

RESUMEN

La batería de plomo es desde hace más de un siglo el sistema establecido para almacenar y suministrar la energía eléctrica que consumen los automóviles. Por otro lado, el espectacular crecimiento que el parque automovilístico mundial está protagonizando en los últimos años, está propiciando que la generación de vehículos fuera de uso y de todos los residuos vinculados a éstos, aumente también considerablemente. La batería de plomo es uno de los residuos catalogados como especiales que acompañan irremediablemente a un vehículo fuera de uso. Además, la batería de un automóvil se reemplaza por otra nueva cada tres o cuatro años. Estos factores conducen a que la generación de baterías de plomo fuera de uso alcance valores muy elevados y en continuo crecimiento en todo el mundo (por ejemplo en Estados Unidos se generan unos 75 millones al año)

Casi tres cuartas partes del peso de una batería de plomo fuera de uso están conformadas por residuos de plomo y plomo metálico, materiales altamente tóxicos. Los efectos que estos residuos especiales pueden tener sobre el medio ambiente son nefastos, además de ser muy nocivos para la salud humana (según los historiadores, el uso de plomo en la fabricación de utensilios durante el Imperio Romano deterioró la inteligencia de sus gentes, convirtiéndose en una de las claves de la caída del Imperio) El resto de materiales que componen una batería de plomo fuera de uso son, fundamentalmente, ácido sulfúrico diluido y plásticos, residuos también muy peligrosos para el medio ambiente. Por tanto, la buena gestión de la gran cantidad de baterías usadas que se generan a diario en todo el mundo es una auténtica necesidad en la sociedad actual. Dicha gestión implica a fabricantes, usuarios, organismos gubernamentales, entidades relacionadas con la recogida y el almacenamiento de estos residuos y, por último, a las empresas que finalmente se encargan su reciclaje.

El proyecto tiene como objetivo analizar la problemática del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso mediante un estudio crítico de los métodos vigentes de gestión del residuo, tanto en lo que afecta a su recogida y transporte como en lo referente a los procesos destinados propiamente a su reciclaje, evaluando la validez de alternativas ecológicas como los procesos hidrometalúrgicos o la recuperación del ácido. La finalidad del proyecto es la de proveer de un estudio crítico y actual sobre el reciclaje de baterías a empresas gestoras y organismos medioambientales.





ÍNDICE

RESUMEN	1
ÍNDICE	3
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1 Objetivos	7
1.2 Finalidad del proyecto	7
2. LA BATERÍA DE PLOMO	9
2.1 Importancia y aplicaciones de la batería de plomo	9
2.2 Estructura de la batería de plomo	10
2.3 Funcionamiento de la batería de plomo	13
2.4 Composición de la batería de plomo fuera de uso	17
2.5 Toxicidad y clasificación legal de la batería de plomo fuera de uso como residuo	19
2.6 Perspectivas tecnológicas de la batería de plomo	21
3. EL MERCADO DEL PLOMO: TENDENCIA Y PROTAGONISMO DE LA BATERÍA DE PLOMO	23
3.1 Introducción	23
3.2 El plomo	24
3.2.1 Propiedades del plomo	24
3.2.2 Obtención del plomo	24
3.2.3 Aplicaciones del plomo	26
3.2.4 Recuperación y reciclado del plomo	27
3.2.5 Legislación relacionada con el plomo	30
3.3 El mercado español del plomo	31
3.4 El mercado mundial del plomo	33



3.4.1	Consumo mundial de plomo _____	33
3.4.2	Producción mundial de plomo _____	37
3.4.3	El precio del plomo _____	39
3.4.4	Predicciones para el mercado mundial del plomo _____	41

4. GESTIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO _____ 42

4.1	Introducción _____	42
4.2	El ciclo de vida de la batería de plomo _____	43
4.3	Protagonistas y zonas de riesgo medioambiental en el ciclo de vida de la batería de plomo _____	45
4.4	Legislación sobre gestión de baterías de plomo fuera de uso ____	49
4.4.1	Procedimientos sobre gestión de residuos en Cataluña ____	49
4.4.2	Directiva europea acerca de baterías y acumuladores __	50
4.4.3	Legislación estadounidense sobre gestión de baterías de plomo fuera de uso _____	51
4.5	Descripción de procedimientos alternativos de gestión de baterías de plomo fuera de uso _____	53
4.5.1	Noruega _____	53
4.5.2	Alemania _____	54
4.5.3	Sistema depósito – reembolso (SDR) _____	55
4.6	Gestión de vehículos fuera de uso en Europa _____	55
4.7	Exportación de baterías de plomo fuera de uso a países en vías de desarrollo _____	57

5. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LOS PROCESOS DE RECICLAJE DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO _____ 60

5.1	Introducción _____	60
5.2	Triturado y separación de componentes _____	62
5.3	Procesos pirometalúrgicos tradicionales _____	65
5.4	Alternativas tecnológicas en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso _____	68
5.4.1	Mejora de los procesos pirometalúrgicos tradicionales _____	69
5.4.1.1	Desulfurización de la pasta y producción sulfato de sodio _____	69



5.4.1.2	Reciclaje del SO ₂ y producción de sulfato de sodio	72
5.4.2	Procesos hidrometalúrgicos	75
5.4.2.1	Método PLACID	76
5.4.2.2	Método CLEANLEAD	80
5.4.2.3	Método FLUOBOR	83
5.4.2.4	Evaluación económica de los procesos hidrometalúrgicos	86
5.4.3	Alternativas tecnológicas para la valorización del ácido	88
5.4.3.1	Purificación del ácido por diálisis de difusión	88
5.4.3.2	Purificación del ácido por nanofiltrado	89
5.4.3.3	Purificación del ácido por precipitación química con NaHS	90
5.4.3.4	Tratamiento biológico del ácido	90
5.4.3.5	Producción comercial de yeso	91
5.4.3.6	Uso del ácido del electrolito en el proceso de reciclaje de baterías usadas	91
5.4.3.7	Evaluación económica de las alternativas tecnológicas para la valorización del ácido del electrolito	92
6.	CONCLUSIONES	95
7.	REFERENCIAS	97
	PRESUPUESTO DEL PROYECTO	101





1. INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS

El proyecto tiene como objetivo establecer un análisis crítico de los procedimientos de gestión de baterías de plomo fuera de uso, así como evaluar las posibles alternativas tecnológicas para su reciclaje.

La elevada toxicidad de las baterías usadas hace muy necesaria la optimización de todos aquellos procesos que acompañan a su gestión: recogida, almacenaje, transporte y valorización. Con la finalidad de estudiar soluciones y alternativas, el proyecto analiza los métodos utilizados en diferentes regiones geográficas, así como el marco legal relacionado con los aspectos medioambientales.

El reciclaje de baterías de plomo fuera de uso se realiza mediante métodos pirometalúrgicos tradicionales en la gran mayoría de plantas de reciclaje. Por otra parte, el ácido sulfúrico diluido del electrolito nunca se recicla. El proyecto pretende llevar a cabo un estudio exhaustivo de la viabilidad económica y medioambiental de los procesos hidrometalúrgicos, posibles alternativas de futuro para el reciclaje de baterías fuera de uso. En cuanto al ácido, se estudia la posibilidad de su valorización, mediante su uso en la producción de yeso o su purificación.

1.2 FINALIDAD DEL PROYECTO

La elaboración de este proyecto tiene como finalidad la evaluación técnica, medioambiental, económica y legal tanto de la situación actual, como de las posibles alternativas en la gestión y el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. Por tanto, se trata de un documento útil para todas aquellas empresas y entidades implicadas en el ciclo de vida de las baterías de plomo (plantas de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso, empresas fabricantes de automóviles, mayoristas y minoristas de baterías, organismos medioambientales y gestores de residuos).

El contenido del proyecto no está limitado a los aspectos tecnológicos del reciclaje de baterías usadas, sino que profundiza en las cuestiones económicas del mercado mundial del plomo, en el que la batería de plomo juega un papel protagonista, así como en los aspectos administrativos ligados a la gestión del residuo.





2. LA BATERÍA DE PLOMO

2.1 IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LA BATERÍA DE PLOMO

La clave de la gran importancia de la batería de plomo es ser, desde hace décadas el sistema establecido para almacenar y suministrar la energía eléctrica que consumen los automóviles de todo el mundo. Esta función ha hecho de la batería de plomo el sistema de acumulación de energía más importante, si tenemos en cuenta su producción anual: cada año se fabrican en el mundo entre 300 y 350 millones de baterías de plomo. En peso, este volumen de producción se traduce en que se fabrican más de 5 millones de toneladas (alrededor del 90% en peso del total de baterías, pilas y acumuladores fabricados anualmente en el mundo) [Steil, 1997]

Las aplicaciones y características de las diferentes baterías de plomo son las siguientes:

- *Baterías de plomo para la automoción (SLI Batteries):*
 - Suministran la energía necesaria a los sistemas de arranque e ignición, vinculados al encendido del motor
 - Alimentan al resto de equipos que consumen energía eléctrica (alumbrado, accesorios...)
 - Recogen la energía eléctrica producida por el generador
 - Su voltaje es de 12 V
 - Tienen una vida media de unos tres o cuatro años
- *Baterías de plomo industriales:*
 - Proporcionan cantidades regulares de energía eléctrica a equipos industriales
 - Están diseñadas para durar muchos más años que una batería de plomo para la automoción (algunas pueden llegar a durar más de diez años)
 - Tienen un tamaño considerablemente mayor que el de las baterías de plomo para la automoción (pueden alcanzar varias toneladas de peso)



- *Baterías de plomo para productos domésticos*
 - Proporcionan pequeñas cantidades de energía eléctrica a taladros, flashes, cortacésped...
 - Son de un tamaño mucho menor al de las baterías de plomo para la automoción (para estas aplicaciones, existen baterías de plomo de 100 g)
 - Funcionan con un voltaje de 6 V

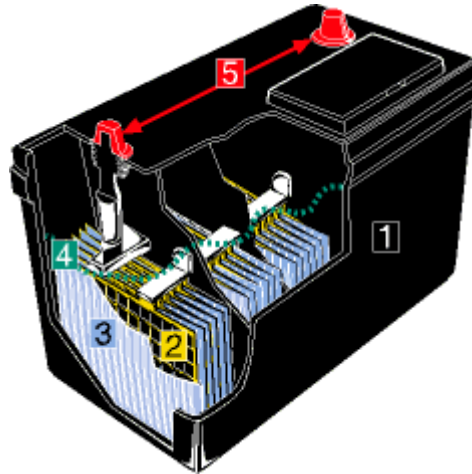
Las aplicaciones de la batería de plomo en usos industriales y domésticos no son mayoritarias. Una ventaja fundamental que ha motivado desde siempre el uso de la batería de plomo en la automoción es su bajo precio. En cambio, en el resto de aplicaciones, el parámetro económico no es tan determinante, y el mayor rendimiento tecnológico de otros tipos de baterías provoca que el uso de la batería de plomo para estas otras aplicaciones no sea general.

De todas maneras, el solo hecho de ser el tipo de batería utilizado por la totalidad de los automóviles del mundo otorga a la batería de plomo una importancia única que irá en aumento en el futuro, debido al crecimiento del parque automovilístico mundial.

2.2 ESTRUCTURA DE LA BATERÍA DE PLOMO

En el automóvil, la batería tiene la misión de recoger y almacenar la energía eléctrica que produce el generador, para suministrarla a los diferentes órganos que la necesiten. Debido a que el generador no suministra energía eléctrica mientras el motor no está en marcha, cuando está parado y se le quiere poner en funcionamiento, se necesita una fuente de alimentación que sea capaz de mover el motor de arranque, para que éste transmita su movimiento al motor del automóvil y este último pueda funcionar. Esta fuente de alimentación es la batería de plomo. Un esquema de ésta se recoge en la figura 2.1.





- 1** Caja de polipropileno y ebonita
- 2** Placas positivas y negativas de plomo metálico
- 3** Separadores de placas, que contienen PVC
- 4** Electrolito, solución de ácido sulfúrico
- 5** Bornes positivo y negativo

FIGURA 2.1: Componentes de la batería de plomo

La batería consta de una caja de polipropileno (PP) y ebonita **1**, material plástico contaminante por su alto contenido en azufre, denominada monobloc, donde van alojados todos los órganos que la componen. Se fabrica de este material para que el ácido sulfúrico que ha de llevar en su interior no la deteriore. Interiormente se divide en varios compartimentos, cada uno de los cuales se denomina acumulador, vaso o elemento. Cada acumulador consta de unos salientes en la parte inferior, para que las placas **2** que han de ir metidas en ellos no estén en contacto con el fondo y quede un espacio donde se irán depositando residuos y suciedades.

Los acumuladores tienen la propiedad de almacenar energía eléctrica a 2 V de tensión cada uno de ellos. Como en total hay seis acumuladores, la tensión de trabajo de una batería de plomo corriente para la automoción es de 12 V. En el interior de los acumuladores hay una serie de placas constituidas por un armazón de aleación de plomo en forma de rejilla, en cuyos huecos se introducen óxidos de plomo bien prensados. Todo esto queda formando un solo cuerpo, duro y compacto. De las placas que hay en un acumulador, unas son positivas y otras negativas, diferenciándose entre sí por su color, ya que las positivas tienen un color marrón, como la de la figura 2.2, debido al dióxido de plomo (PbO_2 (s)), mientras que las negativas, al estar menos oxidadas,



toman un color plateado, más parecido al del plomo (Pb (s)). Todas las placas positivas y negativas se unen entre sí por mediación de sendos puentes y están intercaladas unas entre las otras. En todos los acumuladores hay siempre una placa más negativa que positiva (si hay cinco placas negativas, debe haber cuatro positivas)



FIGURA 2.2: Aspecto de las placas de la batería de plomo

Entre cada dos placas se interpone un separador **3** para evitar el contacto eléctrico entre ellas, impidiendo así la conducción metálica entre las placas de distinta polaridad y permitiendo la conducción electrolítica libre. Los separadores se fabrican de distintos materiales aislantes, básicamente polímeros (mezclas de PVC y PE) y vidrio. El conjunto de las placas positivas y negativas va metido en el acumulador y cubierto por una tapa con dos agujeros, uno en cada extremo, para que por ellos pase el borne de cada uno de los puentes de conexión entre placas (figura 2.3). El orificio central del tapón de llenado da salida a los gases que se producen en el interior de los acumuladores, como consecuencia de las reacciones que sufre la batería con las cargas y descargas. Si no lo tuviera, o estuviese tapado por la suciedad, podría explotar la batería a causa de los gases sometidos a excesiva presión. El orificio no es vertical, sino inclinado, para evitar que con los movimientos del vehículo pueda salir líquido por él.

La tapa que cubre el acumulador va sujeta por una pasta que se echa por sus bordes. Encima de la tapa van los puentes de conexiones entre los elementos; estos puentes deben colocarse de tal manera, que queden conectados todos los acumuladores en serie, para lo cual, el negativo de un acumulador debe estar unido al positivo del siguiente, sumándose de esta forma la tensión de todos los acumuladores.



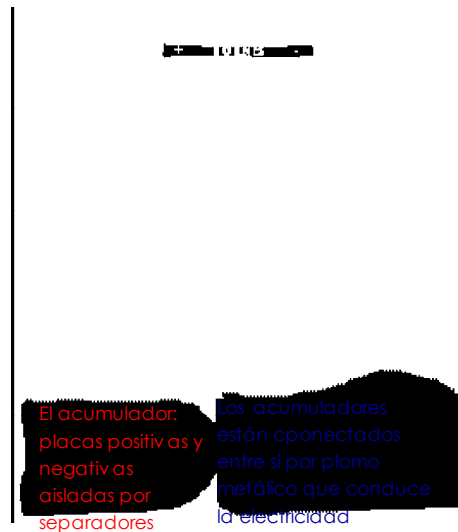


FIGURA 2.3: Estructura interna de la batería de plomo

Los acumuladores llevan en su interior, en contacto con las placas, un líquido denominado electrolito **4**, compuesto por tres partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ocho partes de agua destilada. El electrolito debe tener un nivel de un centímetro por encima de las placas y su densidad máxima admisible deberá ser de 1.3 kg / L [Alonso, 1998]. Al entrar en la batería la corriente eléctrica producida por el generador, esta corriente pasa desde el borne positivo hasta las placas positivas y, de éstas, a través del electrolito, hasta las negativas, saliendo por el borne negativo. Este paso de corriente eléctrica produce una reacción química entre el ácido sulfúrico del electrolito y el plomo de las placas, quedando en éstas la energía de dicha corriente. Cuando no hay corriente que cargue el acumulador, ésta deshace la reacción química y se produce una corriente eléctrica de descarga.

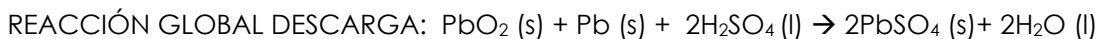
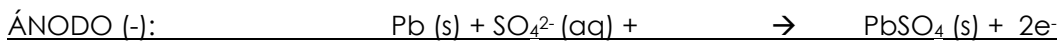
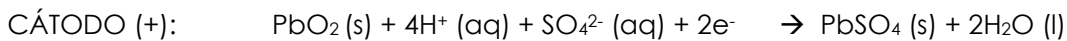
2.3 FUNCIONAMIENTO DE LA BATERÍA DE PLOMO

La batería de plomo fundamenta su funcionamiento en los fenómenos químicos de la electrólisis. Las placas de una batería nueva están formadas por rejillas metálicas en cuyos huecos hay óxido de plomo ($PbO (s)$) prensado. Si se aplica una corriente eléctrica a las placas con óxido de plomo sumergidas en el electrolito, formado por ácido sulfúrico y agua destilada, debido a la ionización del electrolito circula de una placa a otra una corriente eléctrica. Al final del proceso en una placa no habrá más que plomo esponjoso ($Pb (s)$) y en la otra, dióxido de plomo ($PbO_2 (s)$). Por tener estos materiales diferente tensión de disolución, existe entre ellos una diferencia de potencial, siendo la placa de



dióxido de plomo la de mayor potencial eléctrico. Por tanto, tras la fabricación de una batería de plomo, ésta debe ser cargada eléctricamente para alcanzar la composición inicial de funcionamiento: las placas positivas cubiertas únicamente por dióxido de plomo y las negativas por plomo esponjoso.

En esta situación puede comenzar un primer proceso de descarga de la batería de plomo. Si con el acumulador en estas condiciones unimos las dos placas, por mediación de una lámpara, se producirá una corriente eléctrica, que irá desde la placa positiva de dióxido de plomo, el cátodo, a la negativa de plomo esponjoso, el ánodo, a través de la lámpara, regresando por el electrolito a la placa de dióxido de plomo. El paso de corriente a través del electrolito provoca que los cationes (H^+ (aq)) de éste se unan al oxígeno del dióxido de plomo para formar agua (H_2O (l)). Los iones sulfato (SO_4^{2-}) quedan libres y, a continuación, reaccionan con el plomo de ambas placas para formar sulfato de plomo ($PbSO_4$ (s)). Al cabo de cierto tiempo, las dos placas estarán cubiertas por el mismo compuesto, $PbSO_4$ (s), por lo que al tener la misma tensión de disolución, deja de haber diferencia de potencial entre ellas y cesa la corriente. Se dice entonces que la batería de plomo se ha descargado por completo. Al mismo tiempo, la concentración en ácido sulfúrico del electrolito disminuye por la formación de agua. Las reacciones químicas que reflejan la descarga son:



Ambas semirreacciones producen iones Pb^{2+} (aq) debido a la oxidación del plomo esponjoso Pb (s) en el ánodo, y a la reducción del ión Pb^{4+} (aq) del dióxido de plomo (PbO_2 (s)) en el cátodo. Estos iones se unen a los aniones sulfato (SO_4^{2-} (aq)), precipitando la sal $PbSO_4$ (s), que es muy poco soluble. El potencial de la reacción global es ligeramente superior a 2 V, lo que explica que entre los seis acumuladores de una batería de plomo se obtenga una tensión de trabajo de 12 V.



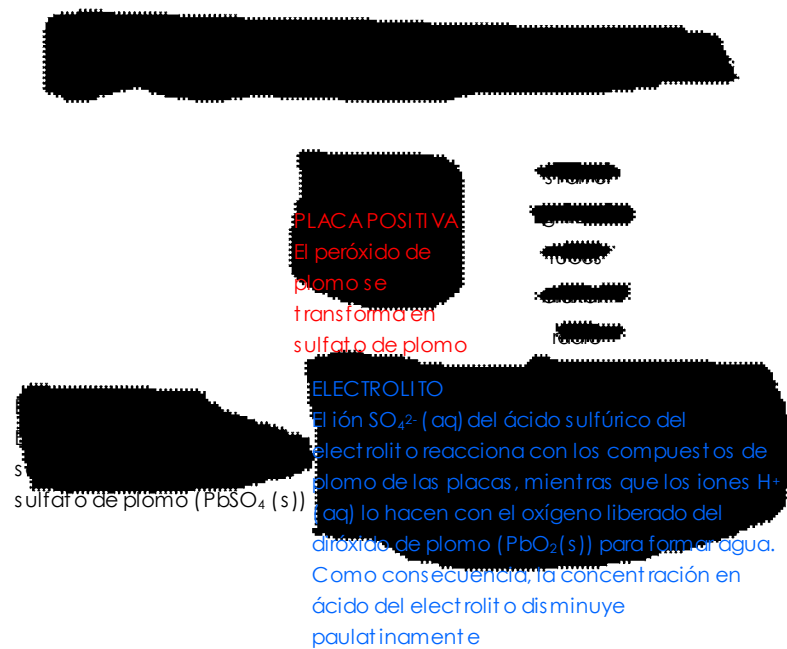
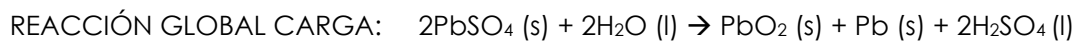
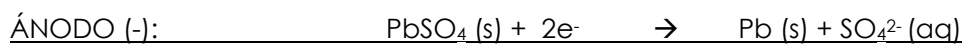
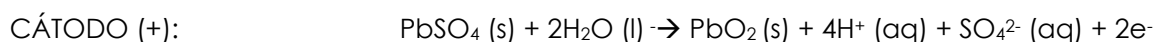


FIGURA 2.4: Proceso de descarga de la batería de plomo

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



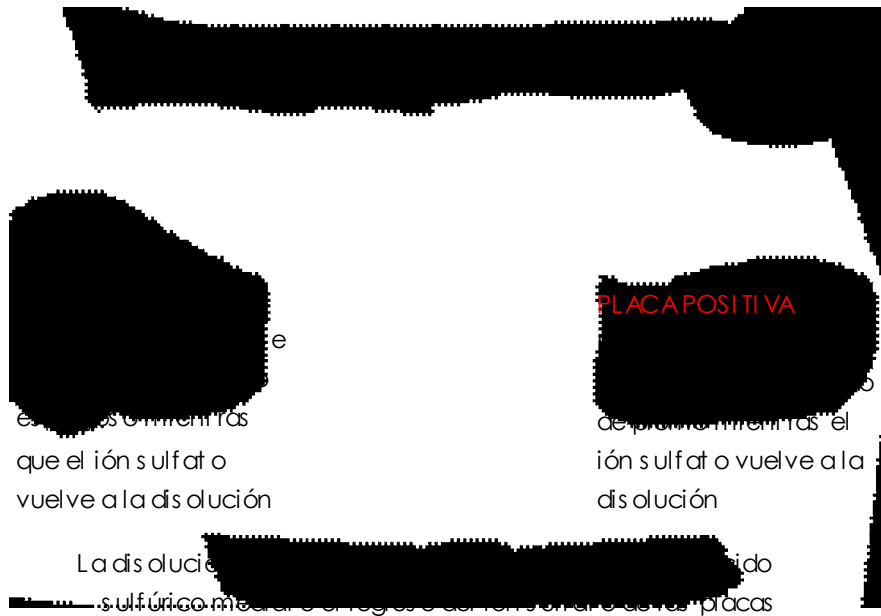


FIGURA 2.5: Proceso de carga de la batería de plomo

De los procesos de carga y descarga se deduce:

- La concentración del ácido sulfúrico en el electrolito es variable, con arreglo al estado de carga de la batería. Al descargarse se rebaja y al cargarse se recupera.
- Si una batería se descarga muy a fondo, es muy posible que no habiendo suficiente plomo esponjoso en las placas negativas, se forme sulfato a costa del armazón de la placa. A esto se le llama sulfatación de la batería y es una avería grave.
- Un exceso de carga en la batería tendría también una grave consecuencia, pues al seguir descomponiéndose el agua del electrolito, hará que el hidrógeno liberado no tenga bastante sulfato con el que combinarse y saldrá en burbujas por los respiraderos de los tapones de los acumuladores, con peligro de explosión. Al mismo tiempo, el oxígeno liberado, no encontrando ya bastante plomo del sulfato con el que combinarse, lo hará con el del armazón, oxidándolo, con lo que el enrejado de las placas positivas se hincha y éstas se tuercen y deshacen.



La batería de plomo opera en un constante proceso de carga y descarga. Cuando está conectada a un elemento que necesita de su electricidad, por ejemplo, la radio de un automóvil, la batería comienza a descargarse. Una batería se carga cuando la corriente eléctrica fluye en sentido contrario, restaurando la diferencia química entre las placas. Esto ocurre cuando el alternador ofrece de vuelta energía eléctrica a la batería. En una batería nueva, los denominados componentes activos (plomo esponjoso y dióxido de plomo) están en una proporción 1:1, pero los sucesivos procesos de carga y descarga alteran esta proporción, así como la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito [Modica, 1997]. Debido a este deterioro paulatino, la batería de plomo deviene inservible con los años, al no ofrecer electricidad a un voltaje suficiente. Se estima que dura entre 250 y 750 ciclos. Existe la posibilidad de cargar la batería de plomo externamente, mediante una fuente de corriente, pero este proceso suele llevarse a cabo tan sólo en aplicaciones de mucho consumo de energía eléctrica, por ejemplo, en los taxis, que realizan recorridos muy cortos y muchas paradas al día (cada vez que se arranca el motor se consume 300 A aproximadamente) [Alonso, 1998].

2.4 COMPOSICIÓN DE LA BATERÍA DE PLOMO FUERA DE USO

Tras cientos de ciclos de carga y descarga, llega un ciclo de descarga definitivo del que la batería de plomo no se recupera, es decir, al final de su vida útil, la batería está totalmente descargada. En este estado, los acumuladores están impregnados por una mezcla de compuestos de plomo denominada "pasta de plomo". En esta mezcla, predomina el producto principal de la descarga de la batería, el sulfato de plomo, $PbSO_4$, pero también aparecen plomo esponjoso (Pb), dióxido de plomo (PbO_2) y, en menor medida, óxido de plomo (PbO) y partículas metálicas de plomo que se desprenden de las placas por desgaste. De la pasta, se recupera buena parte del plomo que se obtiene en el reciclaje de las baterías. El electrolito, tras la descarga final, ha variado considerablemente su composición. Si en una batería de plomo nueva, el electrolito es una disolución de ácido sulfúrico de alta pureza y de una concentración en peso cercana al 30 %, en una batería de plomo fuera de uso la concentración en ácido sulfúrico del electrolito ha disminuido hasta un 10 – 15 %. Además, tras años de funcionamiento, se encuentran en disolución iones de metales pesados e impurezas, en cantidades suficientes como para que el ácido de la batería sea un residuo cuya recuperación apenas se haya planteado hasta hoy, pero que se estudiará en el presente Proyecto. El resto de materiales (la caja, los bornes, los separadores y las placas), han sufrido un cierto desgaste por los años de utilización, pero éste no es considerable y se pueden recuperar gran parte de los materiales que los forman. Una batería de plomo fuera de uso tiene un peso aproximado de 15 kg y su composición aproximada es la reflejada en la tabla 2.1.



	%	Peso (kg)
Pasta de plomo (Pb esponjoso, PbSO₄, PbO₂ y PbO)	39	5.850
Plomo metálico y aleaciones de plomo	34	5.100
Ácido sulfúrico diluido (10 – 15%)	11	1.650
PP	7	1.050
Ebonita	5	0.750
PVC	2	0.300
PE	1	0.150
Acero	0.6	0.090
Vidrio	0.4	0.060
TOTAL	100	15.000

TABLA 2.1: Composición aproximada de una batería de plomo fuera de uso

El plomo metálico y las aleaciones de plomo provienen de las placas y las rejillas que forman los acumuladores. Teniendo en cuenta que en muchos casos estas partes están fabricadas con aleaciones de plomo antimoniado, se puede considerar que su contenido en plomo tiene un valor aproximado de 5 kg. Por otra parte, la pasta, una mezcla de compuestos de plomo que supone la mayor proporción en peso de la batería usada (5.850 kg según los cálculos) tiene un alto contenido en plomo, alrededor de un 80 % en peso (*), como demuestra la tabla 2.2.

	% en peso	Masa (kg)	% en peso de plomo	Contenido en Pb (kg)
Sulfato de plomo (PbSO₄)	50	2.925	68.3	1.998
Plomo esponjoso (Pb)	20	1.170	100	1.170
Dióxido de plomo (PbO₂)	20	1.170	86.6	1.014
Óxido de plomo (PbO)	10	0.585	92.8	0.543
TOTAL	100	5.850	80.765 (*)	4.725

TABLA 2.2: Composición aproximada de la pasta de plomo



Según los cálculos de hay cerca de 5 kg de plomo en la pasta. Por lo tanto el contenido total en plomo en una batería fuera de uso, sumando el plomo de la pasta y el de las placas y rejillas, ronda los 10 kg, es decir, que unas dos terceras partes del peso de una batería de plomo fuera de uso son plomo puro. Evidentemente estos valores no son fijos, sino que dependen de cada modelo y del estado en que la batería deja de funcionar (hay diferentes grados de descarga, que harán variar la composición de la pasta y en consecuencia el contenido en plomo). En la práctica, el contenido en plomo se puede expresar como 10 ± 2 kg. Se trata, pues, de valores que ilustran la composición de la batería fuera de uso y su altísimo contenido en plomo, que justifica sobradamente su recuperación.

2.5 TOXICIDAD Y CLASIFICACIÓN LEGAL DE LA BATERÍA DE PLOMO FUERA DE USO COMO RESIDUO

Muchos de los materiales que se encuentran en las baterías de plomo fuera de uso son altamente tóxicos. En concreto, los residuos cuya composición los hace especialmente peligrosos para el medio ambiente son los compuestos con plomo, el ácido sulfúrico, la ebonita y el PVC:

- *Compuestos con plomo*: suponen casi tres cuartas partes del peso total de una batería de plomo fuera de uso. El plomo, al ser un elemento, no puede ser destruido. Es un metal pesado considerado como el peor factor contaminante para el ser humano, después de la radiación. El arsénico y otros elementos son más tóxicos, pero el plomo resulta más peligroso debido a que está mucho más extendido en el medio ambiente. La contaminación por plomo en niveles bajos disminuye la inteligencia, reduce la capacidad para la concentración y afecta a la función del lenguaje y a la memoria. En concentraciones mayores, provoca lesiones crónicas graves en el sistema nervioso central y un deterioro general de la salud, ya que inhibe la generación de glóbulos rojos. Los niños y las mujeres embarazadas son especialmente susceptibles a la intoxicación por plomo. En los suelos, provoca la esterilidad de los campos de cultivo y en el agua, la desestabilización química (pH, composición...) y la alteración de los ecosistemas. En ningún caso los compuestos con plomo deben ser incinerados o depositados en suelos sin control, sino que su gestión debe estar acompañada por un riguroso control. Los residuos con plomo están contemplados por las normativas medioambientales locales y europeas como especiales, en concreto con el código 06 04 19 en el Catàleg de Residus de Catalunya y con el código 06 04 05 en la Lista de Residuos de la Comunidad Europea.



- *Ácido sulfúrico*: es una especie altamente nociva para cualquier parte del cuerpo humano. En contacto con la piel causa quemaduras, su ingestión provoca daños severos en todo el tracto gastrointestinal y los vapores que desprende son severamente irritantes para las vías respiratorias pudiendo causar un edema pulmonar. En cuanto al medio ambiente, el ácido sulfúrico es altamente dañino para la vida acuática pues su acidez y su alto poder corrosivo alteran el pH de los acuíferos y perjudican a los ecosistemas. Por las mismas razones, también resulta fatal en los suelos. El ácido sulfúrico de las baterías de plomo fuera de uso en ningún caso debería acabar en los suelos, ni, como ocurre con frecuencia, ser vertido por las alcantarillas. Como residuo, está clasificado como especial, y su código es 06 06 01 tanto en Cataluña como en Europa.
- *Ebonita*: está presente en la caja de la batería de plomo. Se trata de un caucho vulcanizado que añade resistencia química y mecánica a la caja y que también colabora en el aislamiento eléctrico. Casi un kilo de ebonita se encuentra en la mayoría de las baterías de plomo. Su contenido en azufre, cercano al 10%, convierte a este material en un residuo peligroso, pues si se incinera junto a otros residuos, se generan vapores de SO₂, gas altamente tóxico para la atmósfera. Por tanto la ebonita debe no debe ser en ningún caso incinerada, si no que debe separarse del polipropileno de la caja de la batería de plomo fuera de uso, para su depósito o recuperación.
- *PVC (policloruro de vinilo)*: aunque su uso no es masivo en las baterías de plomo, forma parte en muchas ocasiones de la composición de los separadores de la batería. Se trata de un plástico al que se le atribuye un alto poder cancerígeno y cuya incineración conlleva la emisión de gases con un alto contenido en cloro, muy nocivos para el medio ambiente. Por tanto, debe ser separado de la batería para su reciclaje y no incinerado.

El resto de materiales, polipropileno (PP), polietileno (PE), acero y vidrio no poseen la toxicidad de los anteriores, pero también deben ser gestionados correctamente. En concreto, se separa el PP para ser reciclado, mientras que el resto de materiales, en cantidades muy pequeñas, se desechan en un vertedero.

Queda claro que la batería de plomo fuera de uso contiene una gran cantidad de residuos altamente peligrosos para el medio ambiente, lo que hace absolutamente imprescindible una gestión óptima tanto de las baterías de plomo fuera de uso como de sus constituyentes por separado. El carácter tóxico de la batería de plomo ha provocado que las autoridades medioambientales de todo el mundo la hayan catalogado en sí misma como un residuo. En concreto, la batería de plomo fuera de uso está clasificada como residuo especial tanto en la Lista de Residuos de la Comunidad Europea (código 16



06 01) como en el Catàleg de Residus de Catalunya (código 16 01 03). Además existe una directiva europea que trata de definir los procedimientos de gestión en concreto para las baterías de plomo (la directiva 91/157/EEC)

2.6 PERSPECTIVAS TECNOLÓGICAS DE LA BATERÍA DE PLOMO

La batería de plomo ha disfrutado de una sólida posición en el mercado mundial de las baterías a lo largo de sus más de 150 años de historia. A pesar de ello, en los últimos tiempos han surgido sistemas avanzados como las baterías híbrido níquel – metal (Ni-MH), los sistemas a altas temperaturas (Na-S, Na-NiCl₂), llamados *HT systems* o las baterías de litio que cuestionan algunas de sus variables tecnológicas. Estos nuevos tipos de baterías están dirigidos especialmente a nuevas aplicaciones, como vehículos eléctricos o el denominado *4C market*, mercado 4C (informática, cámaras, teléfonos móviles y herramientas inalámbricas) –*computer, camcorder, cordless phones, cordless tools*-. De hecho, en estos terrenos la batería de plomo no goza ni mucho menos del dominio protagonizado en la automoción. Lo interesante entonces es verificar si estos modernos sistemas amenazan la privilegiada posición de la batería de plomo en la automoción. Para ello es necesario comparar las prestaciones, ventajas e inconvenientes de cada sistema de batería.

Como indica la tabla 2.3, la batería de plomo tiene una clara desventaja en el valor de la energía específica en relación al resto de sistemas. Esta variable ha sido uno de los focos de investigación y desarrollo en la historia de este sistema: la energía específica de la primera batería de plomo era de unos $9 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, mientras que hoy en día el valor medio supera los $30 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. El máximo valor alcanzado, en USA en 1970, fue de $70.5 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, pero se trataba de un prototipo con un ciclo de vida muy corto **[Garche, 2001]**. La causa principal de esta limitación es el rendimiento insuficiente en el uso de la masa activa (plomo esponjoso en las placas negativas y dióxido de plomo en las positivas) durante los procesos electrolíticos. Para optimizar este rendimiento, se están llevando a cabo en la actualidad investigaciones que tratan de hallar la relación entre dicho rendimiento y variables como el espesor de la masa activa, la forma de la rejilla o el uso de aditivos (SnSO₄ en concreto) que mejorarían la calidad de las transferencias electrónicas. La potencia específica de la batería de plomo, así como la duración, aun siendo más bajas que en el resto de baterías, tienen un valor aceptable.



	Batería de plomo	Ni-MH	HT systems	Batería de litio
Seguridad	+	0	0	-
Energía específica (W · h · kg ⁻¹)	- (25-35)	+ (65-75)	+ (75-85)	++ (100-150)
Potencia específica (W · kg ⁻¹)	+ (70-100)	++ (120-150)	+ (100-120)	+ (150-250)
Costo específico (euros · kW ⁻¹ · h ⁻¹)	+ (150)	- (>600)	0 (>400)	0 (>600)
Disponibilidad para el reciclaje	++	0	0	0
Duración (ciclos)	+ (250-750)	+ (700)	++ (1000)	++ (1000)

++ muy bueno + bueno 0 satisfactorio - malo --muy malo

TABLA 2.3: Comparación entre la batería de plomo y otros tipos de batería [Garche, 2001]

En el costo específico se encuentra la clave del éxito de la batería de plomo como sistema de almacenaje y suministro de energía para la automoción: es, por unidad de energía, como mínimo tres veces más barata que el resto de sistemas estudiados. En una aplicación como la batería para la automoción, que necesariamente supone un volumen de producción de cientos de millones anualmente, este parámetro es fundamental. Además, las regulaciones medioambientales fomentan, o incluso exigen cada día más la disponibilidad para el reciclaje de los residuos y la batería de plomo es el sistema con una adaptación al reciclaje más evolucionada.

Queda claro por tanto que la aplicación de la batería de plomo en la automoción perdurará mientras su bajo costo específico siga compensando el menor rendimiento tecnológico con respecto a otros sistemas, y mientras éstos no optimicen su adaptabilidad al reciclaje. Esto garantiza por muchos años la permanencia de la aplicación en la automoción de la batería de plomo [UNIPLOM, 2003].



3. EL MERCADO DEL PLOMO

3.1 INTRODUCCIÓN

El plomo ha formado parte de la civilización humana desde hace miles de años. En la actualidad es el cuarto metal no férreo más utilizado, puesto que su uso masivo persiste tanto en economías desarrolladas como subdesarrolladas, a pesar de las crecientes restricciones medioambientales. La dependencia mundial del plomo se debe básicamente a su uso en la fabricación de baterías y en concreto, a su utilización en las baterías de plomo para la automoción. Si en 1960 esta aplicación suponía un 29 % del consumo total de plomo en el mundo occidental, en la actualidad casi tres cuartas partes de todo el plomo consumido en Occidente se dedican a la fabricación de baterías de plomo. Además, esta alta proporción está en rápido crecimiento, debido al continuo aumento del parque automovilístico mundial y al retroceso del uso del plomo en otras aplicaciones, lo que hace prever que para el año 2006, el sector de la batería de plomo acaparará el 90 % del consumo total de plomo en Occidente [Winckel, 1997].

La producción de plomo en el mundo se desarrolla a través de diferentes caminos. En primer lugar, la producción minera. De las minas de plomo se extraen la galena y los sulfuros minerales, materias prima para la producción del plomo y a partir de éstas, se obtienen los concentrados de plomo (50 – 80 % Pb). Estos concentrados se destinan a la industria metalúrgica para la producción de plomo de obra primario (97 – 99 % Pb), compuestos de plomo y plomo refinado primario (>99.97 % Pb). Por otro lado está la recuperación y reciclado de los residuos plomíferos, en su gran mayoría, baterías de plomo fuera de uso. Estos procesos son el origen del plomo de obra secundario (97 – 99 % Pb) y del plomo refinado secundario (>99.97 % Pb). La tendencia general en todo el mundo es el aumento de la producción secundaria y la disminución progresiva de las producciones minera y primaria. Éste hecho está motivado por el agotamiento de los recursos minerales, el cierre de muchas minas y el esfuerzo general por alcanzar altos niveles en la recuperación del plomo. Se estima que antes del 2010, casi la mitad de la producción total de plomo en el mundo será plomo refinado secundario. Es decir, el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso está adquiriendo un gran protagonismo en la producción mundial de plomo y, por tanto, desempeñando un papel decisivo en el inestable mercado mundial del plomo.

En conclusión, el sector de las baterías de plomo es el consumidor mayoritario de plomo en el mundo y está previsto que, gracias al reciclaje de baterías de plomo fuera de uso, sea el origen de gran parte de la producción de plomo dentro de un tiempo.



3.2 EL PLOMO

3.2.1 PROPIEDADES DEL PLOMO

El plomo es un metal pesado del grupo 14 de la tabla periódica, cuyas propiedades son las siguientes:

Número atómico	82
Masa atómica	207.19
Estructura electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Números de oxidación	+2, +4
Electronegatividad	2.33
Energía de ionización	716 kJ · mol ⁻¹
Afinidad electrónica	35 kJ · mol ⁻¹
Radio atómico	175 pm
Entalpía de fusión	5.121 kJ · mol ⁻¹
Entalpía de vaporización	179.4 kJ · mol ⁻¹
Punto de fusión	327.46 °C
Punto de ebullición	1749 °C
Densidad a 20 °C	11342 kg / m ³
Volumen atómico	18.27 cm ³ / mol
Estructura cristalina	cúbica
Carga de rotura	15.7
Límite elástico	1.4
Dureza Brinell	4
Color	Blanco azulado, brillante

TABLA 3.1: Propiedades del plomo

3.2.2 OBTENCIÓN DEL PLOMO

Las fuentes principales del plomo son los sulfuros minerales y la galena (PbS), aunque existen otros minerales de los que también puede extraerse plomo: la anglesita (PbSO₄), la cerusita (PbCO₃) o el minio (Pb₃O₄). El plomo representa el 1.4 · 10⁻³ % en peso de la corteza terrestre. Se encuentra nativo en algunos minerales férricos de Suecia y en



yacimientos auríferos. Cuando el metal se obtiene a partir de los sulfuros minerales, éstos se enriquecen mediante trituración, flotación y desecación. El concentrado se tuesta y sinteriza en un horno, obteniéndose PbO (s) y SO_2 (g), que se utiliza en la obtención de ácido sulfúrico. El PbO se reduce a plomo metal impuro, plomo de obra. Con menas de PbS se sigue un procedimiento distinto: después de la concentración, se tuesta sólo parcialmente y el PbO se hace reaccionar con PbS en ausencia de aire, lo que produce el plomo de obra. El plomo de obra se somete a refinado para eliminar las impurezas (Cu, Sn, Sb, As y metales preciosos) por métodos pirometalúrgicos o electrolíticos. El resultado es un metal blanco azulado, muy maleable, dúctil y un pobre conductor de la electricidad y el calor. La obtención de plomo se lleva a cabo mediante las vías reflejadas en la figura 3.1.

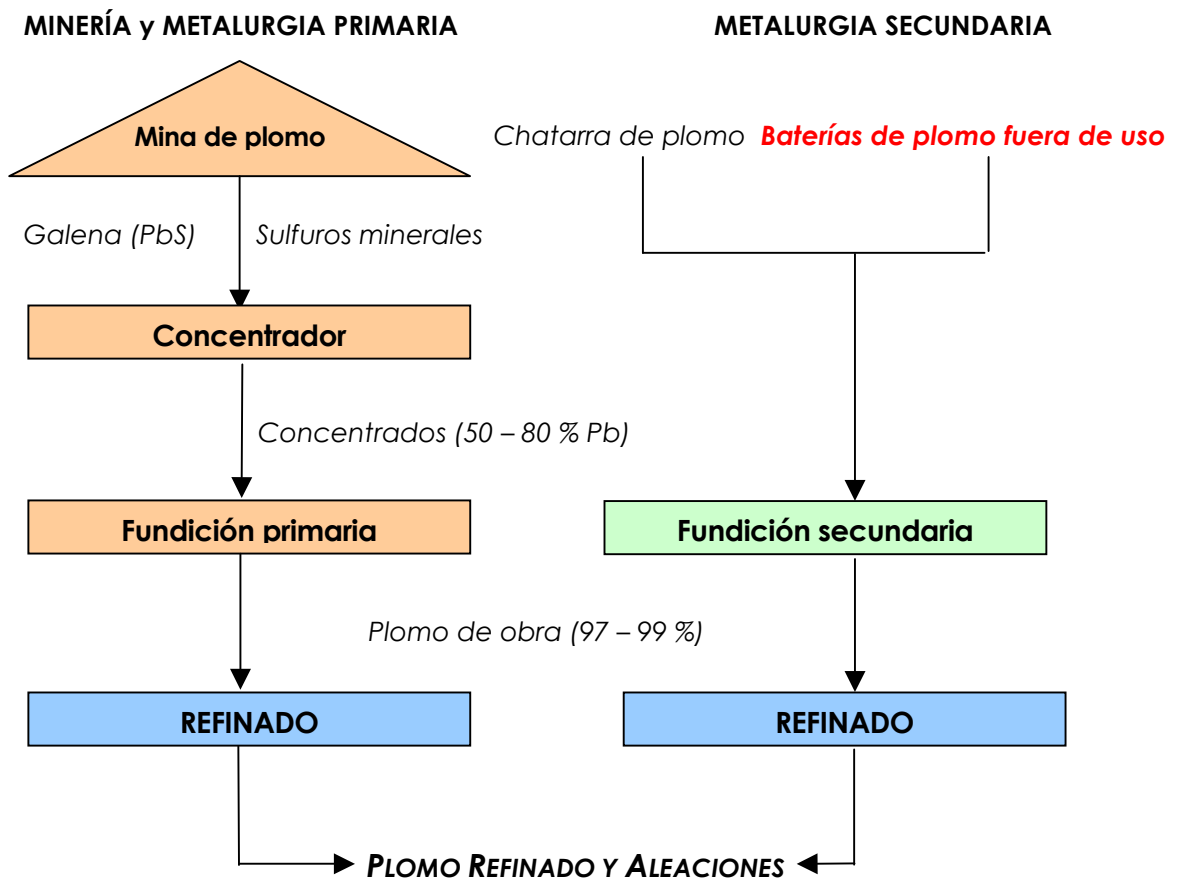


FIGURA 3.1: Vías de obtención de los productos de plomo [UNIPLOM, 2003]



Tal como se describe en la figura 3.1, se distinguen tres tipos de producción de plomo:

- *Producción minera*: se trata de la producción de concentrados de plomo (50 – 80 % Pb). Proviene de los procesos del concentrado de materias primas minerales (galena y sulfuros minerales). En los datos de producción siempre se contabiliza su contenido en plomo, no su peso total. La totalidad de la producción minera se destina a la producción metalúrgica primaria.
- *Producción metalúrgica primaria*: se trata de la producción de compuestos de plomo (óxidos, cromatos, carbonatos...), plomo refinado primario (>99.97 % Pb) y plomo de obra primario (97 – 99 % Pb). La producción de plomo refinado primario de un año en concreto puede ser mayor que la minera, hecho que se explica por la acumulación de partidas de concentrados de plomo, motivada por las fluctuaciones del mercado. Gran parte del plomo extraído en las minas acaba siendo empleado para la producción de plomo refinado primario.
- *Producción metalúrgica secundaria*: se trata de la producción de compuestos de plomo, plomo refinado secundario (>99.97 % Pb) y plomo de obra secundario (97 – 99 % Pb). En este caso, el plomo proviene del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso y, en mucha menor medida, de chatarras de plomo.

3.2.3 APLICACIONES DEL PLOMO

Los usos finales del plomo han variado de forma drástica en lo que va de siglo. Usos clásicos, como la fontanería, la plancha para industrias químicas y para la construcción, las pinturas y los pigmentos, los cables eléctricos... han retrocedido de forma sensible. En la gasolina, la utilización del plomo tiende a desaparecer, obedeciendo a exigencias legales. Los usos del plomo que le hacen indispensable o difícilmente sustituibles son:

- Baterías de plomo
- Protección contra radiaciones
- Vidrios especiales para aplicaciones técnicas o artísticas
- Protección contra la humedad, cubiertas y techumbres
- Soldadura, revestimientos y protección de superficies



La batería de plomo es la actividad que, con mucha diferencia consume la mayor cantidad de plomo, habiendo pasado, a lo largo de la segunda mitad del siglo XX y en números redondos, de un cuarto a casi tres cuartos del consumo total en Occidente. El futuro del plomo está inexorablemente ligado al de la batería de plomo. A la luz de los conocimientos actuales, su sustitución no parece cuestión fácil, teniendo en cuenta su fiabilidad, prestaciones y economía, además de su eficaz sistema existente para la recuperación y reciclado de sus componentes. Por otra parte, la batería de plomo ha mejorado sus prestaciones espectacularmente, por lo que se refiere a capacidad, rapidez de carga, vida útil, resistencia a las vibraciones, seguridad o control del ácido.

La tabla 3.2 ilustra los cambios en los usos finales del plomo en el mundo occidental:

	1960 (%)	1999 (%)
Baterías de plomo	29	72
Cables	17	3
Óxidos	10	12
Aleaciones	6	3
Gasolina	10	1
Otros	28	9
Total	100	100

TABLA 3.2: Variación de los usos finales del plomo entre 1960 y 1999 en Occidente (%) [UNIPLOM, 2003]

Como se aprecia en la tabla 3.2, las baterías de plomo tienden a protagonizar un monopolio en el consumo total de plomo, mientras que en el resto de aplicaciones, el uso de plomo o se mantiene estable o tiende a desaparecer.



3.2.4 RECUPERACIÓN Y RECICLADO DEL PLOMO

Nunca ha sido tan importante como ahora recuperar y reciclar los metales contenidos en los residuos, y ello, por una doble razón:

- Los recursos minerales son limitados y no renovables. En el caso concreto del plomo, a las reservas hoy realmente conocidas se les estima una vida de entre 30 y 40 años.
- La valoración de los residuos metalíferos mediante su recuperación y reciclado es la forma de gestión de los mismos más racional y ecológicamente recomendable.

En el caso del plomo, a lo largo de los últimos años, la valoración de sus residuos ha sido fundamental para abastecer la mayor parte de la demanda, satisfaciéndose el resto por parte de la minería y de la metalurgia primaria.

Hoy por hoy, son cada vez más escasos las chatarras o residuos procedentes de tuberías, planchas y otras aplicaciones clásicas del plomo debido a su sustitución por materiales férreos y poliméricos. En cambio, la batería de plomo es la principal fuente de los citados residuos de plomo debido a que:

- Aproximadamente el 75 % del plomo puesto en los mercados se dedica a la fabricación de baterías de plomo.
- La vida de la batería es limitada, menor que la del automóvil, lo que supone que cada vehículo, a lo largo de su vida útil, desecha varias baterías, creándose así un flujo continuo de residuos plomíferos de dicha procedencia.

El índice de recuperación de baterías es, en Occidente, superior al 90 %, alcanzándose en España una recuperación del 95 – 97 %: es muy poco el plomo que queda sin ser recuperado y reciclado. Son éstos unos índices de recuperación posiblemente no alcanzados por ningún otro metal o compuesto, como refleja la figura 3.2, que ilustra los niveles de reciclaje de diversos productos en USA entre 1995 y 1999 –las cifras son similares en la mayoría de países de Occidente.

En la figura 3.3 se aprecia el papel decisivo de la recuperación entre la distintas rutas de producción de plomo en el mundo. Hay que tener en cuenta que en el diagrama se han estimado unas pérdidas en peso de un 5 % entre mina y fundición primaria y entre recuperación y fundición secundaria.



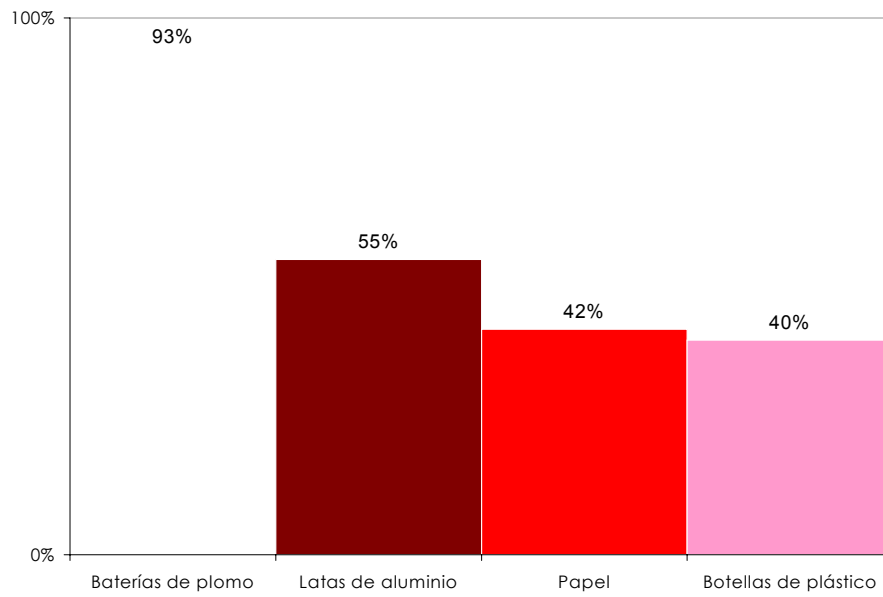


FIGURA 3.2: Nivel de reciclaje de diversos productos en USA entre 1995 y 1999 [BCI, 2003]

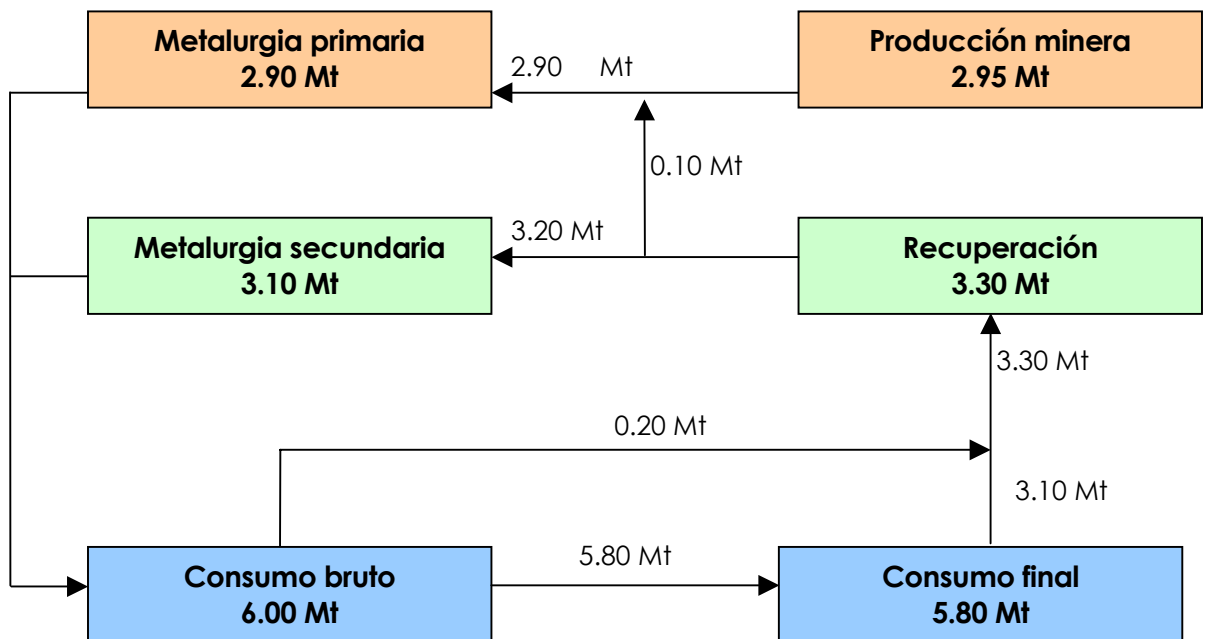


FIGURA 3.3: Flujos aproximados de producción, consumo y recuperación de plomo en el mundo entre 1995 y 1997 (Mt) [UNIPLOM, 2003]



3.2.5 LEGISLACIÓN RELACIONADA CON EL PLOMO

El sector de la recuperación del plomo, así como las fundiciones primarias y todas aquellas industrias relacionadas con el metal, tienen como prioridad el cumplimiento estricto de la normativa vigente que le afecta, siendo lo más destacable de la misma, las siguientes leyes y directivas:

- Ley Básica de Residuos 10/98.
- *Directiva relativa a la Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC) 96/61 CE.*
- *Contaminación por SO₂ y por partículas* (entre las que pueden encontrarse plomo): Directiva 80/884 CEE y Decreto 1613/85
- *Plomo en la atmósfera*: Directiva 82/884 CEE y Decreto 717/87, fijándose unos valores límite de 2 µg / m³ de media anual.
- El plomo como aditivo antidetonante para gasolinas ha venido regulado por la Directiva 85/210 CEE y por el Decreto 2004/75, exigiendo la UE su desaparición total en el año 2002
- *Pilas y acumuladores*: la directiva 91/157 CEE sobre pilas y acumuladores regula los materiales que entran en su fabricación, gestión de sus residuos... La 93/86 CEE se ocupa del etiquetado de las pilas y acumuladores. En España, el RD 45/86 viene a ser el reflejo de las directivas comunitarias reseñadas. Recientemente, la UE ha modificado la Directiva 91/157 estableciendo mayores limitaciones para los metales pesados Hg, Cd y Pb. Además, se fijan coeficientes para la recuperación y reciclado de la batería de plomo.
- *Vehículos fuera de uso*: la directiva 2000/53/CE sobre vehículos fuera de uso establece algunas limitaciones al uso del plomo, que queda limitado a las baterías de plomo, algunas aleaciones y a recubrimientos.
- *Equipos eléctricos y electrónicos*: está en estudio una directiva sobre gestión de los residuos de los equipos eléctricos y electrónicos que podría afectar a algunos metales pesados, entre ellos el plomo.

La eficacia demostrada a través de muchos años hace que la industria recuperadora y recicladora del plomo reivindique para el material que le sirve de base, los residuos plomíferos, el carácter de "materia prima secundaria" y no de residuo tal y como hace la legislación vigente.



3.3 EL MERCADO ESPAÑOL DEL PLOMO

La producción nacional de plomo refinado, desde comienzos del siglo XXI, es única y exclusivamente la procedente de la recuperación y reciclado de los residuos plomíferos y viene a cubrir algo más de la mitad de la demanda del mercado español. España, primer productor de plomo a principios del siglo XX, apenas posee hoy metalurgia primaria de plomo, es decir, la que se basa en el beneficio de minerales.

SECTOR	PRODUCCIÓN ANUAL (kt)					
	1980	1990	1997	1998	1999	2000
Producción minera (1)	88.6	61.5	23.0	19.3	28.3	30
Plomo refinado primario (2)	87.2	57.4	0	0	0	0
Plomo refinado secundario (3)	37.5	66.6	90.2	94.2	97.5	125
Importación de plomo refinado (4)	0.5	10.6	81.2	96.2	96.5	135.7
Exportación de plomo refinado (5)	7.6	19.3	0.8	2.2	2.1	10
Consumo aparente de plomo refinado (CA)	117.6	115.3	170.6	188.2	191.9	250.7

$$(CA) = (2) + (3) + (4) - (5)$$

TABLA 3.3: Producción y consumo de plomo en España entre 1980 y 2000 (kt)
[UNIPLOM, 2003]

En la tabla 3.3 puede apreciarse como la producción de plomo refinado primario ha desaparecido. Ello significa que la producción minera de concentrados de plomo, que por otra parte también está descendiendo, ya no se destina a las fundiciones primarias, sino que se usa en la fabricación de otros productos de plomo, como los carbonatos, usados como pigmento en pinturas o el minio (Pb_3O_4), utilizado en la fabricación de esmaltes, de la que España es una verdadera potencia.

Hay que destacar que las importaciones están aumentando mucho, en concreto se importa plomo a Marruecos, Francia, Italia, Bulgaria y Perú [IGME, 2003]. Este aumento hará necesario incrementar los coeficientes de recuperación y en general, mejorar el sistema de gestión de baterías de plomo fuera de uso para eliminar esta dependencia. Se puede considerar que dada la baja producción minera y la desaparición de la producción de plomo refinado primario, sólo aumentando la producción en las



fundiciones secundarias se podrán frenar los altos niveles de importación. Lógicamente, ante esta situación de no-autosuficiencia, las exportaciones no alcanzan grandes valores.

Por su parte, la producción de plomo refinado secundario, es decir, del plomo proveniente de la recuperación y reciclado, aumenta cada año, cubriendo más de la mitad de las necesidades nacionales. El sistema de recuperación y reciclado del plomo, con muchos años de experiencia, ha funcionado siempre sin ayuda ni subvención alguna, financiándose exclusivamente con la venta del metal obtenido, cuyos precios vienen fijados por las cotizaciones del London Metal Exchange. La aportación económica de subproductos como el polipropileno es bastante modesta.

El sistema de recuperación y reciclado de las baterías de plomo fuera de uso en España, casi único origen de toda la producción secundaria nacional [Prieto, 2003], estaba integrado en el año 2000 por:

- Cinco fundiciones, con una capacidad total en el año 2000 de 125 kt / año, todas ellas con el título de gestor de residuos autorizado.
- Varias plantas de tratamiento de baterías desechadas, algunas ubicadas en las mismas fundiciones, e igualmente debidamente autorizadas como gestoras de residuos.
- La recogida, recuperación, almacenamiento, tratamiento y transporte de las baterías fuera de uso hasta las fundiciones se lleva a cabo por unos 200 agentes debidamente autorizados por las distintas Comunidades Autónomas.

La producción de plomo secundario en España en el año 2000 queda reflejada en la siguiente tabla 3.4 en la que puede observarse la localización de las fundiciones.

Empresa	Localidad	Capacidad (kt Pb / año)
Grupo Tudor S.A.	San Esteban de Gornaz (Soria)	50
Grupo Tudor S.A.	Cubas de la Sagra (Madrid)	25
Metalúrgica de Medina S.A.	Medina de Campo (Valladolid)	22
Perdigones Azor, S.A.	Espinardo (Murcia)	22
DEMIMESA, S.A.	Capellades (Barcelona)	6
PRODUCCIÓN TOTAL DE PLOMO SECUNDARIO		125

TABLA 3.4: Capacidad productora de las fundiciones recicladoras de plomo en España en el año 2000 [UNIPLOM, 2003]



La necesidad comentada de aumentar la producción secundaria para compensar la desaparición de la producción de plomo primario ya está cumpliéndose, puesto que en la actualidad, año 2003, se han añadido a la lista otras tres fundiciones secundarias: LYRSA S.A. en Pina del Ebro (Zaragoza), PLOINMASA S.A. en Fuenlabrada (Madrid) y OXIVOLT S.L. en Sant Julià (Girona). Plantas existentes como DEMIMESA S.A., ya han duplicado su producción [Prieto, 2003]. La producción secundaria ronda actualmente las 200 kt anuales. De este modo se prevé que en un tiempo desaparecerá la dependencia en España del plomo importado, gracias a la producción secundaria basada en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.

3.4 EL MERCADO MUNDIAL DEL PLOMO

3.4.1 CONSUMO MUNDIAL DE PLOMO

La figura 3.4 ilustra el crecimiento paralelo del consumo total de plomo y del consumo de plomo destinado al sector de las baterías de plomo, así como la caída del consumo del plomo para otros usos.

Al igual que en España, en el resto del mundo el sector de las baterías de plomo posee un protagonismo creciente en el mercado del plomo. En 1980, el sector de las baterías de plomo consumió en el mundo Occidental un 48 % de las 3950 kt de plomo que se consumieron en total. Hacia 1995, la proporción del consumo total de plomo (4960 kt) destinada al sector de las baterías de plomo fue de un 66 %. La inmensa mayoría de estas baterías de plomo se empleó en la automoción. Se observa, pues, un crecimiento paralelo del consumo total de plomo y de la demanda por parte del sector de las baterías de plomo para la automoción, que caracteriza este mercado desde hace décadas. Cabe destacar que el mercado asiático está tomando en los últimos tiempos un cierto protagonismo en el aumento de las cifras de consumo de plomo: entre 1986 y 1996 el aumento medio anual del consumo de plomo en Asia estuvo por encima del 10 %, cifra que ya se ha estabilizado, aproximándose a los valores medios de todo Occidente. A pesar de ello, se prevé que el consumo de plomo por parte de Asia seguirá creciendo a un ritmo mayor que el del resto, hecho propiciado por la buena posición del sector asiático de las baterías de plomo [Winckel, 1997].



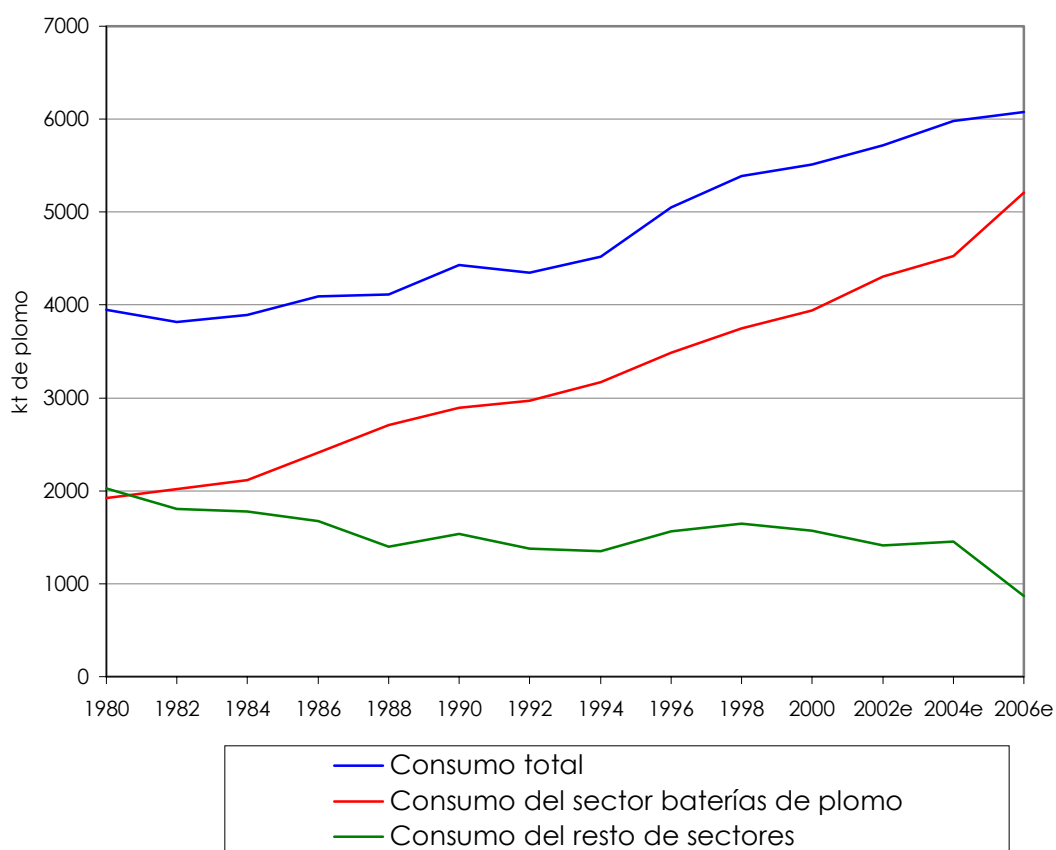


FIGURA 3.4: Evolución del consumo de plomo en Occidente entre 1980 y 2000 y estimación entre 2002 y 2006 [Winckel, 1998] y [Hawkes, 1997]

El crecimiento en la demanda de baterías de plomo en las últimas décadas ha motivado un aumento conjunto de la demanda de plomo en Occidente: entre 1980 y 1995 la demanda de baterías de plomo ha crecido una media del 3.7 % anual, mientras que el consumo de plomo lo ha hecho con una media anual del 1.5 %. El consumo de plomo, a diferencia de otros metales, no está tan influido por las fluctuaciones de la economía mundial o por la inestabilidad en la producción minera. El hecho de que la gran mayoría del plomo consumido en el mundo se destine exclusivamente al sector de las baterías de plomo y, en concreto, al de las baterías de plomo para la automoción, provoca que sean el crecimiento del parque automovilístico y la duración de las baterías de plomo en los automóviles los factores que definan año tras año el consumo de plomo en el mundo. Para profundizar en estos factores, hay que distinguir entre dos usos finales para la batería de plomo en la automoción: las baterías para equipos originales, es decir, las que se instalan en automóviles nuevos de fábrica, y las baterías de recambio, que son las que sustituyen a las baterías de plomo fuera de uso.



La demanda de baterías de plomo para equipos originales depende exclusivamente de la demanda de vehículos nuevos. Ésta es diferente en cada país, y depende de los precios de los vehículos, del nivel de vida de los posibles consumidores y de una infinidad de otros factores. A pesar de esta variedad de factores, existe una tendencia general hacia el crecimiento del parque automovilístico. Por ejemplo la producción de vehículos nuevos –ligada a la demanda- en Alemania, Francia, España, Italia y el Reino Unido pasó de 11.77 millones de unidades en 1985 a 13.96 millones en 1995, lo que supone un espectacular crecimiento del 18.6 %. El sector de las baterías de plomo se amolda necesariamente a este crecimiento continuado, lo que supone un aumento en la producción de baterías de plomo para equipos originales y, por tanto, un mayor consumo de plomo **[Winckel, 1997]**.

La demanda de baterías de recambio, además de estar influida por la demografía de la población automovilística, viene determinada por la duración de las baterías de plomo en los automóviles. Desde 1980 hasta hoy, el crecimiento anual medio del parque automovilístico en Europa es de un 3 % (este valor se calcula restando el número de vehículos dados de baja al de vehículos vendidos). Existe un paralelismo lógico entre el crecimiento de la población de automóviles y el del sector de las baterías de recambio: cuantos más vehículos circulan, más son susceptibles de necesitar un recambio de batería. En términos generales, la batería de plomo dura unos 3 o 4 años, pero este valor puede variar en función del modelo y de las condiciones de uso, especialmente el clima. La vida media de la batería de plomo ha aumentado en Occidente de menos de 3 años a finales de los años 70 a cerca de 4 en los años 90, gracias a las mejoras tecnológicas. Uno de los factores que determinan la duración de una batería son los extremos térmicos: largos periodos de exposición a altas o bajas temperaturas acortan la vida de la batería de plomo. Este hecho queda reflejado en los países tropicales, donde la duración de las baterías de plomo se limita a 2 o 3 años normalmente.

Otro factor que resulta determinante en la relación directa entre el consumo mundial de plomo y la demanda de baterías de plomo, es el contenido en plomo de éstas. Las normativas medioambientales han fomentado tradicionalmente la reducción del uso del plomo, en la medida de lo posible, y su sustitución por otros materiales. Esta situación motivó que el contenido en plomo pasara de 12 – 13 kg por batería en los años 70 a 7 – 8 kg en los años 80. Las nuevas necesidades eléctricas del automóvil en los años 90 (ventanillas eléctricas, aire acondicionado...) no permitieron que el contenido en plomo se mantuviera en valores tan bajos, por lo que en la actualidad cada batería contiene unos 10 kg de plomo **[Hawkes, 1997]**.

En el mundo occidental, entre 1980 y 1995, el crecimiento en el consumo de plomo por parte del sector de las baterías de plomo, 3.7 % medio anual, contrasta con la



caída protagonizada por parte del resto de aplicaciones, con un descenso medio anual del 1.3 %. En la actualidad el consumo de plomo en otras aplicaciones fuera del sector de las baterías, no supera el 25 %. Este descenso se debe a la sustitución del plomo por otros materiales en la mayoría de sus usos tradicionales. Los riesgos del plomo para el medio ambiente y para la salud humana, así como la aparición de nuevos materiales más baratos, más ecológicos y de igual o mayor rendimiento tecnológico han motivado dicha sustitución. Por ejemplo, los polímeros y el aluminio han desplazado casi totalmente al plomo de su aplicación en la fabricación de cables. La figura 3.5 muestra la evolución del consumo de plomo destinada al sector de las baterías de plomo entre 1980 y 2000, así como la estimación entre 1998 y 2006.

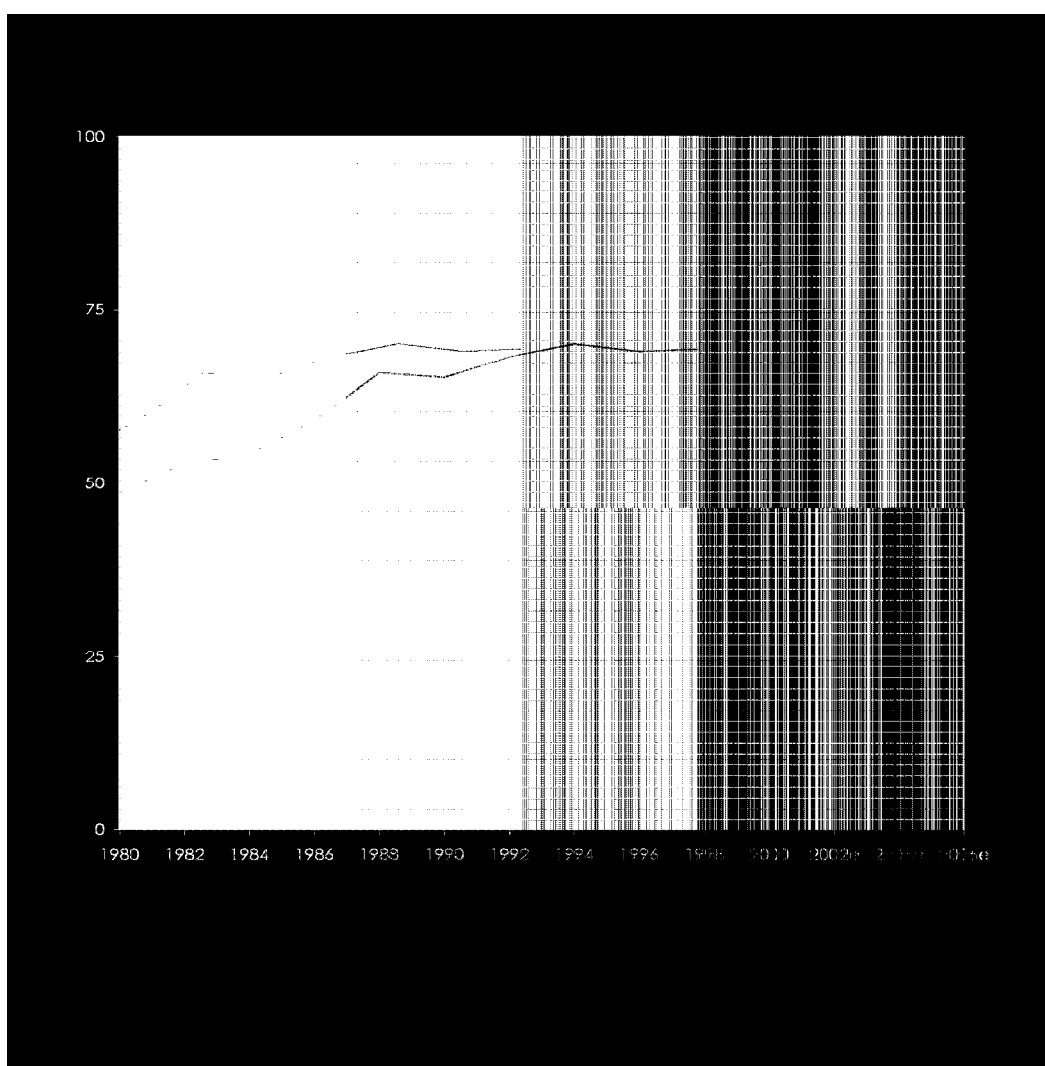


FIGURA 3.5: Proporción del consumo total de plomo destinada al sector de las baterías de plomo en Occidente entre 1980 y 2000 y estimación entre 2002 y 2006 [Winckel, 1998] [Hawkes, 1997]



3.4.2 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE PLOMO

La producción de plomo en Occidente ha pasado de 2510 kt en 1960 a 4560 kt en 1995, con un aumento anual medio del 1.7 %. Por su lado, el consumo ha aumentado de 2350 kt en 1960 a 4960 kt en 1995, lo que supone un incremento anual medio del 2.2 %. Como reflejan estas cifras, observando las tendencias a lo largo de grandes períodos de tiempo, el aumento en la producción está íntimamente relacionado al incremento del consumo. A corto plazo, sin embargo, factores tales como la fluctuación en los precios del plomo, la disponibilidad de materiales para el reciclaje o la productividad minera hacen variar la producción de plomo.

Mientras el total de la producción de plomo ha crecido en las últimas décadas y sigue creciendo en la actualidad, los sectores primario y secundario, fuentes de dicha producción, corren suertes bien distintas: la producción secundaria creció entre 1980 y 1995 con un incremento anual medio del 2.1 %, mientras que la primaria cayó con un descenso anual medio del 0.6 %. Estos datos explican que mientras en 1980, la producción secundaria suponía un 43% del total de la producción de Occidente, en 1995 alcanzó el 54 % y para el año 2006 se estima que la proporción aumentará hasta casi un 70 %. Esta importancia creciente del sector secundario se debe a una mejora espectacular en la red de reciclaje de plomo a partir de baterías de plomo fuera de uso: los sistemas de recogida y transporte, así como los coeficientes de recuperación han crecido hasta tal punto, que en la actualidad el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso es una pieza clave en la producción de plomo de la mayoría de países **[Winckel, 1997]**.

En contraste con el fuerte aumento de la producción secundaria, la producción primaria permanece estancada o desaparece en todo el mundo. La causa lógica del retroceso en la producción primaria es el estancamiento de la producción minera de plomo, motivada en gran medida por el cierre de muchas minas en los últimos años. Se estima que la producción minera cayó en Occidente una media anual del 1.6 % entre 1980 y 1995.

Las divergencias entre las producciones primaria y secundaria fueron reforzadas en los años 90 por el cierre de importantes empresas de la metalurgia primaria (Santa Lucía en España, IMMSA en México, Kabwe en Zambia, Plumbum en Brasil o Naoshima y Saganoseki en Japón). Muchas de las fundiciones primarias que sobreviven, se han pasado a la producción secundaria, es decir, en lugar de fabricar plomo refinado y compuestos de plomo a partir de concentrados, lo hacen a partir de baterías de plomo fuera de uso y chatarras **[Hawkes, 1997]**.

En la figura 3.6 se observar la situación de estancamiento que sufren la producción primaria y minera, mientras que la producción secundaria sigue una trayectoria similar a



la del consumo: esto hace pensar que en tiempo, y si las industrias recuperadoras de plomo

gozan de buena salud, la producción secundaria será mayoritaria, ya que viene mostrando un comportamiento muy dinámico que contrasta con la rigidez de la producción primaria.

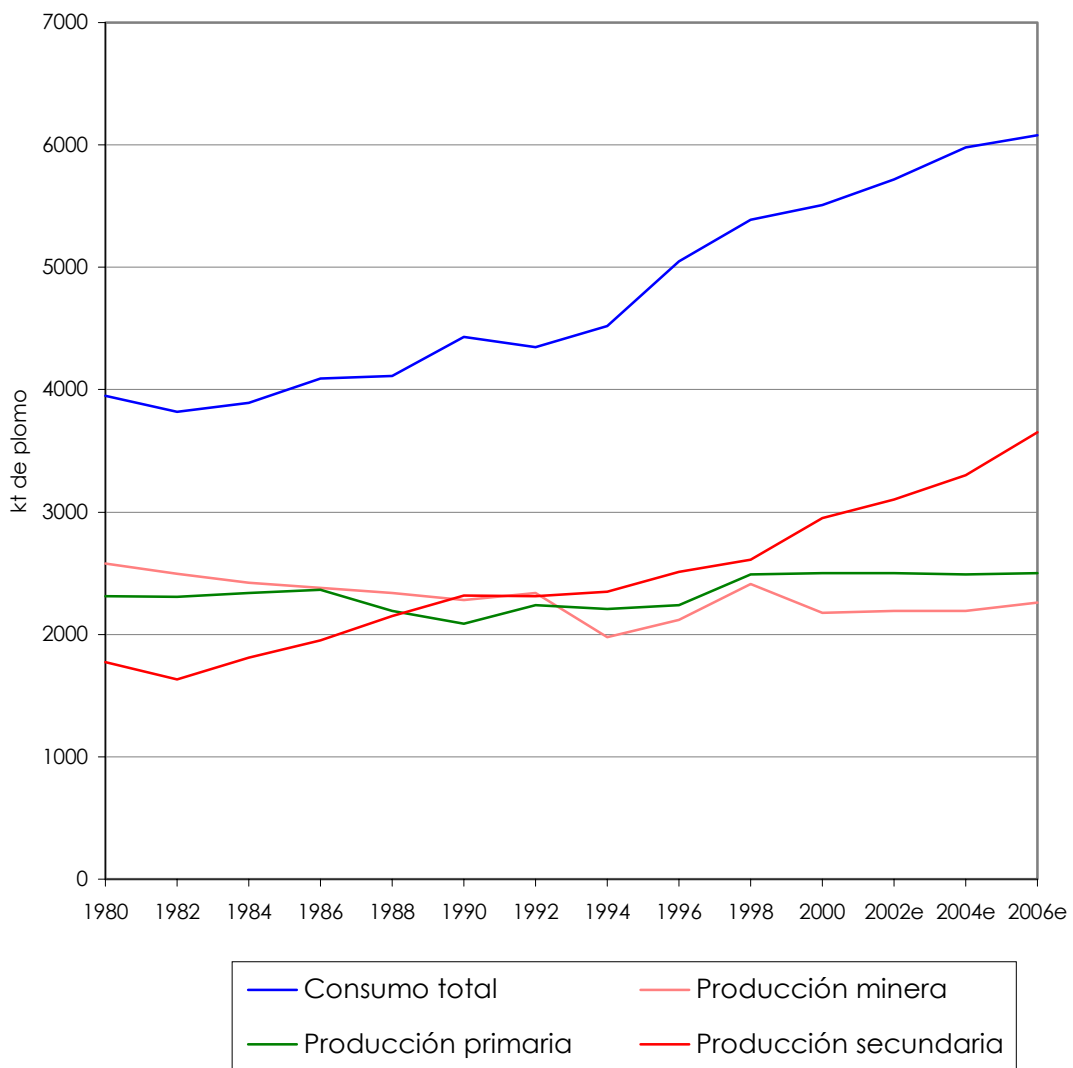


FIGURA 3.6: Evolución de la producción de plomo en Occidente entre 1980 y 2000 y estimación entre 2002 y 2006 [Winckel, 1997] y [Hawkes, 1997]



3.4.3 EL PRECIO DEL PLOMO

El considerado precio oficial del plomo viene dado por el London Metal Exchange (LME), la referencia financiera mundial para los metales no férricos. En general, los precios de los metales son muy cambiantes, pues sus mercados son inestables, y el del plomo no es una excepción.

El precio del plomo sufrió una caída dramática en los primeros años 80. Entre 1960 y 1981, el precio medio fue de 1217 \$ / t, pero entre 1982 y 1995, cayó hasta 662 \$ /t, nada menos que un 46 %. Este descenso se debió a una serie de cambios estructurales en el mercado: la enorme disminución de los usos tradicionales del plomo, el retroceso en los precios que se pagaban por las baterías de plomo fuera de uso y por la chatarra de plomo y el protagonismo creciente de la industria secundaria. Otro factor que más recientemente ha devaluado el precio del plomo, es la aparición de nuevos productores, en concreto de China y del antiguo bloque del Este de Europa, que han pasado de ser importadores a ser exportadores de plomo. Estos países poseen costos de proceso, medioambientales y de mano de obra menores que países más desarrollados, lo que añade todavía más presión sobre los precios [LME, 2003].

Al observar las fluctuaciones en los precios del plomo, a lo largo de largos periodos de tiempo, el factor que tiene una relación más clara son los stocks o reservas, es decir, la diferencia entre producción y consumo. Las variaciones en dichas reservas mundiales aportan una información casi siempre acertada de las tendencias en los precios del plomo. La relación entre precios y stocks es inversamente proporcional, es decir, en épocas en las que el nivel de stocks es positivo, los precios tienden a bajar, mientras que en épocas donde el nivel de stocks es negativo, los precios comienzan a subir. Éste es un buen factor para predecir las tendencias de los precios, como ilustra la figura 3.7.

Nótese que las fluctuaciones por unidad de tiempo en el precio del plomo son mucho más continuadas que las mostradas en la figura 5.7, construido a partir de valores medios. La figura 3.8 ilustra esta mayor variación por unidad de tiempo, mediante un gráfico extraído directamente del LME, que ilustra los precios del plomo entre enero de 2002 y agosto de 2003. Se puede observar que en cuestión de semanas el precio puede caer o aumentar con rapidez, aunque se mantiene relativamente estable en un intervalo comprendido entre los 400 \$ / t y los 525 \$ /t.



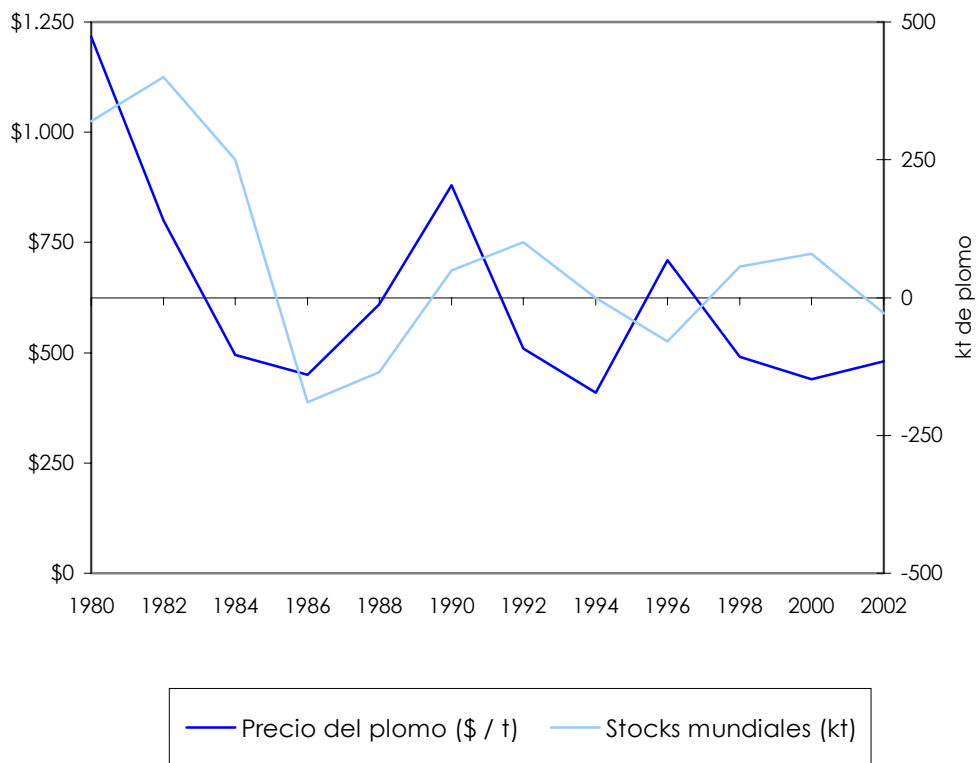


FIGURA 3.7: Evolución de los precios del plomo 1980 y 2002 (\$ / t Pb) [Winckel, 1997] y [Hawkes, 1997]

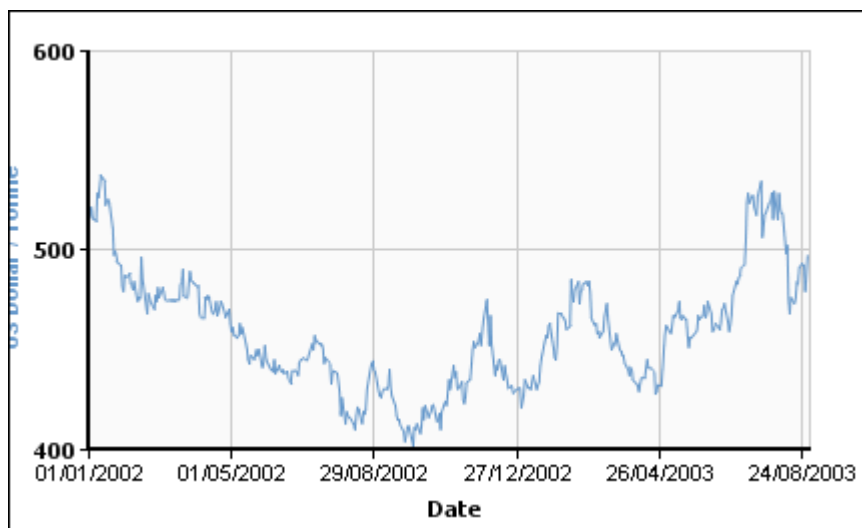


FIGURA 3.8: Evolución de los precios del plomo entre enero de 2002 y agosto de 2003 (\$ / t Pb) [LME, 2003]



3.4.4 PREDICCIONES PARA EL MERCADO MUNDIAL DEL PLOMO

En los próximos años, está previsto que el consumo de plomo en el mundo siga creciendo, debido al aumento en la demanda de baterías de plomo para la automoción. En especial se prevé un crecimiento considerable en Asia y en los países del antiguo bloque del Este de Europa. Además, la reciente aparición de los vehículos eléctricos, que también funcionan con baterías de plomo, colaborará en dicho aumento, con un plus de decenas de kt al año. El consumo de plomo para el resto de aplicaciones se mantendrá estancado, pero no desaparecerá.

La metalurgia secundaria continuará avanzando con respecto a la primaria, gracias a la previsible mejora en los procedimientos de gestión de baterías fuera de uso y a la optimización de los coeficientes de recuperación, que ya superan el 90 % en casi todos los países industrializados. En países en vías de desarrollo, el sector de la recuperación y reciclado de plomo es más rudimentario, pero como por cuestiones mercantiles se pagan mejor las baterías de plomo fuera de uso a los chatarreros y aumentan las restricciones medioambientales, la recuperación mejorará paulatinamente.

La metalurgia primaria corre peligro en Occidente. Las ventajas económicas y ecológicas de la metalurgia secundaria, así como la dura competencia de productores mineros con menos costes, como China y Kazahstán, complicarán la producción de concentrados en las minas de Occidente, y por tanto, propiciarán la continuación del retroceso de la producción primaria [IGME, 2003].

Según los especialistas mercantiles, el precio del plomo experimentará un ascenso en los próximos años, motivado por la disminución de las reservas mundiales y por la relajación de los nuevos exportadores, en especial China. Esta relajación se debe a que para satisfacer las necesidades eléctricas de su población automovilística, que crece a un ritmo mucho mayor que el de la mayoría de países, pronto se verán obligados a destinar su enorme producción nacional a sus propias baterías de plomo.

El sueño de la industria secundaria y del sector de las baterías de plomo en general, es alcanzar una situación denominada circuito cerrado (*closed circuit*), en la que la demanda mundial de plomo pueda ser satisfecha mediante la recuperación. En este caso, por ahora utópico, la generación de baterías de plomo fuera de uso conllevaría una producción secundaria de plomo que cubriría las necesidades de la demanda de nuevas baterías de plomo, con lo que se viviría una situación cíclica basada en la estructura producción – consumo – reciclaje. Reforzando toda la red secundaria (recogida, reciclaje, estabilidad económica...) se podrá, al menos, aproximarse a dicha situación.



4. GESTIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO

4.1 INTRODUCCIÓN

La batería de plomo fuera de uso está catalogada como residuo especial y como tal, debe ser gestionada según los procedimientos especificados en las leyes relativas a residuos. En España, las cuestiones medioambientales son competencia de los diversos gobiernos autonómicos, que poseen legislaciones propias que definen los procedimientos de gestión de residuos. Dichas normativas autonómicas son similares entre sí, pues están todas basadas en las directrices dadas por las autoridades medioambientales europeas.

Según la Ley 6/1993, normativa reguladora de residuos de la Generalitat de Catalunya, la gestión de residuos comprende las siguientes actividades: recogida, transporte, almacenaje, valorización, disposición de los desechos, comercialización de los residuos y vigilancia de todas estas operaciones. Entre las actividades englobadas en el concepto de valorización está el reciclaje y la recuperación de materiales. En el caso del residuo tratado, la batería de plomo fuera de uso, dichos materiales a recuperar son el plomo y, en mucha menor medida, el polipropileno. La eficacia en el proceso de recuperación del plomo se mide mediante el coeficiente de recuperación, es decir, la cantidad de metal recuperado en relación con la cantidad existente en el residuo. Los valores de dicho coeficiente que se alcanzan en la industria secundaria son altos, pero de poco sirve, si los procedimientos de gestión que preceden al reciclaje, o sea la recogida, el transporte y el almacenaje no se llevan a cabo de una manera eficaz y respetuosa con el medio ambiente. Cabe recordar que una sola batería de plomo fuera de uso contiene unos 10 kg de contenido en plomo, cerca de dos kilos de disolución de ácido sulfúrico y una cantidad considerable de plásticos contaminantes, por lo que el daño ecológico que una pequeña cantidad de baterías mal gestionada puede provocar es enorme.

El negro historial medioambiental de muchas fundiciones recuperadoras de plomo, el derramamiento del ácido en el alcantarillado o en suelos, el abandono de vehículos con sus baterías fuera de los espacios adecuados para su disposición, las operaciones clandestinas de desguace o las exportaciones masivas e incontroladas de millones de baterías de plomo fuera de uso a países en vías de desarrollo sin producción primaria, son costumbres extendidas que convierten a la batería de plomo fuera de uso en un residuo especial cuya gestión debe ser optimizada en el ámbito mundial.



4.2 EL CICLO DE VIDA DE LA BATERÍA DE PLOMO

A lo largo del ciclo de vida de la batería de plomo, descrito en la figura 4.1, pueden distinguirse varias etapas:

- *Obtención de materias primas:* en esta etapa se producen el plomo refinado, las aleaciones de plomo y los óxidos de plomo necesarios para la fabricación de baterías. Esta producción se lleva a cabo en las fundiciones. Por un lado, las primarias generan sus productos a partir de los concentrados extraídos en las minas. Por otro lado, en las fundiciones secundarias se llevan a cabo procesos de recuperación de chatarra de plomo y de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. En algunas fundiciones secundarias existe una unidad paralela de reciclaje de polipropileno, ya que hay más de 1 kg de este plástico en cada batería, que forma parte de la carcasa. El ácido sulfúrico no se recupera en las fundiciones, sino que se neutraliza y se deposita en vertederos. El resto de materiales suelen llegar a las fábricas de baterías ya formando parte de las diferentes piezas.
- *Fabricación de baterías de plomo:* en las fábricas de baterías se ensamblan las diferentes piezas y se introducen los materiales activos (óxido de plomo y ácido sulfúrico) de tal manera que las baterías están listas para su uso.
- *Distribución de baterías de plomo:* de las fábricas, las baterías se transportan a minoristas y talleres, donde los usuarios podrán obtener un recambio para su batería usada. También se distribuye buena parte de las baterías fabricadas a los mayoristas de automóviles, que las adaptan a sus nuevos vehículos.
- *Uso:* las baterías de plomo proporcionan energía eléctrica a todo tipo de vehículos durante tres o cuatro años y no requieren mantenimiento.
- *Gestión de baterías usadas y de vehículos fuera de uso:* una vez finalizada su vida útil, las baterías usadas pueden seguir varios caminos, en función de la estructura vigente en cada zona geográfica. En algunos países se dispone de puntos de recogida específicos para baterías de plomo, pero en la mayoría de casos las baterías de plomo fuera de uso se depositan en talleres, como se estudia más adelante. A continuación se llevan a almacenes autorizados de residuos o a desguaces, desde los que "regresan" a las fundiciones secundarias.

La figura 4.1 ilustra esquemáticamente el ciclo de vida de la batería de plomo.



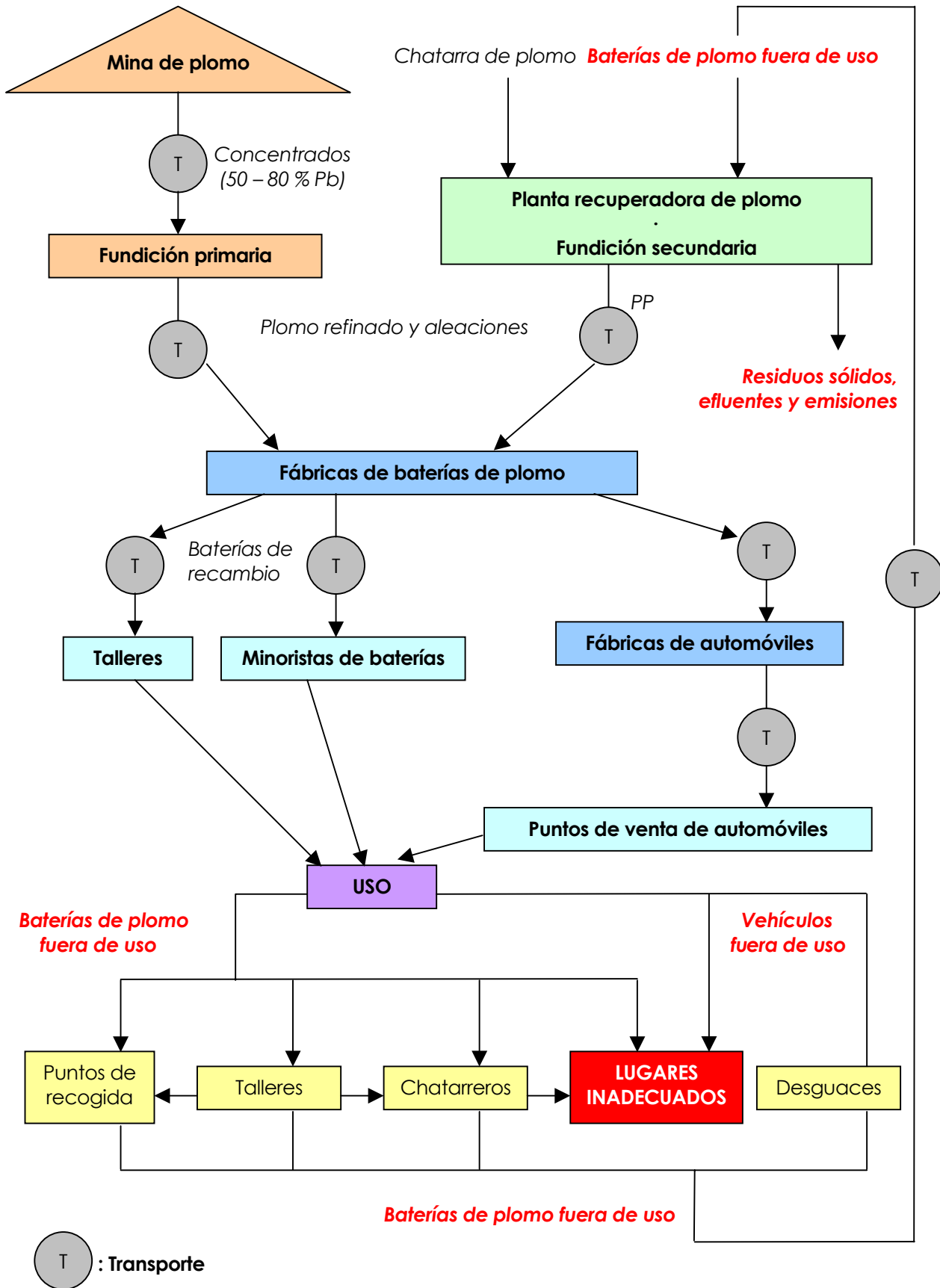


FIGURA 4.1: Diagrama de ciclo de vida de la batería de plomo



4.3 PROTAGONISTAS Y ZONAS DE RIESGO MEDIOAMBIENTAL EN EL CICLO DE VIDA DE LA BATERÍA DE PLOMO

En la parte superior del diagrama de la figura 4.1 está la etapa de adquisición y transformación de las materias primas. En concreto, aparecen reflejadas la producción minera de plomo en el ala izquierda y la recuperación de plomo secundario y polipropileno (PP) en el ala derecha. En esta etapa, el peligro medioambiental se encuentra en torno a las actividades desarrolladas en las fundiciones que obtienen el plomo refinado a partir de concentrados, chatarras y baterías de plomo fuera de uso. El peligro reside en las emisiones contaminantes, en la gestión de residuos sólidos y en el control de los efluentes líquidos producidos, así como en la exposición de los trabajadores a la contaminación por plomo:

- *Exposición humana al plomo:* la directiva europea 98/24/CE, ofrece unos valores límite de plomo en la sangre que no deben rebasarse en las industrias que trabajan con plomo: 70 $\mu\text{g Pb} / \text{dL}$ de sangre. Según la directiva, si se alcanza dicho valor se considera una situación de emergencia, que puede paralizar la actividad de la empresa, pero con la mitad de estas cifras ya se considera necesaria la vigilancia médica y la corrección de los índices. De hecho, la Organización Mundial de la Salud sugiere que en ningún caso se superen los 10 $\mu\text{g Pb} / \text{dL}$ en la sangre [WHO, 2003].
- *Plomo en el aire:* la misma directiva europea 98/24/CE indica que las muestras de aire tomadas en la zona de las industrias que trabajan con plomo en ningún caso deben superar la concentración de 150 $\mu\text{g} / \text{m}^3$. Mientras, en la directiva 82/884/CE se establece como límite general del contenido de plomo en la atmósfera el valor de 2 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ de aire. Este es un valor medio anual aplicable en cualquier punto de la geografía europea. Debido a que el uso del plomo en combustibles es casi inexistente en la actualidad, las industrias que trabajan con plomo, en especial las fundiciones, son las principales responsables de este valor medio en la atmósfera, por lo que deben llevar a cabo un riguroso control de sus emisiones gaseosas.
- *Emisiones de SO_2 :* el uso en los hornos de las fundiciones de aditivos con contenido en azufre, así como el mal hábito de algunas plantas recuperadoras de no proceder a la separación completa de los todos los componentes de las baterías de plomo fuera de uso, provoca que entre los gases emitidos figure el contaminante SO_2 . La directiva europea 80/884 señala los límites para estas emisiones, cifrados en 125 $\mu\text{g} / \text{m}^3$.



- *Plomo en suelos*: la presencia de plomo en suelos también está controlada por las leyes. En concreto, el Real Decreto 1310/1990, limita a 50 mg de plomo por kg de materia seca en suelos ácidos y a 300 mg / kg en suelos con pH mayor que 7.
- *Plomo en efluentes líquidos*: la ley 10/1993 señala con precisión los límites que no deben ser superados en los vertidos originados en las actividades industriales. Para el plomo, el límite es de 1 mg / L.

La obtención de materias primas, en especial del plomo, sea mediante la explotación minera, sea a través de los procesos de recuperación que lleva a cabo la industria secundaria, debe realizarse de manera respetuosa con el medio ambiente. A juzgar por el historial de las plantas de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso en España, esto no está siendo así. Recientemente se han dado dos casos de graves conflictos ecológicos en plantas que se dedican al reciclaje de baterías. La actividad de la planta que posee en Cubas de la Sagra (Madrid) el Grupo Tudor S.A., fue suspendida temporalmente por las autoridades medioambientales de la Comunidad de Madrid a finales de 2002, tras insistentes quejas de los vecinos. Resultó que, entre otras actividades ilegales, en dicha empresa se procedía a la trituración del plomo a cielo descubierto, lo que provocaba que el contenido de plomo en el aire de la zona cercana a la industria fuera superior al permitido. Los responsables de la planta se encargaron de corregir dichas infracciones y en pocas semanas se reanudó la actividad de reciclaje **[ABC, 2002]**. Por otra parte, Agustín Prieto, gerente de la planta recuperadora de plomo DEMIMESA, S.A. situada en Capellades (Barcelona), fue juzgado por delito ecológico y condenado a 3 años de prisión en enero de 2001. Posteriormente, la pena fue derogada. En este caso la actividad infractora había sido el depósito de los residuos del proceso de recuperación al aire libre, que propiciaba que la lluvia los arrastrara contaminando los suelos y los caudales de agua de la zona **[Prieto, 2003]**.

La siguiente etapa en el ciclo de vida de la batería de plomo consiste en su fabricación. Las fábricas de baterías, al ser también industrias que trabajan con el plomo, deben acogerse a las restricciones medioambientales señaladas con anterioridad. En general, las fábricas suelen ser más ecológicas que las fundiciones secundarias, pues trabajan directamente con las materias primas transformadas.

Una vez fabricadas, las baterías de plomo se transportan a las fábricas de automóviles, donde serán instaladas en nuevos vehículos, y a talleres y puntos de venta de accesorios para automóviles, donde serán vendidas para recambio. Las propias empresas fabricantes se encargan de que el transporte de las baterías se lleve a cabo de modo respetuoso con el medio ambiente.



Tras el uso, comienza la fase realmente problemática: la gestión de las baterías de plomo fuera de uso. En esta fase del ciclo de vida, los hábitos son diferentes en cada región geográfica, pero existe un conflicto generalizado en cuanto a la recogida y el transporte del residuo en cuestión. Existen varios caminos que la batería de plomo puede recorrer una vez resulta inservible:

- *Recambio en el taller:* en la mayoría de casos en los que un usuario desea un recambio para la batería de su automóvil, recurre a un taller mecánico especializado. Debido a las características contaminantes del residuo, en los talleres se debería poseer un sistema de almacenaje específico y eficaz para las baterías de plomo fuera de uso. Las baterías agotadas deberían almacenarse sobre paletas de madera para que estuvieran separadas del suelo y fuera fácil detectar cualquier escape de ácido. La zona de almacenamiento debería estar techada, protegida de la lluvia, sobre una solera impermeable y con un sistema de drenaje independiente al de aguas de lluvia. Desgraciadamente, la falta de espacio y la carencia de legislación para este caso, provocan que las baterías se amontonen en los talleres sin control alguno. En casi todos los talleres de Barcelona es habitual que las baterías fuera de uso estén por el suelo incluso a la vista de los peatones que pasean por la calle.
- *Recambio doméstico:* algunas veces, los propios usuarios proceden al recambio de la batería de sus automóviles. De este modo, no existe ningún control legal efectivo sobre el residuo. Esto motiva que aparezcan baterías de plomo fuera de uso en contenedores urbanos, descampados...
- *Vehículos fuera de uso:* cuando un automóvil llega al final de su vida útil como vehículo, suele terminar, en el mejor de los casos, en un desguace. Hasta hace poco tiempo, los desguaces en Europa no gozaban de las condiciones necesarias para que su actividad se desarrollara de una manera ecológicamente aceptable. Sin embargo, la aparición de la directiva 2000/53/CE exige que los desguaces y centros de recuperación y reciclado de vehículos fuera de uso se adapten a requisitos medioambientales más estrictos. La directiva debe repercutir sobre la gestión de baterías fuera de uso en estos centros y, de hecho, ya lo está haciendo, pues los desguaces y puntos de recogida que admitan baterías de plomo fuera de uso, deben estar reconocidos oficialmente como gestores de residuos y acogerse pues, a las exigencias de la legislación. A diferencia de los talleres mecánicos, en los desguaces ya se exige una zona adecuada para el almacenaje de baterías de plomo fuera de uso, para prevenir los escapes de ácido.



Además de las problemáticas condiciones de almacenaje, especialmente en los talleres mecánicos, existe un serio problema con el transporte de baterías de plomo fuera de uso. Entre los centros homologados para el almacenaje de baterías y las plantas de reciclaje, el transporte está controlado y se lleva a cabo mediante camiones que poseen remolques adaptados para este residuo, y, por tanto, la documentación que les acredita como gestores de residuos reconocidos por la ley. En cambio, el transporte de las baterías fuera de uso de los talleres o de donde quiera que se encuentren, hasta desguaces, centros homologados de recogida de chatarra o incluso directamente a las fundiciones, se lleva a cabo, en muchos casos, de un modo incontrolado. Es el denominado sector informal, compuesto por chatarreros y otras personas que obtienen pequeños beneficios económicos a cambio de grandes cantidades de chatarras y residuos con algún valor, como es el caso de las baterías de plomo fuera de uso. En muchos talleres de Barcelona, son estos chatarreros no homologados quienes se encargan de llevarse las baterías. Lógicamente, por este camino, ni el transporte se lleva a cabo bajo las condiciones de almacenaje necesarias, ni está garantizado que el ácido sulfúrico y los residuos de plomo no acaben, por ejemplo, en el alcantarillado y, de hecho, tampoco existe ninguna prueba documental de que las baterías de plomo lleguen a buen puerto. El sector informal es muy importante en la gestión de baterías de plomo fuera de uso, pues resulta beneficioso para ambas partes: los chatarreros no homologados obtienen una generosa cantidad de dinero por cada batería, mientras que los centros homologados o las propias fundiciones se ahorran así los trámites legales y el gasto de tiempo y dinero que supone encargarse personalmente de la recogida desde los talleres.

Con el fin de corregir todas estas conductas y aminorar el peligro para el medio ambiente que conlleva en la actualidad la gestión de baterías de plomo fuera de uso, las autoridades deben fomentar la buena gestión, adaptando las normativas y llevando a cabo un mayor control. De manera general, pueden sugerirse las siguientes medidas:

- Ayudas económicas y corporativas por parte de las autoridades a las fundiciones de plomo secundario, que presionadas por la competencia y por la baja rentabilidad de sus actividades, en muchos casos recortan gastos reduciendo el control medioambiental de sus operaciones.
- Creación de una categoría legal que distinga a aquellos talleres y centros de recogida que disponen del material necesario para el almacenaje de baterías de plomo fuera de uso, con la finalidad de que únicamente en estos locales se almacenen las baterías de plomo fuera de uso (categoría existente en otros países)
- Promoción social del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso, al estilo de las pilas comunes, en la que se informe a los usuarios de cuáles son las vías adecuadas para su gestión



- Investigación sobre la acción del sector informal –chatarreros no homologados- para su adaptación a las necesidades medioambientales
- Estimular mediante fianzas y primas a los usuarios que realizan el recambio doméstico a que lleven la batería vieja y usada a centros adaptados para su almacenaje, tal como ya se hace en algunos países, por ejemplo, Alemania.

4.4 LEGISLACIÓN SOBRE GESTIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO

4.4.1 PROCEDIMIENTOS DE GESTIÓN DE RESIDUOS EN CATALUÑA

En Cataluña, la situación de la gestión de baterías de plomo fuera de uso es, aproximadamente la explicada anteriormente. Por un lado existe un sector formal compuesto por gran cantidad de transportistas homologados, varios almacenes autorizados y dos plantas en la que se procede al reciclaje de baterías de plomo fuera de uso (DEMIMESA S.A. en Capellades, Barcelona y OXIVOLT en Sant Julià, Girona). Por otro lado, aparece un activo sector informal, en el que chatarreros no homologados y operaciones clandestinas de transporte y compraventa de chatarra completan el panorama. La situación en los talleres mecánicos catalanes con relación a la gestión de baterías está lejos de lo deseable. En muchos de estos centros se realizan a diario operaciones de recambio de baterías, quedando las baterías usadas amontonadas, a la espera de que algún chatarrero, homologado o no, se las lleve. Aunque se puede considerar que los talleres son, temporalmente, poseedores de residuos especiales, no existe reglamentación alguna que les clasifique como tales. De este modo, no tienen la obligación legal de almacenar las baterías usadas como es debido, ni la de llevar un control sobre la cantidad de baterías de plomo fuera de uso que se generan a diario, ni de quién y cómo se las lleva. Tampoco existe en Cataluña un sistema que regule o informe acerca de los recambios domésticos. Esto motiva que los usuarios que realizan por su cuenta y riesgo el recambio elijan el destino de la batería de plomo fuera de uso. Como en España no existen puntos de recogida oficiales de baterías de plomo fuera de uso, en el mejor de los casos los usuarios las llevan a talleres mecánicos, pero no es extraño encontrar baterías usadas alrededor de contenedores urbanos u otros lugares inadecuados.

Con la finalidad de aportar una mayor coordinación y eficiencia a las cuestiones medioambientales catalanas, y en concreto a las que están relacionadas con la generación y gestión de residuos, la Generalitat de Catalunya creó en el año 1993 la denominada Junta de Residus, mediante la ley 6/1993. Se trata de una entidad de derecho público que tiene competencia sobre los residuos que se generan en Cataluña y los que se gestionan en su ámbito territorial. Es por tanto, el organismo catalán encargado



de controlar y mejorar los asuntos vinculados a la gestión de residuos, como por ejemplo, las baterías de plomo fuera de uso. El decreto 93/1999 de la Generalitat de Catalunya sobre procedimientos de gestión de residuos es el documento legal de referencia para estos temas. En él se especifican los mecanismos legales de control sobre las actividades de producción y gestión de residuos que afectan a productores, poseedores, transportistas y gestores de residuos. Según la ley 6/1993 y el decreto 93/1999, los implicados en las actividades mencionadas, deben realizar toda una serie de trámites legales:

- Inscripción en el registro de productores de residuos industriales
- Declaración anual de residuos industriales
- Publicidad y acceso a los datos declarados
- Autorización para el transporte
- Pago de una fianza cuya devolución depende del cumplimiento de las obligaciones especificadas
- Suscripción de un seguro de responsabilidad civil
- Control de la gestión de residuos mediante fichas de aceptación, hojas de seguimiento, registros de entrada y salida de residuos y un documento mensual que incluya el resumen de las actividades llevadas a cabo

Aunque la actividad de desguaces, transportistas y gestores está considerablemente bajo control mediante la exigencia de los permisos y documentos listados, se está haciendo necesaria una ampliación de la legislación, que consiga concienciar a los usuarios y regular la actividad de todos los implicados en el ciclo de vida de la batería de plomo fuera de uso, incluidos talleres mecánicos, chatarreros y fabricantes.



4.4.2 DIRECTIVA EUROPEA ACERCA DE BATERÍAS Y ACUMULADORES

El 18 de marzo de 1991 se redactó la directiva europea 91/157/CEE relativa a todo tipo de baterías y acumuladores que contienen sustancias peligrosas, en especial metales pesados, entre los cuales se halla la batería de plomo. Dicha directiva se realizó con la finalidad de unificar los criterios legales con que los estados miembros regulaban la fabricación, comercialización y especialmente la gestión de las baterías y acumuladores una vez se convertían residuos tras su uso. Los puntos más interesantes de la directiva son:

- Garantía de que se realiza una recogida selectiva y eficaz de cada tipo de batería y acumulador
- Información en las propias baterías y acumuladores mediante adhesivos u otros de la manera de realizar la gestión una vez finalizado el uso, así como del contenido en metales pesados
- Garantía de que las baterías y acumuladores pueden ser extraídas por el propio usuario una vez finalizado el uso
- Reducción de los materiales contaminantes o sustitución en caso de ser posible por otros materiales más ecológicos

De estos cuatro puntos que resumen la directiva, el primero es el que afecta más directamente a la gestión de las baterías de plomo fuera de uso. Aunque ya se dio un paso al otorgar una clasificación individual como residuo especial a la batería de plomo fuera de uso (código 16 06 01 de la lista europea de residuos), queda todavía bastante trabajo legal y de investigación para que pueda considerarse que se realiza una gestión eficiente del residuo.

4.4.3 LEGISLACIÓN ESTADOUNIDENSE SOBRE GESTIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO

A diferencia de Cataluña, en algunos estados norteamericanos ya están en vigor normativas y leyes que regulan de manera individual la gestión de baterías de plomo fuera de uso. De hecho, en Cataluña se aplican los criterios generales para la gestión de residuos extraídos de la ley 6/1993 y el decreto 93/1999, lo cual conlleva los inconvenientes lógicos de utilizar una normativa general para cada caso particular que suponen cada residuo y su gestión. A modo de ejemplo, los puntos básicos de la mencionada normativa americana son los siguientes [Lund, 1996]:



- *Evacuación terrestre prohibida:*
 - La legislación prohíbe a los individuos evacuar las baterías de plomo fuera de uso excepto mediante su entrega a los siguientes lugares:
 - Minoristas o mayoristas de baterías
 - Instalaciones de recolección autorizadas por el estado
 - Una fundición de plomo secundario aprobada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA)
 - Los minoristas de baterías deben entregar las baterías usadas a:
 - El representante de un mayorista de baterías
 - Un fabricante de baterías para su entrega a una fundición de plomo aprobada por la EPA
 - Una instalación de recolección o reciclaje autorizada por el estado
 - Una fundición de plomo secundario aprobada por la EPA
 - Cada batería incorrectamente evacuada constituye un delito, y tal delito queda sujeto a las penas dictadas por el estado
- *Recolección para reciclaje:*
 - Los minoristas de baterías tienen que:
 - Aceptar al menos igual número de baterías usadas (si el cliente las ofrece) que baterías nuevas vendidas
 - Colocar una hoja informativa con el tamaño y el contenido estipulado por el estatuto
- *Inspección a los minoristas de baterías de automóvil:*
 - La legislación exige a la agencia estatal competente la distribución de las hojas informativas a todos los minoristas de baterías y otorga a la agencia la autoridad suficiente como para entrar e inspeccionar cualquier lugar, edificio o local pertinente
- *Mayoristas de baterías de plomo:*



- Los mayoristas de baterías de plomo deben aceptar las baterías usadas (si el cliente las ofrece) al menos en igual número que las nuevas baterías vendidas. Los mayoristas que aceptan las baterías usadas procedentes de los minoristas deben llevarse las baterías del punto de recolección minorista en un plazo de noventa días

Como puede observarse, esta legislación norteamericana, que ya se aplica en algunos estados como es el caso de Michigan, involucra en la gestión a todos los implicados en el ciclo de vida de la batería de plomo: usuarios, mayoristas y minoristas de baterías y fundiciones de plomo secundario. Para que exista la coordinación necesaria en todo este entramado, se hacen indispensables los aspectos comentados anteriormente: creación de una categoría legal que distinga a los espacios adecuados para la recogida de baterías de plomo fuera de uso, existencia de esos espacios al alcance de los usuarios, información a los usuarios de los procedimientos adecuados de gestión... Muchos países podrían seguir el ejemplo expuesto, pues el nivel de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso en los Estados Unidos, superior al 95 %, es de los más altos del mundo[BCI, 2003].

4.5 DESCRIPCIÓN DE PROCEDIMIENTOS ALTERNATIVOS DE GESTIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO

Al igual que sucede, como se ha expuesto, en algunas zonas de los Estados Unidos, existen países europeos donde ya se aplican estrategias específicas para la gestión de baterías de plomo fuera de uso, mediante organismos, normativas y vías legales. El objetivo es siempre el de perfeccionar los sistemas de recogida e implicar a todas aquellas personas y entidades necesarias para ello.

4.5.1 NORUEGA

La geografía noruega es muy particular y hace especialmente complicada la gestión de residuos. Mientras su población es relativamente escasa, con cerca de cinco millones de habitantes, las montañas y fiordos que cubren el país, así como su forma estrecha y alargada (la distancia entre el norte y el sur de Noruega es mayor que la que hay entre Oslo y Roma) dificultan sobremanera las operaciones logísticas que acompañan necesariamente a la gestión de baterías de plomo fuera de uso. Con la finalidad de configurar un sistema que garantizase el buen funcionamiento de la red nacional de recogida de baterías usadas, la totalidad de importadores y fabricantes de baterías de plomo que actúan en Noruega creó en 1993 un consorcio sin ánimo de lucro



denominado AS Batteriretur, asociado al mismo tiempo a las autoridades medioambientales noruegas **[Batteriretur, 2002]**.

El primer logro de este organismo fue facilitar a los usuarios la entrega de sus baterías usadas sin la necesidad de pagar ningún impuesto. Para ello se realizó una inspección nacional a talleres, desguaces, mayoristas y minoristas de baterías, cuyo resultado fue la creación de una categoría legal que distinguía oficialmente a los centros adecuados para funcionar como puntos de recogida de baterías usadas. En total, más de 10.000 locales repartidos por todo el país adquirieron la mencionada categoría. De esta manera, los usuarios noruegos poseían un punto de recogida a su alcance, allá donde se encontraran del país. Además, se obligó por ley a dichos centros a aceptar todas las baterías usadas que se les entregaran.

Las novedosas estrategias de financiación ideadas para catalizar los aspectos económicos del sector relacionado con la recogida de baterías usadas supuso otra gran victoria de AS Batteriretur. La industria secundaria, responsable del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso, no pertenecía al consorcio. Sin embargo, jugaba un papel fundamental, puesto que era quien compraba las baterías usadas. De este modo, las empresas asociadas mediante AS Batteriretur se encargaban de la recogida, el almacenaje y el transporte a las fundiciones de plomo secundario, mientras que éstas pagaban por las baterías usadas un precio dependiente de la cotización del plomo del London Metal Exchange. Con los fondos recaudados, AS Batteriretur compensaba las fluctuaciones del precio del plomo y subvencionaba la actividad de sus empresas asociadas. El resultado fue que el sector de la gestión de baterías de plomo fuera de uso adquirió una estructura clara, firme y económicamente viable. Además, se incorporó una nueva tasa relacionada con la producción e importación de baterías de plomo, que los usuarios debían pagar por cada batería nueva comprada. Dicho impuesto, que también servía para financiar los gastos de las empresas asociadas a AS Batteriretur, comenzó siendo de 10 coronas, unos 1.50€ **[Hagen, 1996]**.

Por último, cabe destacar que las empresas relacionadas con el transporte de baterías de plomo colaboraron al buen funcionamiento del sistema ideado a través de AS Batteriretur, haciendo posible que la misma red logística que se encargaba de la distribución de nuevas baterías pudiera al mismo tiempo recoger las usadas, aportando así una gran dosis de dinamismo al sistema de recogida.

El moderno sistema noruego es seguramente el más efectivo del mundo y está fundamentado en la buena colaboración entre gobierno e industria. Los altos niveles de recogida, cercanos al 100 % en la actualidad, demuestran que para el caso de la gestión de baterías de plomo fuera de uso, vale la pena adaptar las normativas medioambientales, crear organismos específicos e investigar a fondo en el sector para encontrar soluciones.



4.5.2 ALEMANIA

En el país germano se creó en abril de 1998 un mecanismo de gestión denominado Batterieverordnung. Según este sistema, similar al noruego, todo usuario que adquiera una nueva batería de plomo y que no retorne una batería usada, está obligado a pagar 7.50€. Este impuesto fomenta la devolución de las baterías usadas y combate con efectividad los problemas que supone la falta de control sobre el recambio doméstico. Además sirve para subvencionar las actividades de recogida, almacenaje y transporte, responsabilidad de fabricantes e importadores de baterías según la legislación medioambiental alemana.

4.5.3 SISTEMA DEPÓSITO – REEMBOLSO (SDR)

El sistema depósito – reembolso (SDR) es una estrategia aplicada en muchos países para evitar una gestión de residuos inadecuada por parte de los usuarios. Consiste en la realización de un pago (depósito) en el momento de la adquisición de un producto que contenga o que suponga la generación de residuos. Posteriormente, al devolver el residuo en un centro homologado, el usuario recupera toda o parte de la cantidad depositada (reembolso). El SDR es una combinación de un impuesto sobre el producto (la tasa de depósito) y un subsidio por reciclaje y disposición adecuada (la tasa de reembolso). En términos estrictos, la tasa de depósito debe igualar el costo marginal para la sociedad del manejo adecuado del residuo y la tasa de reembolso debe equivaler a la diferencia entre el costo marginal privado que implicaría una mala gestión y el manejo adecuado del residuo. El SDR se aplica a gran cantidad de residuos: refrigeradores, llantas de vehículos, envases de bebidas... y su eficacia está ampliamente demostrada, pues en los residuos a los que se aplica, los porcentajes de retorno son siempre superiores al 90 %. Evidentemente, cuando se introduce el factor económico, la conducta de los usuarios deviene más ecológica. En el caso de las baterías de plomo fuera de uso, el SDR se aplica en Dinamarca, México, Corea de Norte y en algunas zonas de los Estados Unidos. El depósito suele rondar los 10€ [INE, 2003].



4.6 GESTIÓN DE VEHÍCULOS FUERA DE USO EN EUROPA

Debido a que buena parte de las baterías de plomo fuera de uso que se generan provienen de vehículos dados de baja, la gestión de éstos últimos incide directamente en la gestión de baterías usadas. Hasta fechas bien recientes el agotamiento de la vida útil de un automóvil daba con su chatarra en un cementerio de coches. También podía ocurrir que propietarios carentes de toda sensibilidad medioambiental abandonaran sus vehículos en cualquier sitio, sin las placas de matriculación y con las señas de identificación borradas. Conscientes de la aberración económica y medioambiental que esta situación suponía, fabricantes de vehículos y administraciones públicas han tomado medidas. Unos implantando programas propios de reciclaje, otros legislando en materia de medio ambiente y vehículos fuera de uso. Cada año se dan de baja en España medio millón de vehículos. Su retirada de la circulación los convierte en uno de los productos industriales que genera mayor cantidad de residuos, algunos de ellos, por ejemplo las baterías usadas, peligrosos. Las previsiones señalan un notable incremento del número de vehículos que llegarán al final de su vida útil en el país, hasta alcanzar la cifra de 750.000 en el año 2005. Todavía hoy muchos de ellos son apilados de cualquier manera en desguaces tradicionales, carentes de la infraestructura adecuada para llevar a cabo un tratamiento suficientemente ecológico de los residuos generados.

El 20 de diciembre de 2002 el Gobierno aprobó la transposición a la normativa española de la directiva comunitaria 2000/53/CE sobre la gestión de vehículos al final de su vida útil. Las nuevas exigencias de esta legislación, que busca acabar con el abandono irresponsable de automóviles y la gestión incontrolada de sus residuos, son:

- *Niveles de reciclaje deseados para el futuro:* la directiva contempla la reutilización del 85 % del peso medio de un vehículo antes del 1 de enero de 2006. Este porcentaje se irá incrementando progresivamente hasta alcanzar una tasa de reutilización y valorización del 95 % antes del 2015. La Comisión Europea prevé, no obstante, realizar una revisión de estos objetivos el año 2005 por si fuera necesario adaptarlos a la evolución que pueda experimentar la composición de los vehículos o al surgimiento de nuevas exigencias medioambientales.
- *Participación de los fabricantes de vehículos:* la nueva ley exige que, a partir de 2007, sean los fabricantes los que asuman el coste del reciclado de todos sus vehículos. En materia de prevención de residuos, la directiva exige a los fabricantes que limiten la utilización de sustancias peligrosas y las reduzcan en la medida de lo posible desde la fase de concepción del vehículo en adelante, especialmente para prevenir su emisión al medio ambiente, facilitar su reciclado y evitar la necesidad de eliminar residuos peligrosos.



- *Transformación de los desguaces:* para cumplir con los requisitos de la nueva normativa, los desguaces europeos se verán obligados a sufrir una gran reconversión. Para empezar, los tradicionales desguaces que consigan adaptarse a las exigencias pasarán a denominarse oficialmente Centros Autorizados de Recogida y Descontaminación (CARD). Para alcanzar esta denominación, los desguaces tendrán que realizar las transformaciones necesarias, que supondrán inversiones de entre 36.000€ y 300.000€. Se calcula que el coste total para la instalación de un nuevo CARD es de unos 3.000.000€. El encarecimiento general para reconvertir los antiguos desguaces en CARD, se debe a la obligatoriedad de crear tres zonas claramente separadas: recepción, descontaminación y desmontaje y, por último, almacenamiento de los vehículos fuera de uso descontaminados. Cada una de estas zonas contará con más y mejores mecanismos de control medioambiental y prevención de la contaminación.

Con el fin de diseñar un sistema que facilitase a todos los sectores implicados el cumplimiento de la nueva legislación, se constituyó a finales de 2002 en España la Asociación Española para el Tratamiento Medioambiental de los Vehículos Fuera de Uso (SIGRAUTO), que agrupó a fabricantes, importadores, desguaces y recicladores. SIGRAUTO es por tanto el organismo español encargado de coordinar y gestionar las actividades derivadas de la nueva normativa, como por ejemplo, la reconversión de los desguaces. Según SIGRAUTO, de las alrededor de 4.000 industrias tradicionales del desguace repartidas por el territorio español, unas 1.080 están censadas oficialmente y se prevé, que tan solo unas 500 podrán afrontar las nuevas exigencias. El resto, según la ley, deberá cesar su actividad **[SIGRAUTO, 2002]**.

La directiva 2000/53/CE supondrá una revolución en el sector de la recuperación y reciclado de vehículos fuera de uso. La gran inversión económica que implica la adaptación a las nuevas exigencias para los desguaces, provocará la desaparición de muchos de ellos, que actualmente trabajan sin el necesario control oficial de los aspectos medioambientales y que no podrán hacer frente al gasto. Por otro lado, el trabajo conjunto de SIGRAUTO y los desguaces que consigan cumplir los requisitos, conllevará que estas industrias mejorarán enormemente sus cuestiones medioambientales, alcanzando altísimos niveles de recuperación y trabajando de un modo más ecológico. Esto afectará en el ámbito comunitario a la gestión de baterías usadas. Según la directiva, todas ellas deberán ser extraídas en los CARD, mientras que el ácido también debe ser separado y tratado en estos centros. En definitiva, dentro de unos años, se reducirá considerablemente en España y en Europa el número de industrias del desguace, pero las que sobrevivan, reconvertidas en CARD, garantizarán el tratamiento ecológico de los vehículos fuera de uso y sus residuos, entre los que están las baterías usadas, cuya buena gestión estará asegurada.



4.7 EXPORTACIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO A PAÍSES EN VÍAS DE DESARROLLO (CONVENCIÓN DE BASILEA)

Desde el punto de vista ecológico, la historia de la gestión internacional de baterías fuera de uso cuenta con un capítulo oscuro que debe ser analizado, con el objetivo de que no vuelva a repetirse en el futuro. Se trata de la exportación descontrolada de miles de toneladas de baterías usadas por parte de países desarrollados a economías en desarrollo como Brasil, Indonesia o Filipinas. Este fenómeno se produjo especialmente en los años 80 y ha ido desapareciendo a finales de los 90, gracias a las nuevas restricciones al respecto aplicadas por la Convención de Basilea, propiciadas por las denuncias del grupo ecologista Greenpeace.

A mediados de los años 80, Greenpeace realizó una serie de estudios sobre la exportación de residuos peligrosos a países en vías de desarrollo y sus graves consecuencias medioambientales. Tras esta investigación, el grupo ecologista detectó que, especialmente la exportación de baterías usadas, tenía repercusiones muy negativas sobre el medio ambiente de estos países. Dichos estudios se materializaron en un artículo de gran importancia histórica, escrito por Madeleine Cobbing y titulado *The Myth of Automobile Recycling*, "El mito del reciclaje de baterías de automóvil". En este documento, publicado en 1993, Greenpeace informaba sobre el hábito de algunos países desarrollados, en especial, Estados Unidos, el Reino Unido y Australia de enviar buena parte de las baterías usadas que generaban a naciones en vías de desarrollo. Al mismo tiempo que los países exportadores presumían de la buena salud del sector del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso, en las zonas cercanas a las fundiciones a donde iban a parar sus baterías en el sudeste asiático, Brasil o México, los campos de cultivo devenían estériles y las gentes que habitaban cerca sufrían preocupantes niveles de contaminación por plomo. La exportación estaba motivada por la falta de rentabilidad de las fundiciones de plomo secundario en los países desarrollados. La espectacular caída de la cotización del plomo en los años 80 [LME, 2003], así como las crecientes restricciones medioambientales, que acrecentaban los costos en las fundiciones, propiciaron que los empresarios del sector del reciclaje de baterías decidieran apostar por llevar a cabo sus procesos en fundiciones construidas en países en vías de desarrollo. En estos países, la baratísima mano de obra y el escaso control de las autoridades sobre los aspectos medioambientales, suponían costos mucho más bajos que en Occidente y hacían rentable la exportación [Cobbing, 1993]. La figura 4.2 ilustra con cifras los daños medioambientales que implicó este fenómeno.



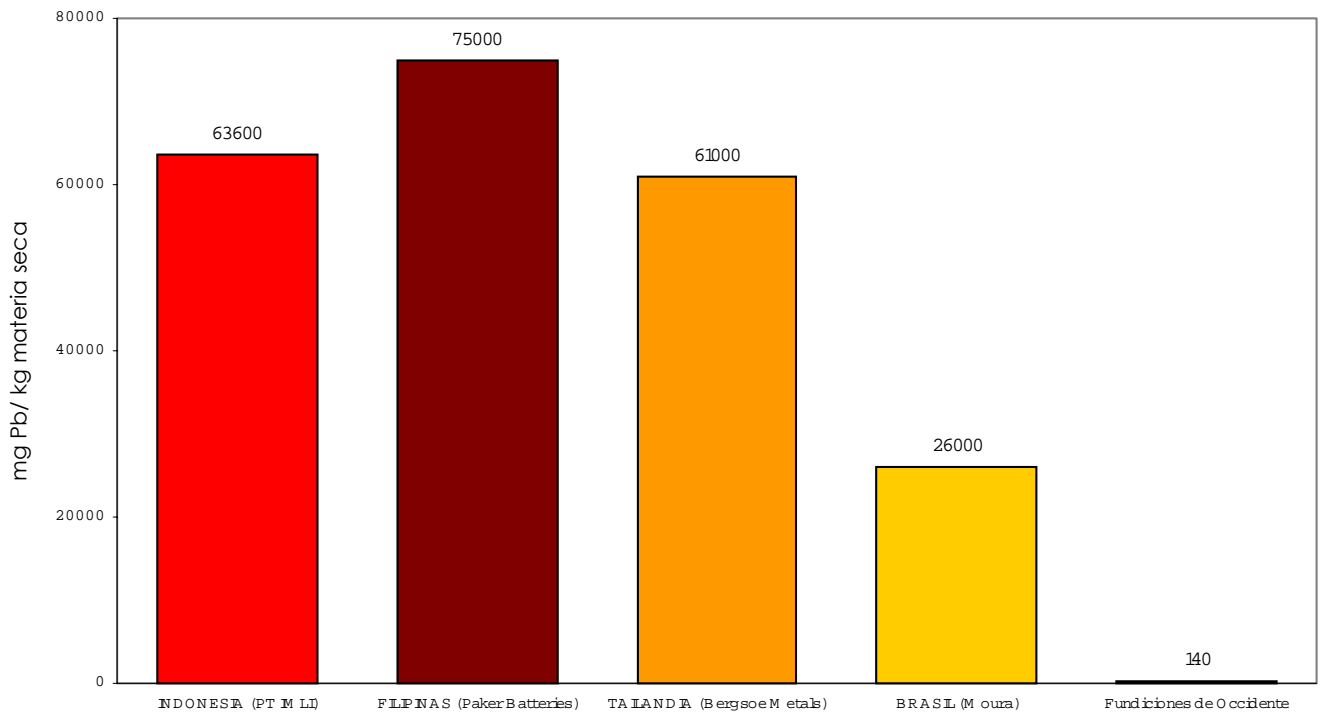


FIGURA 4.2: Contenido en plomo en suelos cercanos a fundiciones en agosto de 1993 [Greenpeace, 2003]

Como muestra la figura 4.2, los niveles de plomo en los suelos cercanos a las fundiciones eran espectaculares: hasta más de 500 veces el contenido habitual de las fundiciones occidentales, en las que el nivel medio era de unos 140 mg Pb / kg de materia seca [Urbini, 1986]. Teniendo en cuenta que en el Congreso Internacional de Suelos Contaminados celebrado en Holanda en 1993, se fijaba en 85 mg Pb / kg de materia seca el contenido límite aconsejable [Vegter, 1993], la situación en las fundiciones mencionadas, que no eran ni mucho menos las únicas, era de desastre ecológico. Ante éste y otros casos de problemáticas exportaciones de residuos peligrosos, se celebró en abril de 1989 en la ciudad suiza de Basilea un encuentro mundial con el objetivo de crear una nueva legislación internacional que corrigiera la situación [Basel, 2003]. El resultado fue la aparición de una normativa que prohibía o limitaba las exportaciones de residuos peligrosos, entre ellos, las baterías de plomo fuera de uso. Además, en estos últimos años, los antiguos países receptores han ampliado sus propias normativas, para combatir este fenómeno y mejorar el estado ecológico en las fundiciones. Por ejemplo, el gobierno brasileño prohibió terminantemente la importación de baterías usadas en 1994. Hay que señalar sin embargo que la prohibición total de la importación de baterías usadas no es conveniente en todos los casos. Por ejemplo, en



Filipinas, un país sin producción minera de plomo, el parque automovilístico crece a gran ritmo, mientras que la red de recogida de baterías de plomo fuera de uso no es eficiente. Por tanto, mientras no se perfeccione la red de recogida, o se importan baterías usadas, o no se podrá producir el plomo suficiente para cubrir las necesidades de consumo **[Hoffmann, 2000]**.

El encuentro celebrado en Basilea, conocido mundialmente como *Basel Convention*, supuso la aparición de un organismo con el mismo nombre, asociado a las Naciones Unidas, que todavía hoy regula los flujos internacionales de residuos. La gran variedad de contextos económicos y medioambientales existentes en el mundo, hace realmente compleja la situación, por ello la *Basel Convention* sigue investigando y marcándose objetivos para que las importaciones y exportaciones de residuos se lleven a cabo del mejor modo.



5. ESTUDIO DE ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS EN EL PROCESO DE RECICLAJE DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO

5.1 INTRODUCCIÓN

El protagonismo del reciclaje de baterías usadas en las fundiciones de plomo secundario es cada día mayor. El descenso o incluso desaparición del uso de plomo en muchas aplicaciones está provocando que la chatarra de plomo escasee, otorgando al reciclaje de baterías usadas un papel fundamental en la producción secundaria. De hecho, ya son muchas las fundiciones secundarias cuya actividad es exclusivamente la del reciclaje de baterías, como por ejemplo, la fundición de plomo secundario catalana con más tradición, DEMIMESA S.A. en Capellades (Barcelona) [Prieto, 2003]. Si, además, se tiene en cuenta que la producción minera de plomo también está disminuyendo, y, en consecuencia, también lo está haciendo la de la metalurgia primaria, queda claro que el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso resulta imprescindible en la producción de plomo en el mundo. Observando las tendencias de consumo y producción, y considerando que a las reservas mineras de plomo se les estima una vida de entre 30 y 40 años, no es exagerado presumir que dentro de un tiempo, el reciclaje de baterías usadas será la actividad productora de plomo refinado de mayor capacidad y, por tanto, la que definirá las directrices del mercado del plomo.

La optimización de las todas las actividades vinculadas al reciclaje de baterías de plomo fuera uso es un tema de gran trascendencia, dado el carácter de materia prima secundaria que tienen las baterías usadas. Dicha optimización afecta a todo el ciclo de vida de las baterías, pero en especial, a las etapas posteriores al final de su vida útil. La eficiencia con que actúan las redes de recogida y transporte a las fundiciones de plomo secundario es fundamental, ya que define el nivel de reciclaje del residuo, es decir, cuántas de las baterías usadas que se generan diariamente son finalmente recicladas. Pero una vez las baterías de plomo fuera de uso han llegado a las plantas recuperadoras, comienza una nueva etapa en su gestión, la etapa del reciclaje, en la que también parámetros tecnológicos, medioambientales y económicos, definen la eficacia de los procesos que se llevan a cabo en las plantas.

En todas las plantas que reciclan baterías, existe una primera unidad de separación de componentes. En esta unidad, inicialmente se extrae el ácido sulfúrico del electrolito y, a continuación, se trituran las baterías usadas para proceder a la clasificación de materiales. De entre estos materiales, se separa el polipropileno, que se recicla en la misma planta, o se



vende a otras industrias que se encargan de su reciclaje. Por otro lado se separan la pasta de plomo, el plomo metálico y sus aleaciones y, finalmente, se depositan los denominados residuos del triturado (*breaking residues*), entre los que se encuentran fracciones de vidrio, acero, PVC, y ebonita principalmente. El funcionamiento de la unidad de triturado y clasificación se basa en el resultado de sucesivas separaciones hidrodinámicas, mediante las cuales se procede con eficiencia al aislamiento de los distintos materiales.

Tras la separación de componentes, se llevan a cabo las operaciones de recuperación del plomo. La inmensa mayoría de las plantas de reciclaje de baterías usadas, son fundiciones de plomo secundario, que emplean métodos pirometalúrgicos tradicionales. Por eso, en muchas de ellas, se introducen simultáneamente la pasta de plomo y el plomo metálico y sus aleaciones, en un mismo horno reductor. La temperatura necesaria para fundir el plomo metálico de las placas y las rejillas, es relativamente baja (por debajo de los 400 °C), pero para reducir los óxidos y el sulfato de plomo de la pasta, se necesita alcanzar temperaturas que rondan los 1100 °C. El consumo de energía que requiere el trabajo de este primer horno es enorme. Además, si no se trata la pasta de plomo (lo cual no es una costumbre generalizada), la reducción del sulfato de plomo conduce a una considerable emisión de dióxido de azufre, SO₂, gas altamente tóxico. Tras la salida del primer horno de plomo de baja pureza, también denominado plomo de obra, se procede al refinado. De la unidad de refinado se extrae plomo puro o refinado, de una pureza igual o superior al 99.97 %. A partir de éste se producen lingotes de plomo refinado y aleaciones de plomo.

El alto consumo de energía, así como la generación de elevadas cantidades de gases tóxicos, cenizas y las denominadas escorias, están estimulando la búsqueda de alternativas a los procesos pirometalúrgicos tradicionales. La adición de compuestos en el horno reductor, con el fin de reducir la generación de SO₂ y la temperatura de trabajo, es una de las soluciones, pero la verdadera alternativa consiste en el tratamiento separado de los compuestos metálicos de plomo y sus aleaciones por un lado, y de la pasta de plomo por otro. En algunas plantas, ya se trata por separado la pasta de plomo, sobre todo mediante procesos de desulfurización, gracias a los cuales la pasta puede introducirse en los hornos sin que la producción de SO₂ sea tan elevada. Estos procesos resultan caros y, aunque son más ecológicos que los tradicionales, suponen la generación de nuevos residuos. Por ello, ya hace algunos años que se viene investigando la viabilidad de los procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de la pasta de plomo. Estos procesos son más respetuosos con el medio ambiente, están más controlados y en muchos casos, resultan más económicos.

La recuperación del ácido sulfúrico del electrolito es otro tema de interés. A pesar de que en cualquier planta de reciclaje de baterías usadas, se generan como mínimo varios cientos toneladas al año de ácido sulfúrico diluido, casi nunca se recicla o reutiliza, sino que simplemente se neutraliza y se deposita en vertederos, lo que implica un gasto adicional. Aunque es cierto que revalorizar el ácido de las baterías usadas es una tarea complicada,



por su contenido en metales pesados e impurezas, existen métodos como el tratamiento biológico o la purificación por precipitación que darían una salida económica al ácido generado. También es factible el aprovechamiento del ácido mediante su integración en alguna de las fases de la recuperación del plomo de las baterías.

La escasa rentabilidad que sufren muchas plantas que reciclan baterías de plomo fuera de uso, provocada por las crecientes exigencias medioambientales o el bajo precio del plomo, entre otros factores, justifica sobradamente la búsqueda de alternativas que reduzcan costes y que, al mismo tiempo, mejoren las condiciones medioambientales. Las mejoras dentro de los procesos pirometalúrgicos existentes, el uso de métodos hidrometalúrgicos para el reciclaje de la pasta de plomo o la recuperación del ácido sulfúrico del electrolito, pueden ser soluciones adecuadas.

5.2 TRITURADO Y SEPARACIÓN DE COMPONENTES

Es la etapa inicial de casi todos los procesos de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso (en algunas plantas todavía se introducen en el horno todos los componentes de las baterías). La fase de triturado y separación de componentes permite aislar los diferentes materiales que componen las baterías usadas, para su posterior depósito o reciclaje. Dicho proceso se realiza en las siguientes etapas [Albert, 1975]:

- *Extracción del ácido sulfúrico del electrolito:* en primer lugar se procede a la rotura parcial de la batería, con la finalidad de extraer el ácido. Dicha rotura puede llevarse a cabo manualmente. A continuación, el ácido se almacena en un depósito de gran tamaño y se neutraliza mediante una base fuerte, normalmente una disolución concentrada de sosa cáustica (NaOH), carbonato de sodio (Na₂CO₃) o cal viva (CaO). La eficiencia en la extracción del ácido no puede ser total, pues se encuentra en contacto con la fase sólida de la pasta de plomo, por lo que una pequeña parte del ácido permanece siempre en las baterías. La disolución extraída tiene una concentración en ácido sulfúrico cuyos valores pueden ser casi nulos o llegar al 30 %, en función del estado en que la batería ha dejado de funcionar, pero la concentración habitual del ácido de una batería usada suele estar entre un 10 % y un 15 % en peso. No se trata de una disolución de gran pureza, pues en ella se hallan disueltos iones metálicos e impurezas plásticas. Por ello, la gran mayoría de plantas de reciclaje de baterías usadas considera muy lejana la posibilidad de recuperar el ácido de la batería, así que sencillamente lo neutralizan y pagan a un gestor de residuos para que se haga cargo de él, normalmente depositándolo en un vertedero.



- *Triturado de las baterías*: una vez se ha separado el ácido de las baterías, estas son trituradas mediante un proceso corriente de molienda en un triturador rotativo. El método más habitual es el uso de un molino de bolas, un depósito cilíndrico, en el que el impacto de las esferas provoca la fragmentación de las baterías usadas.
- *Cribado de la pasta de plomo*: cuando las baterías se encuentran fragmentadas, se separa primeramente la pasta de plomo, mediante una criba. Se trata de un mecanismo similar a un tamiz, que consta de una superficie plana o pantalla, que está atravesada por orificios de tamaño y forma característicos. Para separar la pasta del resto de materiales, a los que suele estar adherida, se requiere que el cribado sea realizado en húmedo. Para ello se envía agua a presión contra la superficie plana, que humedece la pasta convirtiéndola en una arenilla que atraviesa los orificios de la pantalla.
- *Separación hidrodinámica del polipropileno (PP)*: para aislar el polipropileno del resto de materiales, se introducen todos ellos en un depósito lleno de agua. El polipropileno puede separarse por flotación en agua, pues su densidad es menor a la del agua.
- *Separación hidrodinámica de PVC, ebonita y plomo metálico y sus aleaciones*: la gran diferencia entre las densidades de PVC y ebonita por un lado, y las del plomo metálico y sus aleaciones por otro, facilita que puedan aislarse unos de otros mediante un procedimiento común de separación hidrodinámica.

De los aproximadamente 15 kg que pesa una batería usada, unos 12 kg, la masa compuesta por el PP, la pasta de plomo, el plomo metálico y sus aleaciones son siempre tratados en procesos de reciclaje. La masa restante, formada por el ácido del electrolito, el PVC y la ebonita, unos 3 kg por batería usada, son finalmente depositados en vertederos en la mayoría de los casos. Dado que una planta de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso procesa cientos de miles de baterías usadas al año, la generación de residuos que acaban en vertederos es enorme (más de 1 kt anual). El PVC y la ebonita, por las condiciones en las que se extraen, son difíciles de recuperar, por lo que la única manera de aprovecharlos sería extraer energía mediante su combustión. Aunque se realiza en algunas plantas, no parece una elección ecológica, por los gases que se desprenden (SO_2 y gases clorados especialmente). En cambio, la reutilización o valorización del electrolito, reduciría a menos de la mitad la generación de residuos no reciclados y podría aportar algún beneficio económico.

En la figura 5.1 puede apreciarse la estructura de la unidad de triturado y separación.



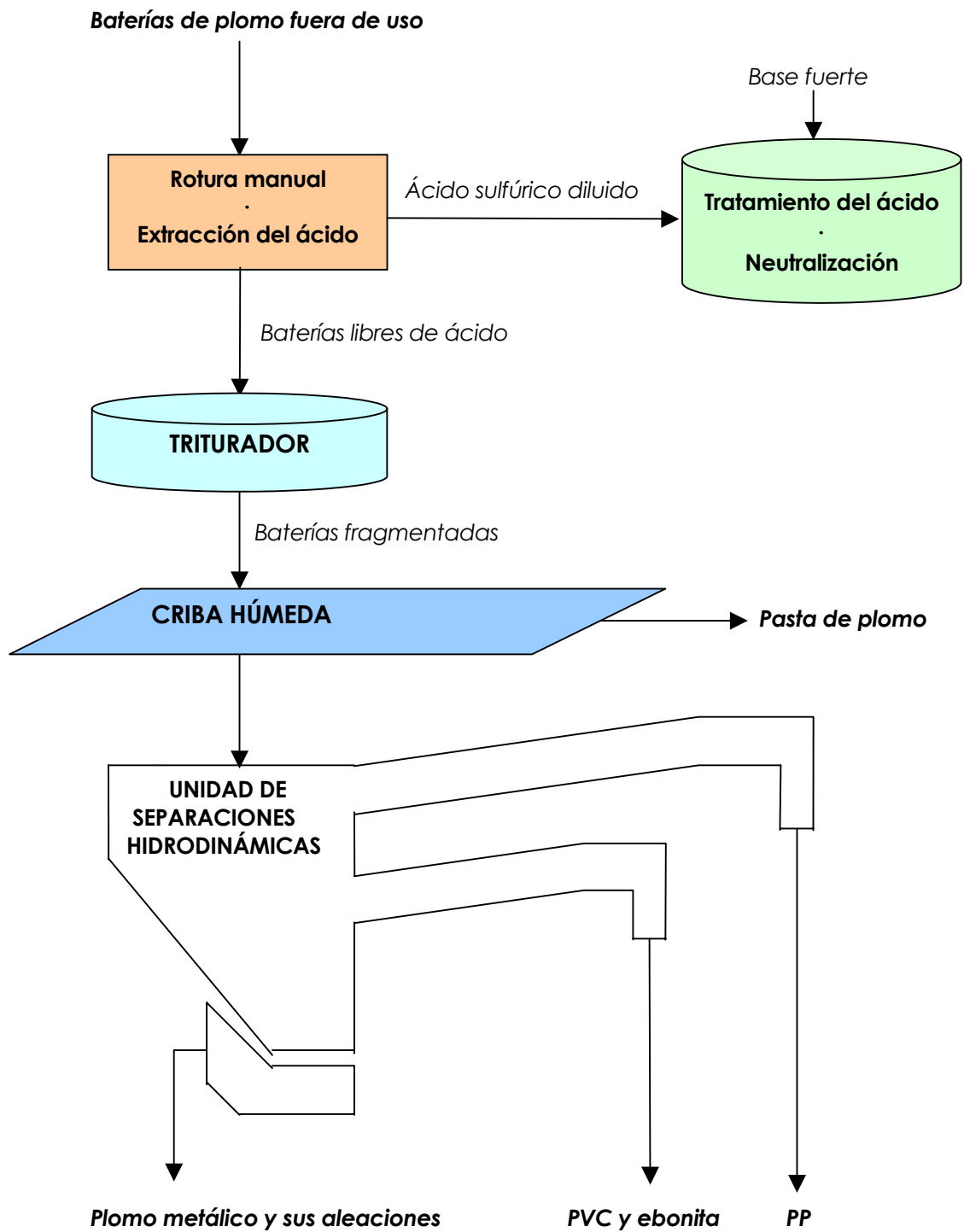


FIGURA 5.1: Esquema de la unidad de triturado y separación de componentes de una planta de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso



5.3 PROCESOS PIROMETALÚRGICOS TRADICIONALES

La gran mayoría de las industrias que reciclan baterías de plomo fuera de uso lo hacen a través de métodos pirometalúrgicos tradicionales. Como muestra la tabla 5.1, en Europa Occidental, donde la tecnología suele ser más respetuosa con el medio ambiente que en otras zonas del mundo como el Sudeste Asiático o África, seis de las dieciséis plantas contabilizadas introducen en el horno todos los componentes de las baterías, sin separación previa, lo cual supone una agresión tecnológica y medioambiental. La situación de estas plantas debe cambiar gracias a directivas europeas como la 94/67/CE, que restringe la incineración de residuos peligrosos. De las diez plantas restantes, tan solo cuatro llevan a cabo un tratamiento previo de la pasta (desulfurización) para reducir las emisiones de SO₂, debido al elevado coste que implica dicho tratamiento.

		Impacto medioambiental	
Tecnología aplicada	N	Emisiones	Residuos
Fusión en un mismo horno de todos los componentes de las baterías usadas con adición de sosa cáustica (NaOH)	4	- SO ₂ - Gases con compuestos orgánicos	- Escorias de sodio con metales pesados disueltos - Partículas con cloro
Fusión en un mismo horno de todos los componentes de las baterías usadas y posterior calcinación de escorias	2	- SO ₂ - Grandes volúmenes de gases tóxicos	- Escorias de silicio con metales pesados disueltos - Partículas con cloro
Separación de componentes y fusión en un mismo horno de la pasta de plomo y del plomo metálico y sus aleaciones con adición de sosa cáustica (NaOH)	6	- SO ₂	- Escorias de sodio con metales pesados disueltos - PVC, ebonita y ácido
Separación de componentes, desulfurización de la pasta de plomo y fusión en un mismo horno de la pasta y del plomo metálico y sus aleaciones	4	- Pocas emisiones	- Pequeña cantidad de escorias - PVC, ebonita y ácido

N: número de plantas que aplica la correspondiente tecnología

TABLA 5.1: Tecnologías aplicadas para el reciclaje de baterías usadas en Europa Occidental [Steil, 1997]



La figura 5.2 describe los procesos de recuperación llevados a cabo mediante métodos pirometalúrgicos tradicionales:

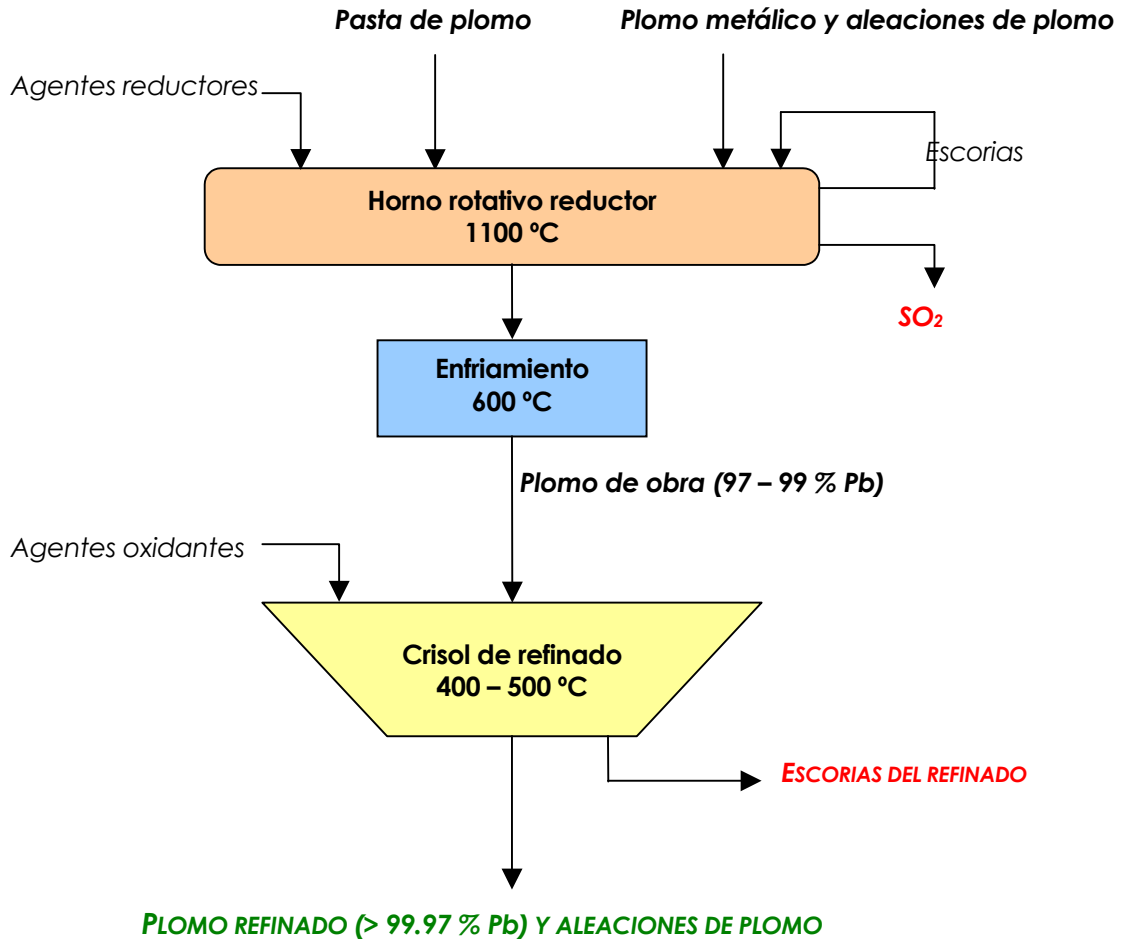
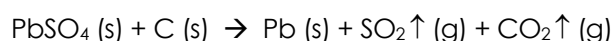
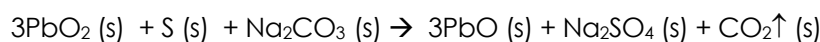
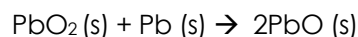
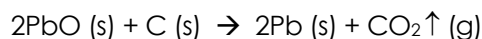


FIGURA 5.2: Esquema del funcionamiento de un proceso metalúrgico tradicional para el reciclaje de baterías usadas

En el horno rotativo, además de la pasta, el plomo metálico y sus aleaciones, se añaden compuestos con la finalidad de formar escorias que retengan el azufre de la pasta (en forma de $FeS - Na_2S$), minimizando así la generación de SO_2 , y de provocar la reducción química de los óxidos y el sulfato de plomo de la pasta, a plomo en estado de oxidación 0. Dichos agentes son mezclas de carbón en polvo o coque, hierro, azufre, carbonato de sodio (Na_2CO_3), cal viva (CaO) y sílice (SiO_2) [EPA, 2003]. También suele añadirse plomo metálico en polvo como agente reductor. Las siguientes reacciones, en condiciones de altas temperaturas, muestran las reducciones más habituales que se llevan a cabo en el primer horno reductor, y que conducen a la formación de Pb en estado de oxidación 0:





La aplicación en el primer horno de altas temperaturas –alrededor de 1100 °C- sobre el ácido sulfúrico que ha quedado impregnado en la pasta y sobre los productos de la reducción, en especial sobre el Na₂SO₄, conlleva la generación grandes cantidades de SO₂. Las escorias suelen ser recirculadas al mismo horno, pues contienen una cantidad considerable de plomo. Del horno reductor, una vez separadas las escorias, se extrae el plomo y se enfría plomo a unos 600 °C. Tras el enfriado se obtiene plomo de obra, cuya pureza está entre el 97 % y el 99 % en peso de plomo. Este plomo no tiene demasiada salida comercial, por lo que se introduce en un segundo horno, el de refinado. En este horno, denominado crisol, se separan las impurezas metálicas presentes en el plomo de obra mediante la oxidación de dichas impurezas. Para ello suele introducirse inicialmente sosa cáustica (NaOH), que retiene las impurezas. A continuación, para provocar su oxidación, se aplica una corriente de aire y se añaden agentes oxidantes, principalmente, nitrato de sodio (NaNO₃). Las impurezas metálicas (estaño, arsénico, zinc y antimonio), forman sales metálicas con el sodio, de forma que pueden ser aisladas. El plomo refinado resultante, de alta pureza (> 99.97 % Pb), se utiliza para la fabricación de lingotes de plomo refinado, aleaciones o productos de plomo.

Aproximadamente, unas 280 kt del lodo resultante de la neutralización del ácido del electrolito y 200 kt de escorias tóxicas son producidas anualmente en las plantas europeas de reciclaje de baterías usadas [Frías, 2003]. Además, las emisiones de SO₂ son también considerables. La mayoría de fundiciones del mundo trabajan con tecnologías clásicas como la ilustrada en la figura 5.2. La baja rentabilidad del sector del reciclaje de baterías usadas no estimula a los empresarios a sustituir las viejas tecnologías por otras más limpias, pero más caras. Las autoridades medioambientales nacionales deberían colaborar en transformar los procesos de las fundiciones, con el fin de llevar a cabo actividades más ecológicas, ya que el reciclaje de baterías usadas es, al fin y al cabo, una actividad de beneficio público. Sin una inyección económica, bien externa, bien propiciada por una mejora en el sector, costará mucho trabajo que las plantas de reciclaje modernicen sus tecnologías en beneficio del medio ambiente [Prieto, 2003].



5.4 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS EN EL RECICLAJE DE BATERÍAS DE PLOMO FUERA DE USO

Los inconvenientes ecológicos, así como la baja rentabilidad que acompañan a muchos de los procesos empleados para el reciclaje de baterías usadas en la actualidad justifican la búsqueda de alternativas.

La fusión del plomo metálico y sus aleaciones, que provienen de las placas y las rejillas de las baterías, se puede llevar a cabo en un horno común, sin emisiones considerables ni la necesidad de alcanzar grandes temperaturas (con unos 400 °C es suficiente). El problema medioambiental del reciclaje de baterías usadas proviene fundamentalmente de la recuperación del plomo de la pasta. El sulfato de plomo (PbSO_4), que supone aproximadamente la mitad del peso de la pasta, conduce a la generación de SO_2 si se introduce en un horno sin tratamiento previo. Por este motivo, algunas plantas que trabajan con procesos pirometalúrgicos han decidido proceder a un tratamiento de la pasta de plomo, antes de introducirla en el horno reductor, denominado desulfurización. Muchas plantas de reciclaje de baterías usadas son reticentes a llevar a cabo la desulfurización de la pasta, ya que tiene los siguientes inconvenientes:

- Es un proceso lento (la desulfurización dura aproximadamente una hora)
- La conversión es incompleta (el rendimiento es de un 92 %)
- El equipo necesario es caro, pues para la desulfurización se emplean bases fuertes y corrosivas (sosa cáustica o carbonato de sodio)

Aunque es cierto que la desulfurización de la pasta supone un gasto añadido considerable, las plantas que no proceden a dicha desulfurización se ven obligadas a utilizar potentes filtros para el SO_2 , que también resultan costosos. Además, a partir de la desulfurización casi siempre se integra un proceso paralelo de producción de sulfato de sodio cristalino (Na_2SO_4) de alta pureza, que puede ser vendido, por ejemplo, a la industria del detergente, disminuyendo así los costes.

Las plantas que utilizan métodos pirometalúrgicos y que no creen en la viabilidad económica de la desulfurización, tienen la alternativa de reciclar el SO_2 . Esto se debe a la posibilidad de producir también sulfato de sodio (Na_2SO_4) a partir del gas tóxico. En este proceso paralelo también puede reutilizarse el ácido sulfúrico del electrolito, lo que supondría una doble ventaja, económica y medioambiental, para las plantas que deseen persistir en el uso de métodos pirometalúrgicos tradicionales.

Pero el verdadero cambio en el sector del reciclaje de baterías usadas, podría producirse en el uso de métodos hidrometalúrgicos para el tratamiento de la pasta de



plomo. Hasta no hace mucho parecía muy remota esta posibilidad pero en los últimos años ya se ha estado experimentando para poner a prueba la validez de estos métodos y parece que pueden suponer una considerable mejora económica y medioambiental.

Una última alternativa, aunque no tiene por qué ser llevada a cabo en las propias plantas de reciclaje de baterías usadas, es la revalorización del ácido sulfúrico diluido del electrolito. Este hecho evitaría la enorme generación del lodo resultante de la neutralización del ácido y podría proveer a las propias fábricas de baterías de plomo del electrolito necesario para sus productos.

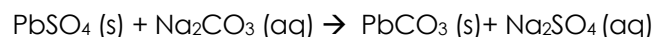
5.4.1 MEJORA DE LOS PROCESOS PIROMETALÚRGICOS TRADICIONALES

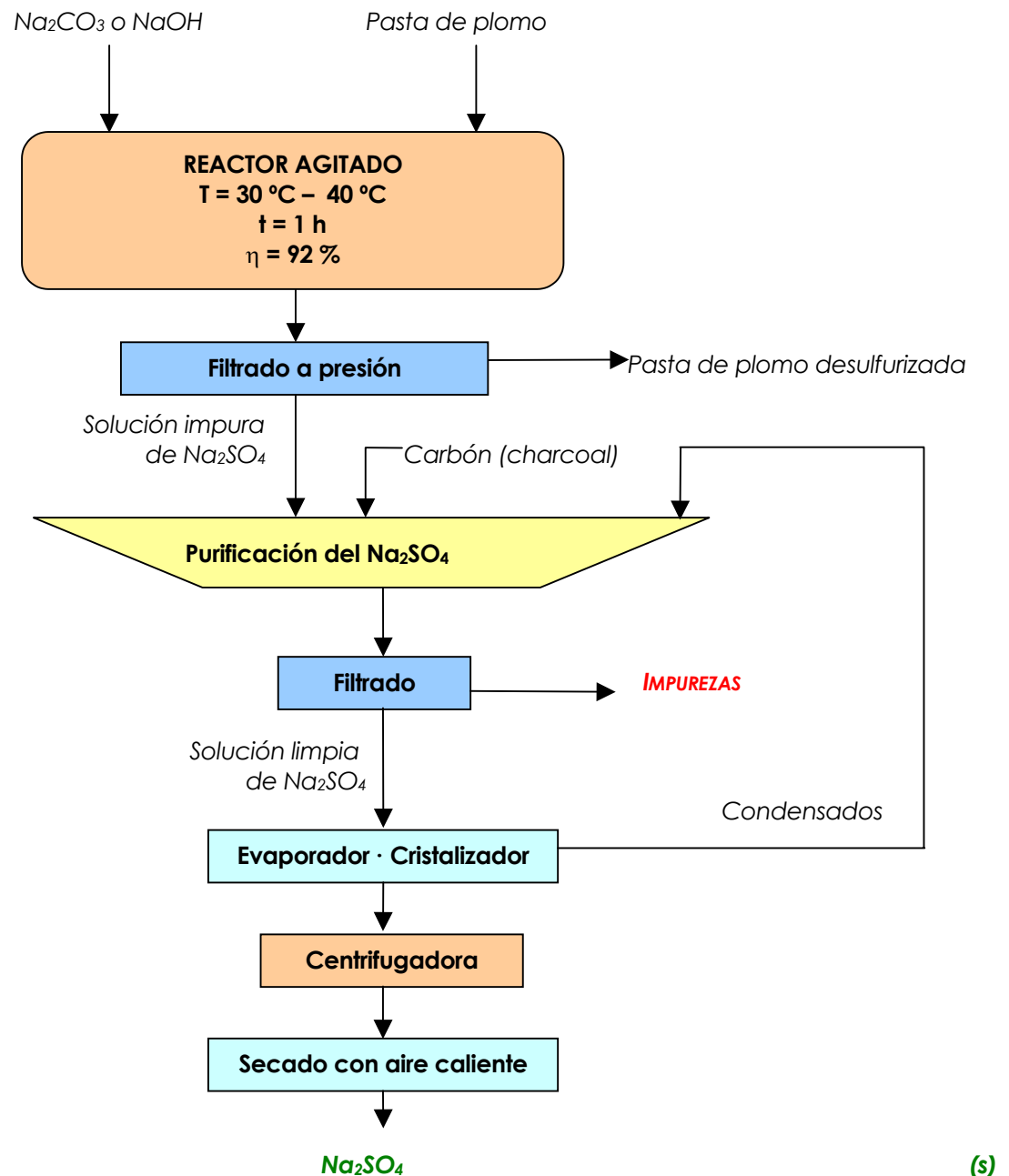
5.4.1.1 DESULFURIZACIÓN DE LA PASTA Y PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO

Muchas de las plantas de reciclaje de baterías usadas de reciente construcción incorporan en sus procesos una unidad de desulfuración y producción paralela de cristales sulfato de sodio anhidro de alta pureza (Na_2SO_4). La significativa reducción en las emisiones de SO_2 y los ingresos que supone la venta del Na_2SO_4 son el gran aliciente de este sistema [ENGITEC, 2003]. La figura 5.3 ilustra esquemáticamente su funcionamiento.

La pasta de plomo, aislada del resto de componentes de las baterías usadas tras el proceso de triturado y separación, se trata mediante un proceso de desulfuración, para minimizar casi totalmente la generación posterior de SO_2 en el horno reductor. Este hecho se explica por la reacción del sulfato de plomo (PbSO_4) con un reactivo, que conduce a la extracción del ion sulfato de la pasta. Los óxidos de plomo y el plomo esponjoso, también presentes en la pasta, no sufren ninguna alteración debido a la desulfuración.

La pasta de plomo se introduce en un tanque reactor agitado en el que se mezcla con el reactivo elegido. Las especies químicas utilizadas para la desulfuración de la pasta son soluciones de carbonato de sodio (Na_2CO_3) o sosa cáustica (NaOH) que conducen a las siguientes reacciones:





Sulfato de sodio anhidro de alta pureza (pureza > 99%, contenido en plomo < 10 ppm)

FIGURA 5.3: Esquema del proceso de desulfurización de la pasta de plomo y del proceso paralelo de producción de sulfato de sodio cristalino

La temperatura adecuada para estas reacciones está entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $40\text{ }^\circ\text{C}$, ya que en ese rango, la solubilidad del sulfato de sodio es máxima y se favorece también la floculación y separación de los compuestos de plomo de la pasta. Como además de provocar la desulfurización de la pasta, este proceso también supone el primer paso para la producción



de cristales de sulfato de sodio, es aconsejable que se introduzca una cantidad cercana a la estequiométrica del reactivo (Na_2CO_3 o NaOH), evitando así un exceso de alcalinidad en los cristales que se producirán con posterioridad [Olper, 1988].

Una vez ha terminado la reacción se lleva a cabo un filtrado a presión, separando por una parte la pasta desulfurizada y por otra la solución de sulfato de sodio. A continuación la pasta ya puede introducirse en el horno reductor. La desulfurización permite eliminar casi completamente la generación de SO_2 , pero no propicia la disminución de la temperatura del horno. De hecho, en el caso de la carbonatación (desulfurización con carbonato de sodio), la temperatura del horno reductor debe aumentar hasta $1450\text{ }^\circ\text{C}$, lo que significa un inconveniente, por el incremento del gasto de energía [Rabah, 2001].

La solución de sulfato de sodio resultante se trata con carbón y se vuelve a filtrar para eliminar las impurezas. El resultado es una solución incolora, que se introduce en el evaporador, obteniéndose así los cristales de sulfato de sodio. Éstos son centrifugados y secados mediante una corriente de aire caliente, obteniéndose como producto cristales de sulfato de sodio anhidro de alta pureza (pureza $> 99\%$, contenido en $\text{Pb} < 10\text{ ppm}$), como los que muestra la figura 5.4. A pesar de que el rendimiento de la desulfurización no es completo ($\eta = 92\%$) [Olper, 1988], la cantidad de sulfato de sodio cristalino que puede llegar a producirse equivale aproximadamente a un 10% del peso de baterías usadas que se procesan en una planta (1.5 kg de Na_2SO_4 por batería procesada), es decir, en una planta de tamaño mediano, en la que entren 30 kt de baterías usadas al año, pueden producirse unas 3 kt de cristales de sulfato de sodio anuales [ENGITEC, 2003]. Este compuesto, que tiene un precio aproximado en el mercado de 60 €/t tiene una buena salida comercial, especialmente en la industria del detergente, pero también en los sectores farmacéutico, textil y agroquímico. Por ejemplo, en la planta anteriormente expuesta, en la que se producían unas 3 kt del producto, se ingresarían aproximadamente 180.000 € al año, lo que supondría una buena inyección económica, que rápidamente amortizaría los gastos en el equipo necesario para proceder a la desulfurización.

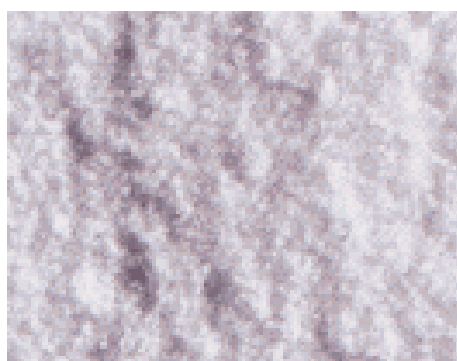


FIGURA 5.4: Cristales de sulfato de sodio obtenidos tras la desulfurización de la pasta [ENGITEC, 2003]



5.4.1.2 RECICLAJE DEL SO₂ Y PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO

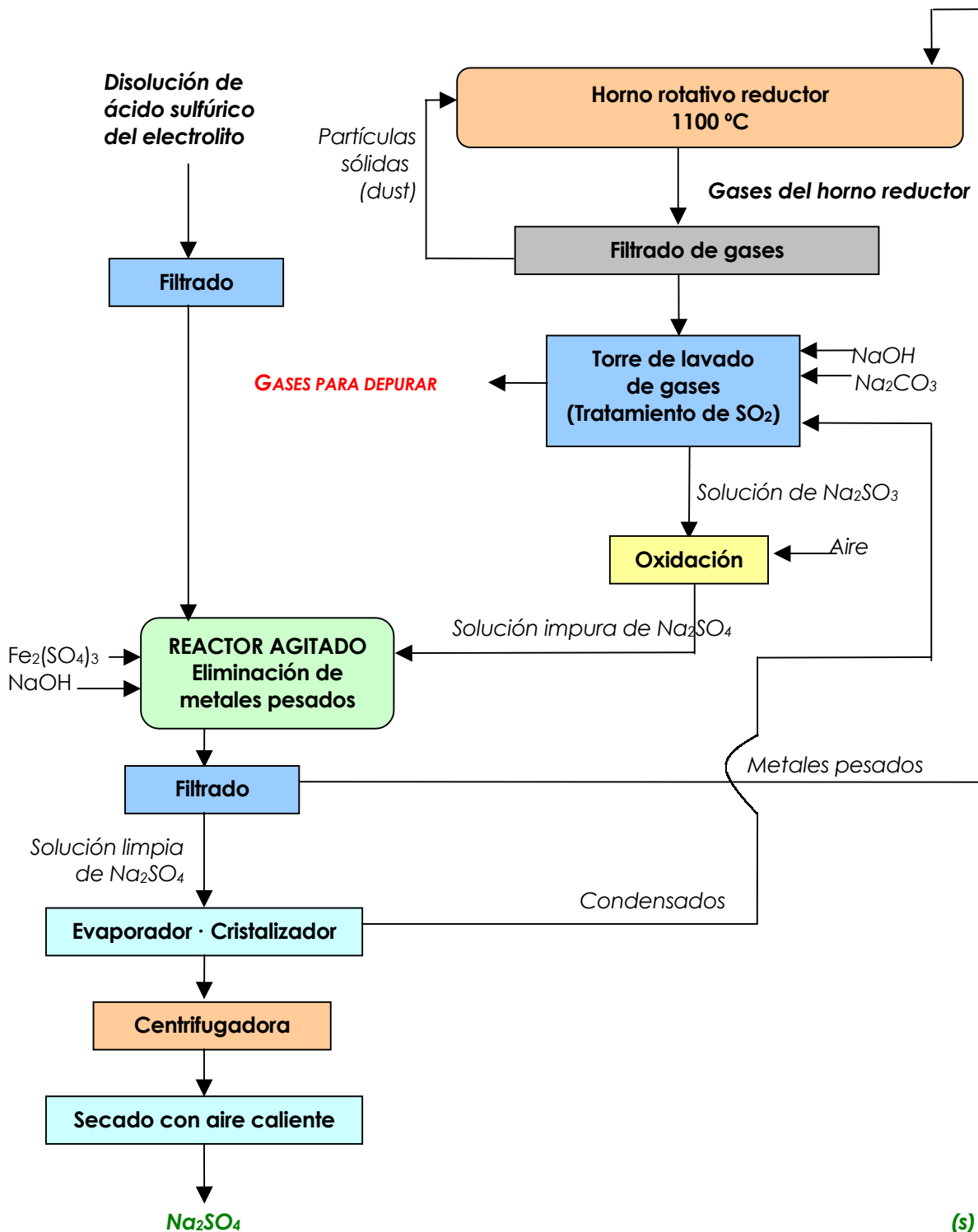
Para los procesos pirometalúrgicos que optan por no llevar a cabo la desulfurización, por los inconvenientes comentados de lentitud, elevado coste o conversión incompleta, existe la posibilidad de reciclar el SO₂ generado, para utilizarlo como reactivo en la síntesis de sulfato de sodio anhidro (Na₂SO₄). En este proceso, puede reutilizarse directamente el ácido sulfúrico del electrolito, lo que significa que además de los ingresos que conlleva la venta del sulfato de sodio producido, se eliminaría el costo de la gestión del ácido. Se trata de un procedimiento óptimo para aquellas plantas que introducen el plomo metálico, sus aleaciones y la pasta simultáneamente en el horno reductor, pues elimina por completo la emisión a la atmósfera de SO₂, a la vez que supone un ingreso extra por la producción de Na₂SO₄ y la reutilización del ácido del electrolito [Prengaman, 2001].

En los procesos corrientes de reciclaje de baterías usadas en que no hay proceso de desulfurización, suelen añadirse compuestos de hierro o de sodio en el horno con la finalidad de generar escorias que retengan el azufre presente en la pasta, en forma de FeS-Na₂S, reduciendo así la generación de SO₂. Sin embargo, la disposición de estas escorias es problemática porque arrastran cantidades considerables de plomo y otros metales pesados. Por otra parte, los procesos que sí llevan a cabo la desulfurización de la pasta, nunca alcanzan una conversión completa del sulfato de plomo de la pasta, por lo que sigue generándose de SO₂. Por ello, en cualquiera de los dos casos, para disminuir las emisiones, se utilizan torres de lavado de gases que retienen el SO₂ al hacerlo reaccionar con cal viva (CaO), generándose grandes cantidades de mezclas de sulfato y sulfito de calcio (CaSO₄ y CaSO₃ respectivamente). La revalorización de estas mezclas es demasiado complicada, por lo que se convierten en residuos que terminan en vertederos.

El método, descrito en la figura 5.6, no anula la emisión de SO₂, sino que la aprovecha para la producción de sulfato de sodio anhidro de gran pureza, al mismo tiempo que reduce la generación de escorias en el horno reductor.

El proceso comienza con el filtrado en un depósito de los gases resultantes de la fusión llevada a cabo en el horno reductor del plomo metálico, sus aleaciones y la pasta. Gracias al filtrado, pueden separarse del dióxido de azufre (SO₂) las partículas sólidas. Estas partículas se recirculan al horno reductor, pues tras varios ciclos se acaba recuperando gran parte del plomo y los metales pesados que contienen. A continuación, se hace pasar el SO₂ por una torre de lavado de gases. En este mecanismo, el SO₂ reacciona con especies químicas básicas, formando una disolución de sulfito de sodio (Na₂SO₃), mientras que los gases restantes son separados, para su posterior depuración. Entre los compuestos que reaccionan con el gas SO₂ para formar soluciones del sulfito mencionado, están disoluciones de sosa cáustica (NaOH), carbonato de calcio (Na₂CO₃), hidróxido de sodio (KOH) o carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃).





SULFATO DE SODIO ANHIDRO DE ALTA PUREZA

FIGURA 5.5: Esquema del proceso de reciclaje del SO₂ producido en el horno reductor, reutilización del ácido sulfúrico diluido del electrolito y producción de sulfato sodio cristalino



El producto de la torre de lavado de gases es una disolución de Na_2SO_3 que contiene aún impurezas que no han sido separadas, en especial metales pesados (plomo, estaño, zinc y antimonio principalmente). La siguiente etapa consiste en la oxidación mediante una corriente de aire del sulfito de sodio (Na_2SO_3) a sulfato de sodio (Na_2SO_4). Tras la oxidación del sulfito, se procede a la purificación de la solución impura de Na_2SO_4 . En esta fase aparece una de las ventajas del proceso: en el mismo reactor agitado en el que se purifica el sulfato de sodio, puede introducirse el ácido sulfúrico diluido del electrolito (H_2SO_4). Éste es previamente filtrado, resultando una disolución impura de ácido sulfúrico. Como las impurezas del H_2SO_4 son metales pesados, al igual que las del sulfato de sodio, pueden tratarse en el mismo reactor. El ácido disminuye considerablemente el pH de la mezcla, que seguidamente se va aumentando en etapas gracias a la adición dosificada de sosa cáustica (NaOH). Los diversos metales pesados van precipitando a diferentes valores de pH, debido a la adición de el sulfato de hierro, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Tras separar los precipitados metálicos resulta una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) de alta pureza. Al igual que en el proceso del apartado 5.4.1.1, la solución pura de Na_2SO_4 se somete a un proceso de evaporación, cristalización, centrifugado y secado con el objetivo de obtener cristales de sulfato de sodio anhidro de alta pureza. Los condensados del evaporador se recirculan a la torre de lavado de gases.

La eficacia de este método es muy alta, pues se presume que se extrae un 99.7 % de todo el azufre presente inicialmente en las baterías usadas, formando parte tanto del PbSO_4 de la pasta como del H_2SO_4 del electrolito. Por tanto, la producción de Na_2SO_4 es de cerca de 2 kg por batería procesada, ligeramente superior a la del proceso del punto 5.4.1.1., con lo que los ingresos por la venta de los cristales serían mayores. Habría que sumarse además el ahorro del gasto que supone la gestión del ácido en los procesos tradicionales.

Este proceso supone una alternativa muy práctica, especialmente para las plantas con fuertes emisiones de SO_2 . Por tanto, está dirigido más bien a aquellos procesos en los que no se procede a la desulfurización. Eliminando las emisiones a la atmósfera de SO_2 , reduciendo la generación de escorias y reutilizando el ácido sulfúrico del electrolito, se minimiza en gran manera el impacto ambiental del proceso de reciclaje de baterías usadas, aumentando al mismo tiempo la rentabilidad.



5.4.2 MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS

Los avances en hidrometalurgia están abriendo nuevas posibilidades al sector del reciclaje de baterías usadas. Los clásicos problemas ecológicos que conlleva la pirometalurgia (contaminación atmosférica, generación de escorias o altos consumos de energía) son resueltos gracias a las nuevas alternativas propuestas por los procesos hidrometalúrgicos.

Hasta hace unos años, los procesos hidrometalúrgicos no eran considerados viables porque resultaban demasiado caros, pero recientemente, las empresas más importantes de la ingeniería del reciclaje de baterías usadas (la multinacional RSR o la italiana ENGITEC son un ejemplo), han comenzado a estudiar la validez estos métodos. Las crecientes restricciones medioambientales y la falta de rentabilidad de las fundiciones tradicionales, han propiciado el desarrollo de modernas tecnologías en el campo de la hidrometalurgia para el reciclaje de baterías usadas.

Los métodos propuestos por la hidrometalurgia están destinados a la recuperación del plomo de la pasta. Por este motivo, el plomo metálico y sus aleaciones, extraídos de las placas y las rejillas de las baterías usadas, seguirían siendo tratados en un horno. Por tanto, las alternativas ideadas por la hidrometalurgia no consisten en la sustitución total de los procesos pirometalúrgicos, sino en el trabajo paralelo de ambos métodos. Esto se debe a que el problema ecológico significativo del reciclaje de baterías usadas mediante métodos pirometalúrgicos, está originado por el tratamiento en hornos de la pasta de plomo, que conduce a la fuertes emisiones tóxicas y elevados consumos de energía. En cambio, el tratamiento del plomo metálico y sus aleaciones en hornos, no requiere grandes temperaturas (del orden de 400 °C), ni supone niveles elevados de contaminación ambiental. Además, el plomo producido mediante métodos hidrometalúrgicos debe ser fundido en el horno, para la producción de lingotes, por lo que es del todo inevitable la necesidad de una unidad pirometalúrgica.

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

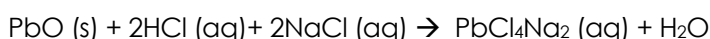


La pirometalurgia es ideal para el reciclaje de los compuestos metálicos, pero ha demostrado ser poco viable para el tratamiento de la pasta de plomo. Los procesos hidrometalúrgicos son más exactos, limpios y controlados, y ya están apareciendo métodos que resultan incluso más económicos que el uso de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

5.4.2.1 MÉTODO PLACID

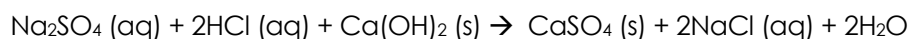
El método PLACID es uno de los procesos hidrometalúrgicos más completos ya que en él, además de la pasta de plomo, pueden ser tratados también los gases y escorias de la unidad pirometalúrgica e incluso suelos contaminados con plomo. La lixiviación se lleva a cabo por disolución del plomo en ácido clorhídrico (HCl) diluido en salmuera. El método incorpora además una etapa de desulfurización en la que, paralelamente, se produce yeso anhidro (CaSO₄), que puede ser vendido [Díaz, 1996].

La figura 5.6 ofrece un esquema del funcionamiento del método PLACID combinado con una unidad pirometalúrgica. La primera etapa del proceso consiste en la lixiviación ácida (*acidic leaching*) de la pasta de plomo. El objetivo de la lixiviación es disolver todo el plomo posible. Para ello se introduce la pasta en un reactor en el que se añade ácido clorhídrico (HCl) diluido en salmuera (solución de agua con sal, NaCl). La eficiencia en la disolución de plomo es muy alta, alcanzándose valores de entre un 99.4 % y un 99.7 %. Las reacciones que se producen a lo largo de la etapa de lixiviación son las siguientes:

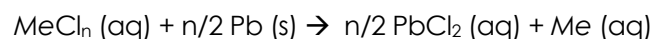


El ácido clorhídrico puede ser regenerado posteriormente en la celda electrolítica utilizada posteriormente en la etapa de electrodeposición, por lo que no debe consumirse una nueva dosis en cada lixiviación. Antes de proceder a la purificación, debe separarse el sulfato de sodio (Na₂SO₄) generado en la lixiviación. Para ello se introduce cal (Ca(OH)₂), que reacciona con el ácido clorhídrico de la solución y con el Na₂SO₄ produciendo yeso (CaSO₄). Este producto, con una buena salida comercial en el sector de la construcción, tiene un precio aproximado de 5 € / t. La generación es de 550 kg yeso / t Pb. La reacción de producción de yeso es la siguiente:





La siguiente etapa del proceso es la de purificación (*cementation*). Se trata de oxidar las impurezas metálicas para separarlas posteriormente. Dichas impurezas se encuentran en forma de cloruros de cobre, bismuto, estaño, plata, arsénico y antimonio. Para conseguir dicha oxidación, se inyecta polvo de plomo, produciéndose la siguiente reacción:



Me simboliza los átomos de los distintos metales (cobre, hierro, zinc...). La presencia de éstos se debe a que en ocasiones se emplean aleaciones de plomo y no plomo refinado puro para la fabricación de las placas y rejillas de las baterías de plomo. Como el objetivo de este proceso hidrometalúrgico es el de producir plomo refinado de alta pureza ($\text{Pb} > 99.99\%$), el resto de metales debe ser separado. Dichos metales forman el denominado cemento, una fase sólida en la que una fracción del plomo de la pasta es arrastrada. De hecho, un 90 % en peso del cemento es plomo, por lo que puede ser introducido directamente en el horno de la unidad pirometalúrgica.

Tras la fase de purificación, queda en el reactor una salmuera en la que hay disuelto cloruro de plomo (PbCl_2). Para extraer el plomo en forma de plomo en estado de oxidación 0, se pasa a la etapa de la electrodeposición. La celda electrolítica utilizada es uno de los avances tecnológicos más significativos de este método. La existencia de una membrana permeable exclusivamente a los protones H^+ propicia que en una misma celda, haya un electrolito anódico o anolito (agua) y otro catódico o catolito (HCl). En el cátodo, el PbCl_2 es desposeído de su átomo de plomo, dejando libres en la disolución dos iones cloruro Cl^- . Éstos, a su vez, se combinan con los protones H^+ que han pasado por la membrana, formando una disolución de ácido clorhídrico (HCl), que puede ser reutilizada en la lixiviación. Las reacciones electroquímicas de este proceso son las siguientes:



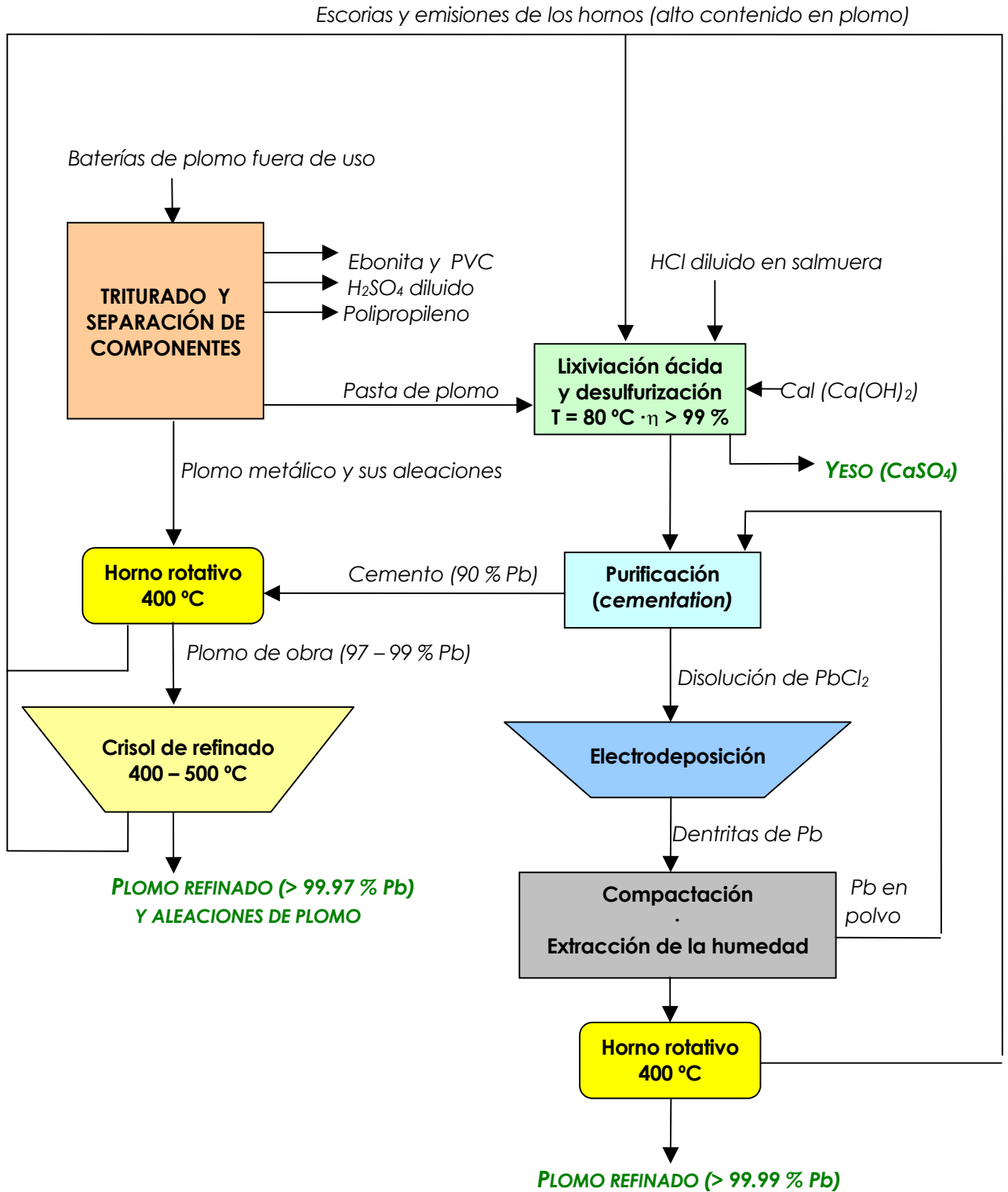


FIGURA 5.7: Esquema del proceso combinado del método hidrometalúrgico PLACID con una unidad pirometalúrgica [Díaz, 1996]



El plomo que se va formando se deposita en forma de dentritas en el fondo de la celda, donde hay una cinta transportadora que lo lleva al exterior. Este sistema tiene una gran ventaja sobre aquellos en que el plomo se deposita en los electrodos: el proceso no tiene que interrumpirse para extraer el plomo, lo que supone una ganancia de tiempo. Además, este moderno procedimiento para la electrodeposición del plomo, permite trabajar con una corriente de unos 1200 A/m², de 4 a 10 veces mayor que en otros procesos hidrometalúrgicos, lo que propicia que pueda reducirse considerablemente el número de celdas electrolíticas.

Inmediatamente después de salir al exterior, se extrae la humedad de las dentritas aplicando presión, lo que provoca su compactación. El plomo seco se introduce en un horno para alcanzar la fusión y a continuación producir plomo refinado de alta pureza (Pb > 99.99 %).

El método se complementa de una manera muy productiva con una unidad pirometalúrgica, en la que se fundirían los compuestos metálicos de las baterías usadas y las dentritas de plomo producidas hidrometalúrgicamente, además de las impurezas metálicas filtradas en el etapa de purificación. Este funcionamiento complementario de ambas unidades permite alcanzar elevadísimos niveles de recuperación del plomo. Además el calor residual del horno puede utilizarse en para secar el yeso producido, así como para mantener la temperatura óptima, de unos 80 °C, a lo largo de la lixiviación.

Aunque el costo relativo de operación es más bajo que en las plantas exclusivamente pirometalúrgicas, el elevado precio de los rectificadores y transformadores eléctricos indispensables para el método PLACID hace que el equipo resulte bastante más caro. Por ello, se trata de una tecnología que conviene especialmente a aquellas plantas con una alta producción de plomo refinado, en la que la amortización del equipo se produciría más rápidamente.

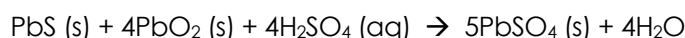
La generación de residuos a lo largo del proceso propuesto por el método PLACID es sumamente baja. De hecho, tan solo se generarían algunos de ellos en forma de sólidos no disueltos en el proceso de lixiviación y en un volumen que no superaría las 200 toneladas anuales. Por tanto el avance en los aspectos medioambientales es espectacular. Si además se tiene en cuenta que una vez amortizados los costos de equipo, el proceso resulta más barato que los empleados en plantas exclusivamente pirometalúrgicas, queda claro que las plantas de reciclaje de baterías usadas que se edifiquen en el futuro deberían plantearse esta alternativa [Frías, 2000].



5.4.2.2 MÉTODO CLEANLEAD

El método CLEANLEAD es uno de los más recientes propuestos por la hidrometalurgia para el reciclaje de baterías usadas. La característica más innovadora de este proceso es que la lixiviación se lleva a cabo en medio básico (*alkaline leaching*). Este hecho es muy novedoso, pues la inmensa mayoría de los procesos hidrometalúrgicos ideados hasta hoy disuelven la pasta en medio ácido (mediante ácido clorhídrico y ácido fluobórico sobre todo). Al igual que en el método PLACID, el diseño de la tecnología hidrometalúrgica está pensado para el trabajo combinado con una unidad pirometalúrgica, y también existe una actividad paralela de producción de yeso (CaSO_4). La figura 5.8 muestra un esquema de la tecnología ideada por el método CLEANLEAD [Frías, 2003].

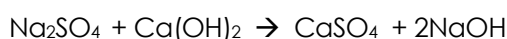
Para facilitar la máxima disolución posible de la pasta de plomo en la posterior etapa de lixiviación, el proceso comienza con la reducción del plomo tetravalente (Pb(IV)) del dióxido de plomo (PbO_2) de la pasta a plomo bivalente (Pb(II)). Como agente reductor, se utiliza sulfuro de plomo (PbS). El pH de la reacción debe ser bajo, por lo que se añade el ácido sulfúrico del electrolito, previamente filtrado, que además interviene en la reacción. Esto supone una gran ventaja, porque se reducen o incluso eliminan los costos de gestión del ácido. La reacción de reducción, que tiene un rendimiento ligeramente superior al 90 %, es la siguiente:



Tras la reducción, la pasta de plomo está compuesta por óxido de plomo (PbO), plomo esponjoso (Pb), una pequeña parte de dióxido de plomo (PbO_2), pero sobre todo predomina el sulfato de plomo (PbSO_4), que supone casi tres cuartas partes del peso. Dada la naturaleza del proceso, conviene desulfurizar la pasta. Para ello se trata con sosa cáustica (NaOH). Para obtener la máxima eficacia en la desulfurización (un 97 %), la concentración óptima en NaOH de la sosa cáustica debe ser de 0.25 M. La reacción de desulfurización, que conduce a la formación de sulfato de sodio (Na_2SO_4) es la siguiente:



A continuación, se separa el sulfato de sodio de la pasta desulfurizada mediante un procedimiento de disolución y filtrado. Para ello se añade agua con la finalidad de que se disuelva todo el Na_2SO_4 , quedando una fase sólida, la pasta, que se separa mediante un filtrado. A partir de la solución de sulfato de sodio, puede producirse yeso (CaSO_4), haciendo reaccionar el Na_2SO_4 con cal (Ca(OH)_2), al igual que en el método PLACID:



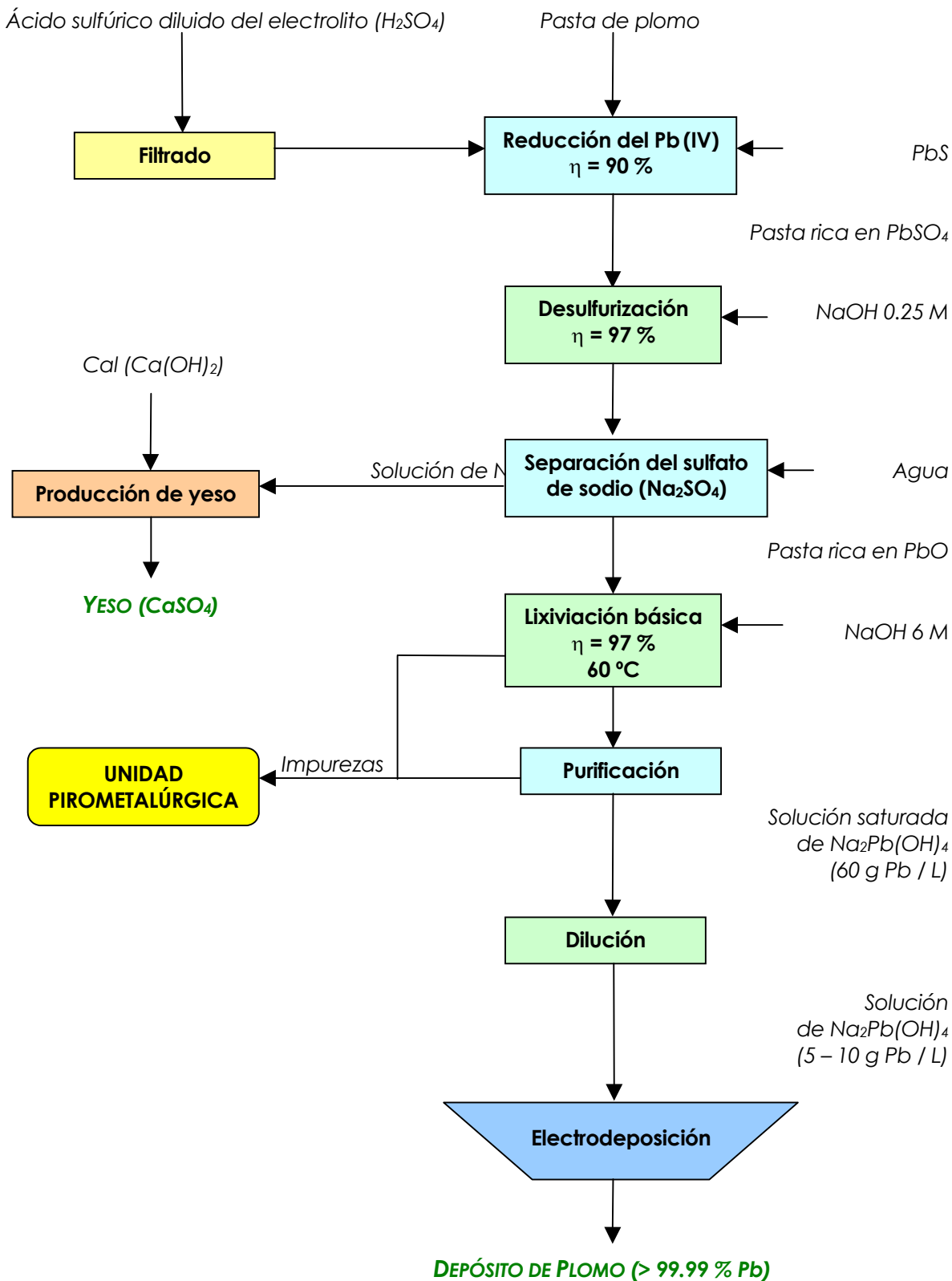
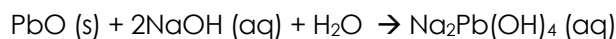


FIGURA 5.8: Esquema del método hidrometalúrgico CLEANLEAD



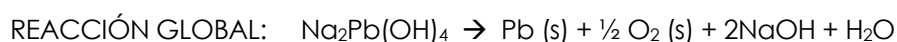
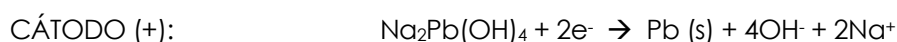
La siguiente etapa consiste en la lixiviación de la pasta de plomo, en la que predomina el óxido de plomo. Para disolver dicho óxido de plomo, se hace reaccionar con sosa cáustica concentrada (NaOH):



Para obtener un máximo rendimiento en la lixiviación, aproximadamente un 97 %, la concentración de la sosa cáustica debe ser 6 M, mientras que la temperatura debe situarse sobre los 60 °C. La pequeña fracción que no es disuelta mediante la lixiviación contiene plomo por lo que puede ser introducida en el horno de la unidad pirometalúrgica.

Tras la lixiviación, se tiene una solución líquida con un alto contenido en plomo, que debe ser purificada por la presencia de impurezas metálicas disueltas (antimonio, cobre, arsénico, estaño). Para separarlas, se procede a una lixiviación a contracorriente, que provoca que la solución se sature en plomo (60 g Pb/ L), lo que propicia la precipitación de las impurezas, que pueden ser separadas mediante un filtrado.

Una vez finalizada la etapa de purificación, se pasa a la electrodeposición, con la finalidad de extraer el plomo, disuelto en la solución básica de NaOH en forma de $\text{Na}_2\text{Pb(OH)}_4$. En medio básico, el material óptimo para los electrodos de la celda, en los que se deposita el plomo, es el acero inoxidable 316. Para alcanzar un máximo rendimiento, alrededor de un 90 %, se diluye la disolución de $\text{Na}_2\text{Pb(OH)}_4$ hasta concentraciones de entre 5 g Pb / L y 10 g Pb / L y se trabaja a unos 40 °C. La electrodeposición del método CLEANLEAD se lleva a cabo mediante altas corrientes eléctricas (cercas a los 1000 A / m²), lo que permite trabajar con pocas celdas electrolíticas. Las reacciones que se producen son:



El método CLEANLEAD todavía se encuentra en fase de desarrollo, pero todo indica que se trata de uno de los procedimientos más ecológicos y baratos que existen para el reciclaje de la pasta de plomo. El costo relativo de operación es aproximadamente un 25 % menor que en los procesos pirometalúrgicos tradicionales, mientras que la generación de residuos es prácticamente nula.



5.4.2.3 MÉTODO FLUOBOR

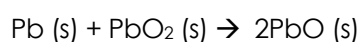
Otro proceso hidrometalúrgico viable para el reciclaje de la pasta de plomo es el propuesto por la prestigiosa empresa italiana ENGITEC. Se trata de un método menos innovador que los anteriores, pero que ya está en funcionamiento, en especial en procesos de extracción de plomo puro a partir de concentrados minerales de galena (PbS) [Olper, 1988].

El método FLUOBOR comienza con un proceso de desulfuración de la pasta de plomo. Para ello se hace reaccionar con carbonato de sodio (Na_2CO_3), de tal manera que el sulfato de plomo de la pasta se transforma en carbonato de plomo (PbCO_3). La reacción se lleva a cabo de modo óptimo entre 30 °C y 40 °C y con cantidades cercanas a las estequiométricas. Como subproducto, se genera una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), que se cristaliza para la producción de cristales de Na_2SO_4 anhidro. La pasta carbonatada (desulfurizada) se separa de la solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) mediante un filtrado a presión y repetidos lavados con agua.

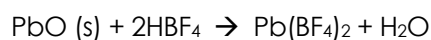
Para obtener un mayor rendimiento en la posterior lixiviación, se reduce el Pb(IV) del dióxido de plomo (PbO_2) a Pb(II), convirtiéndolo en óxido de plomo (PbO). Para ello se hace reaccionar la pasta desulfurizada con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), llevándose a cabo la siguiente reacción:



El oxígeno desprendido en esta reacción activa físicamente al plomo en estado de oxidación 0 presente en la pasta en forma de plomo esponjoso, dándole un poder reductor que optimiza el proceso:



A continuación, se procede a la lixiviación. Para ello se introduce la pasta desulfurizada en un reactor en el que es disuelta por una mezcla de fluoroboruro férrico ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$) y ácido fluobórico (HBF_4). Dado que en la pasta sólo queda una gran proporción de PbO y algo de plomo esponjoso, las reacciones de lixiviación son las siguientes:



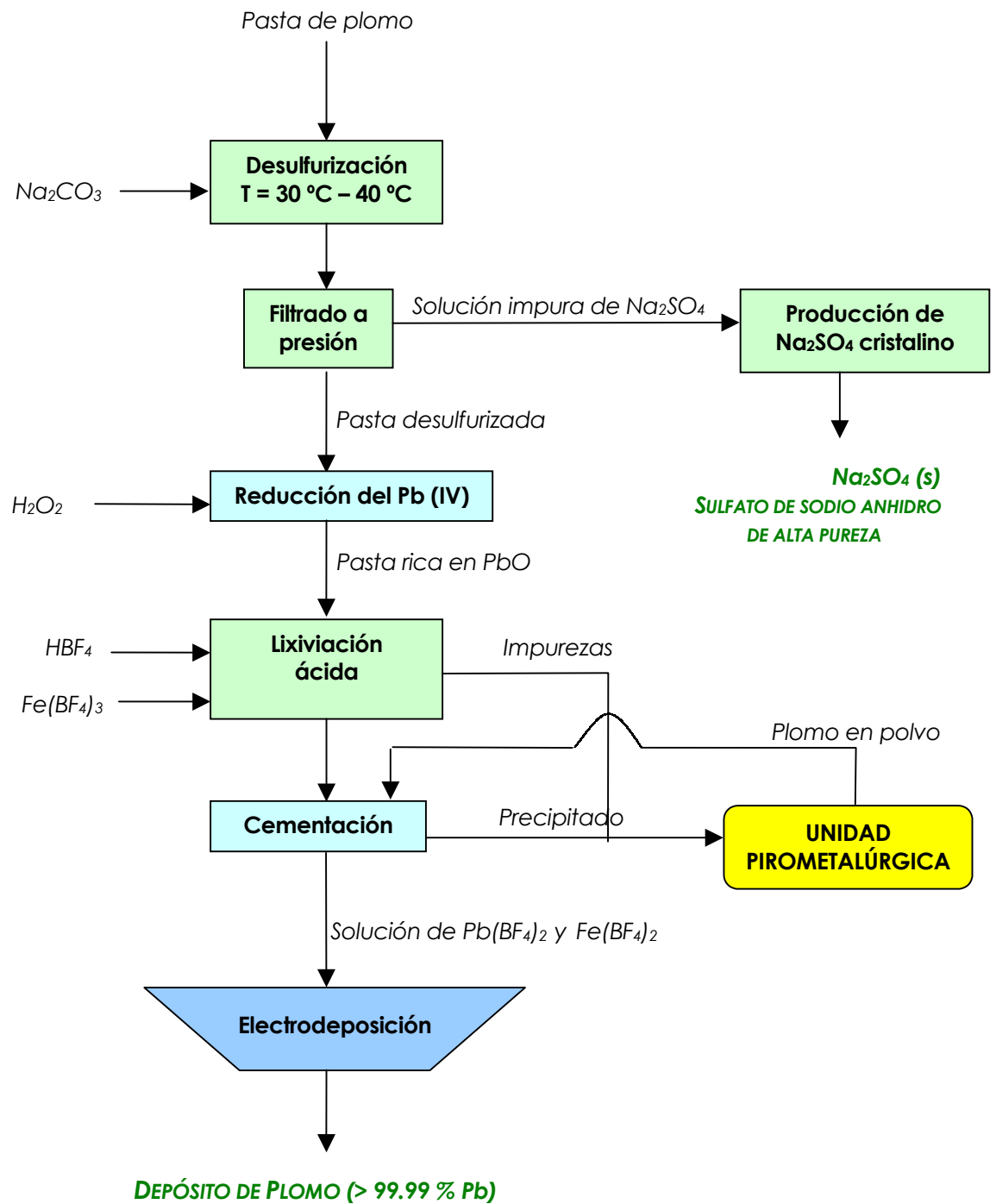
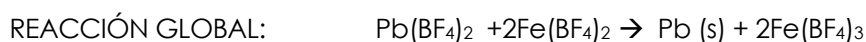
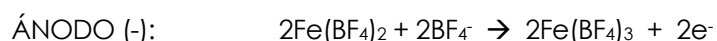
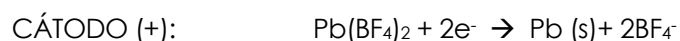


FIGURA 5.9: Esquema del método hidrometalúrgico FLUOBOR [Ojebuoboh, 2003]



La pequeña fracción no disuelta se filtra, obteniéndose una disolución obtenida de fluoboruro de plomo ($\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$) y de hierro ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$) que contiene impurezas metálicas. Para separarlas, se introduce plomo en polvo, que las oxida provocando su cementación, lo que permite su filtrado. Tanto la fracción no disuelta en la lixiviación, como el precipitado separado en la purificación pueden introducirse en el horno de la unidad pirometalúrgica dado su alto contenido en plomo.

Finalmente, se lleva a cabo la electrodeposición. Se realiza en celdas electrolíticas corrientes, con ánodos de grafito y cátodos de plomo metálico puro. En el cátodo se deposita plomo metálico de alta pureza, mientras que en el ánodo se acumula fluoboruro férrico, que puede ser reutilizado en sucesivas lixiviaciones. Las reacciones electrolíticas que se producen son las siguientes:



Los cátodos con el depósito de plomo se extraen y se introducen en un horno para la fabricación de lingotes, mientras que electrolito también puede ser reutilizado en siguientes lixiviaciones.

El método FLUOBOR refleja una de las primeras versiones mínimamente rentables que la hidrometalurgia ofreció para el reciclaje de baterías usadas. El gran inconveniente que conlleva es que, dada la baja corriente eléctrica de trabajo (320 A / m^2), el número de celdas necesario es bastante alto, elevando el costo del equipo. Sin embargo, se trata de una tecnología muy limpia y eficiente, que, una vez amortizada, resulta más barata que los procesos exclusivamente pirometalúrgicos [ENGITEC, 2003].



5.4.2.4 EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LOS PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

Ante la evidencia de que los procesos hidrometalúrgicos resultan mucho más ecológicos que los pirometalúrgicos, el factor económico es la última barrera que debe franquear la hidrometalurgia para establecerse definitivamente en el sector del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. La instalación de una planta hidrometalúrgica resulta siempre más cara por el elevado precio del equipo necesario (celdas electrolíticas de gran tamaño, rectificadores, transformadores). Sin embargo, el costo relativo de operación, es decir, el gasto que supone la producción de una determinada cantidad de plomo refinado es sensiblemente menor. La tabla 5.2 establece una comparación económica entre diferentes procedimientos para el reciclaje de baterías usadas.

	PIROMETALÚRGICOS		HIDROMETALÚRGICOS	
	Tradicionales	Con desulfurización	PLACID	CLEANLEAD
TRITURADO, SEPARACIÓN DE COMPONENTES	25 € / t Pb	25 € / t Pb	25 € / t Pb	25 € / t Pb
NEUTRALIZACIÓN DEL ÁCIDO	10 € / t Pb	10 € / t Pb	10 € / t Pb	0
DESULFURIZACIÓN	0	55 € / t Pb	0	13 € / t Pb
FUSIÓN REDUCTORA / ELECTRODEPOSICIÓN	170 € / t Pb	150 € / t Pb	124 € / t Pb	118 € / t Pb
REFINADO Y FABRICACIÓN DE LINGOTES	32 € / t Pb	32 € / t Pb	32 € / t Pb	32 € / t Pb
DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS	20 € / t Pb (escorias, ácido, gases)	24 € / Pb (escorias, ácido, Na ₂ SO ₄)	28 € / t Pb (ácido, yeso)	20 € / Pb (yeso)
COSTO RELATIVO DE OPERACIÓN	257 € / t Pb	296 € / t Pb	219 € / t Pb	208 € / t Pb
INVERSIÓN	8.600.000 €	9.600.000 €	19.400.000 €	9.700.000 €
TIEMPO PARA AMORTIZAR LA INVERSIÓN 20 kt Pb / año · Precio Pb = 500 € / t	1.8 años	2.4 años	3.5 años	1.7 años

TABLA 5.2: Evaluación económica de distintos procedimientos para el reciclaje de baterías usadas

[Frías, 2003], [Frías, 2000] y [Bourson, 1995]



La tabla 5.2 refleja el bajo costo relativo de operación de los procesos hidrometalúrgicos, representados por el método PLACID (la evaluación económica del método CLEANLEAD es interesante pero prematura, ya que todavía se encuentra en fase de desarrollo). Este costo, sigue siendo más bajo que en los procesos pirometalúrgicos, a pesar de que se ha realizado un cálculo conservador: la producción de yeso se ha contabilizado como un gasto en la disposición de residuos, y no como un posible ingreso por su venta (también se ha estimado así con el sulfato de sodio de la planta pirometalúrgica con desulfurización). De hecho, si se contabilizara el yeso producido como un ingreso, el costo relativo de operación descendería hasta valores inferiores a los 150 € / t Pb, dado que la producción de yeso en los métodos PLACID o CLEANLEAD es de unos 550 kg / t Pb. De este modo, la mayor rentabilidad de los métodos hidrometalúrgicos sería todavía más clara.

La inversión necesaria para montar una planta hidrometalúrgica es más o menos el doble que en el caso de las pirometalúrgicas (cerca de 20 millones de euros). Este hecho queda reflejado por el presupuesto que figura en la tabla 5.2 para el proceso PLACID (cerca de 20 millones de euros).. Dada la elevada inversión que requieren las plantas hidrometalúrgicas, una producción de plomo lo más alta posible acelerará el proceso de amortización. Por este motivo, tecnologías como la propuesta por el método PLACID convienen sobre todo a plantas con una capacidad productora mayor que 20 kt Pb /año.

Cabe destacar también el elevado coste de las plantas pirometalúrgicas con unidad de desulfurización ya que ésta es, con diferencia, la alternativa más empleada en los últimos años en todo el mundo para el reciclaje de baterías usadas [ENGITEC, 2003]. La unidad de desulfurización supone una inversión aproximada de un millón de euros, mientras que la operación de dicha unidad cuesta 55 € / t Pb. Aunque se reduce considerablemente la emisión de SO₂, las plantas pirometalúrgicas con unidad de desulfurización resultan muy poco rentables.

De la evaluación económica y medioambiental de las tecnologías estudiadas podrían enumerarse las siguientes conclusiones a modo de resumen:

- Las tecnologías pirometalúrgicas tradicionales, aunque en conjunto no resultan especialmente caras, son demasiado contaminantes, por lo que los gastos para la gestión de residuos crecerán con el tiempo y dejarán de ser rentables.
- Las plantas pirometalúrgicas con unidad de desulfurización resultan más limpias que las tradicionales pero son poco viables ya que el elevado precio del equipo y los reactivos necesarios disminuyen excesivamente la rentabilidad.
- Los métodos hidrometalúrgicos requieren una gran inversión, pero son mucho más limpios y, a largo plazo, más rentables que los pirometalúrgicos



5.4.3 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA VALORIZACIÓN DEL ÁCIDO

La valorización del ácido sulfúrico del electrolito está todavía lejos de ser una actividad habitual en el sector del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso. El alto contenido en impurezas metálicas en la disolución de H_2SO_4 , así como la baja concentración en ácido (10 – 15 %) han sido desde siempre los factores determinantes a la hora de rechazar esta alternativa. Sin embargo, la falta de rentabilidad de muchas plantas de reciclaje de baterías usadas en la actualidad, justifica la búsqueda de vías alternativas para aumentar los ingresos. Ante las grandes inversiones necesarias para transformar las plantas existentes mediante procesos hidrometalúrgicos, la valorización del ácido puede ser un camino adecuado para catalizar la situación económica de muchas fundiciones de plomo secundario.

La generación de ácido sulfúrico diluido se sitúa aproximadamente en 200 kg / t Pb. Es decir, se genera una cantidad de disolución de ácido equivalente a la quinta parte de la producción final de plomo. El costo que supone la neutralización y posterior gestión de un volumen tan grande de ácido diluido es considerable. Además, desde el punto de vista medioambiental, significa un grave perjuicio ecológico, si se tiene en cuenta que tras la neutralización, el lodo resultante suele verterse al mar o a los suelos terrestres.

Si la industria del reciclaje de baterías usadas adoptara el hábito de valorizar el ácido del electrolito, además del plomo y el polipropileno, se alcanzaría un nivel de recuperación superior al 90 %, con lo que la batería de plomo fuera de uso pasaría a ser uno de los residuos más reciclables. Por todos estos motivos, es preciso analizar la viabilidad de las alternativas de cara a encontrar una salida ecológica y económica al ácido sulfúrico del electrolito.

5.4.3.1 PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO POR PROCESOS DE DIÁLISIS

La diálisis es una técnica de membrana que consiste en la separación selectiva de iones en función de sus coeficientes de difusión. Para ello es necesaria la existencia de gradientes de concentración a lo largo de las membranas. Por este motivo, se trata de una técnica que no requiere fuentes externas de energía, lo que reduce su costo. La membrana aniónica AFN es la que ofrece el mayor rendimiento: como muestra la tabla 5.4, tan solo los iones de arsénico ofrecen una cierta resistencia a la retención, lo cual no supone un gran problema debido a los bajos niveles de concentración de dicho metal.



	H ₂ SO ₄ (%)	Fe ppm	Cu ppm	Sb ppm	Cd ppm	Ni ppm	Zn ppm	As ppm	Pb Ppm
ENTRADA	13	453	49	48	22	11	185	3	4
RETENCIÓN (%)*	2	88	92	81	92	94	94	55	79

TABLA 5.3: Resultados de la diálisis por difusión para la purificación del ácido del electrolito [Frías, 2003]

- En la disolución impura de entrada hay 775 ppm de impurezas metálicas mientras que tras la retención sólo quedan 83.11 ppm, lo que supone un rendimiento cercano al 90 %.

5.4.3.2 PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO POR NANOFILTRACIÓN

La nanofiltración es una técnica de membrana en la que se lleva a cabo un filtrado a presión. La clave del funcionamiento de esta tecnología está en la diferencia de presiones entre la zona de la entrada y la del filtrado, que propicia que los iones monovalentes sean retenidos mientras los bivalentes y multivalentes atraviesan la membrana. La membrana de nanofiltración óptima para trabajar con el ácido del electrolito es Desal DK, obteniéndose los resultados reflejados en la tabla 5.4. El arsénico no sufre una buena retención, debido a su escasa presencia en la disolución.

	SO ₄ ²⁻	Cd	Cu	Ni	Pb	Fe	Zn	Sb	As
RETENCIÓN (%)*	9	78	77	79	70	85	78	64	2

TABLA 5.4: Resultados de la nanofiltración para la purificación del ácido del electrolito [Frías, 2003]

- El rendimiento es más bajo que en la diálisis por difusión, pero la solución filtrada tiene la suficiente pureza como para funcionar como reactivo en la producción de yeso.



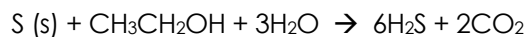
5.4.3.3 PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA CON NaHS

La precipitación química mediante NaHS para la purificación del ácido permite separar casi por completo las impurezas de arsénico, antimonio y cobre. Mediante un tratamiento del electrolito con 24 g NaHS por cada kilo de disolución de H₂SO₄, se reducen las concentraciones de As, Sb y Cu a 1 ppm, 2 ppm y 1 ppm respectivamente. La presencia del resto de impurezas metálicas limita el uso de la disolución tratada a su utilización en la producción de yeso.

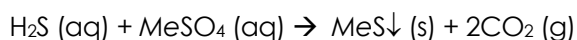
5.4.3.4 TRATAMIENTO BIOLÓGICO DEL ÁCIDO

Otra novedosa tecnología para la recuperación de disoluciones de H₂SO₄ con impurezas metálicas, surgida como alternativa a la precipitación química, es el tratamiento biológico. El poder contaminante del NaHS propició recientemente el desarrollo de procedimientos químicos más ecológicos para separar las impurezas metálicas, basados en el uso de sulfuro de hidrógeno (H₂S).

Para la síntesis del H₂S, en un primer lugar se utilizaron bacterias que reducían azufre elemental (S). Estos procedimientos son efectivos pero demasiado lentos. Por ello se investigó en el uso de moléculas orgánicas (en especial etanol) para la reducción del azufre, que ha resultado ser rápida, efectiva y ecológica. La síntesis biológica del H₂S a través de la reacción de azufre elemental con etanol queda reflejada:



El tratamiento biológico del ácido se fundamenta en la reacción de sulfuro de hidrógeno (H₂S) de origen biológico con las impurezas metálicas (Me), presentes en la solución en forma de sulfatos:

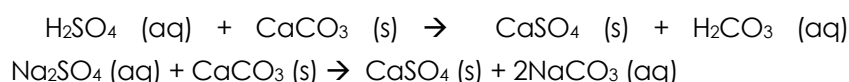
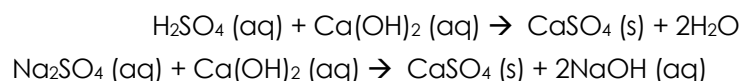


El nivel de extracción de las impurezas por precipitación en forma de sulfuros es muy alto, llevándose a cabo selectivamente a diferentes niveles de pH.



5.4.3.5 PRODUCCIÓN COMERCIAL DE YESO

La producción comercial de yeso (CaSO_4) es una alternativa útil, no solo para la valorización del ácido, sino integrable también en aquellos procesos de reciclaje de baterías usadas en los que se generan disoluciones de sulfato de sodio como muestran las siguientes reacciones con cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y carbonato de calcio (CaCO_3):



En especial, aquellos procesos de purificación del ácido que no alcanzan niveles casi totales de pureza (nanofiltrado y precipitación química con NaHS) cuentan con esta vía para reutilizar el ácido tratado.

El yeso producido puede venderse a unos 5 € / t, pero debe cumplir con unas ciertas especificaciones para llegar a ser comercial. Dichas especificaciones son químicas (pureza) y físicas: el tamaño de partícula, determinado por el parámetro d_{50} , debe estar entre 30 y 80 μm , mientras que la densidad aparente debe ser de unos 0.60 g / cm^3 . Para alcanzar los niveles comerciales, deben utilizarse tanques agitados y con una geometría conveniente para sintetizar el yeso, mientras que los experimentos demuestran que el carbonato de sodio es el agente químico (CaCO_3) ideal. Aunque el sulfato de sodio cristalino puede venderse a un precio sensiblemente mayor que el yeso, la complejidad y elevado costo que conlleva su síntesis recomiendan la producción de yeso.

5.4.3.6 USO DEL ÁCIDO DEL ELECTROLITO EN EL PROCESO DE RECICLAJE DE BATERÍAS USADAS

Otra manera de evitar el gasto que supone la gestión del ácido del electrolito es utilizarlo como reactivo en alguna de las etapas que se llevan a cabo en los procesos de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.

Algunas tecnologías, como las descritas en los puntos 5.4.1.2 y 5.4.2.2, la primera pirometalúrgica y la segunda hidrometalúrgica, utilizan el ácido del electrolito tras su filtrado, por lo que tampoco llevan a cabo su neutralización. En ambos casos el H_2SO_4 participa en la síntesis de sulfato de sodio. Dado que la mayoría de plantas con unidad de desulfuración constan de una unidad paralela de producción de sulfato de sodio o de yeso, pueden plantearse la posibilidad de emplear el ácido del electrolito.



5.4.3.7 EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LAS ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA VALORIZACIÓN DEL ÁCIDO DEL ELECTROLITO

La tabla 5.5 muestra la inversión necesaria, así como el costo relativo de operación de cuatro de las alternativas descritas para la valorización del ácido del electrolito.

	Inversión (€)	Costo relativo de operación (€ / t Pb)	Recuperación (%)
Nanofiltración	665.000	2.8	80
Diálisis por difusión	1.000.000	3	90
Precipitación química	185.000	1.2	85
Producción de yeso	350.000	1.5	80

TABLA 5.5: Evaluación económica de alternativas para la valorización del ácido del electrolito [Frías, 2003]

La mejor opción es la producción de yeso por los siguientes motivos:

- Las inversiones para el nanofiltrado y la diálisis por difusión son demasiado elevadas.
- La diálisis por difusión conduce a la producción de H₂SO₄ concentrado, producto bastante barato, hecho que alargaría excesivamente el tiempo de amortización del costoso equipo.
- Tanto la nanofiltración como la precipitación química, tienen como producto una disolución de ácido sulfúrico cuyas impurezas limitarían su uso a la producción de yeso, por tanto, es mucho más lógico y rentable producir yeso directamente a partir del electrolito.

El yeso puede venderse en el mercado a un precio de unos 5 € / t. Ilustrando la viabilidad de esta alternativa, la tabla 5.6 compara los gastos e ingresos que tendría una misma planta con una producción anual de 20 kt Pb. A diferencia del caso de la hidrometalurgia, la inversión para la construcción de una unidad de producción de yeso no es desmesurada (350.000 €) y reduciría más de diez veces el gasto anual ocasionado por el electrolito.



Además, la producción de yeso, de unos 33 kg / t Pb, implica que el ácido no va ser neutralizado y depositado en vertederos, sino que va a reciclarse en otro producto comercial, lo que supone una gran victoria medioambiental.

NEUTRALIZACIÓN Y GESTIÓN DEL ÁCIDO	
Producción anual de Pb	20 kt Pb
Generación anual de ácido del electrolito	4 kt H ₂ SO ₄
Costo relativo de la neutralización del ácido	10 € / t Pb
Costo relativo de la gestión del ácido	5 € / t Pb
GASTO ANUAL POR LA NEUTRALIZACIÓN Y GESTIÓN DEL ÁCIDO	300.000 €
PRODUCCIÓN Y VENTA DE YESO	
Producción anual de Pb	20 kt Pb
Generación anual de ácido	4 kt H ₂ SO ₄
Costo relativo de la producción de yeso	1.5 € / t Pb
GASTO ANUAL POR LA PRODUCCIÓN DE YESO	30.000 €
Producción relativa de yeso comercial	33 kg / t Pb
Producción anual de yeso comercial	0.66 kt CaSO ₄
Precio del yeso comercial	5 € / t CaSO ₄
INGRESO ANUAL POR LA VENTA DE YESO	3.300 €
GASTO ANUAL POR LA PRODUCCIÓN Y VENTA DE YESO	26.700 €
INVERSIÓN NECESARIA	350.000 €

TABLA 5.6: Comparación del gasto que supone la gestión del ácido del electrolito entre una planta convencional y otra con unidad de producción y venta de yeso



6. CONCLUSIONES

La masiva aplicación de la batería de plomo como fuente de electricidad en la totalidad de automóviles del mundo provoca que la generación de baterías usadas sea enorme. A pesar de que contiene una gran cantidad de residuos contaminantes, en especial plomo y ácido sulfúrico, el bajo precio de la batería de plomo hace muy improbable su sustitución por otro sistema más ecológico en un futuro próximo.

Gran parte del consumo mundial de plomo está dedicada a la fabricación de baterías de plomo. Por otro lado, la recuperación del plomo presente en las baterías constituye una fuente fundamental en la producción de plomo. El estancamiento de la producción minera está provocando que el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso se establezca cada vez más como la actividad generadora de plomo más importante, otorgando un papel protagonista a la metalurgia secundaria. El objetivo del sector es alcanzar una situación de circuito cerrado, en que las necesidades de consumo de plomo puedan ser abarcadas por el sector del reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.

La elevada generación de un residuo tan contaminante como son las baterías usadas hace necesario un sistema de gestión eficiente. En muy pocos países existen redes de recogida homologadas para las baterías de plomo fuera de uso, lo que provoca que muchas de ellas no lleguen a ser recicladas. La creación de una categoría oficial que distinga a los puntos de recogida adecuados, así como una legislación que estimule a los usuarios a participar activamente en la gestión son requisitos fundamentales para sanear la gestión de baterías de plomo fuera de uso desde un punto de vista ecológico.

El reciclaje de baterías usadas se lleva a cabo en la inmensa mayoría de casos mediante procesos pirometalúrgicos tradicionales. Estos métodos resultan poco rentables, además de muy contaminantes. La alternativa utilizada más frecuentemente en la industria consiste en la desulfurización de la pasta de plomo presente en las baterías usadas. Este proceso, aunque reduce las emisiones de SO_2 , ralentiza las operaciones y es muy costoso. La escasa rentabilidad que sufren las plantas de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso, motivada por las crecientes restricciones medioambientales, así como el bajo precio del plomo, propician la búsqueda de alternativas. Los procesos hidrometalúrgicos pueden ser la solución ya que resultan mucho más limpios y su costo relativo de operación es menor, lo que provoca que la elevada inversión necesaria para la adquisición del equipo, pueda ser amortizada en poco tiempo. Por otra parte, el ácido sulfúrico diluido, descartado para el reciclaje en los procesos convencionales, puede ser valorizado para su empleo en la producción de yeso, lo que aumentaría la rentabilidad y reduciría el impacto ambiental de las plantas de reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.





7. REFERENCIAS

[ABC, 2002]: *Diario ABC*; 30 de noviembre de 2002

[Albert, 1975]: "Method and apparatus for separating the constituents of lead-acid storage batteries" Patente americana US3892563, julio de 1975

[Alonso, 1998]: Alonso, J.M.; "Electricidad del automóvil" Ed. Paraninfo, 1998

[Basel, 2003]: *Basel Convention*, [<http://basel.int>], 2003

[Batteriretur, 2002]: *AS Batteriretur*; [<http://www.batteriretur.com>], 2002

[BCI, 2003]: *Battery Council International*; [<http://www.batterycouncil.org>], 2003

[Bourson, 1995]: Bourson, J; "Lead acid batteries recycling in a small plant" 1st. International Battery Recycling Congress, Lucerne, 1995

[Cobbing, 1993]: Cobbing, M.: "The myth of automobile battery recycling", Greenpeace, 1993

[Díaz, 1996]: Díaz, G., Andrews, D.; "Placid, a clean process for recycling lead from batteries" *Journal of Metals* (48, 29 – 31), 1996

[ENGITEC, 2003]: *ENGITEC Technologies*; [<http://www.engitec.com>], 2003

[EPA, 2003]: *Environmental Protection Agency United States*; [<http://www.epa.gov>], 2003

[Frías, 2000]: Frías, C., García, M, Díaz, G.; "New clean technologies to improve lead-acid battery recycling" *Lead – Zinc '2000 Symposium*, 2000

[Frías, 2003]: Díaz, G; "A new clean-lead factory for Europe", *Técnicas Reunidas Ingenieros y Constructores*; [<http://www.tecnicasreunidas.es>], 2003

[Garche, 2001]: Garche, J.; "Advanced battery systems – The end of the lead-acid battery?" *PCCP journal*, 2001

[Greenpeace, 2003]: *Greenpeace*; [<http://www.greenpeace.org>], 2003

[INE, 2003]: *Instituto Nacional de Ecología*; [<http://www.ine.gob.mx>], 2003



[Hagen, 1996]: Hagen, F.; "The collect system for lead batteries in Norway" 2nd. International Battery Recycling Congress, Cannes, 1996

[Hawkes, 1997]: Hawkes, N.; "Influences and trends in lead-acid battery demand, lead supply and prices" *Journal of Power Sources* (67, 213 – 218), 1997

[Hoffmann, 2000]: Hoffmann, U., Wilson, B.; "Requirements for, and benefits of, environmentally sound and economically viable management of battery recycling in the Philippines in the wake of Basel Convention trade restrictions" *Journal of Power Sources* (88, 115 – 123), 2000

[IGME, 2003]: *Instituto Geológico y Minero de España*; [<http://www.igme.es>]

[LME, 2003]: *London Metal Exchange*; [<http://www.lme.co.uk>], 2003

[Lund, 1996]: Lund, H.; "Manual McGraw-Hill de Reciclaje" Ed. McGraw-Hill, 1996

[Modica, 1997]: Modica, G., Nannicini R.; "Improved method for the recovery of lead from exhausted lead-acid storage batteries" Patente europea EP 0 812 923 A1, diciembre de 1997

[Ojebuoboh, 2003]: Ojebuoboh, F., Wang, S., Maccagni, M.; "Refining primary lead by granulation – leaching – electrowinning" *Journal of Metals* (55, 19 – 23), 2003

[Olper, 1988]: Olper, M., Fracchia, P.; "Hydrometallurgical process for an overall recovery of the components of exhausted led-acid batteries" Patente americana US4769116, septiembre de 1988

[Prengaman, 2001]: Prengaman, R, Clifford, E., Homer, P.; "Process for recycling lead-acid batteries" Patente americana US6177056, enero de 2001

[Prieto, 2003]: Prieto, J.; Director de DEMIMESA, empresa dedicada a la recuperación de plomo a partir de baterías de plomo fuera de uso visitada en junio de 2003

[Rabah, 2001]: Rabah, M.A., Barakat, M.A.; "Energy saving and pollution control for short rotary furnace in secondary lead smelters" *Renewable Energy* (23, 561 – 577), 2001

[SIGRAUTO, 2002]: *Asociación Española para el Tratamiento Medioambiental de los Vehículos Fuera de Uso*; [<http://www.sigrauto.com>]

[Steil, 1997]: Steil, H.U.; "Lead-acid batteries: State of enviromentally sound recovery and recycling" 3rd. International Battery Recycling Congress, The Netherlands, 1997

[UNIPLOM, 2003]: *Unión de Industrias del Plomo*; [<http://www.confemetal.es/uniplom>], 2003



[Urbini, 1986]: Urbini, G.: "Battery lead recycling and environmental pollution hazards" Conservation and Recycling (9, 111 – 125), 1986

[Vegter, 1993]: "Soil protection policy in the Netherlands: Congreso Internacional de Suelos Contaminados" IHOBE (1 – 13), 1993

[WHO, 2003]: Organización Mundial de la Salud; [<http://www.who.int>], 2003

[Winckel, 1998]: Winckel, J.W., Rice, D.M.; "Lead market trends – technology and economics" Journal of Power Sources (73, 3 – 10), 1998





PRESUPUESTO DEL PROYECTO

Los costos derivados de la elaboración del proyecto son los enumerados a continuación:

- Costos derivados de recursos humanos:
 - Búsqueda bibliográfica _____ 80 horas
 - Estudio bibliográfico _____ 120 horas
 - Elaboración del proyecto _____ 200 horas
- TOTAL RECURSOS HUMANOS: 400 h * 50 € / h ⁽¹⁾ _____ **20.000 €**

⁽¹⁾ Precio de hora trabajada por Ingeniero

- Colaboración Ingeniero Senior _____ 50 horas
- TOTAL INGENIERO SENIOR: 50 h * 100 € / h ⁽²⁾ _____ **5.000 €**

⁽²⁾ Precio de hora trabajada por Ingeniero Senior

- Visitas realizadas a organismos medioambientales, gestores de residuos y plantas de reciclaje de baterías usadas _____ **500 €**
- Gasto en material informático y de oficina _____ **500 €**
- Otros gastos (comunicaciones, dietas, transporte...) _____ **1.000 €**

TOTAL PROYECTO _____ 27.000 €

El presente proyecto tiene un costo de 27.000 €



