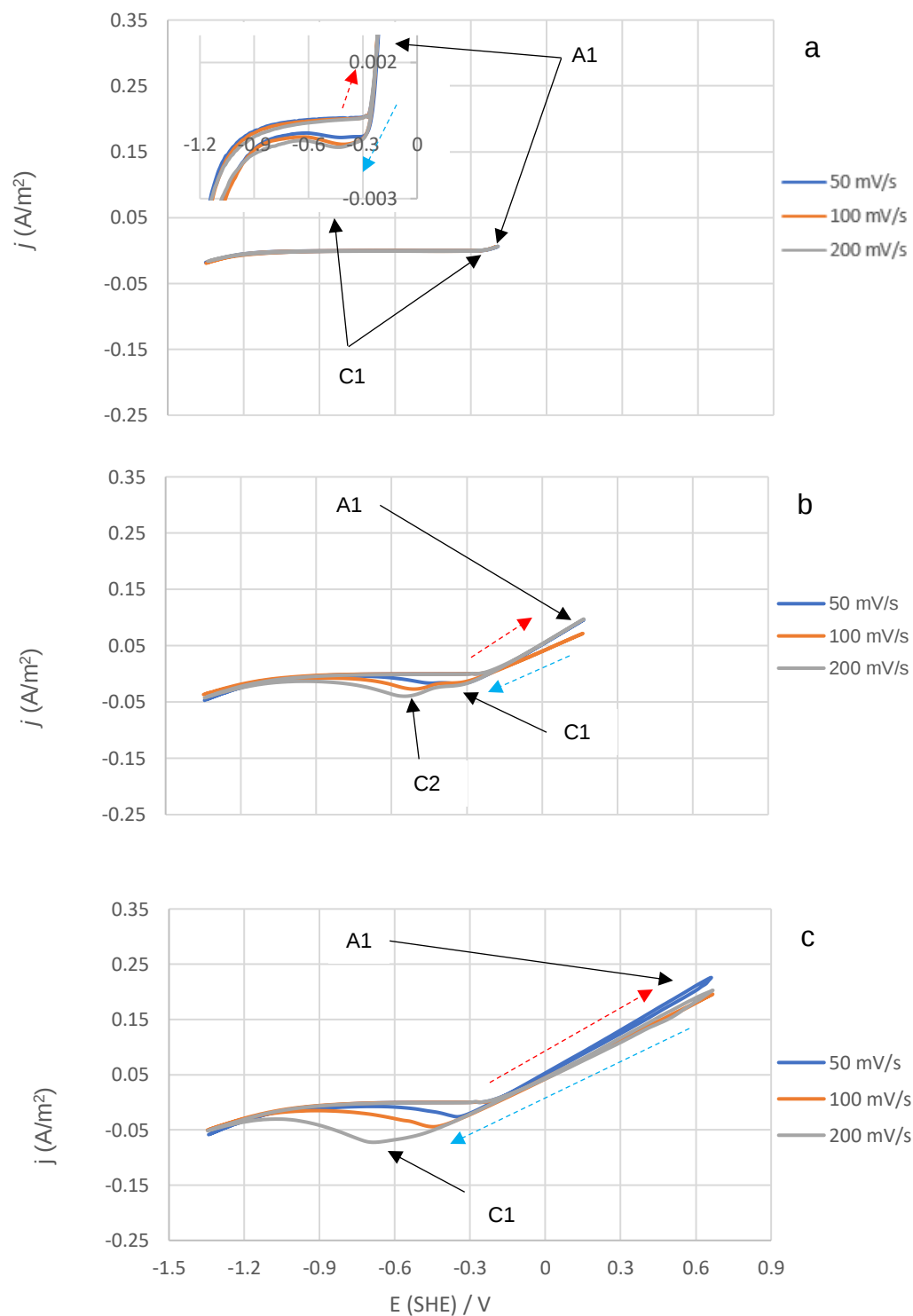


Figura 48. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro en una solución de concentración de 90 g/L de H_2SiF_6 , invirtiendo el potencial anódico a - 0.2, 0.16 y 0.66, mientras que el potencial catódico se mantuvo en -1.34 V.

Al incrementar el potencial de inversión anódico hasta +0.16 V (figura 48b), la corriente comienza a aumentar, describiendo una rampa similar a la observada en el sistema alcalino, lo que confirma que, bajo estas condiciones, el plomo permanece en forma soluble. La comparación entre las respuestas obtenidas para ambos electrolitos muestra que la pendiente de la curva en medio alcalino es aproximadamente 1.6 veces mayor que la obtenida en el sistema fluoro-silicato, lo que indica una mayor velocidad de reacción en dicho medio. Durante el barrido inverso, el sistema ácido exhibe dos procesos de reducción: el primero es independiente de la velocidad de barrido (C1), característico de un proceso superficial (depósito a subpotencial), mientras que el segundo presenta un incremento, que al analizar la corriente alcanzada se observa que ésta incrementa en una proporción definida por la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo cual está en concordancia con la ecuación de Randles-Ševčík, lo que indica un control dominado por difusión.

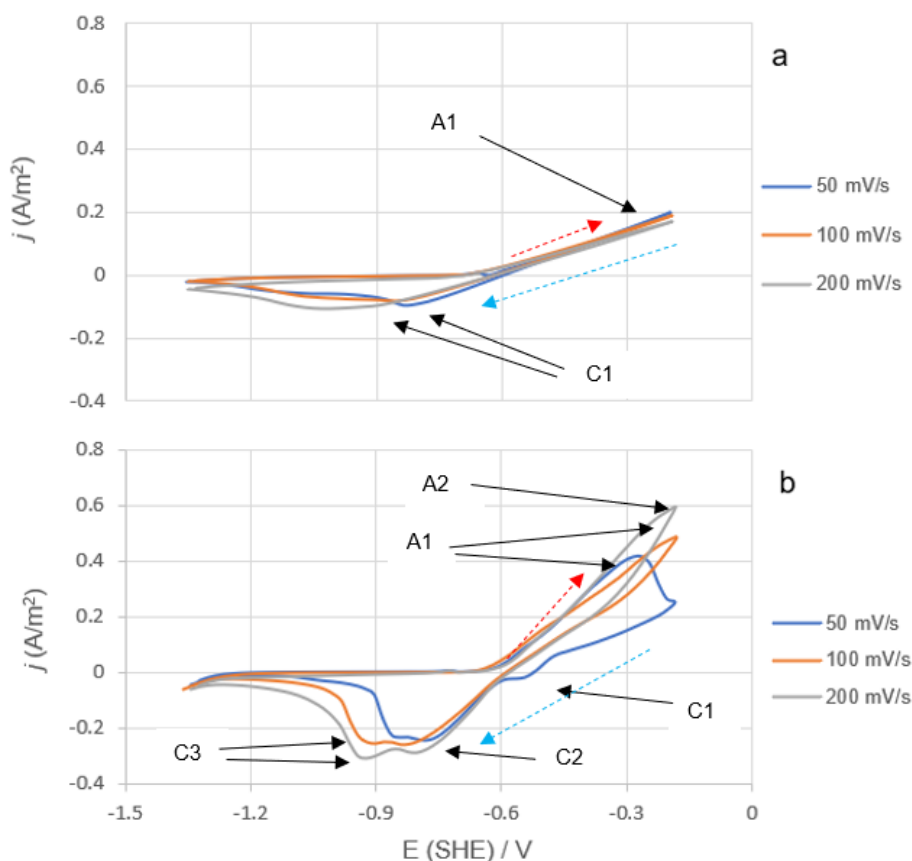
Para un límite de potencial anódico más positivo, cercano a +0.66 V (figura 48c), el comportamiento anódico en el medio ácido mantiene la forma de rampa (A1), lo que indica que la disolución del plomo sigue siendo favorable y que las especies permanecen en fase soluble. Esto contrasta con el medio alcalino, en el que a potenciales superiores a -0.18 V se inicia la formación de fases insolubles. Cabe resaltar que, en el sistema ácido, el Pb(II) se estabiliza predominantemente como el complejo $\text{Pb}(\text{SiF}_6)$, lo que impide la formación de óxidos o polióxidos y mantiene la especie en solución. Finalmente, en la región catódica, los dos procesos de reducción tienden a solaparse a medida que aumenta la magnitud de la corriente. Además, al aumentar la velocidad de barrido, la especie soluble formada alcanza a reducirse en mayor proporción; es decir se observa una mayor corriente en los procesos de reducción, lo que confirma que este proceso está limitado por difusión.

La comparación entre los dos sistemas electrolíticos muestra que, aunque el electrolito ácido convencional proporciona estabilidad y uniformidad en la operación, el medio alcalino alternativo ofrece algunas ventajas, tales como: una mayor velocidad de reacción, que ofrece la posibilidad de operar a densidades de corriente más altas, y acelerar los procesos de disolución–reducción del plomo. Su desventaja principal radica en la tendencia a formar fases sólidas pasivantes a potenciales elevados, lo que exige un control más estricto de las condiciones de operación. Hasta el momento, se puede concluir que el medio alcalino ofrece una opción con ventajas cinéticas y de eficiencia frente al electrolito ácido convencional, siempre y cuando se logre mitigar la formación de fases insolubles que limitan su estabilidad a largo plazo.

5.3. Estudio del efecto de las impurezas del plomo producido por fundición (plomo impuro), en el comportamiento voltamperométrico en medio alcalino alternativo y medio ácido convencional.

En esta sección se analiza el efecto de las impurezas en el plomo recuperado mediante fundición y su influencia en el comportamiento electroquímico durante la electrorrefinación. Los ensayos muestran que el metal requiere un afinado para disminuir las concentraciones de arsénico, antimonio, bismuto, cobre y hierro; sin embargo, el objetivo aquí es comparar la respuesta de un plomo impuro (76 % Pb, 1.34 % Cu, 1.13 % As, 0.6 % Fe, 8 % Sb y 13.5 % Bi) con la de un plomo de mayor pureza, tanto en medio convencional (ácido) como en medio alternativo (alcalino). A partir de las diferencias observadas en las curvas electroquímicas se busca identificar los efectos característicos atribuibles a ciertas impurezas, considerando el electrolito empleado, los intervalos de potencial aplicados y las condiciones de agitación.

En la figura 49 se presenta la comparación de las señales voltamperométricas obtenidas para el plomo puro (49a) e impuro (49b) a diferentes velocidades de barrido, con un límite de potencial de inversión de -0.2 V. La comparación de las curvas muestra que la corriente asociada a los procesos de oxidación y reducción en el plomo impuro puede alcanzar hasta tres veces la del plomo puro. Una diferencia notable es que, a velocidades de barrido de 50 mV/s, el plomo impuro presenta un pico de oxidación bien definido alrededor de -0.3 V, lo que indica la presencia de un proceso difusivo asociado a especies que migran hacia la superficie. Sin embargo, a velocidades de barrido más altas, este pico desaparece y se observa una rampa ancha que indica cierto agotamiento de la especie involucrada, sin llegar a una pasivación ni a un control difusivo. Cuando el barrido se invierte, para el plomo impuro se observan dos picos consecutivos de reducción alrededor de -0.8 y -0.9 V, que no se distinguen tan claramente en el estudio del electrodo puro de plomo. Esto podría indicar la presencia de una especie adicional que se deposita.



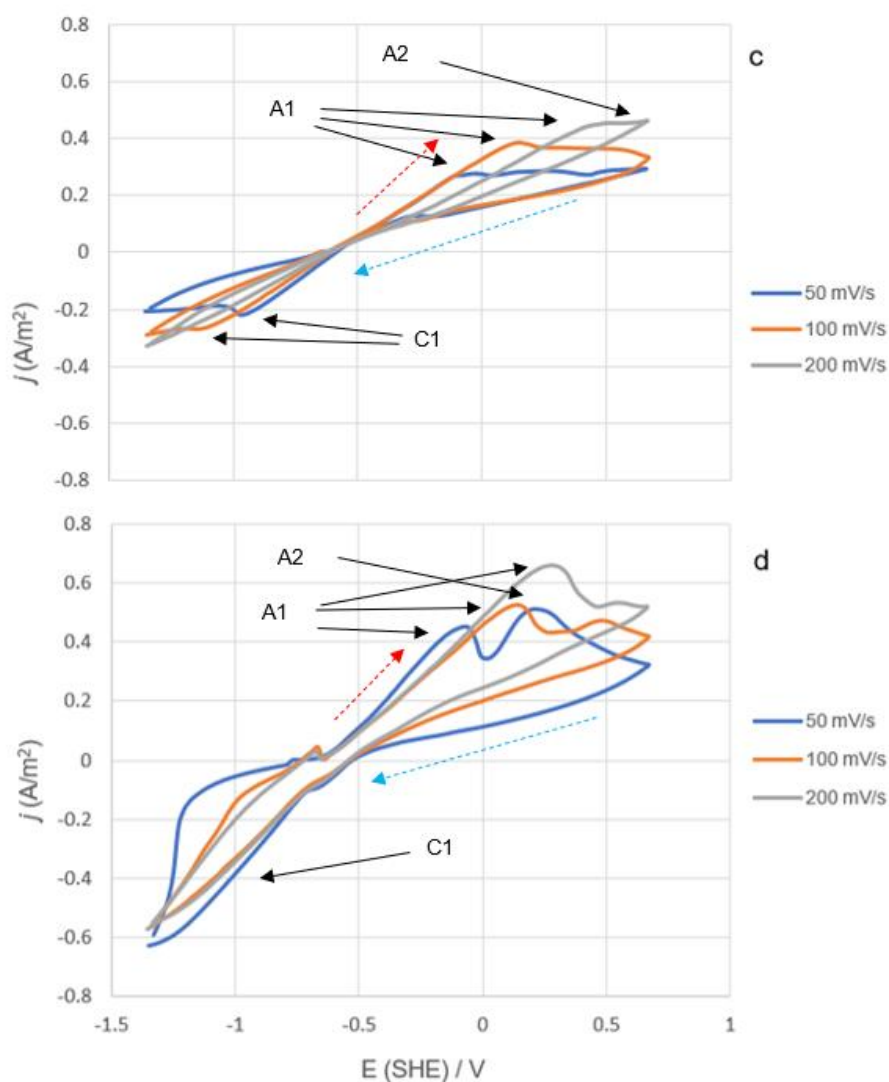


Figura 49. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro e impuro en solución al 25 % NaOH y $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un límite de potencial aplicado de -0.2 V y 0.66 V hasta -1.34 V .

El comportamiento observado a -0.2 V se mantiene hasta los límites de potencial de inversión de $+0.66\text{ V}$. Se observa que, a velocidades de barrido bajas, el plomo impuro presenta procesos anódicos consecutivos, mejor definidos, mientras que la reducción exhibe un solo pico ancho, que podría corresponder a más de una especie.

Sin embargo, hasta este momento no han sido totalmente definidas, ya que no se observa la división en dos picos. La magnitud de la corriente en estos potenciales es menor que en los procesos observados en potenciales más negativos, donde el sistema impuro alcanzaba corrientes hasta tres veces mayores que las del plomo puro.

Cuando las soluciones se agitan (figura 50), en la región más negativa a -0.2 el plomo impuro tiende a perder la definición de sus procesos de pasivación. Esto puede estar relacionado con la presencia de especies solubles (del plomo y de impurezas) que, antes de precipitarse, son removidas de la interfase. Conforme aumenta el sobrepotencial oxidativo, se estabiliza una fase formada bajo control de difusión. En estas condiciones, el potencial de pico y la corriente dependen directamente de la velocidad de barrido, confirmando un mecanismo difusivo tanto para la oxidación como para la reducción, con la presencia de dos procesos consecutivos en el caso del plomo impuro.

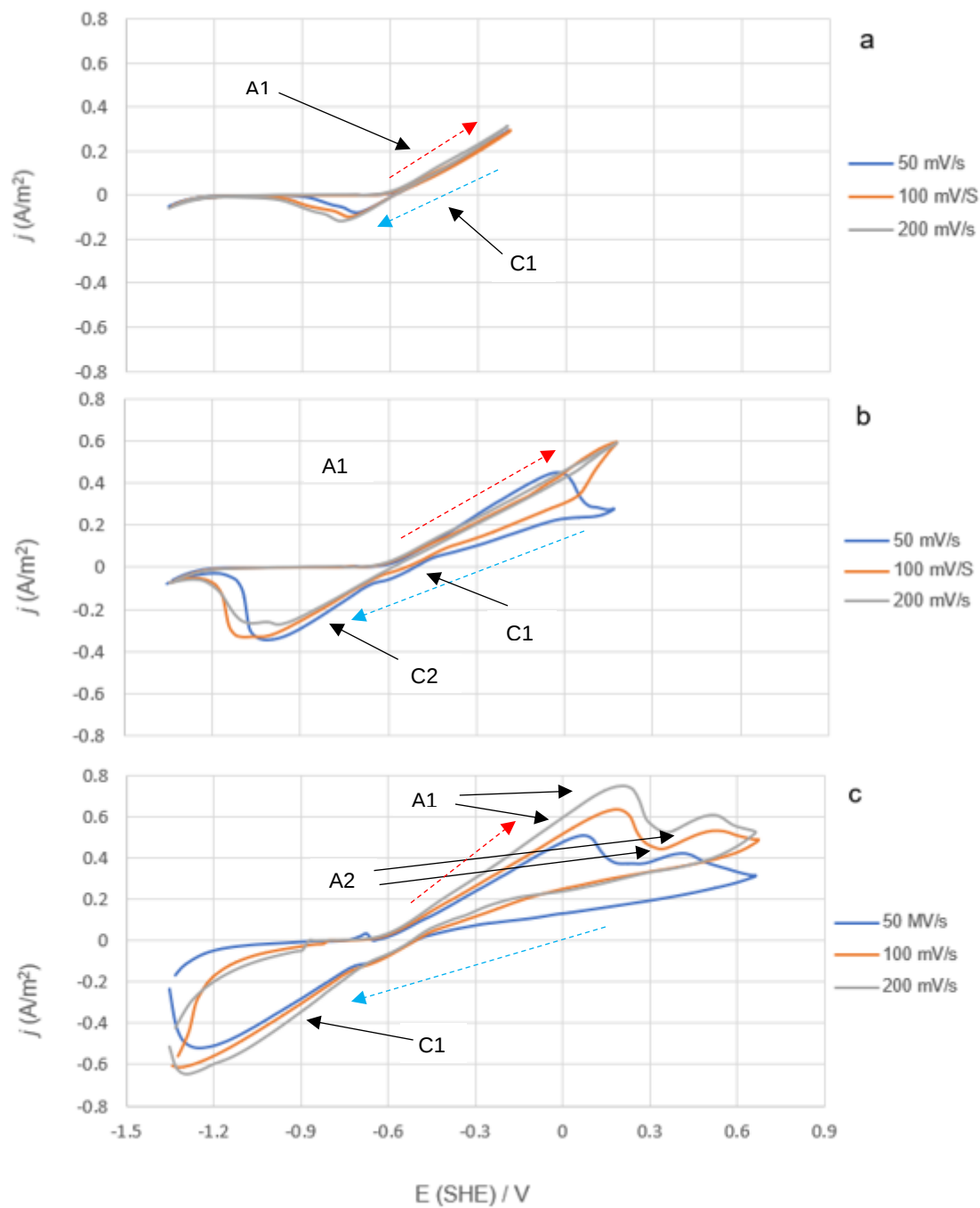
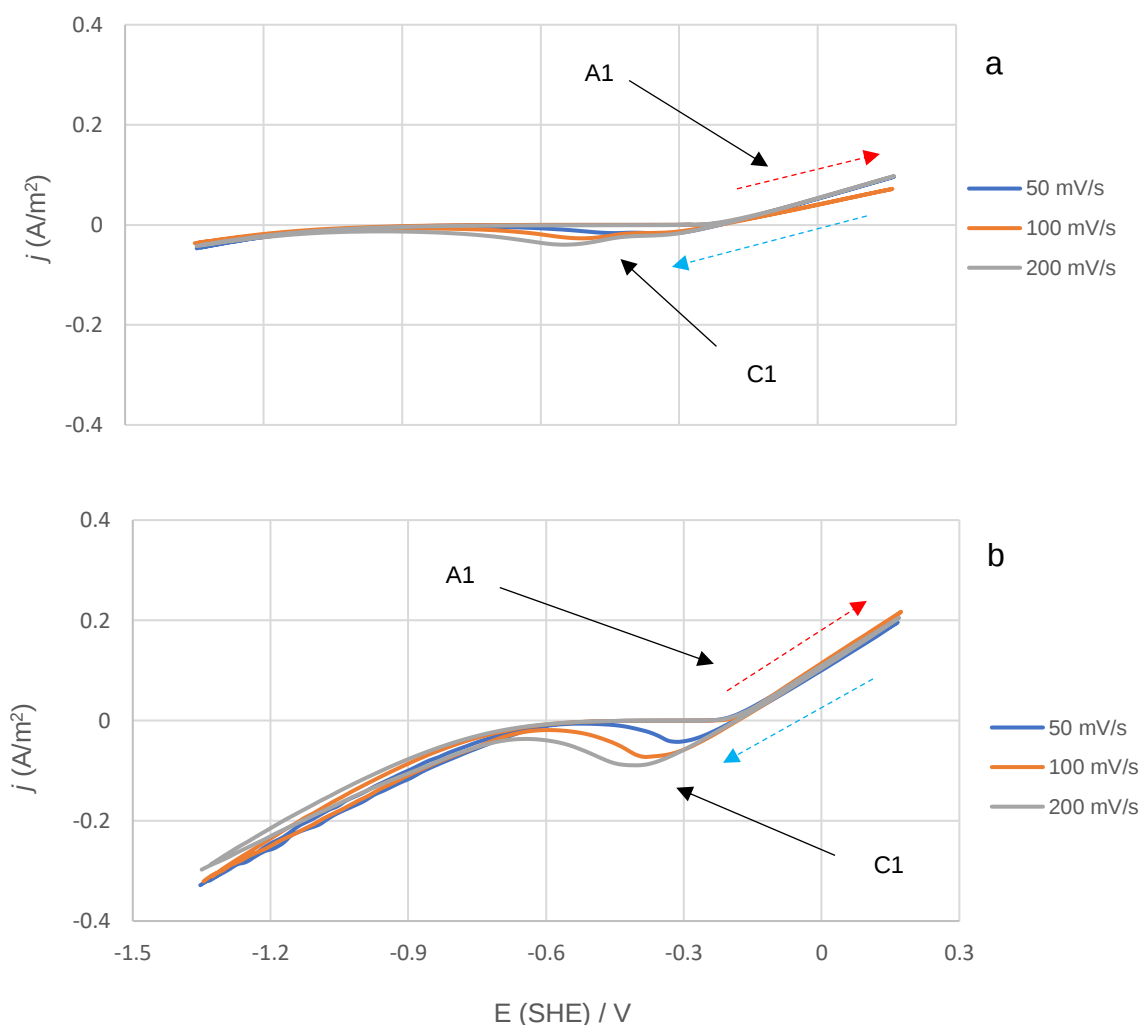


Figura 50. Efecto de la velocidad de agitación (120 rpm) del sistema sobre el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb impuro en una solución al 25 % de NaOH y $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferentes velocidades de barrido y con un límite de potencial anódico de -0.2 V.

La diferencia en el comportamiento entre plomo puro e impuro, en el sistema Betts, no es tan marcada como en el sistema alcalino de NaOH; no presenta picos difusivos, similar al sistema con el electrodo de plomo puro. Sin embargo, se observa un proceso oxidativo más intenso para el plomo impuro, con corrientes de hasta 2 – 2.5 veces mayor con respecto al plomo puro (figura 51). Finalmente, no fue posible establecer una correlación clara entre los picos de oxidación y reducción y las especies presentes en el ánodo impuro (Bi, Cu, As, Sb), ya que cada una presenta características electroquímicas distintas según el pH, lo que podría explicar la aparición de procesos adicionales no observados en el plomo puro.



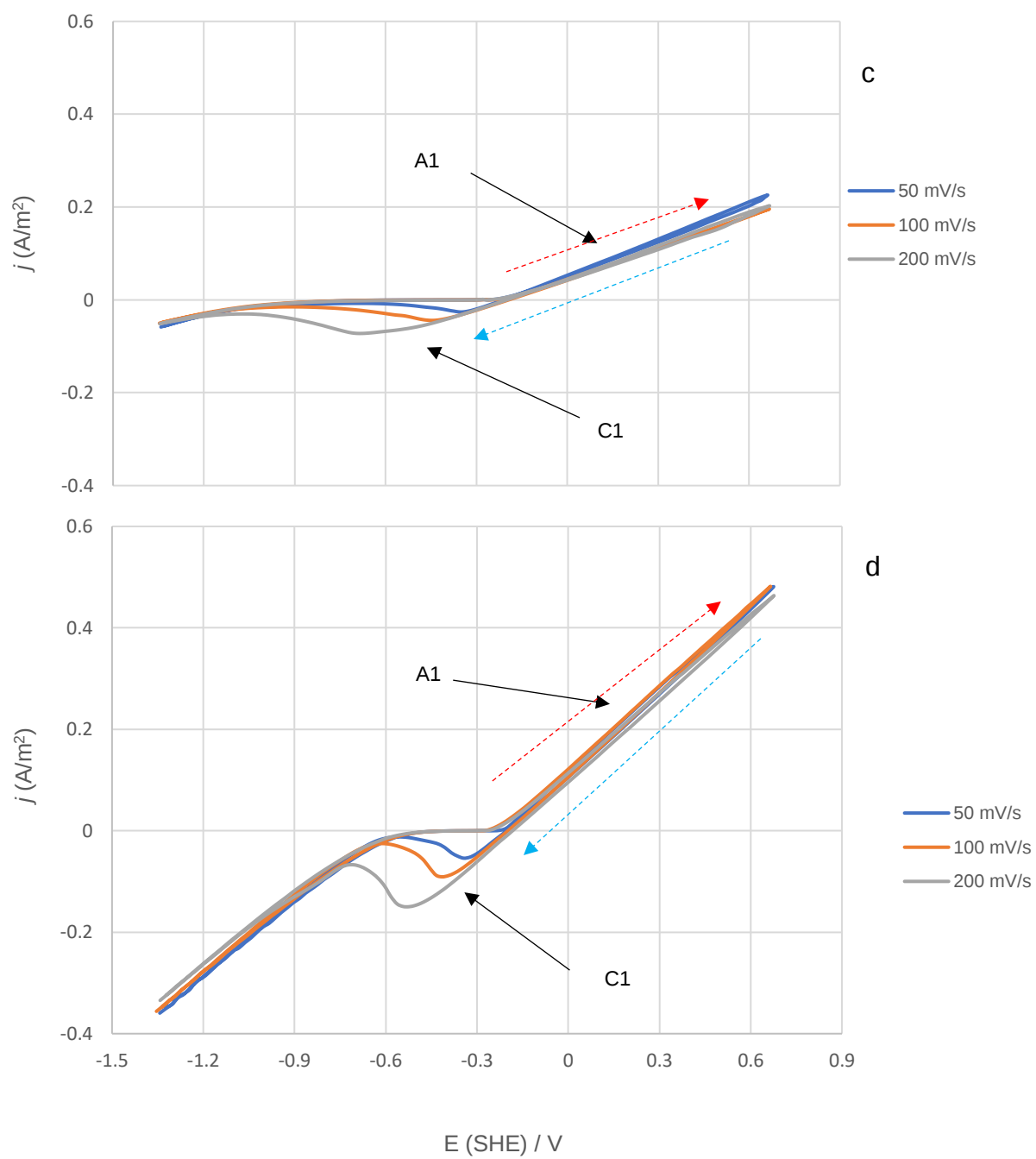


Figura 51. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento voltamperométrico cíclico de Pb puro e impuro en una solución de concentración de 90 g/L de H_2SiF_6 , con un potencial aplicado de 0.16 V y 0.66 V a -1.34 V.

Efecto de las impurezas en la respuesta electroquímica

La interpretación de las curvas voltamperométricas requiere considerar el comportamiento individual de cada impureza en los medios de interés. La solubilidad, tendencia a formar fases pasivas o especies solubles, así como la posibilidad de participar en reacciones redox dentro de la ventana de potencial de trabajo; determinan si su efecto se refleja de manera evidente en la señal experimental.

Arsénico (As). En medio ácido (Betts), el arsénico se disuelve como oxianiones de tipo As(V) $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$, altamente solubles y estables a potenciales intermedios y altos. En NaOH, se estabiliza como arsenito/arseniato ($\text{AsO}_2^- / \text{AsO}_4^{3-}$), igualmente muy solubles. El As permanece soluble, no produce picos definidos y su efecto en la voltamperometría es indirecto, contribuyendo a corrientes de fondo y a lodos menos compactos, lo que explica la mayor corriente registrada en ambos sistemas al trabajar con plomo impuro ^(45,46).

Antimonio (Sb). El Sb presenta un doble efecto: en medio ácido es fácilmente oxidado a Sb(III/V) en forma de oxianiones, y en medio alcalino se encuentra como SbO_2^- y Sb(OH)_6^- . Su contribución es a corrientes anódicas elevadas, pero poco definidas y favorece la pasivación por depósitos de óxidos hidratados, lo que explica las irregularidades en los picos de oxidación; además, al alcanzar el límite de polarización puede disolverse activamente y convertirse en la principal impureza incorporada en el cátodo ^(40,45,47).

Bismuto (Bi). En medio ácido, el Bi se disuelve como Bi^{3+} , contribuyendo a la corriente de oxidación y con riesgo de codeposición en el cátodo. En medio alcalino, su solubilidad es limitada y tiende a formar óxidos pasivos (Bi_2O_3 , BiOOH), lo que favorece la pasivación del ánodo y la aparición de corrientes de reducción anómalas por co-reducción parcial; sin embargo, la disolución estable del plomo como

plumbito puede atenuar en parte este efecto, manteniendo la operación electroquímica pese al bloqueo superficial inducido por el Bi ^(39,46).

Cobre (Cu). En medio ácido, el cobre se disuelve como Cu^{2+} , con reacciones de oxidación y reducción claras que pueden superponerse a las del plomo y contribuir a mayores corrientes anódicas. En medio alcalino, forma rápidamente $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ insolubles, que se acumulan como lodos anódicos; por ello, su contribución a la señal voltamperométrica es mínima o inexistente en NaOH ^(40,44).

Hierro (Fe). Es soluble como Fe^{2+} en medios ácidos y se oxida fácilmente a Fe^{3+} , lo que incrementa la corriente anódica. A pH alcalino, precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{FeOOH}$, por lo que su aporte directo a la señal electroquímica es limitado. En NaOH, estos hidróxidos son insolubles y se precipitan en el lodo; por ello, el hierro raramente genera señales voltamperométricas visibles en el medio alcalino, aunque sí puede afectar la morfología del depósito y la compactación de los lodos ^(40,44).

Plata (Ag). En ambos medios, la plata es poco soluble. En medio ácido se mantiene como $\text{Ag}(\text{s})$, y en alcalino forma Ag_2O superficial poco soluble. Por esta razón, la Ag no se refleja en picos característicos, sino que queda retenida en los lodos anódicos, junto con otros metales nobles. Su ausencia de señal clara voltamperométrica confirma que no interfiere directamente en la disolución del plomo ⁽⁴⁶⁾.

En síntesis, se puede decir que los voltamperogramas del plomo impuro presentan corrientes hasta tres veces mayores que las del plomo puro y una línea base más elevada, atribuible principalmente a la presencia de As y Sb, cuyas especies oxianiónicas permanecen solubles y aportan corrientes difusivas de fondo. En medio ácido, la disolución adicional de Cu y Fe incrementa la densidad de corriente, mientras que en medio alcalino estos elementos precipitan y dejan de contribuir directamente. La irregularidad en los procesos de oxidación se explica por la tendencia de Sb y Bi a formar capas superficiales intermitentes que inducen la pasivación parcial y las oscilaciones de potencial. En el medio alcalino se distinguen

con claridad dos picos de reducción: el primero corresponde a la reducción del Pb desde sus especies plumbito, y el segundo está asociado a la co-reducción parcial del Bi y a la participación del Sb en estados de oxidación variables; además, se ha reportado que impurezas como Sb, Bi, Ca, Sn y Cd se concentran en el lodo anódico sin afectar la pureza del Pb depositado ⁽⁹⁾. En conjunto, estos efectos explican la mayor complejidad del voltamperograma del plomo impuro frente al plomo puro.

5.4. Estudio cronoamperométrico de plomo en medio alcalino alternativo y medio ácido convencional.

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que se aplica un pulso de potencial durante un tiempo determinado, registrándose como respuesta la corriente generada durante dicho tiempo. Esta señal permite identificar si el proceso está controlado por difusión, ya que, según la ecuación de Cottrell, un sistema bajo esta condición presentaría un decaimiento de la corriente en función de $t^{1/2}$. También se pueden observar incrementos de corriente que regularmente están asociados al aumento del área activa; esto puede deberse a la formación de núcleos de depósito o a la generación de picaduras en el electrodo durante la disolución. Por otra parte, la formación de mesetas en la señal de corriente se relaciona con la formación de fases electroactivas en la superficie que limitan parcialmente el paso de corriente en la interfase. Tanto la etapa de control difusivo como los distintos comportamientos de crecimiento o de caídas abruptas de corriente brindan información sobre las especies involucradas en las reacciones que se presentan en el sistema.

En su modalidad de doble pulso, una vez concluido el pulso directo, se aplica un segundo pulso de potencial suficientemente negativo para reducir los productos de oxidación generados durante el pulso directo, lo que aporta información para definir el tipo de fase formada y la solubilidad de las especies presentes.

En este trabajo esta técnica se utilizó para complementar la voltamperometría cíclica, principalmente para identificar los diferentes procesos al trabajar con electrodos elaborados a partir de plomo fundido y sus impurezas. Sin embargo, como parte inicial de este estudio se identificará el comportamiento electroquímico de plomo puro.

En la figura 52 se muestran las curvas cronoamperométricas del plomo puro en una solución de NaOH al 25% a 85 °C. Los potenciales aplicados correspondieron a los límites de inversión empleados en la voltamperometría cíclica (-0.2, +0.16 y +0.66 V, figura 52a). Los potenciales superiores (+1.16 y +1.52 V, figura 52b) también se aplican, con el fin de forzar la formación de especies pasivas en la interfase y observar su efecto en el proceso.

En la figura 52a se observa que cuando el potencial aplicado fue de -0.2 V, la corriente se alcanza y se estabiliza alrededor de 0.16 A/m² durante los 30 s del experimento, con un ligero incremento con respecto al tiempo; el hecho de que se mantenga sin variaciones importantes indica que la reacción se sostiene sin cambios importantes en su cinética. Al aumentar el potencial a +0.16 V y +0.66 V, la corriente se estabilizó en torno a 0.3 A/m² independientemente del potencial aplicado, aunque se observaron variaciones iniciales: una caída difusiva seguida de un leve aumento de la corriente cerca de 8 s, para luego mantenerse casi constante. Al aplicar el pulso de potencial de reducción, se observó un contraste entre los potenciales bajos (-0.2 y +0.16 V) y el potencial de +0.66 V. En este último caso, el pico de reducción fue muy intenso y decayó abruptamente en los primeros 3 s, este comportamiento es típico de una especie acumulada en la interfase durante el pulso directo; posterior a este pico la corriente se estabilizó sin llegar a agotarse, evidenciando la presencia de especies solubles. Por lo tanto, la señal del pulso de reducción se atribuye mayoritariamente a la reducción de una fase sólida de Pb(II) a Pb⁰.

Cabe señalar que la corriente de reducción presenta una inflexión característica, lo cual es consistente con la existencia de al menos dos procesos ya sugeridos en la voltamperometría cíclica. La persistencia de corriente, durante todo el pulso, aun sin un pico de nucleación definido, es consistente con el crecimiento sostenido de Pb^0 , limitado por la difusión de las especies $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ y $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Al incrementar el potencial hasta +1.16 V se obtuvo una señal de corriente con varios escalones (52b), indicativos de distintas transiciones en las especies involucradas y en sus propiedades difusivas, lo que sugiere la formación de especies sólidas, en concordancia con lo sugerido en el estudio termodinámico.

Al agotarse los hidroxilos, en la interfase, que permiten la estabilidad de los complejos de hidroxilos de plomo, la corriente no se estabilizó en los 30 s. Al llevar el potencial a +1.52 V en la respuesta se observa que presenta varios escalones de corriente, pero más rápidos que en la respuesta anterior y tiende a estabilizarse aproximadamente a los 20 s. Durante la etapa de reducción, estas especies mostraron un comportamiento semejante al observado a +0.66 V, lo que confirma que los procesos de oxidación generan especies solubles que se reducen, aun en presencia de fenómenos de pasivación.

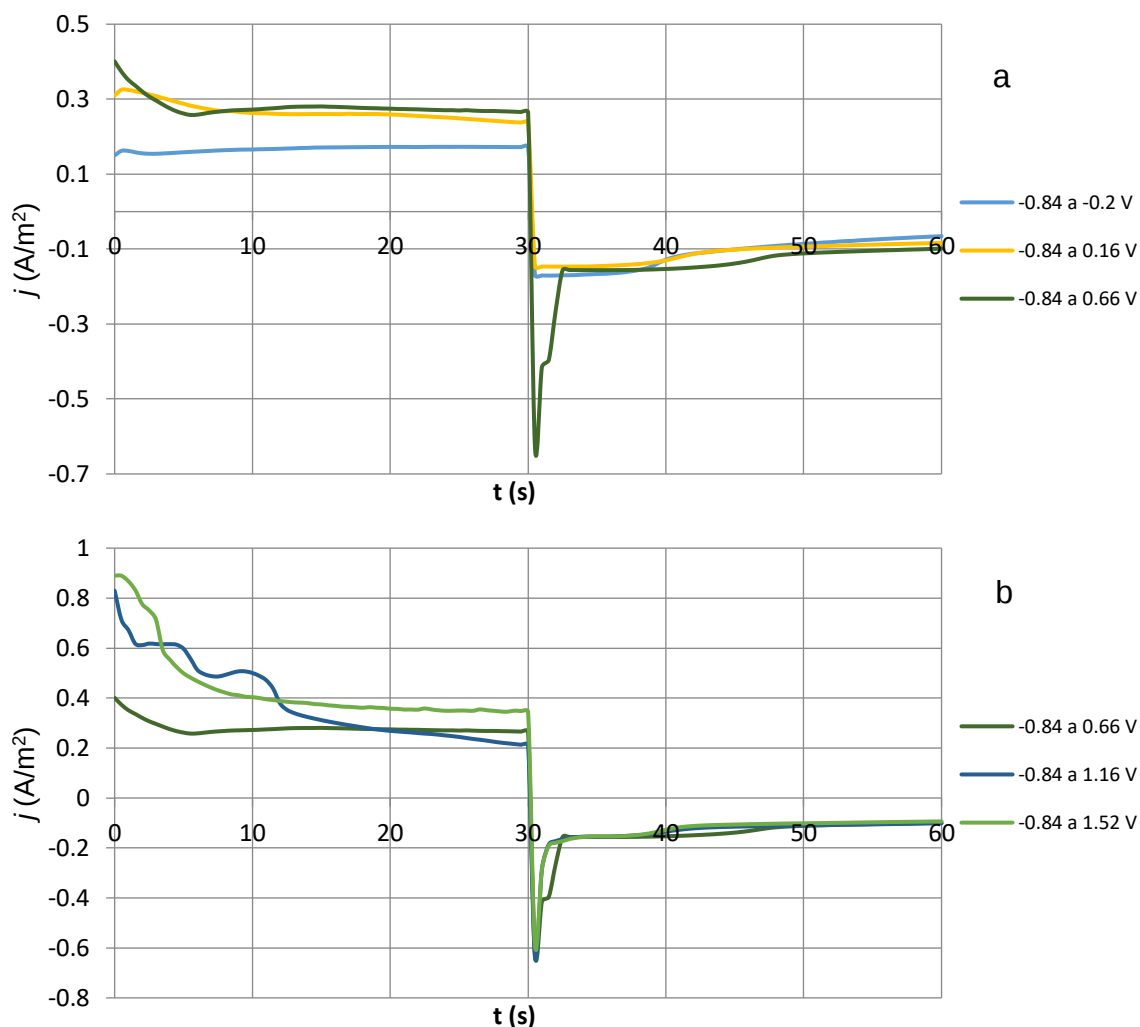


Figura 52. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro en una solución de concentración al 25 % de NaOH, $T = 85$ °C, durante 60 s y potenciales $E_1 = -0.2$ V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y $E_2 = -0.84$ V.

Para determinar la naturaleza de las especies formadas, se realizaron experimentos cronoamperométricos con agitación (figura 53). En estas condiciones, las corrientes disminuyeron ligeramente para pulsos de potencial bajos y, de manera más marcada a +1.52 V, donde se estabilizaron en torno a 0.2 A/m². Este comportamiento muestra que la agitación impide la acumulación de productos pasivos ya que, por un lado, asegura el transporte de hidroxilos, lo que evita su agotamiento en la interfase y por consecuencia la precipitación del plomo y por otro lado, remueve las especies solubles antes de que alcancen a oxidarse completamente hasta formar compuestos pasivantes.

En el pulso de potencial inverso, los procesos fueron similares a los de la condición sin agitación, pero en este caso la corriente decayó hasta cero, lo que indica que la mayoría de los productos de oxidación eran solubles y fueron removidos de la interfase, de modo que sólo las fases insolubles pudieron observarse en la reducción inicial. La caída a corriente nula confirma el agotamiento de las especies reducibles en solución y la conversión predominante a Pb^0 en la superficie.

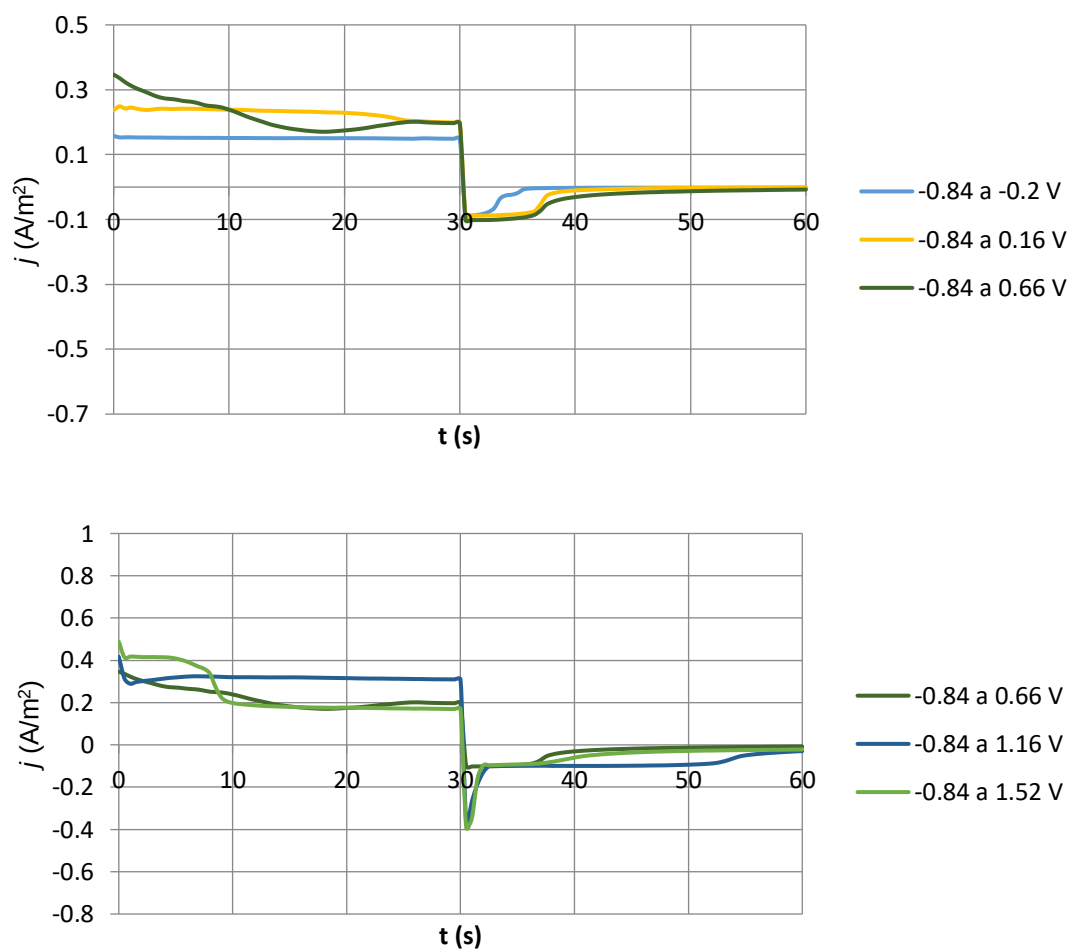


Figura 53. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro en una solución de concentración al 25 % NaOH, $T = 85$ °C, durante 60 s, con agitación de 120 rpm y potenciales $E_1 = -0.2$ V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y $E_2 = -0.84$ V.

La respuesta cronoamperométrica en solución de H_2SiF_6 se muestra en la figura 54. Para pulsos de potencial bajos (-0.2 a $+0.66$ V), las corrientes iniciales fueron mucho menores, alcanzando apenas un tercio de las registradas en el sistema alcalino. Este efecto ya había sido observado en la voltamperometría, donde la cinética del proceso en medio alcalino resultó más favorecida a potenciales bajos durante el barrido de potencial. A medida que se aumenta el pulso de potencial, las corrientes obtenidas se aproximan a las del sistema alcalino. Se observa que, durante la oxidación, la señal carezca de inflexiones, lo que indica una disolución continua y estable del Pb, como corresponde a dicho electrolito clásico de electrorrefinación.

En el pulso inverso de potencial se observaron caídas exponenciales de corriente, acordes con la ecuación de Cottrell, propias de un sistema controlado por difusión de especies solubles de Pb bajo el complejo hexafluorosilicato. Este decaimiento difusivo corresponde a la reducción de $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^0$, con un régimen controlado por el transporte de masa. Sólo en pulsos de potencial altos se alcanzó la formación de Pb(IV) como PbO_2 , lo cual se evidencia por una meseta de reducción adicional al inicio del pulso negativo, atribuida a la reducción de PbO_2 , seguida de la respuesta difusiva característica de la reducción de $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^0$.

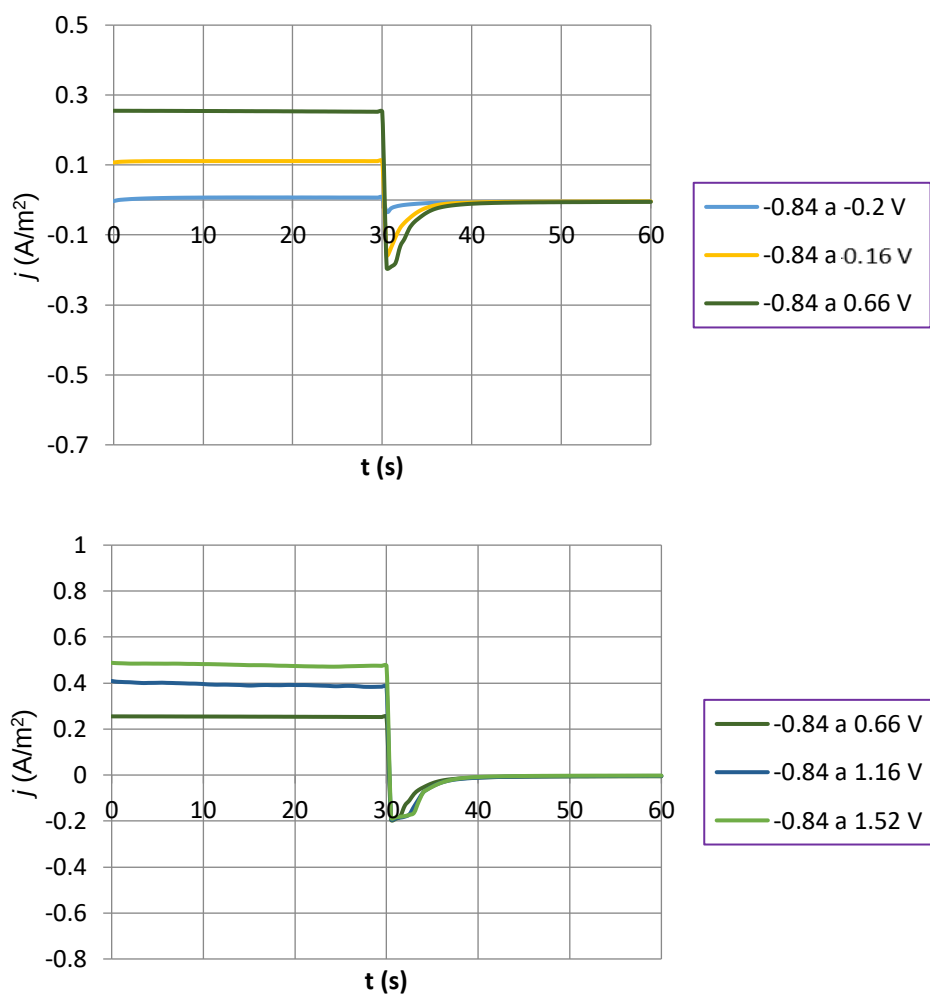


Figura 54. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro en una solución de concentración de 90 g/L de H_2SiF_6 , con un tiempo de pulso de 60 s y potenciales $E_1 = -0.2$ V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y $E_2 = -0.84$ V.

Efecto de las impurezas en la respuesta cronoamperométrica

Con el fin de identificar el efecto de las impurezas en el comportamiento electroquímico del plomo, se compararon los resultados de cronoamperometría obtenidos con un electrodo de plomo puro y con uno de plomo impuro, preparado mediante la fundición matificante de compósitos derivados de residuos metalúrgicos, en un baño alcalino de NaOH al 25 % a 85 °C.

En la figura 55 se muestra la comparación de los cronogramas a potenciales bajos (-0.2 a +0.66 V). En estos rangos de potencial se observa que las corrientes iniciales de oxidación son menores para el plomo impuro, lo que puede asociarse a una menor cantidad de plomo disponible en la interfase debido a la presencia de impurezas.

Para el pulso de potencial de +0.66 V, la corriente inicial es similar en ambos sistemas; sin embargo, en el electrodo impuro la caída difusiva es más pronunciada, alcanzando valores cercanos a cero, mientras que en el plomo puro la corriente se mantiene alrededor de 0.3 A. Esto sugiere que la estabilidad de la disolución y la posible formación de fases de polióxidos de plomo no ocurren de la misma manera en el sistema impuro. La corriente difusiva observada en este último puede atribuirse a la contribución de impurezas como As y Sb, conocidas por aportar corriente de fondo.

Al invertir el pulso de potencial a -0.84 V, las respuestas de los pulsos directos a -0.2 y +0.16 V fueron semejantes en ambos sistemas, aunque, para el plomo impuro, la corriente decayó hasta cero, lo cual es consistente con el consumo de la menor cantidad de plomo soluble. Para el pulso de +0.66 V, el plomo puro mostró un pico de reducción muy definido, previamente asociado a la reducción de fases precipitadas de Pb (polióxidos), mientras que el plomo impuro presentó, en su lugar, una corriente sostenida más elevada, posiblemente vinculada a la reducción conjunta del plomo oxidado y de impurezas disueltas.

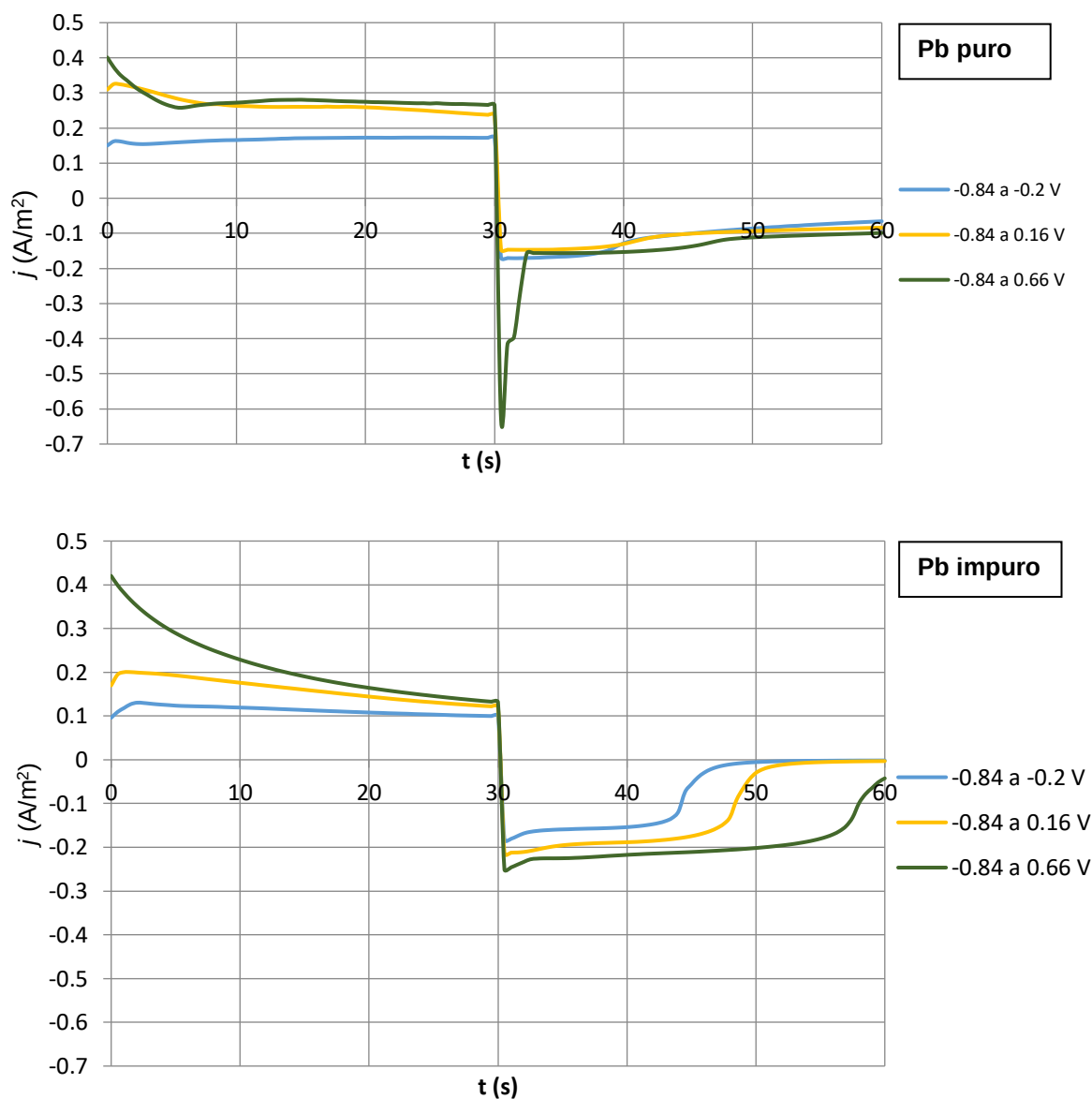


Figura 55. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro y Pb impuro en una solución de concentración al 25% NaOH, $T = 85^{\circ}\text{C}$ y con un tiempo de pulso de 60 s y potenciales $E_1 = -0.2$ V, 0.16 V, 0.66 V, y $E_2 = -0.84$ V.

La Figura 56 compara las respuestas a pulsos de potencial altos (+0.66 y +1.52 V). En el plomo puro se observan varios procesos asociados a la formación de polióxidos de Pb y de PbO_2 , mientras que en el plomo impuro se identifican dos procesos difusivos marcados. El de mayor potencial mostró un incremento de corriente atribuible a fenómenos de picaduras o a la formación de fases cristalinas electroactivas.

En el pulso inverso, el plomo puro presentó primero la reducción de polióxidos y luego la reducción sostenida de Pb(II) a Pb(0). En contraste, el plomo impuro mostró un agotamiento más rápido, con escalones cuya duración disminuye conforme aumenta el potencial, lo que indica la formación y el consumo de fases adicionales, solubles bajo estas condiciones, seguramente asociadas a las impurezas presentes en el electrodo.

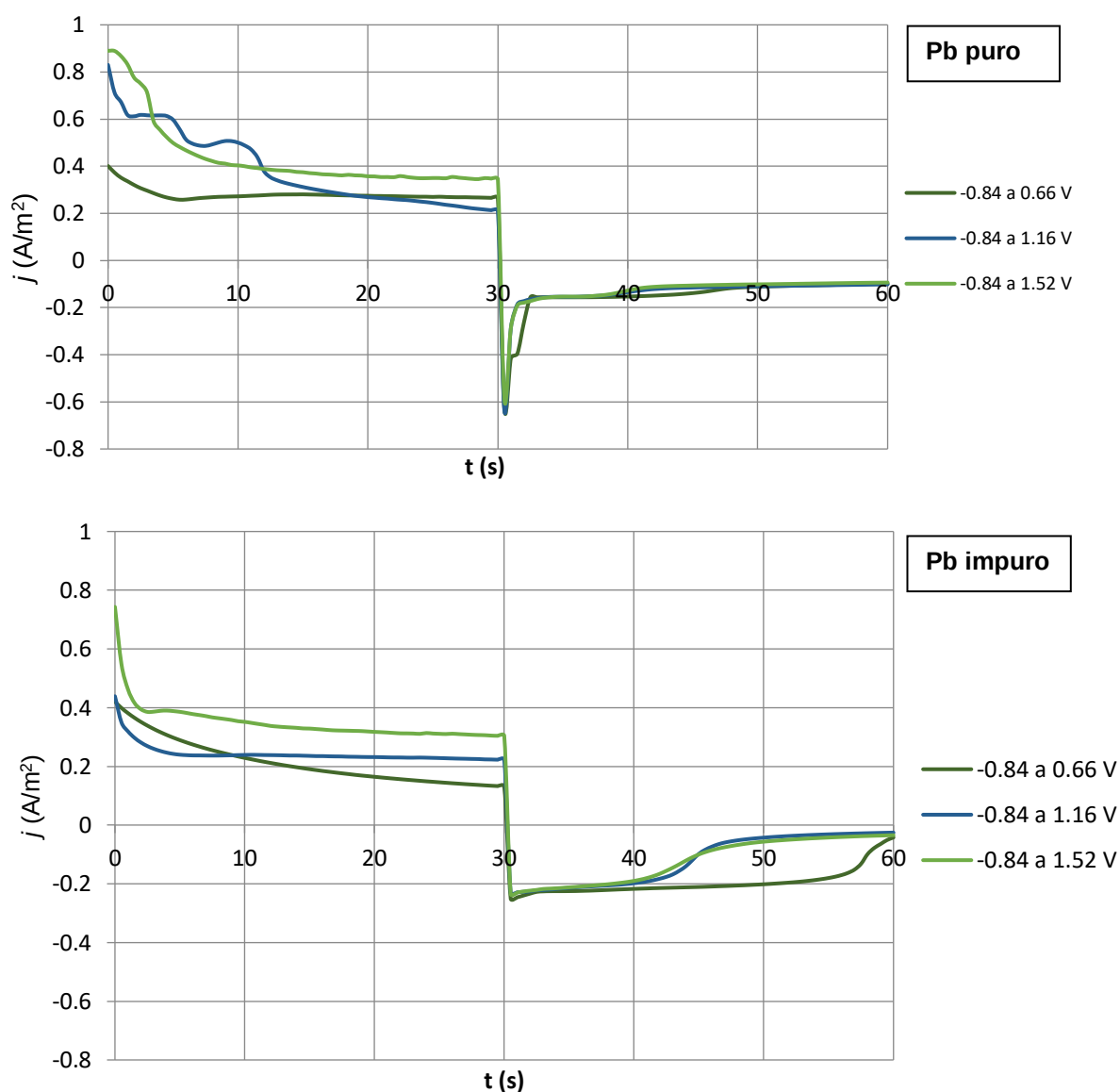


Figura 56. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro y Pb impuro en una solución de concentración al 25% NaOH, $T = 85^{\circ}\text{C}$ y con un tiempo de pulso de 60 s y $E1 = 0.66\text{ V}$, 1.16 V y 1.52 V , y $E2 = -0.84\text{ V}$.

En la Figura 57 se muestra el efecto de la agitación sobre el plomo impuro. Como en otros sistemas, la agitación reduce las inflexiones asociadas a procesos difusivos o pasivantes, ya que evita el agotamiento local de hidroxilos, que facilitan la disolución del metal y de sus impurezas. Así, las curvas se aproximan a la respuesta ideal de Cottrell, aunque, para pulsos de potencial altos, persisten algunas inflexiones que sugieren la participación de especies distintas de los polióxidos de Pb. Al invertir el potencial, las especies formadas se reducen rápidamente hasta agotarse, lo que confirma su naturaleza soluble.

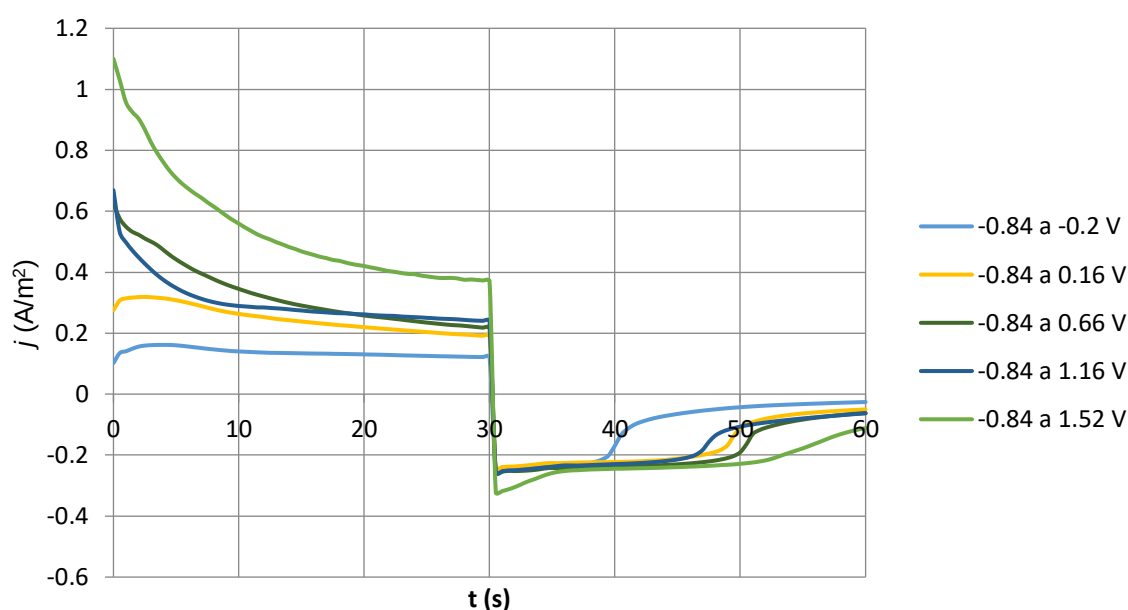
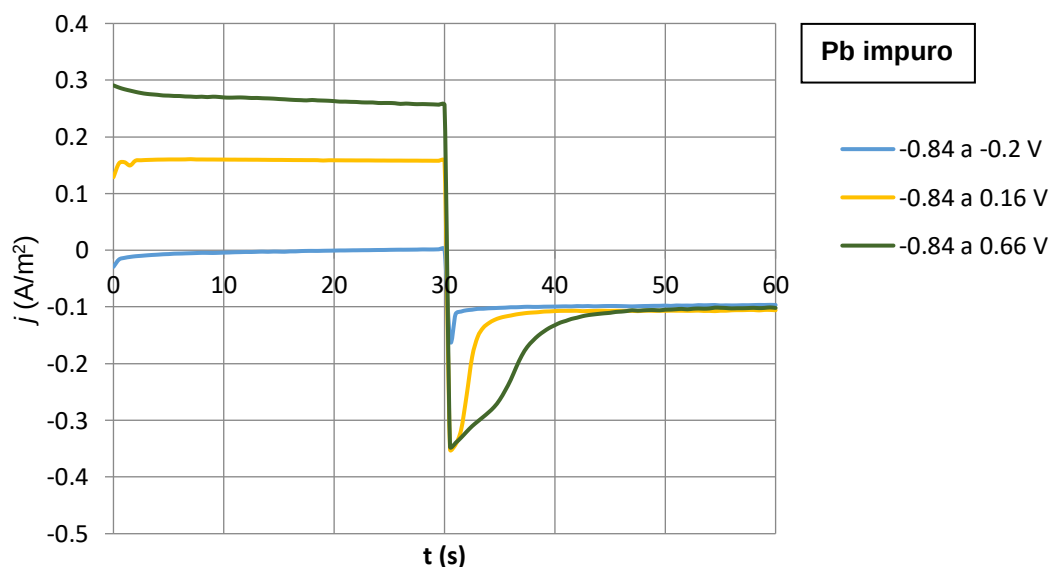
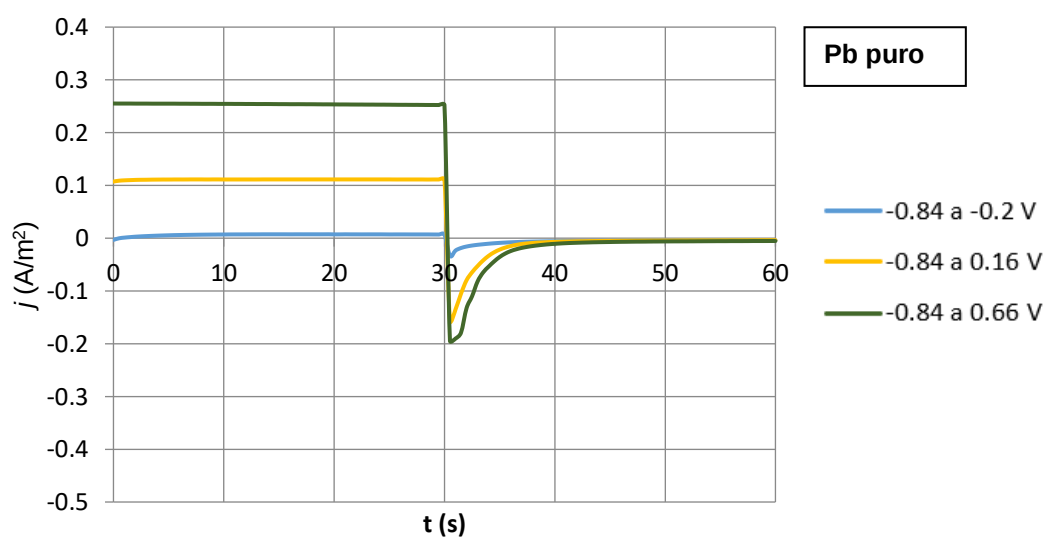


Figura 57. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb impuro en una solución de concentración al 25% de NaOH, $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, con agitación de 120 rpm, un tiempo de pulso de 60 s y potenciales $E1 = -0.2\text{ V}$, 0.16 V , 0.66 V , 1.16 V y 1.52 V , y $E2 = -0.84\text{ V}$.

En el sistema con H_2SiF_6 (Figura 58), el comportamiento del plomo impuro difirió del observado con el Pb puro. A pulsos de potencial bajos (-0.2 y $+0.16\text{ V}$), la respuesta de corriente en forma de línea horizontal presenta ahora inflexiones ascendentes que indican un proceso bajo control por transferencia de carga, seguido de un control difusivo, mientras que a $+0.66\text{ V}$ predominó un comportamiento difusivo. A pulso de potencial altos ($+0.66\text{ V}$ a $+1.52\text{ V}$), las corrientes obtenidas a partir del

electrodo de plomo impuro fueron más elevadas que las del de plomo puro, lo que sugiere la participación de las impurezas adicionando corriente a la señal obtenida por especies que no forman complejos con H_2SiF_6 (Bi, Cu, Fe, As, Sb) en la disolución.

En el pulso inverso, el sistema impuro mostró inflexiones en la corriente y una respuesta sostenida durante más tiempo y no se logró el total agotamiento de la especie, lo que indica que parte de estas especies permanece soluble y participa en la reducción, pero debe migrar desde el seno de la solución.



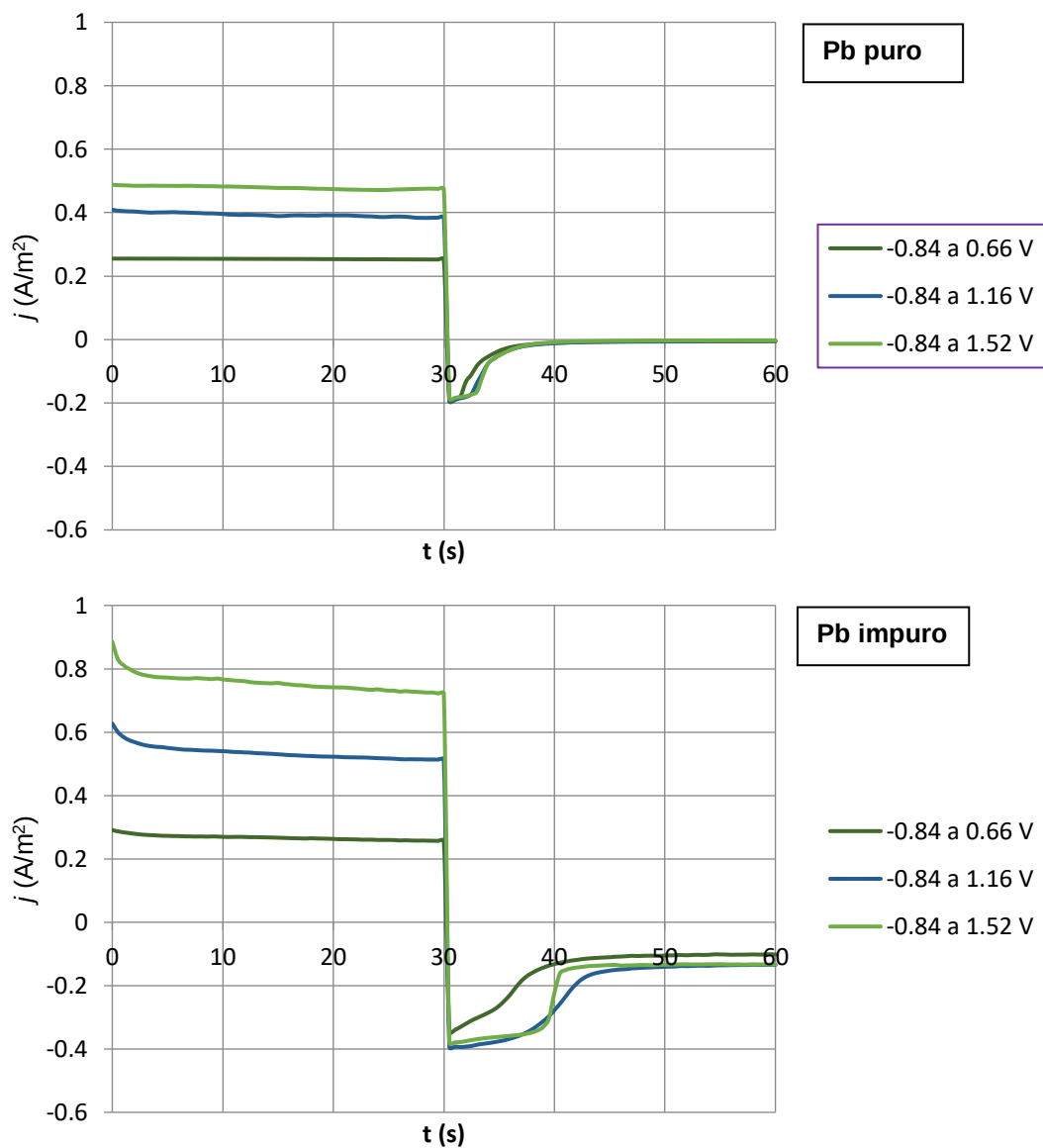


Figura 58. Efecto del potencial en el comportamiento cronoamperométrico de Pb puro y Pb impuro en una solución de concentración de 90 g/L de H_2SiF_6 , con un tiempo de pulso de 60 s y potenciales $E_1 = -0.2$ V, 0.16 V, 0.66 V, 1.16 V y 1.52 V, y $E_2 = -0.84$ V.

En conjunto, estos resultados confirman lo observado en voltamperometría cíclica: en medio ácido, las impurezas presentan mayor disponibilidad y solubilidad, lo que contribuye tanto a la corriente de fondo como a procesos de reducción adicionales. Entre ellas, el Cu y el Bi participan directamente en los procesos de reducción, mientras que As y Sb explicarían la corriente de fondo sostenida que no decae a cero en las curvas.

5.5 Análisis comparativo de medios electrolíticos para la electrorefinación de plomo

El proceso de electrorrefinación de plomo se estudia tradicionalmente mediante el proceso Betts, que emplea un electrolito ácido de fluorosilicato de plomo y ácido fluorosilícico (H_2SiF_6). En estas condiciones, se opera a temperaturas de 35–45 °C, con densidades de corriente controladas (50–250 A/m²) y con ánodos constituidos por plomo impuro fundido. El proceso es altamente selectivo para la disolución del plomo y permite la obtención de un cátodo de alta pureza, aunque presenta como limitantes la generación de barros anódicos complejos por el alto contenido de especies seminsolubles en esta región de pH, lo que con lleva la necesidad de un estricto control en la composición del electrolito para evitar inestabilidades.

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que el medio alcalino alternativo, constituido por NaOH al 25% en masa y una temperatura de 85 °C, presenta un comportamiento electroquímico caracterizado por:

- Mayor velocidad de reacción: la cinética de disolución y deposición de plomo se ve favorecida en comparación con el electrolito ácido, lo que permite trabajar a densidades de corriente más elevadas sin pérdida inmediata de estabilidad.
- Ambiente más activo: la cronoamperometría mostró que la presencia de impurezas en el plomo fundido modifica la respuesta transitoria, pero no impide el establecimiento de un régimen estable de transferencia de carga.
- Tendencia a la pasivación: a potenciales elevados se observa la formación de fases insolubles (posiblemente PbO o Pb(OH)_2) que limitan la eficiencia y la continuidad del proceso, por lo que se requiere un control estricto de los parámetros de operación.

Al comparar ambos sistemas, pueden establecerse las siguientes diferencias clave:

Electrolito ácido (proceso Betts):

Ventajas: estabilidad, pureza del producto, tecnología industrialmente probada.

Desventajas: operación a baja temperatura, formación de barros anódicos, mayor costo de manejo de residuos peligrosos (H_2SiF_6 , PbO_2).

Electrolito alcalino (NaOH 25% a 85 °C):

Ventajas: cinética más activa, posibilidad de operar a densidades de corriente mayores, menor complejidad en el manejo de barros.

Desventajas: pasivación a potenciales altos, mayor consumo energético asociado al control de temperatura, necesidad de definir aditivos o condiciones que eviten la formación de películas insolubles.

La selectividad del baño alcalino queda como un aspecto pendiente de comprobar, ya que en el presente trabajo no se realizó una electrorrefinación o caracterización sobre los electrodos utilizados; sin embargo, la baja complejidad en el manejo de los barros anódicos sugiere un comportamiento selectivo favorable en este medio, además de que estudios previos en medios alcalinos han demostrado esta selectividad.

En este sentido, el uso de electrolitos alcalinos surge como una alternativa para sistemas en los que se busque una mayor eficiencia de disolución y reducción, así como la simplificación de la composición de los barros. Sin embargo, su escalamiento tecnológico requiere establecer ventanas de operación seguras, que incluyan: densidades óptimas de corriente, rangos de potencial de operación libres de pasivación y estrategias de mitigación de la formación de fases insolubles.

De acuerdo con las curvas voltamperométricas, para alcanzar una densidad de corriente de 250 A/m² el proceso Betts requiere un sobrepotencial de 0.205 V, mientras que el sistema alcalino con NaOH alcanza la misma densidad con 0.06 V. Esta diferencia evidencia la mayor eficiencia cinética del medio alcalino y se traduce en un consumo energético específico notablemente menor por tonelada de plomo refinado.

En la Tabla 11 se comparan los parámetros de operación de ambos sistemas de electrorrefinación, considerando la densidad de corriente, el voltaje de celda y el consumo energético, expresado en kWh/t, con el fin de resaltar las ventajas potenciales del sistema alternativo. En conjunto, los resultados muestran que el medio alcalino ofrece beneficios en términos de eficiencia y cinética frente al electrolito ácido convencional, aunque su aplicación industrial aún requiere un mayor control de la pasivación y de la estabilidad del electrolito a largo plazo.

Tabla 11. Parámetros de operación de electrorrefinación

Sistema	Densidad de corriente (A/m ²)	Sobrepotencial (V)	Consumo energético (kWh/t Pb)
Betts (H ₂ SiF ₆)	250	0.205	55.9
NaOH 25% – 85 °C	250	0.06	16.4

Consumo energético específico (kWh/t)= $272.5 \cdot V$ ($\eta=95\%$)

Estos resultados confirman que, bajo condiciones equivalentes de densidad de corriente, el sistema alcalino requiere un sobrepotencial menor y, en consecuencia, consume cerca del 70% menos de energía por tonelada de plomo refinado. De esta manera, el medio alcalino se perfila como una alternativa atractiva para reducir los costos energéticos del proceso, siempre que se logre controlar la pasivación y asegurar la estabilidad del electrolito a largo plazo.

En este estudio también se observó que la agitación del electrolito tuvo un efecto positivo en el proceso de disolución del plomo. En particular, se observó que la renovación constante de la interfase electrodo–electrolito favorece la disolución anódica, mejora el transporte de masa y limita la formación de especies pasivantes compactas sobre el ánodo durante su oxidación. Estos hallazgos indican que la incorporación de un mecanismo de agitación es una condición clave para ampliar la ventana de operación estable en el medio alcalino.

Con base en ello, se considera que una geometría de celda recomendable sería una con ánodo de plomo impuro en forma de barra cilíndrica y cátodo de acero inoxidable dispuesto como cilindro hueco concéntrico, similar al principio de operación de las celdas EMEW utilizadas en la electrorrefinación de plata. Este diseño podría inducir una circulación radial más activa del electrolito, generando una agitación inherente que mantenga la superficie anódica libre de depósitos pasivantes y permita trabajar a densidades de corriente más altas con mayor estabilidad.

Si bien esta propuesta presenta ventajas potenciales en términos de transporte de masa y eficiencia operativa, su aplicación en la electrorrefinación de plomo en medio alcalino aún requiere validación experimental. Será necesario confirmar los beneficios observados preliminarmente y analizar aspectos prácticos como el consumo energético asociado, la durabilidad de los electrodos y la factibilidad de escalar esta geometría a nivel industrial.

Conclusiones

Los estudios realizados permitieron cumplir los objetivos planteados al inicio de la investigación. Se propuso un proceso integral basado en la fusión matificante de compósitos de residuos metalúrgicos y en la posterior electrorrefinación en medio alcalino, con el fin de establecer una ruta viable para la producción de plomo metálico de alta pureza, disminuyendo los riesgos ambientales y económicos asociados al proceso Betts.

En la etapa de fundición, se confirmó que la combinación adecuada de residuos, fundentes y coque permite separar las fases metálica, mata y escoria, con una fijación eficaz del azufre. Si bien en las primeras pruebas se observaron deficiencias relacionadas con la reducción incompleta o con el exceso de coque, las variaciones en la composición de las cargas, particularmente con el empleo de escorias PMP y chatarra de hierro, permitieron obtener resultados consistentes. En las últimas etapas de fundición se lograron contenidos de 75–76 % de Pb en el metal y recuperaciones superiores al 78 % del plomo alimentado, lo que, valida la factibilidad de aplicar este método para obtener plomo impuro a partir de residuos metalúrgicos, aunque con la necesidad de etapas adicionales de purificación para alcanzar niveles de pureza más altos.

En la etapa electroquímica, se demostró que el medio alcalino de NaOH al 25 % y a 85 °C presenta ventajas. Los estudios de voltamperometría y cronoamperometría evidenciaron que el sistema alcalino permite operar a densidades de corriente elevadas con menores sobrepotenciales, lo que se traduce en un consumo energético 70% menor por tonelada de plomo refinado. Además, se observó un efecto positivo de la agitación.

Los resultados obtenidos validan la propuesta de que: la fusión matificante constituye una vía adecuada para generar plomo impuro a partir de residuos, y su refinación en medio alcalino puede establecerse como una alternativa técnica, energética y ambientalmente superior al proceso Betts. No obstante, la proyección hacia su implementación industrial requiere avanzar en tres aspectos clave: incrementar la pureza del plomo obtenido en la fundición, optimizar el control de la pasivación en el electrolito alcalino y evaluar la durabilidad del sistema mediante pruebas a escala piloto. De alcanzarse estos objetivos, el proceso integral aquí evaluado podría consolidarse como una tecnología competitiva y sostenible para el aprovechamiento de residuos metalúrgicos en la producción de plomo de alta pureza.

La combinación de voltamperometría y cronoamperometría permitió interpretar con mayor certeza los procesos de oxidación y reducción del plomo, diferenciando los efectos del medio y de las impurezas. La estrategia de comparar electrodos de plomo puro e impuro, junto con la aplicación de agitación, permitió distinguir entre fenómenos difusivos y la formación de capas pasivantes. En medio alcalino, la agitación redujo la acumulación de productos pasivos y favoreció la reversibilidad de los procesos, mientras que en medio ácido predominaron comportamientos controlados por difusión. En conjunto, esta metodología integrativa permitió establecer la relación entre la composición del plomo, la estabilidad de la corriente y la naturaleza de las fases formadas durante la electrorrefinación.

REFERENCIAS

1. Temple, D. A., 1969 Unido.org. Recuperado el 31 de julio de 2025, de <https://www.unido.org/publications/ot/9634879/pdf>.
2. ILZSG (2023). World Lead Factbook 2023. International Lead and Zinc Study Group. <https://www.ilzsg.org>
3. Ellis TW, Mirza AH (2010) The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries. J Power Sources 195:4525–4529.
4. Gao P, Liu Y, Lv W, Zhang R, Liu W, Bu X, Li G, Lei L (2014) Methanothermal reduction of mixtures of PbSO₄, and PbO₂, to synthesize ultrafine α -PbO powders for lead acid batteries. J Power Sources 265:192–200.
5. H.Y. Chen, A.J. Li, D.E. Finlow, The lead and lead - acid battery industries during 2002 and 2007 in China, J. Power Sources 19 (2009) 22-27.
6. Jin, B., Dreisinger, D. B., (2016) A Green Electrorefining Process for Production of Pure Lead from Methanesulfonic Acid Medium. Yunnan, China., Vancouver, Canada.
7. Pan JQ, Zhang C, Sun YZ, Wang ZH, Yang YS (2012) A new process of lead recovery from waste lead–acid batteries by electrolysis of alkaline lead oxide solution. Electrochem Commun 19:70– 72.
8. Wang Q, Liu JW, Yang DN, Yuan XQ, Li L, Zhu XF, Zhang W, Hu YC, Sun XJ, Liang S, Hu JQ, Kumar RV, Yang JK (2015) Stannous sulfate as an electrolyte additive for lead acid battery made from a novel ultrafine leady oxide. J Power Sources 285:485–492.
9. Zhang, X., Pan, J., Feng, Y. et al. A new green, energy-saving, and pressing refining process for the recovery of ultrahigh-purity lead in alkaline solution from spent lead plate grids. Ionics 25, 3979–3990 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02956-z>.
10. Flores, G.A., Risopatron, C. & Pease, J. Processing of Complex Materials in the Copper Industry: Challenges and Opportunities Ahead. JOM 72, 3447–3461 (2020).

11. Biswas, A. K., Davenport, W. G., 1994, El cobre. Metalurgia extractiva., Editorial Limusa. Oxford, R. U.
12. Siegmund, A., Alam, S., Grogan, J., Kerney, U., Shibata., 2020, PbZn 2020: 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing., Editorial Springer. Cham, Switzerland. 531-538.
13. E. Nomura, M. Aramaki, Y. Nishimura (1976) Method for producing electrolytic high purity lead using large-sized electrodes, United States Pat. 3960681.
14. Zhang X, Sun YZ, Pan JQ (2017) A clean and highly efficient leaching–electrodeposition lead recovery route in HClO₄ solution. Int J Electrochem Sci 12:6966–6979.
15. Gilchrist. J. D., 1989, Metalurgia Extractiva.
16. Exposito E, Iniesta J, Gonzalez-Garcia J, Montiel V, Aldaz A (2001) Lead electrowinning in an acid chloride medium. J Power Sources 92:260–266.
17. M. D. Gernon, M. WU, T. Buszta, Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages, Green Chem. 1(1999)127-140.
18. Pan JQ, Zhang X, Sun YZ, Shuang S, Li W, Wan PY (2016) Preparation of high purity lead oxide from spent lead acid batteries via desulfurization and recrystallization in sodium hydroxide. Ind Eng Chem Res 55:2059–2068.
19. Sun, Y.Z, Guo, S.C., Wang, Y., Pan, J.Q., Wan, P.Y., 2017. A new lead single flow battery in a composite perchloric acid system with high specific surface capacity for large-scale energy storage. J. Solid State Electrochem., 22(12), 3533–3543.
20. Sze-yin Tan., Jason P., Hallett., Geoffrey H. Kelsall., 2020. Electrodeposition of lead from methanesulfonic acid and methanesulfonate ionic liquid derivatives. Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK.
21. Vyacheslav S. Protsenko, Elena A. Vasil'eva, Fenix I. Danilov, Electrodeposition of lead coatings from a methanesulphonate electrolyte. J. Chem. Technol. Met. 50(2015)39-43.
22. E. Colton, Fluosilicic acid, J. Chem. Educ. 35 (1958) 562-563.

23. Fingland JJ (1930) The Betts electrolytic lead refining in practice. *J Electrochem Soc* 57:177–204.
24. González-Domínguez, J. A., Peters, E., Dreisinger, D. B., 1990, The refining of lead by the Betts process., Department of Metals and Materials Engineering, The University of British Columbia, Vancouver BC., Canada.
25. Jaeck, J., Gootee, C., & Stager, C. (2001). The Imperial Smelting Process. *JOM*, 53(6), 18–21.
26. Vignes, A. (2011). *Extractive Metallurgy of Lead and Zinc*. Wiley-VCH.
27. EPA (1995). AP-42, Chapter 12.6: Primary Lead Smelting. U.S. Environmental Protection Agency.
28. Gollakota, A. R. K., Gautam, S., & Shu, C. M. (2020). A review on the recycling of waste carbon from polymer materials for metallurgical applications. *Journal of Environmental Management*, 261, 110234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110234>.
29. Laubertová, M., Pirošková, J., & Dociová, S. (2017). The technology of lead production from waste. *World of Metallurgy – ERZMETALL*, 70(1), 47–54.
30. Li, Y., Chen, Y., Xue, H., Tang, C., Yang, S., & Tang, M. (2016). One-step extraction of antimony in low temperature from Stibnite concentrate using iron oxide as sulfur-fixing agent. *Metals*, 6(7), 153. <https://doi.org/10.3390/met6070153>
31. Li, Y., Chen, Y., Tang, C., Yang, S., Klemettinen, L., Rämä, M., Wan, X., & Jokilaakso, A. (2018). A new pyrometallurgical recycling technique for lead battery paste without SO₂ generation—A thermodynamic and experimental investigation. *En The Minerals, Metals & Materials Series* (pp. 1109–1120). Springer International Publishing.
32. Habashi, F. (1997). *Principles of Extractive Metallurgy Volume 4: Pyrometallurgy*. Laval University Press.
33. Li, Y., Yang, S., Taskinen, P., He, J., Chen, Y., Tang, C., Wang, Y., & Jokilaakso, A. (2019a). Spent lead-acid battery recycling via reductive sulfur-fixing smelting and its reaction mechanism in the PbSO₄-Fe₃O₄-Na₂CO₃-C system. *JOM* (Warrendale, Pa.: 1989), 71(7), 2368–2379. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03529-1>.

34. Li Y., Yang SG., Lin WR., Taskinen Pekka., He J., Wang YJ., Shi JJ., Chen YM., Tang C., Jokilaakso A. (2019b) Cleaner extraction of lead from complex lead-containing wastes by reductive sulfur-fixing smelting with low SO₂ emission. China., Finland.
35. Ye, L., Ouyang, Z., Chen, Y., Chen, Y., & Xiao, L. (2019). Sulfur fixation and reduction roasting of stibnite for clean extraction of antimony by a combined metallurgy and beneficiation process. *Minerals Engineering*, 144(106049), 106049. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106049>.
36. Jin, W., Yang, S., Tang, C., Li, Y., Chang, C., & Chen, Y. (2024). Green extraction of metallic bismuth from bismuth sulfide concentrate via reductive sulfur-fixed smelting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(25), 9376–9392. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c00468>.
37. González-Domínguez, J.A. (1994). A review of lead and zinc electrodeposition control by polarization techniques. *Minerals Engineering*, 7(1), 87–97. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90149-X).
38. Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., & Davenport, W. G. (2014). Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group materials. Elsevier.
39. Dobrev, T., & Rashkov, S. (1996). Processes during the electrorefining and electrowinning of lead. *Hydrometallurgy*, 40(3), 277–291. [https://doi.org/10.1016/0304-386x\(94\)00087-j](https://doi.org/10.1016/0304-386x(94)00087-j).
40. Dobrev, T., & Rashkov, S. (1996). Processes during the electrorefining and electrowinning of lead. *Hydrometallurgy*, 40, 277–291.
41. Li, Y.-g., Liu, S.-s., Wang, C.-h., et al. (2023). Electro-deposition behavior and proof-of-concept operation in methanesulfonic acid-based crude lead electrorefining. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 33, 1583–1593.
42. Zhang X, Pan JQ, Sun YZ, Feng YJ, Niu HX. (2018). Energy-saving fluorine-free electrorefining of lead using perchloric acid-based electrolyte. *Journal of Power Sources*, 390, 106–113.
43. Liao, Y.-S., Chen, P.-Y., & Sun, I.-W. (2016). Electrochemical study and recovery of Pb using 1:2 choline chloride/urea deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, 214, 265–275.

44. Nikolaychuk, P. A. (2018). The revised potential – pH diagram for Pb – H₂O system. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 29(2), 55–67. <https://doi.org/10.2478/auoc-2018-0008>.
45. Zhang, P., O’Keefe, T. J., & Yu, P. (2001). Electrochemical characterization of the effects of impurities and organic additives in lead electrowinning from fluoborate electrolyte. *Hydrometallurgy*, 61(3), 207–221. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(01\)00175-x](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(01)00175-x).
46. Moats, M. S., Wang, S., & Kim, D. (2012). A review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. In T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization (pp. 1–21). John Wiley & Sons, Inc.
47. Jafari, S., Kiviluoma, M., Kalliomäki, T., Klindtworth, E., Aji, A. T., Aromaa, J., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2017). Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining. *International journal of mineral processing*, 168, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.09.016>.