Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

Modalidad: Proyecto Tecnológico

Recuperación electroquímica de plata a partir de piezas, identificadas con baño de plata recolectadas de la chatarra con base cobre usando un disolvente eutéctico profundo

Trimestre Lectivo: 22-O

Datos del alumno
Julio Cesar Serrano Badillo
2153001320
Correo electrónico
al2153001320@azc.uam.mx

Datos del Asesora
Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha
Profesora- Investigadora
Departamento de Materiales
Correo electrónico
mgmy@azc.uam.mx

Datos de Co-Asesor
Ing. Modesto Martínez Rodríguez
Gerente General
La Batería Verde
Correo Electrónico
maromodes@yahoo.com.mx

Declaratoria

Yo, María Guadalupe Montes de Oca Yemha declaro que aprobé el contenido del presenté Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Yo. Modesto Martínez Rodríguez declaro que aprobé el contenido del presenté Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Yo. Julio Cesar Serrano Badillo declaro que aprobé el contenido del presenté Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Agradecimientos.

A la vida.

Resumen

En el presente trabajo se realizó electro-recuperación de plata a partir de piezas recuperadas de la chatarra base cobre identificada con baño de plata. El lixiviado y electro-recuperación se realizaron utilizando un disolvente eutéctico profundo (DES) llamado reline, constituido por cloruro de colina y urea con una relación molar de 1:2, se trabajó con una temperatura de 70 °C para ambos procesos. El proceso del lixiviado se realizó a 2 tiempos distintos: 4 y 6 días para evaluar si existe una diferencia significativa en la recuperación de plata.

Se eligió emplear los DES con el fin de disminuir el impacto ambiental en comparación con las alternativas comunes de lixiviado, como son los ácidos y bases. Los DES presentan propiedades atractivas, como: disolver óxidos metálicos, económicos, fácil preparación, etc.

Las técnicas empleadas para el estudio de electrodeposición, fueron cronoamperometrías (CA) para obtener los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, para electrodepositar la Ag y voltamperometría cíclica (VC) para conocer el intervalo de reducción y obtener el punto máximo de reducción.

Introducción

Actualmente es necesario aplicar la tecnología que se ha desarrollado en el ámbito de recuperación de metales y dar tiempos de vida útil, ya que hoy por hoy la gran explotación de recursos mineros no se da abasto para las necesidades de la sociedad. En este trabajo, se investigó la plata un metal precioso con un costo elevado y con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, por tal motivo el interés de recuperar este metal a partir de piezas identificadas con baño de plata recolectadas de la chatarra con base cobre.

El proyecto se realizó en una planta dedicada a la fundición “La Batería Verde” en la cual el producto que se fabrica, son barras hexagonales de latón alfa cuya composición es: Cu 67%$_{Min}$ – 58% $_{Max}$, Zn 35.4% $_{Min}$ – 39.8% $_{Max}$, Pb 2.5% $_{Min}$ – 3.5% $_{Max}$, Sn 0.70% $_{Min}$ – 1.20% $_{Max}$, Al 1.0% $_{Max}$, Fe 0.60% $_{Max}$, Ni 0.50% $_{Max}$, Mn 0.12% $_{Max}$ e impurezas 0.18% $_{Max}$. La materia prima para la fabricación de la empresa compra chatarra como es el caso de bronce amarrillo limpio, admiralty, latón troquel, cierre, casquillo, rababa de latón, zamak, Zn sucio, que podrían catalogarse como chatarra base cobre y chatarra base zinc. La chatarra es seleccionada, después se separan las partes de metales no conformes, en su mayoría suelen ser metales como: aluminio, hierro y plomo, pero ocasionalmente se encuentra material base cobre que está cubierto de baño de plata, se puede recolectar desde 500 kg hasta una tonelada por semana en promedio. El interés de recuperar la plata por un proceso de lixiviación utilizando medios amigables con el ambiente y sostenibles, traerá como consecuencia que la empresa obtenga ganancia si se llega a aprobar en un proceso industrial, pero este sólo será posible si hay un proyecto que sustente que se realice la recuperación del baño de plata. Por tales motivos en el presente Proyecto de Integración se estudió el recobro de plata empleando un DES constituido por cloruro de colina y urea, reline, en una relación molar 1: 2, como medio lixiviante y electrolítico. Las técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría permitieron analizar el sistema de electrodeposición de Ag a través del lixiviado de Ag obtenido de la chatarra con base cobre.

Índice

Resumen 4

Introducción 5

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE Y GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.1. Extracción de Ag 8
1.1.1 Empleo de ácido y base 9
1.1.2 Diferentes disolventes en la extracción 12
1.1.3 Obtención de reciclado de Ag 14
1.2. Electrodeposición de Ag en medio acuoso 15
1.3 Líquidos iónicos 16
1.4 Disolventes Eutécticos Profundos (DES) 17
1.4.1 Propiedades del DES Reline 18
1.5 Electrodeposición de Ag en líquidos iónico 19
1.6 Electrodeposición de Ag en DES 21
1.7.1 Modelos teóricos de la nucleación y crecimiento electroquímico 22
1.7.1.1 Modelo de Scharifker-Hills 22
1.7.1.2 Modelo de Scharifker-Mostany 24
1.7.1.3 Modelo de Herman-Tarallo 26

1.2 GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.2.1 Justificación 29
1.2.2 Hipótesis 29
1.2.3 Objetivo general 29
1.2.4 Objetivos específicos 30

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos, Materiales y equipos 30
2.2 Preparación del DES, reline 31
2.3 Lixiviado de la chatarra 32
2.4 Celda Electroquímica de tres electrodos 33
2.4.1 Limpieza de los electrodos 33
2.5 Preparación de soluciones de AgCl 34
2.6. Estudio electroquímico 34
2.6.1 Voltametría cíclica 35
2.6.2 Estudio potenciostático de transitorios de corriente 35
2.6.3 Blanco de la solución, DES 35
2.7 Caracterización de los electrodepósitos 37
2.7.1 Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de energía dispersa 38

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1	Estudio electroquímico de Ag en DES reline.	39
3.1.1	Potenciodinámico	39
3.1.2	Análisis del Proceso de Electrodepósito con ecuación de Berzins y Delahay	41
3.2	Estudio potenciostático con diferentes tiempos de lixiviado	46
3.2.1	Análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente	47
3.3.	Determinación de los parámetros cinéticos con modelos teóricos	48
3.3.1	Electrodepósito de Ag modelo Scharifker y Hills.	48
3.3.2	Análisis de los transitorios potenciostáticos	50
3.4.	Determinación de los parámetros cinéticos con modelos teóricos	51
3.4.1	Electrodepósito de Ag modelo Heerman y Tarallo	51
3.5	Caracterización SEM-EDX de los electrodepósitos de Ag	55
3.5.1	Electrodepósito de Ag	55

Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas a futuro

4.1	Conclusiones	57
4.2	Perspectivas a futuro	58

Referencias 59

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE Y GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.1. Extracción de Ag

La minería es una de las mayores tradiciones económicas en México y un cimiento importante de su historia económica. La fundación de estados como Guanajuato, Pachuca, Zacatecas o Chihuahua no hubiera sido posible sin la explotación de su riqueza minera durante el periodo colonial. Hoy en día la actividad minera en México ha sido fundamental para el crecimiento económico de múltiples industrias ya que los minerales son un punto clave como materias primas estratégicas y esenciales en la producción de servicios y bienes de cualquier economía. La minería en México es de una de las fuentes más importantes de economía, considerada una potencia mundial en la extracción de minerales al ubicarse entre los primeros productores de plata, zinc, yeso, oro, plomo, cobre, entre otros. En contraparte, aunque la minería es considerada una actividad altamente rentable, en zonas donde se desarrolló la minería en periodo colonial de tradición y nuevas zonas en las que se incursionó en años recientes se vive en condiciones de pobreza y marginación ya que los proyectos de minería no son tan viables lo que ocasiona el despojo de sus tierras a indígenas y campesinos y han destruido sus comunidades, privándolos de sus medios de subsistencia. Además, la minería ha impactado notablemente la salud de las personas en las zonas donde se realiza o realizó el proceso de minera, tanto como a los habitantes de la comunidad y en mayor medida a los mineros, afectando sus sistema respiratorio, nervioso, auditivo y digestivo (1).

Panorama internacional, con cierta estabilidad se observa en los precios de la plata de 2016 a 2019, el precio aumentó en 2020 incrementó un 27%, el precio promedio que se alcanzó este año superó el del 2014, la media del precio fue de 20.6 dólares por onza de acuerdo con el informe de World Silver Survey. El rendimiento de plata fue de 784.4 millones de onzas en 2020, disminuyendo 6% en comparación al 2019, debido a interrupciones relacionadas con la pandemia las caídas más relevantes en producción fueron en China, México y Perú. Latinoamérica es bien merecido mencionar que es la principal productora de plata, al contribuir con 49%, cerca de la mitad del total mundial. Seguida por Asia incluyendo a China con 26%. Panorama nacional con información del 2020 anualizada del INEGI la producción fue de 180 millones de onzas, la cual disminuyó un 4% al compararla con el 2019, por entidad federativa Zacatecas conservó la primera posición con 39% de participación, en segundo lugar, lo ocupa Chihuahua con una contribución del 23.9% y el tercer lugar es para Durango con 13.05 de participación (2).

1.1.1 Empleo de ácido

Se ha estudiado las partículas de plata y Ag-Cu en una película de nanotubos de carbono mediante electrodeposición cuando se realizó un remplazo Redox (3). Las soluciones utilizadas simularon soluciones industriales de electrolitos de cobre con 1 -10 ppm de Ag, 40 ppm de Cu y 120 ppm de ácido sulfúrico, con este proceso, lo primero que se realizo fue aplicarle un pulso de electrodeposición para producir partículas de cobre de alta pureza.

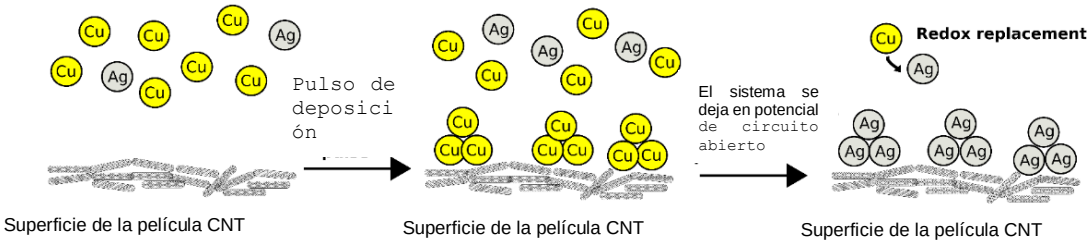


Fig. 1 Esquema de un solo ciclo de reemplazo de electrodeposición-redox para crear nanopartículas de Ag en película CNT (3).

Después la celda se ajustó a condiciones de potencial de circuito abierto y se llevó a cabo el remplazo redox. Entre las partículas sólidas de cobre y los iones de plata en solución. Se utilizaron tres condiciones de trabajo de -0.1 V durante 500 ms, -0.5 durante ms, -0.5 V durante 500 ms, frente a Ag/AgCl y los tiempos de sustitución redox a potencial de circuito abierto variaron entre 2 y 600 s. Con 20 ciclos de deposición y remplazo redox. La progresión del remplazo también se observó a partir del transitorio de potencial abierto durante el experimento, al aplicar agitación. El proceso EDRR fue considerablemente más rápido y los depósitos mostraron un mayor grado de aglomeración. Las partículas de plata obtenidas fueron de hasta de un 99% de pureza. El método de EDR (electrodo disco rotatorio) para la recuperación de partículas de plata pura de la solución del proceso de cobre con 10 ppm de Ag demostró ser más de 7 veces más eficiente que la cementación tradicional en la misma solución. En general este artículo se muestra la naturaleza versátil del método de remplazo de electrodeposición-redox para controlar la composición de partículas bimetálicas de Cu/Ag y Ag pura (3).

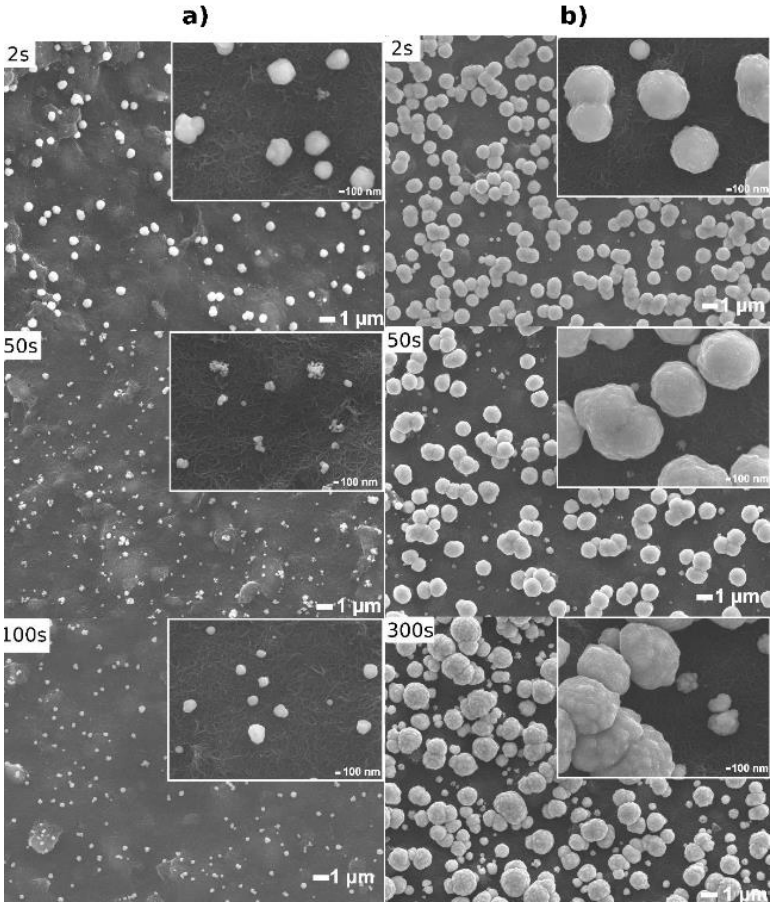


Fig. 2 Imágenes SEM de la morfología de las partículas de Cu/Ag después de 20 ciclos de EDRR en [Ag] = 10 ppm de cobre solución de proceso y diferentes tiempos de remplazo que se muestran en las imágenes para (a) -0.1 V frente a Ag /AgCl para 500 ms, (b) -0.5 V frente a Ag/AgCl durante 500 ms (3).

El uso de una gran variedad de ácidos en la electrodeposición y extracción ha fomentado la investigación para conocer procesos más eficientes en la electrodeposición de plata y conocer cómo es su naturaleza hay una amplia biografía de estos fenómenos como es el caso de la transferencia de masa y eficiencia de corriente para la electrodeposición de plata en solución de ácido fluoro silícico, la electrodeposición de plata en solución de ácido fluoro silícico son reacciones irreversibles como lo indica la voltamperometría cíclica.

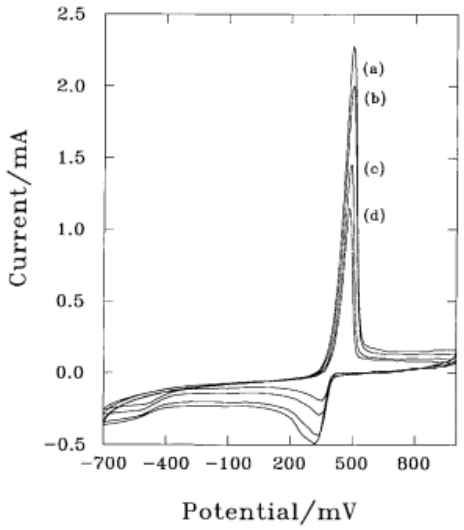


Fig. 3 Voltamperometría cíclica de la electrodeposición de iones de plata. T = 30 °C, tasa de escaneo: (a) 60, (b) 40, (c) 20, (d) 10 mV·s1 (4).

Los cálculos teóricos de la concentración de iones de plata se correlacionaron bien con los datos experimentales. También se obtuvo la relación entre el espesor de la capa de difusión y la velocidad de agitación. El aumento de la velocidad de agitación y la temperatura y la disminución de la densidad de corriente y la concentración de ácido fluoro silícico provocaron un aumento de la eficiencia de la corriente para la deposición de plata sobre el grafito. El ácido fluoro silícico tiene tres efectos interrelacionados. Primero, aumenta el coeficiente de transferencia de masa, lo que a su vez disminuye la concentración de iones de plata. Este último efecto conduce a un aumento en la eficiencia actual para la deposición de polvo de plata (4).

1.1.2 Diferentes disolventes en la extracción

“La extracción con disolventes se ha aplicado industrialmente para la separación y refinado de los metales preciosos, la extracción con disolventes utiliza compuestos orgánicos adecuados para extraer las especies de metales preciosos de las disoluciones acuosas, el agente de extracción se disuelve en un diluyente orgánico con el fin de encontrar una concentración id eonia del reactivo para la extracción del metal. Después el metal precioso es recuperado de la fase orgánica por electrolisis, precipitación o bien por re-extracción a una nueva disolución acuosa.

Las propiedades que tienen los disolventes de extracción son la siguientes

a) Buenas cinética de extracción y de reextracción.
b) Buena capacidad de carga del metal en cuestión.
c) Selectividad frente a otros metales presentes en el medio.
d) Densidad adecuada.
e) Punto de inflamación alto. O Baja solubilidad en la fase acuosa.

Entre los diferentes tipos de agentes de extracción que pueden ser empleados para la recuperación de metales preciosos son:

Reactivos de solvatación como son los éteres, ésteres centonas y alcoholes, que usan diversos medios como sulfato, nitrato, cianuro, bromuro y cloruro.

Reactivos órgano -fosforados neutros como TBPo el TOPO.

Disolventes de extracción ácidos como lo son derivados del ácido fosfórico y los ácidos carboxílicos.

Sales de amonio cuartanario y animas.

El cianuro sódico es el agente más utilizado para el proceso de lixiviación, debido a su propiedad de extraer el metal de interés de una gran variedad de menas y su costo relativamente bajo, un punto importante que el agente oxidante más comúnmente utilizado en la lixiviación cianurada es el oxígeno, que es adquirido por el propio aire lo que lo hace a este proceso más atractivo. Sin embargo, la alta toxicidad del cianuro al medio ambiente y aunque es un lixiviante energético para la plata y el oro, no es muy selectivo y forma complejos con una gran variedad de iones metálicos de los minerales.

La cianuración es el proceso más usado para la recuperación de oro, en especial del oro procedente de las menas no refractarias, pudiendo aplicarse también a minerales de plata.

La cianuración consta de las siguientes etapas:

1. Molienda convencional en varias etapas de la mena ya sea mediante un molino de bolas o mediante triturador autógeno.
2. Lixiviación en tanques agitados o en reactores, usando disoluciones diluidas de cianuro, oxígeno y cal.
3. Decantación en contracorriente o filtración por filtros de bandas o de tambor de la pulpa lixiviada.
4. Recuperación de los metales preciosos de la disolución por precipitación con cinc en polvo (proceso Merrill-Crowe) o por electrodeposición en cátodo de lana de acero.

La dilución es un proceso que costa de las siguientes etapas.

1. Absorción de oxígeno en la disolución.
2. Transporte de oxígeno y cianuro hasta la interfase sólido-líquido.
3. Adsorción de oxígeno y cianuro en la superficie del sólido.
4. Reacción electroquímica.
5. Desorción de complejos cianurados solubles del metal de interés y otros productos de la reacción en la superficie sólida.
6. Transporte de los productos de sorbidos hasta el seno de la disolución.

Estas etapas dependen entre otras de las siguientes variables:

Concentración de oxígeno, que depende de la temperatura, altitud, fuerza iónica del medio, tipo e intensidad” (5).

1.1.3 Obtención de reciclado de Ag

“La plata es un metal noble que, al igual que el oro, se ha utilizado desde tiempos remotos como dinero o como material base para la fabricación de joyas y otros objetos preciosos para la iglesia y el hogar. Sin embargo, a diferencia del oro, la plata también encuentra un uso importante en la industria, un punto interesante es que a muchas de estas piezas no son totalmente de plata y a las cuales solo se les realizaba un baño de plata y al no haber un método costeable para su recuperación muchas de estas piezas son consideradas chatarras, un ejemplo es que el oro (Au), la plata (Ag) y otros metales preciosos se utilizan para fabricar joyas en forma de aleaciones con otros metales. Estos metales preciosos son de naturaleza escasa, aunque su cantidad explotable aumenta cada año como resultado de la minería, sin embargo, la proporción es menor en comparación con la oferta disponible. Una gran cantidad de desechos de chatarra se pierde en la fabricación de joyas de plata y oro debido a la falta de conocimiento disponible para la recuperación de metales preciosos en pequeñas joyerías. Se determinaron los siguientes resultados experimentales a escala de laboratorio por medio de ruta hidrometalúrgica para el tratamiento de chatarra de joyería de oro utilizando muestras con proporciones superiores e inferiores al 10% de Ag, Los principales metales en la aleación de chatarra de joyería de 10k, determinados por análisis químico por espectrometría de absorción atómica, fueron Au, Ag y Cu, y los niveles encontrados para la muestra A fueron: 45,39% de Au, 16,84% de Ag y 35,91% de Cu y, para la muestra B, fueron: 46,71% de Au, 3,90% de Ag y 39,92% de Cu. En la lixiviación con HNO_3, las condiciones óptimas para la lixiviación completa de plata y cobre, para la muestra A, fueron 32ml de HNO_3, 1.5 horas (90 minutos) y 42°C. La temperatura fue la variable que tuvo una influencia significativa en ambas muestras en ambos pasos de lixiviación. Para la recuperación de plata, el método de calcinación, a partir de AgCl, obtuvo un contenido de 94% de Ag, y los principales contaminantes fueron Au y Sn con contenidos de 2%, aproximadamente” (6).

El metal plateado con un peculiar brillo natural se necesita para la construcción de componentes eléctricos e instrumentos, como catalizador en la industria química y con el mercurio como amalgama en odontología, pero la plata es muy preferida en la fabricación de películas y papel fotográfico, por este motivo se ha estudiado Se ha estudiado la electrodeposición de plata de residuos de fotoprocesamiento y sin la adición de 1,0 M KCN para el reciclaje de plata. los Residuos de fotoprocesamiento que contienen plata en forma de $[Ag(S_2O_3)2]^3$. se electrolizó a potencial constante y se determinó la eficiencia farádica en varios tiempos de electrólisis. La electrólisis de 100 ml de residuos de fotoprocesamiento sin la adición de KCN 1,0 M se llevó a cabo a un potencial constante de 1,20 voltios, mientras que la electrólisis de 100 ml de residuos de fotoprocesamiento con la adición de 10 ml de KCN 1,0 M se llevó a cabo a una tensión constante de 1,20 voltios. 1,30 V. Los resultados mostraron que para la electrodeposición de plata a partir de residuos de fotoprocesamiento con la adición de KCN 1,0 M fue más favorable (7).

1.2. Electrodeposición de Ag en medio acuoso

En general se han realizado incontables investigaciones de electrodeposición en diversos medios acuosos en estos apartados se habló sobre los que están fuera de lo habitual, en los cuales no se utilizan medios ácidos y bases como medio lixiviarte o electrolito, como en el cual se habló sobre el estudio electroquímico y aplicaciones de la electrodeposición selectiva de plata sobre puntos cuánticos, en este artículo de investigación se utilizó una solución de amoniaco (30%) como medio electrolítico, por otra parte el comportamiento electroquímico de la plata depositada en puntos cuánticos es muy diferente al de la plata, los datos electroquímicos muestran dos puntos principales: por una lado la plata está fuertemente absorbida en los puntos cuánticos mostrando un selectivo proceso de decapado a un potencial más positivo de decapado de plata sobre carbono el otro punto es la capacidad selectiva permite la generación de superficies solo con plata, donde previamente se depositaron los puntos cuánticos. La deposición se realizó aplicando un potencial de -0.2 v durante 60s, la repuesta voltametrica fue proporcional a la concentración de partículas de puntos cuánticos (8).

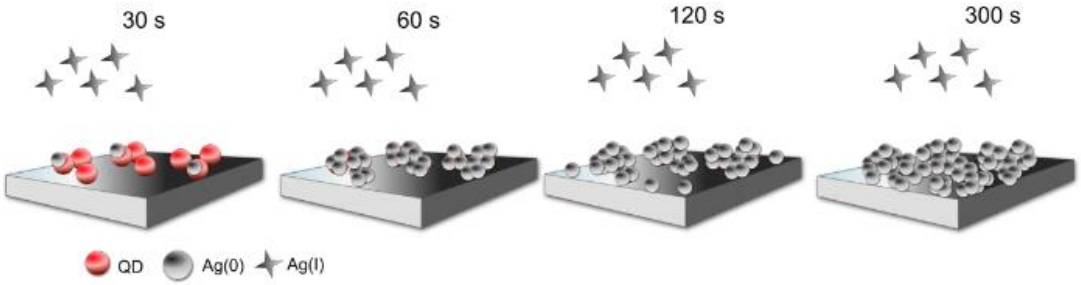


fig. 4 Esquema de la electrodeposición de plata en un electrodo modificado con QDs con diferentes tiempos de electrodeposición (8).

1.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos, también llamados electrolitos líquidos, fundidos iónicos, fluidos iónicos, sales líquidas o vidrios iónicos generalmente incluyen sales que forman líquidos estables. Estos materiales consisten en grandes cationes orgánicos voluminosos asimétricos, cuentan con bajos puntos de fusión (por debajo de 100 °C). Además, los LI's son considerados amigables con el medio ambiente y han investigado para sustituir a los disolventes orgánicos convencionales (9), son líquidos a temperatura ambiente, con baja viscosidad, incoloros y pueden ser manipulados fácilmente (10). Éstos presentan alta estabilidad térmica, presiones de vapor despreciables y capacidad para disolver materiales orgánicos e inorgánicos (11). Algunas de estas propiedades notables están determinadas por la estructura e interacción de los iones en la sal fundida., así como de la selección adecuada de cationes y aniones, los cuales se consideran buenos candidatos para la síntesis química y extracción (12).

En la investigación de líquidos iónicos aún se encuentra en etapa inicial, pero ya existe acceso a nuevas aplicaciones como fluidos de embalsamamiento, en la desulfuración de combustibles, en unidades de iones para viajes espaciales, como lubricantes, además de los laboratorios de síntesis, catálisis, baterías y celdas de combustible (13)Aunque existe una gran diversidad de aplicaciones para los LI's, se han llegado a denominar como disolventes amigables con el medio ambiente, pero es necesario tomar en cuenta la dificultad de obtención, los costos altos y además la excelente estabilidad térmica y química de estos les da un aspecto negativo para su tratamiento después de su uso, la degradación química de estos líquidos sólo ocurre con una combinación de luz UV y un oxidante catalítico como el peróxido de hidrógeno o dióxido de titanio, para un método alternativo como la biodegradación una vía más ecológica, la cual no genera mejores resultados debido a que ningún compuesto presenta un grado significativo de biodegradación. Por lo que al persistir en la naturaleza generan toxicidad, la cual aumenta ligeramente con el número de átomos de nitrógeno en el anillo catiónico; sin embargo, esto implica que las sales de imidazolio sean relativamente más tóxicas que las sales de piridinio, y a su vez las sales de amonio cuaternario son catalogadas como las menos tóxicas (14).

1.3 Disolventes Eutécticos Profundos (DES)

Durante los últimos años se han hecho importantes esfuerzos para encontrar nuevos disolventes que sean seguros, económicos y amigables para el medio ambiente y la salud; además, con excelentes propiedades para su uso en aplicaciones industriales. Un solvente podría decirse nuevo, que son llamados DES, fue definido por Abbott en 2003. Los DES disminuyen el punto de fusión en comparación con las sustancias formadas por estos disolventes son una composición de dos o más compuestos que generalmente son sólidos a temperatura ambiente pero cuando se mezclan en una determina relación molar forman una solución líquida, se puede decir que existe una disminución en el punto de fusión debido a la interacción entre moléculas. Los DES se forman por donantes de enlaces de hidrógeno (HBD) y aceptadores de enlaces de hidrógeno (HBA), los DES muestran fuertes interacciones de enlaces de hidrógeno. Varios componentes pueden actuar como aceptadores de enlaces de hidrógeno, los productos químicos más utilizados son las sales cuaternarias como el cloruro de colina o trimetilglicina, mentol y ácidos decanóico o láurico. Los donantes de enlaces de hidrógeno que se pueden utilizar son: urea, aminoácidos (alanina, serina, ácido glutámico), azucares (glucosa, xilosa y sacarosa), alcoholes (glicerol, xilitol etilenglicol). Los DES llaman la atención de la comunidad científica ya que sus aplicaciones son muy amplias. Estas mezclas se han aplicado en síntesis orgánica, electroquímica, medios de extracción entre otras aplicaciones que se estudian para su mejora (15).

.

Fig. 5 se muestra un resumen de las propiedades de los DES, así como una representación esquemática de los donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno (15).

1.4.1 Propiedades del DES Reline

El disolvente eutéctico Reline se compone por la mezcla de ChCl y Urea en una relación molar de 1:2, su punto de fusión del eutéctico es de 12 °C, considerablemente más bajo que el del ChCl y Urea por separado (302 y 133 °C respectivamente). La densidad de esta mezcla es de 1.25 $g \cdot cm^3$, la viscosidad de 750 cp a 25 °C y de 169 cp a 40 °C, es ligeramente alcalina, presenta una conductividad de 0.199 $mS \cdot cm^{-1}$ a 40 °C, puede llegar a disolver CO_2, a 50 °C un gran número de compuestos pueden ser disueltos incluidas sales inorgánicas solubles en agua , sales que son escasamente solubles en agua , ácidos aromáticos y aminoácidos más interesante, los DEP´s también son capaces de disolver diversos óxidos metálicos, abriendo así una estrategia "verde" para la separación y reciclaje de metales, un punto clave en la tecnología electroquímica. En 2003, Abbott et al. primero demostraron la posibilidad de usar DEP´s para la disolución de óxidos metálicos, por ejemplo, a 50 ° C, la solubilidad de CuO en una mezcla eutéctica de ChCl/Urea fue 0.12 $mol \cdot L^{-1}$. También se exploró la solubilidad de otros óxidos metálicos en el este mismo DEP. La disolución de óxidos metálicos en el DEP ChCl /Urea se rige principalmente por las capacidades de complicación de la Urea (16).

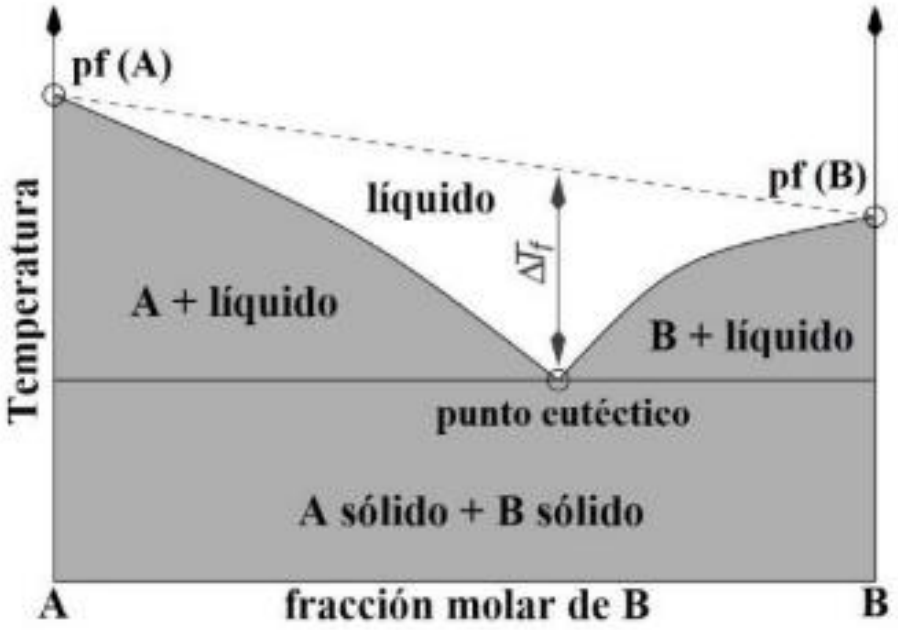


Fig. 6 Representación esquemática del punto eutéctico en un diagrama de fases de dos componentes (16).

1.4 Electrodeposición de Ag en líquidos iónico

Como se ha mencionado en este escrito hay una gran variedad de métodos de electrodeposición y un precursor a los disolventes eutécticos profundos son los líquidos iónicos y un artículo en particular hace referencia a la investigación que se realizó, ya que tiene características muy semejantes este artículo de investigación se basa en preparación de una aleación de cobre-plata con diferentes morfologías por un método de electrodeposición en liquido iónico de cloruro de 1- Butil- 3 metilimizodio, su comportamiento eléctrico de iones y cobre y plata se caracterizó por voltamograma cíclico.

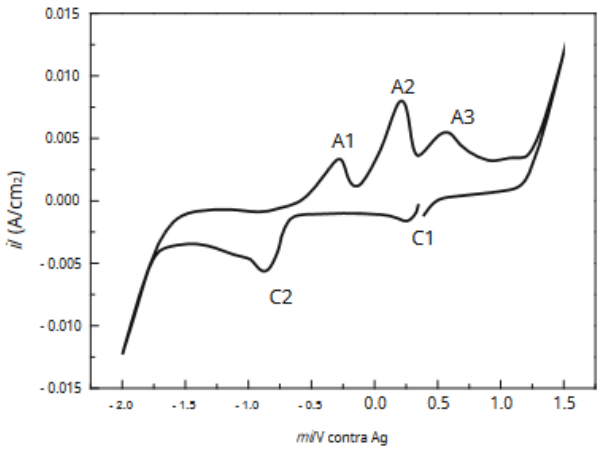


Fig. 7 *CV en BMIC −0.1 mol 1^{-1} $CuCl_2 \cdot 2H_2O$–0,1 mol·$l^{-1}$$AgNO_3$ en un electrodo GC a 60 C° con una velocidad de barrido de 100 mV·s^{-1} de potencial de corriente abierto a negativo y luego positivo (17).*

Las morfologías y composiciones de fase del recubrimiento de aleación de Cu/Ag en diferentes condiciones de electrodeposición se investigaron mediante miscrografia electrónica de barrida y difracción de rayos X, Los resultados muestran que se pueden obtener aleaciones de cobre-plata con diferentes micro morfologías bajo diferentes condiciones potenciales en BMIC. La deposición de la aleación cobre-plata siguió un proceso de reducción de dos pasos, el primer paso es la reducción del ion cúprico, al ion cuproso y el segundo paso es la reducción simultánea del ion cuproso y el ion plata para formar una aleación. Una aleación dendrítica se puede obtener en − 0,60 V, se puede obtener una aleación de brácteas a −0,80 V y se puede obtener una aleación granular a −1 V. El tamaño de partícula del recubrimiento a 60◦C fue menor que el tamaño de partícula obtenido a 40◦C. La

aleación Cu-Ag preparada por electrodeposición en líquidos iónicos consta de cobre monofásico y plata monofásico (17)

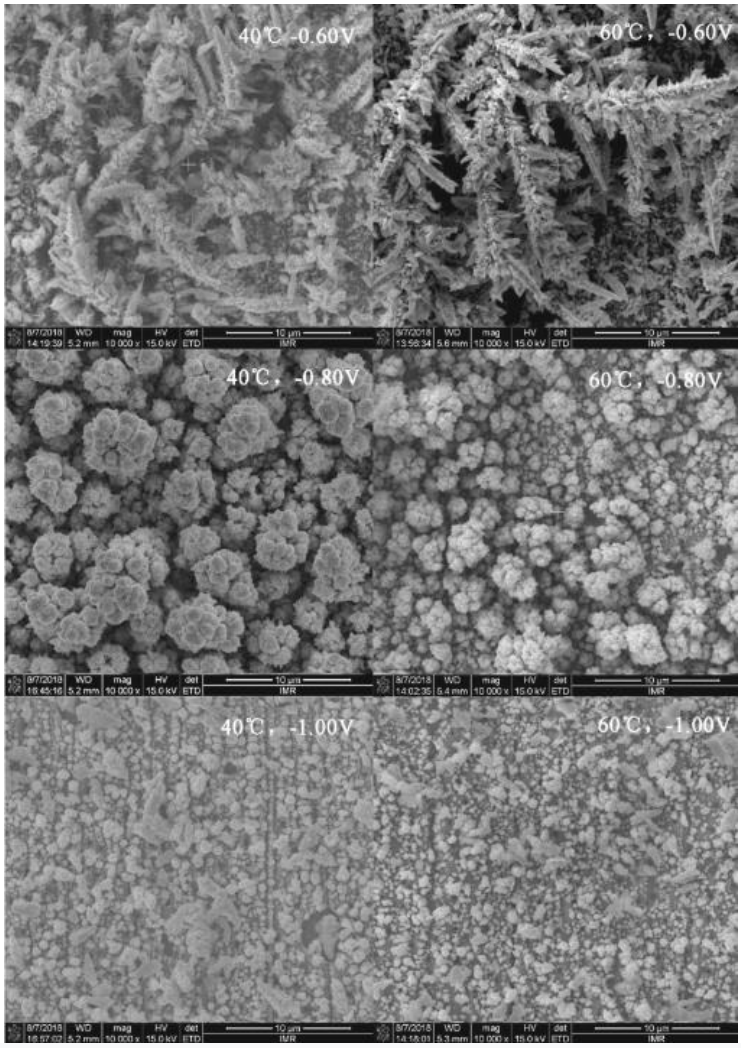


Fig. 8 Micromorfología de la electrodeposición de aleaciones de cobre y plata en diferentes condiciones (17).

1.5 Electrodeposición de Ag en DES

Los DES se han aplicado en la recuperación de metales y análisis de los iones de plata a través de técnicas electroquímicas, los resultados muestran que el potencial de equilibrio del sistema fue de -0.112 V y que la plata creció dendríticamente a -0.97 V con un espesor de 22.98 µm. Los resultados de XPS mostraron que la composición del recubrimiento estaba compuesta por Ag_2O y Ag (18).

En la tabla 1 se mención investigaciones realizadas en la electrodeposición de plata.

Autores y año	**Investigación**
A. Serruya y B, R. Scharifker (19)**, 1996.**	La electrocristalización de plata a partir de soluciones acuosas a pH 11 y pNH_3 – 0.2, donde $Ag(NH_3)_2^+$ es la especie dominante de Ag(I). Se observó la formación de núcleos hemisféricos controlado por difusión.
M. Palomar-Pardavé et al. (20)**, 1996.**	Se estudió el electrocristalización de plata sobre carbono vítreo a partir de soluciones de hidróxido de amonio.
M. Miranda-Hernandez et al. (21)**, 1997.**	Se estudió la electrodeposición de plata en 1 M NH_4OH y 1 M KNO_3 (pH =11). La electrodeposición de Ag depende de la concentración de plata.
J. Yan et al. (22)**, 2014.**	Se depositó nanopartículas de Ag (AgNPs) sobre ITO con diferentes espeasores. Un espesor de película más bajo produjo AgNPs de mayor tamaño, menor densidad de población de partículas y una morfología superficial más desigual.
A. Liu at al. (23) **, 2014.**	Un excelente electrodepósito de plata empleando dimetilhidantoína (DMH) y ácido nicotínico (NA) como agentes complejantes .
N. G. Sousa at al. (24) **2019**	Electrodeposición de Ag en platino en diferentes DES, como cloruro de colina: etileno glicol (ChCl:EG) y cloruro de colina: urea (ChCl: U).
W. Sánchez Ortiz et al (25)**, 2021.**	Recobraron Ag de baterías gastadas de óxdido de plata empleando DES a base de cloruro de acetil colina y urea, obteniendo recobros altos.

Tabla 1 Investigaciones de electrodeposición de Ag en agua o DES.

1.7.1 Modelos teóricos de la nucleación y crecimiento electroquímico

Los electrodepósitos de metales son muy relevante ya que al estudiar estos fenómenos y conocer sus propiedades y dimensiones, se aporta información elemental para la aplicación en la industria en el ámbito de protección contra la corrosión y se ha convertido en una alternativa para la obtención de materiales con propiedades superficiales diferentes a las que se realizan con otros métodos. Los electrodepósitos se producen por un proceso de crecimiento y nucleación, el crecimiento y la nucleación se clasifican en dos categorías control por difusión, en la cual el crecimiento de los núcleos es limitado por la velocidad en la que el material es trasportado a través de la disolución a la superficie del electrodo y control interfacial, en la cual la velocidad de crecimiento de los núcleos es limitada por la velocidad en la cual los iones son incorporados en el control por la difusión y la nueva fase. Actualmente se investigan las condiciones óptimas para realizar depósitos por medios electroquímicos, aun hay ciertas controversias sobre los principios básicos involucrados con el análisis de los modelos, los estudios de electo depósitos son analizados con modelos competitivos que son utilizados en el caso de nucleación y crecimiento limitados por la difusión, una característica en común con los modelos, es el uso de la ecuación de Cottrell para describir el flujo sobre la superficie del electrodo, solo ajustada la segunda parte del transitorio (26).

1.7.1.1 Modelo de Scharifker-Hills

Conforme a lo establecido en el modelo de Scharifker y Hills, la nucleación instantánea son bien descritos por la ecuación(1.1), mientras que el mecanismo de nucleación progresiva sigue el comportamiento descrito por la ecuación

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[1 - exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \qquad (1.1)$$

$$j = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[1 - exp(-N\pi KDt)] \quad (1.2)$$

F es la constante de Faraday (96480 $C \cdot mol^{-1}$), z es la carga de la especie que se deposita, N la densidad de núcleos (cm^{-2}), c es la concentración de la especie en la disolución ($mol \cdot cm^{-3}$), D el coeficiente de difusión de la especie ($cm^2 \cdot s^{-1}$), y k y k´ son constantes adimensionales del material depositado, con la siguiente expresión:

$$k = k'\sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad (1.3)$$

Donde ρ la densidad del material depositado y M es la masa molecular

En la Figura 8 se pueden observar los modelos de transitorios adimensionales que se utilizan para clasificar los procesos de nucleación como progresiva e instantánea según Scharifker y Hills, asimismo en la Tabla 2 se presentan las ecuaciones que rigen cada uno de estos procesos (27).

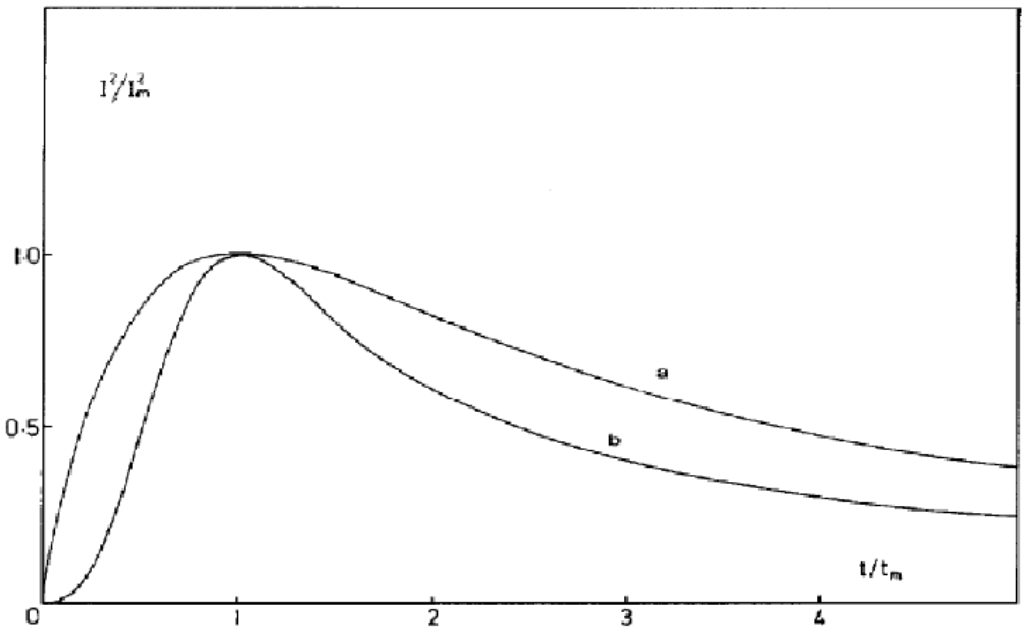


Fig. 9 Gráficos adimensionales para a) nucleación instantánea y b) nucleación (27).

Nucleación instantánea	Nucleación progresiva
$\mathbf{t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD}}$ (1.34)	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D}\right)^{1/2}$ (1.37)
$\mathbf{I_m = 0.6382zFDc(kN)^{1/2}}$ (1.35)	$I_m = 0.4615zFD^{3/4}c(k'N_\infty)^{1/4}$ (1.38)
$\mathbf{I_m^2 t_m = 0.1629(zFc)^2 D}$	$I_m^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D$ (1.39)
$\mathbf{\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m}\{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2}$ (1.36)	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m}\{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$ (1.40)

Fig. 10 Ecuaciones empleadas para elucidar mecanismos de nucleación según el modelo (27).

1.7.1.2 Modelo de Scharifker-Mostany

Este modelo es una mejora del modelo de Scharifker y Hills. En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación en progresiva e instantánea y la expresión que proporciona la evolución de la corriente con el tiempo es la siguiente:

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1 - exp\left(-N_0\pi kD\left(t - \frac{(1-exp(-At))}{A}\right)\right)\right] \quad (1.2.1)$$

$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$ la misma que en el modelo de Scharifker y Hills para la nucleación instantánea y los demás parámetros se definieron anteriormente (z, A, D y N_0, esta última equivale a N en el modelo de Scharifker y Hills).

También es posible obtener una expresión adimensional en función de t_{max} e i_{max}

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1}{t/t_{max}} \frac{\left(1-exp\left[-x\frac{t}{t_{max}}+\propto-exp\left(-\frac{x}{\propto}\frac{t}{t_{max}}\right)\right]\right)^2}{\left(1-exp\left[-x+\propto\left(1-exp\left(-\frac{x}{\propto}\right)\right)\right]\right)^2} \quad (1.2.2)$$

Donde x y α son parámetros adimensionales con las siguientes definiciones:

$$x = [N_0 \pi D k] t_{max} \qquad (1.2.3)$$

$$\propto \frac{N_0 \pi D k}{A} \quad (1.2.4)$$

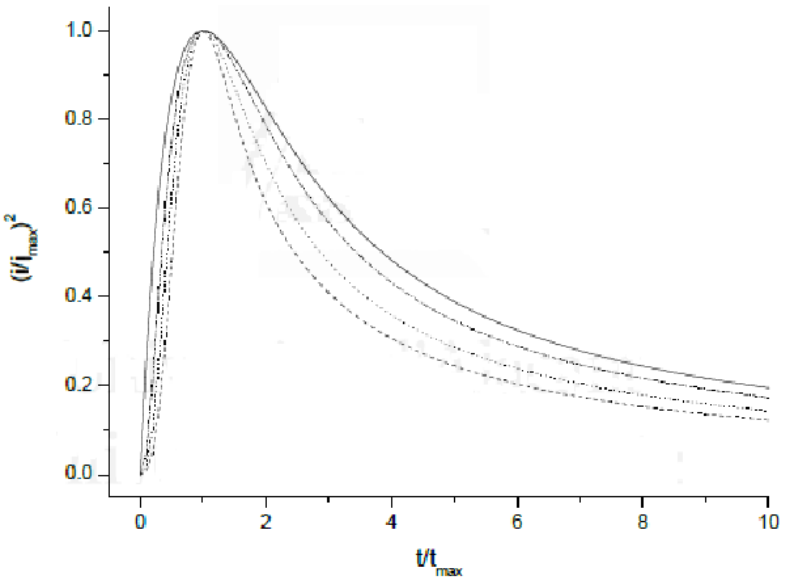


Fig. 11 Representaciones adimensionales de nucleación progresiva (línea discontinua), nucleación instantánea (línea continua), comparadas frente a un par de transitorios calculados con el método de Scharifker y Mostany con α= 0.920 (línea punteada) y α= 0.178 (línea punto), tomando un valor constante de N0A= 2.44 x 10^6(27).

Con las ecuaciones anteriores, se obtienen el valor de D, N_0 y A, para ambos tipos de nucleación, mediante un ajuste por mínimos cuadrados, aunque es difícil obtener valores exactos debido a que existe un intervalo de valores de N_0 y A que proporcionan curvas de forma similar, como se puede ver en la Figura 9 . En cualquier caso, para obtener los parámetros experimentales es posible obtener el valor de D (28).

$$i(t) = \frac{zFScD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (1.2.5)$$

Donde S es el área total del electrodo

1.7.1.3 Modelo de Heerman-Tarallo

Se tomaron en cuenta las reacciones secundarias tales como la reacción de reducción de protones a menudo tienen lugar a la vez con la electrodeposición de metales M a partir de soluciones acuosas de sus iones $M_{(ac)}^{z+}$. Estas reacciones no son deseables, pero en muchos casos son inevitables. Afectando las propiedades de los depósitos electrolíticos y reducen la eficiencia de los procesos de deposición. La reacción de reducción de protones (RP) en muchos casos también dificulta los estudios de los procesos de deposición de metales. Durante los pulsos potenciostáticos, la aparición simultánea de la REH en la nueva fase de electrodeposición da lugar a transitorios complejos que no están descritos adecuadamente por las teorías existentes. La descripción de los procesos donde la electrocristalización de los metales se producen simultáneamente con reacciones de transferencia de carga simultáneas, particularmente RP, es de gran interés. Abyaneh y Fleischmann han descrito la influencia de los procesos redox secundarios en los transitorios de corriente potenciostáticos cuando el crecimiento de la fase está limitado por la rapidez de incorporación de los átomos a los centros de crecimiento bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D). Sin embargo, existe una creciente evidencia experimental que indica que, en numerosos casos, la electrodeposición de los metales ocurre a través de la nucleación múltiple seguida por el crecimiento 3D controlado por difusión. Por lo tanto, el objetivo de este modelo es desarrollar expresiones capaces de describir los transitorios corriente-tiempo que surgen de los procesos de electrocristalización de metales donde se produce una nucleación múltiple y crecimiento controlado por difusión simultáneamente con otras reacciones en la superficie de los núcleos en crecimiento, particularmente la reducción de protones.

Si se considera que la reducción de protones ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D limitado por difusión de los centros de crecimiento, como lo indica la siguiente reacción:

$$H_{interface}^{+} + e^{-} \rightarrow H_{adsorbido} \quad (1.3.1)$$

Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protones y la densidad de corriente j_{PR} asociada a ella viene dada por

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad (1.3.2)$$

Con P1= $z_{PR}Fk_{PR}$, donde $z_{PR}F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones, k_{PR} es la constante de rapidez de la reacción de reducción de protones y $S(t)=(2C_0M/\pi\rho)^{1/2}\Theta(t)$ el área de superficie fraccional del metal electrodepositado

$$S(t) = \left(\frac{2C_0M}{\pi\rho}\right)^{1/2} x\left\{-P_2\left[t - \frac{1-exp(-P_3t)}{P_3}\right]\right\} \quad (1.3.3)$$

Donde C_0 es la concentración del ion metálico en el seno de la solución, ρ la densidad del depósito, M su masa molar, $P2=N_0\pi kD$, $k= (8\pi C_0/\rho)^{1/2}$ y P3=A, siendo N_0 y A el número de densidad de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo y la rapidez de nucleación, respectivamente. La corriente asociada con la contribución debida a el proceso de reducción del ion metálico ($j_{3D\text{-}dc}$), está dada por:

$$j_{3D-dc}(t) = P_4t^{1/2}\theta(t) \quad (1.3.4)$$

Donde

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \quad (1.3.5)$$

Y

$$\theta(t) = \left\{1 - exp\left\{-P_2\left[\frac{-1-\exp(-P_3t}{P_3}\right]\right\}\right\} \quad (1.3.6)$$

La corriente debida al proceso general (j_{total}) es la suma de ambas contribuciones jPR + jD-dc ypor lo tanto está dada por:

$$j_{total}(t) = \left(P_1^* + P_4t^{-1/2}\right)\left(1 - exp\left\{-P_2\left[t - \frac{1-\exp(-P_3t)}{P_3}\right]\right\}\right) \quad (1.3.7)$$

Donde

$$P_1^* = P_1\left(\frac{2C_0M}{\pi\rho}\right)^{1/2} \quad (1.3.8)$$

Se puede estimar el tamaño de núcleo crítico n_c y el valor del coeficiente de transferencia de carga, α_{PR}, de la reacción de adsorción de hidrógeno. El primero se puede estimar de acuerdo a la ecuación

$$n_c\left(\frac{kT}{ze_0}\right)\left(\frac{dInA}{dE}\right)-\propto c_0 \quad (1.3.9)$$

Donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, e_0 la carga elemental del electrón y αC_0 el coeficiente de transferencia para la reducción del metal. Este último puede evaluarse, suponiendo que se puede modelar mediante una relación de tipo Butler-Volmer , utilizando la ecuación.

$$k_{PR} = K_{PR}^{0} exp\left[\frac{-\propto_{PR} zFE}{RT}\right] \quad (1.3.10)$$

Como se puede notar de la pendiente del gráfico ln k_{PR} versus E es posible estimar el valor de α_{PR}

Sin embargo, se ha encontrado que la dependencia del potencial de la nucleación de sitios activos sobre electrodo de carbón vítreo sigue la ecuación empírica

$$N_0 = m\exp(-nE) \qquad (1.3.11)$$

La electrodeposición de metales a partir de soluciones acuosas es un proceso heterogéneo que involucra varias etapas, incluyendo el transporte de las especies de electrodeposición solvatadas desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, seguida por su reducción a la interface electrodo-solución con la formación de núcleo 69. Además, el crecimiento del núcleo puede ocurrir a lo largo de la superficie del substrato, llevando a fases bidimensionales (2D) 70, o extenderse también perpendicularmente formando depósitos tridimensionales (3D) 74. El crecimiento de la fase puede implicar la incorporación directa de 49 iones reducidos en la interfaz depósito-solución o la formación de adatoms que se difunden a lo largo de la superficie para incorporarse a la red de sitios. Bajo diversas condiciones o en diferentes etapas, la rapidez del proceso de electrocristalización puede ser limitada por transferencia de masa o por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento. Cualquiera que sea el caso, el crecimiento de la nueva fase involucra cambios en el área superficial, S, del depósito, es decir, el área disponible

para la reducción del ion metálico, así como otras especies que pueden ser reducidas sobre la superficie del núcleo en crecimiento. S varia por la dependencia del tamaño de los núcleos del tiempo, caracterizada por su radio ri(t-u), donde t-u denota la edad en el tiempo t del núcleo nacido al tiempo u, y posiblemente porque el número de densidad de núcleos sobre la superficie del electrodo, N, también incrementa con el tiempo. Además, la cantidad de M depositada durante la reacción está relacionada con la carga eléctrica que pasó (29).

1.2 GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.2.1 Justificación

Los procesos relacionados con la metalurgia extractiva presentan costos elevados, porque no es fácil la búsqueda de yacimientos de minerales con alta ley. Además, la extracción, procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos son contaminantes, por lo que es importante comenzar a reutilizar metales a partir de chatarra. Los recobros de metales se han realizado desde tiempo atrás, sin embargo, se siguen utilizando métodos tradicionales, ácidos y bases. Por ello el presente Proyecto Integración fue una opción para la recuperación de Ag a partir de la chatarra de base cobre, empleando DES, que son sintetizados de forma sencilla, con componentes biodegradables.

1.2.2 Hipótesis

Al emplear DES como medio electrolítico y lixiviante se puede recuperar plata electroquímicamente a partir de piezas identificadas con baño de plata recolectadas de la chatarra con base cobre empleando cronoamperometría a diferentes valores de potenciales.

1.2.3 Objetivo general

- Evaluar la recuperación electroquímica de plata a partir de un baño de piezas identificadas con baño de plata recolectadas en la chatarra de base cobre empleando un disolvente eutéctico profundo (DES).

1.2.4 Objetivos específicos

- Realizar la síntesis del DES (Disolvente Eutéctico Profundo) a partir de una relación molar 1: 2 de cloruro de colina-Urea (ChCl: U)
- Emplear el DES formado por: ChCl: U, en relación molar 1: 2, como medio electrolítico y lixiviante.
- Realizar el montaje experimental de la celda electroquímica de tres electrodos para el estudio del lixiviado de Ag y un sistema de nitrato de plata en DES.
- Obtener los intervalos de potencial para electrodepositar plata usando las voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido en el baño de piezas recolectadas de la chatarra a partir del lixiviado y un sistema de $AgNO_3$ en DES.
- Estudiar los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente mediante los modelos de nucleación y crecimiento tridimensional para determinar los parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento de la plata sobre el carbono vítreo.
- Evaluar el sistema de ChCl: U con la sal de cloruro de plata como un medio de comparación para el lixiviado.
- Realizar la caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los electrodepósitos de plata formados a partir del lixiviado y el sistema de la sal de cloruro de plata en el DES.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos, Materiales y equipos

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El agua empleada en todos los procedimientos del trabajo experimental fue agua desionizada. En la Fig. 13 se presentan los reactivos y materiales que se utilizaron. Para todas las mediciones electroquímicas, se hizo uso de un potenciostato galvanostato de la marca metrohm, Autolab 30.

Reactivos	
Nombre	Formula química
Agua desionizada	H_2O
Cloruro de colina	$C_2H_{14}CINO$
Nitrato de plata	$AgNO_3$
Urea	CH_4N_2O
Alúmina de 0.3 µm	Al_2O_3
Materiales	
Electrodo de trabajo	Carbono vítreo
Contraelectrodo	Alambre de platino
Electrodo de referencia	Alambre de plata
Equipos	
Potenciostato galvanostato	AUTOLAB
Recirculador	LAUDA BRINKMANN

Tabla 2 Reactivos y materiales utilizados en esta investigación.

2.2. Preparación del DES, reline

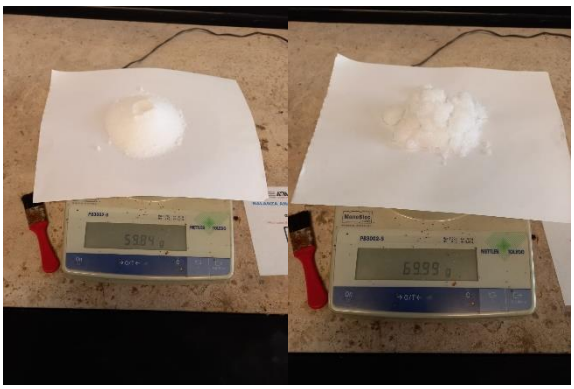


Fig. 12 las sales orgánicas ocupadas para el lixiviado y electrodepósito Cloruro de colina y urea.

En la elaboración del DES reline se mezcló cloruro de colina (ChCl) y urea con una relación molar 1: 2, respectivamente. En la Figura 11 se muestra una fotografía de la cantidad pesada de ChCl y urea. Esta mezcla se colocó a una parrilla eléctrica y con ayuda de un agitador magnético se le aplicó agitación constante a una temperatura de 50 °C hasta obtener un DES.

2.3 Lixiviado de la chatarra

Ya que se obtuvo el DES reline se montó un sistema el cual constaba de un matraz de bola en la que se agregaron 100 ml de reline, 10 g de chatarra y un agitador magnético, el matraz de bola costa con tres entradas una de ellas se colocó un termómetro para controlar la temperatura del sistema que en este proceso se realizó a 70 ºC, en la siguiente entrada se conectó al sistema de recirculación y la otra entrada se cerró. Y para que la trasferencia de calor sea más homogénea se montó sobre una caja llena de arena la cual se colocó sobre una parrilla eléctrica el sistema montado se puede observar en la fig.13, el lixiviado se realizó por 4 y 6 días para observar las características de cada uno.

Fig.13 Sistema ocupado para la lixiviación de la chatarra de plata.

2.4. Celda Electroquímica de tres electrodos

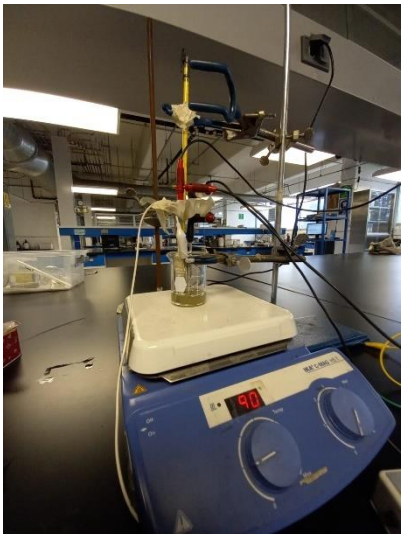


Fig. 14 Celda con la que se realizaron los estudios electroestáticos.

Para la construcción de la celda electroquímica utilizada fueron requeridos tres electrodos; electrodo de trabajo (carbono vítreo), electrodo de pseudo-referencia (alambre de Ag) y contraelectrodo (alambre de Pt), además se utilizó un termómetro de mercurio para el control de la temperatura. Se cuido que los electrodos no tocaran la parte inferior del vaso de precipitados y entre ellos, también se mantuvo especial cuidado en que los electrodos estuvieran sumergidos en el DES antes de ejecutar los experimentos.

El electrodo de trabajo es el encargado de estudiar la reacción electroquímica de interés de la especie electroactiva. Mientras que en el electrodo de pseudo-referencia ajusta la escala energética entre el electrodo de trabajo y el electrolito. Finalmente, el contra-electrodo es utilizado principalmente para el cierre del circuito eléctrico de la celda electroquímica, permitiendo el control del potencial eléctrico y la medición de la corriente del sistema. El electrolito es indispensable debido a que es una sustancia que contiene generalmente iones libres lo que permite la producción de conducción eléctrica en la celda electroquímica.

2.4.1 Limpieza de los electrodos

Cada uno de los electrodos se sometieron a una limpieza mecánica y química antes de realizar las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías, este procedimiento fue necesario realizarlo antes de cada experimento para evitar resultados erróneos.

Electrodo de trabajo (carbono vítreo)

La limpieza mecánica de este electrodo se lleva a cabo con el uso de una placa de Petri en donde se coloca de forma fija un paño para pulir, se agrega en el paño alúmina de 0.3 µm y se humedece con agua desionizada, teniendo esto, se realiza el pulido del electrodo a manera de obtener una superficie en acabado espejo, los movimientos para pulir deben ser en forma circular cuidando que no se caree el electrodo, este procedimiento lleva un tiempo aproximado de 7 minutos, terminando de pulir se retira el exceso de alúmina con agua desionizada y se limpia con un pañuelo.

Electrodo de pseudo-referencia (alambre de plata)

Para la limpieza mecánica de un electrodo de alambre de Plata se requirió de un paño para pulir y alúmina de 0.3 µm, se pulió el electrodo frotando el paño sobre la superficie de este, y por último se retiró el exceso de alúmina con agua desionizada y se secó con un pañuelo.

Contraelectrodo (alambre de platino)

Para la limpieza del contraelectrodo se requiere ácido nítrico (HNO_3), en un vaso de precipitados de 10 ml se coloca el ácido y se sumerge el contraelectrodo por mínimo 2 minutos, se retira con ayuda de unas pinzas y posteriormente se sumerge en un vaso que contenga agua desionizada, se seca bien con un pañuelo para su colocación en la celda electroquímica. Los tres electrodos se deben de enjuagar perfectamente con agua desionizada después de realizarse la primera voltamperometría cíclica o cronoamperometría a fin de quitar el DES y se prosigue a realizar sus limpiezas descritas anteriormente. Para la limpieza electroquímica, los tres electrodos deben estar colocados en la celda, y con el uso de una cronoamperometría programada a un potencial de oxidación por un tiempo determinado, se realiza la limpieza

2.5 Preparación de soluciones de $AgNO_3$

Se uso nitrato de plata ($AgNO_3$) para la preparación de la solución de Ag. Se manejó a temperatura de 70 °C para la mezcla del DES y la sal de metal, se realizaron diferentes concentraciones las cuales fueron de 10, 20, 30, 40 y 50 mM con estas variaciones de concentraciones se realizó una curva de calibración para calcular la concentración de los lixiviados.

2.6. Estudio electroquímico

El estudio electroquímico consistió en realizar voltamperometrías y cronoamperometrías a los lixiviados de 4 y 6 días con y sin precipitados.

2.6.1 Voltamperometría cíclica

En la realización de las voltamperometrías cíclicas del sistema lixiviado /reline se establecieron 2 intervalos de potencial de -1.0 a 1.0 V y -1.0 a 0.2 V el segundo intervalo se escogió ya que aquí se observa la reducción de plata, siendo el metal de interés a recuperar, las voltamperometrías cíclicas se realizaron con las siguientes velocidades de barrido: 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80 y 100 mV s^{-1}.

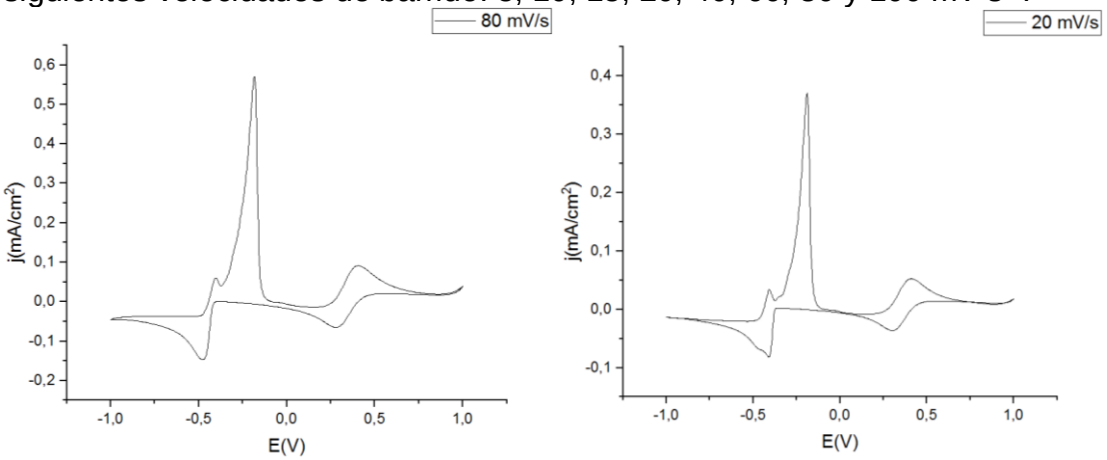


Fig. 15 Voltamperometrías cíclicas con dos diferentes días de lixiviado realizados en DES reline: a) 4 días y 80 mV/s, b) 4 días y 20 mV/s, en los dos casos con un intervalo de -1 a 1 V y 70 °C.

En la figura 15 se observa las voltamperometrías cíclicas obtenidas del sistema lixiviado de chatarra a 6 dias en el DES reline, donde se observan unos picos definidos de reducion y oxidacion. En esta investigación interesa el pico catódico que se encuenta en el intervalo de potencial de -1 a -0.3 V, donde se reduce Ag(I), en las Figuras 17a y 17b se observa que el pico catódico se encuentea en -0.45 V.

2.6.2 Estudio potenciostático

Una vez obtenidas las voltamperometrías cíclicas, y analizando el pico catódico se estableció un intervalo de potencial de -0.500 a -0.900 V para la reducción de la Ag(I). En la figura 16 se muestran los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente del lixiviado de 4 días en el DES reline.

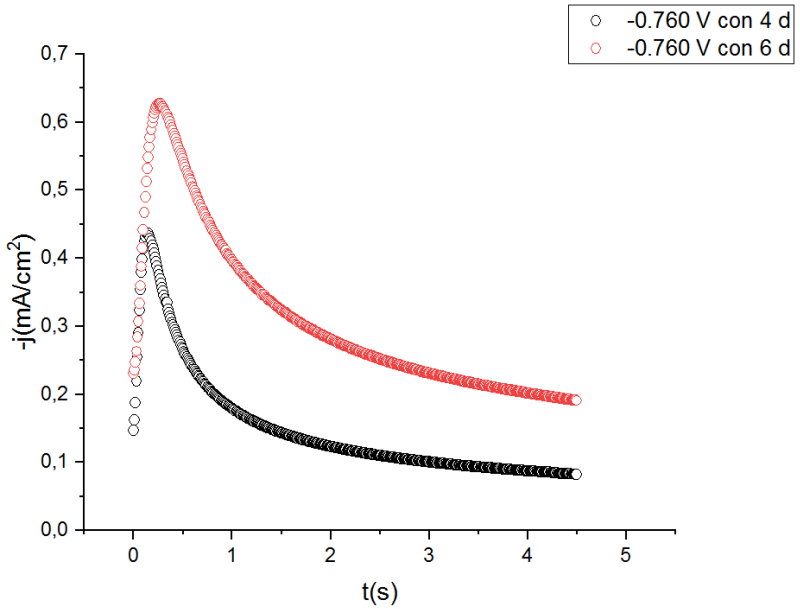


Fig. 16 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente del Ag(I) en DES reline obtenidos del lixiviado de 4 -0.760 V y b) 6 días a -0.760 V a 70 °C.

La curva roja que representa el lixiviado de 6 días existe mayor corriente esto debido a que hay una mayor concentración del metal de interés a recuperar.

2.6.3 Blanco de la solución, DES

La solución del DES reline sin la presencia de especies electroactivas también se le conoce como blanco. Se le realiza voltamperometrías cíclicas con diferentes velocidades de barrido a partir de 5 hasta 100 mV/s a 70 °C. Se debe de contemplar al electrodo de carbono vítreo (CV) un desbaste con un papel abrasivo del número 1500, posteriormente una limpieza mecánica descrita anteriormente para su colocación en la celda electroquímica para eliminar la presencia de la especie electroactiva Ag(I). En la figura 17 se muestra el comportamiento de una VC de la respuesta del DES reline.

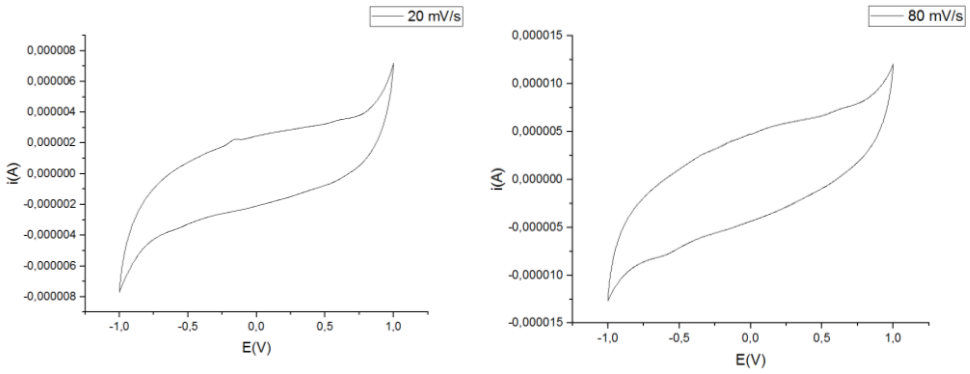


Fig. 17 Voltamperometrías cíclica de blancos realizadas a 80 y 20 mV/s en DES reline a 70 °C.

Al hacer una comparación de la Figura 18 y 19, es notorio que los picos observados en la Figura 18 son asociados a especies electroactivas presentes en los lixiviados de 4 y 6 días, como: Ag(I) y Cu(II).

Blanco cronoamperometría

Se realizaron CA en el DES reline utilizando diferentes intervalos de potencial: de -0.500 a -0.900V para Ag a 70 ºC. Se debe de contemplar al electrodo de CV un desbaste con un papel abrasivo del número 1500, posteriormente una limpieza mecánica descrita anteriormente para su colocación en la celda electroquímica con el motivo de eliminar la presencia de la especie electroactiva Ag(I). En la figura 18 se muestra el comportamiento de una CA de la respuesta del DES reline.

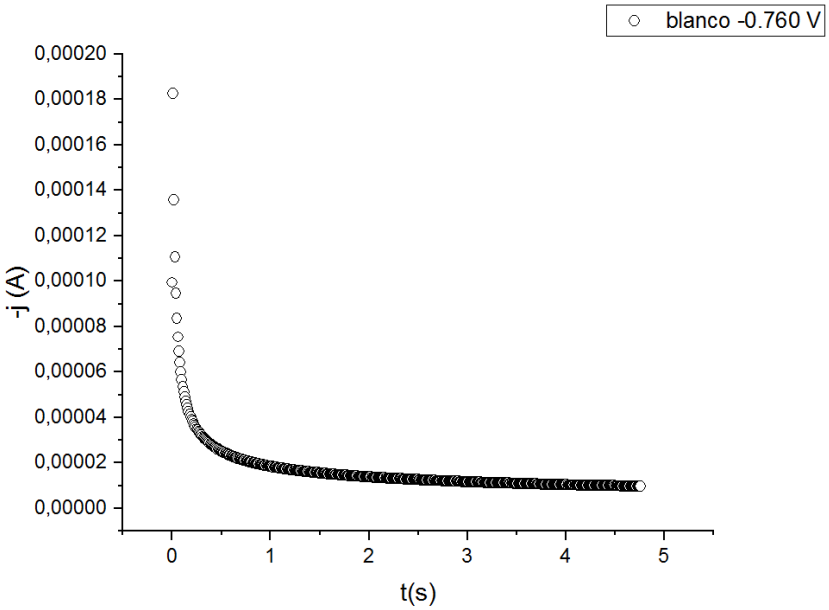


Fig. 18 Cronoamperometría representativa del blanco DES reline a -0.760 V.

2.7 Caracterización de los electrodepósitos

Para la caracterización se realizó el montaje de la celda que se ocupó con anterioridad la diferencia fue que el electrodo de trabajo se colocó con un caimán para poder manipularlo y montar la prueba en el microscopio electrónico de barrido. En la figura 19 se muestra los electrodos que se ocuparon para la caracterización.

Fig. 19 Electrodos de carbono vítreo para la caracterización SEM-EDS.

2..1 Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDX)

Las muestras se llevaron al SEM-EDS donde se inició un análisis de la zona electrodepositada para buscar las nanopartículas de Ag. Se enfoca la zona donde se observan nanopartículas, y se verifica con la técnica de análisis elemental si la partícula observada es Ag la información obtenida se guarda para después analizarla. En la figura 20 se observa el proceso de análisis con SEM-EDS.

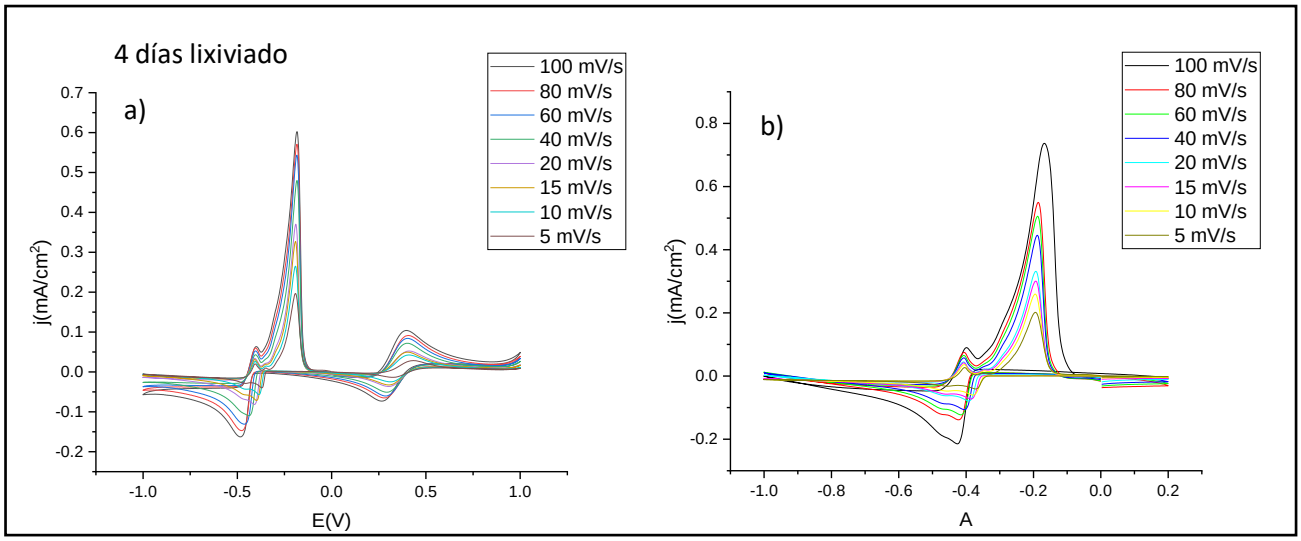
Fig. 20 Análisis de las nanopartículas con la técnica de microscopia electrónica de barrido.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Estudio electroquímico de Ag en DES reline.

3.1.1 Potenciodinámico

Como se menciona para el estudio electroquímico se empleó la técnica de voltamperometría cíclica para estudiar el lixiviado de plata, esto permitió conocer los intervalos de potencial de oxidación y reducción del sistema. Así mismo identificar la existencia de plata, se establecieron 2 intervalos de potencial: -1 a 1 V y -1 a 0.2 V, se empleó esto debido que por sentido común la chatarra con baño de plata su composición es cobre y plata. La oxidación de ambos elementos se observaron desde 0 a 1 V, con la posibilidad de ser Cu(0) a Cu(I) y de -1 a 0 V de Ag(0) a Ag(I). Los lixiviados de 4 y 6 días con y sin precipitado fueron estudiados. Las densidades de corriente de los picos catódicos (j_{pc}) en el lixiviado de 4 días son menores a los del lixiviado de 6 días, pero esto se debe a la concentración que es menor. En las Figuras 21a-21f se observa el comportamiento de los sistemas mencionados.



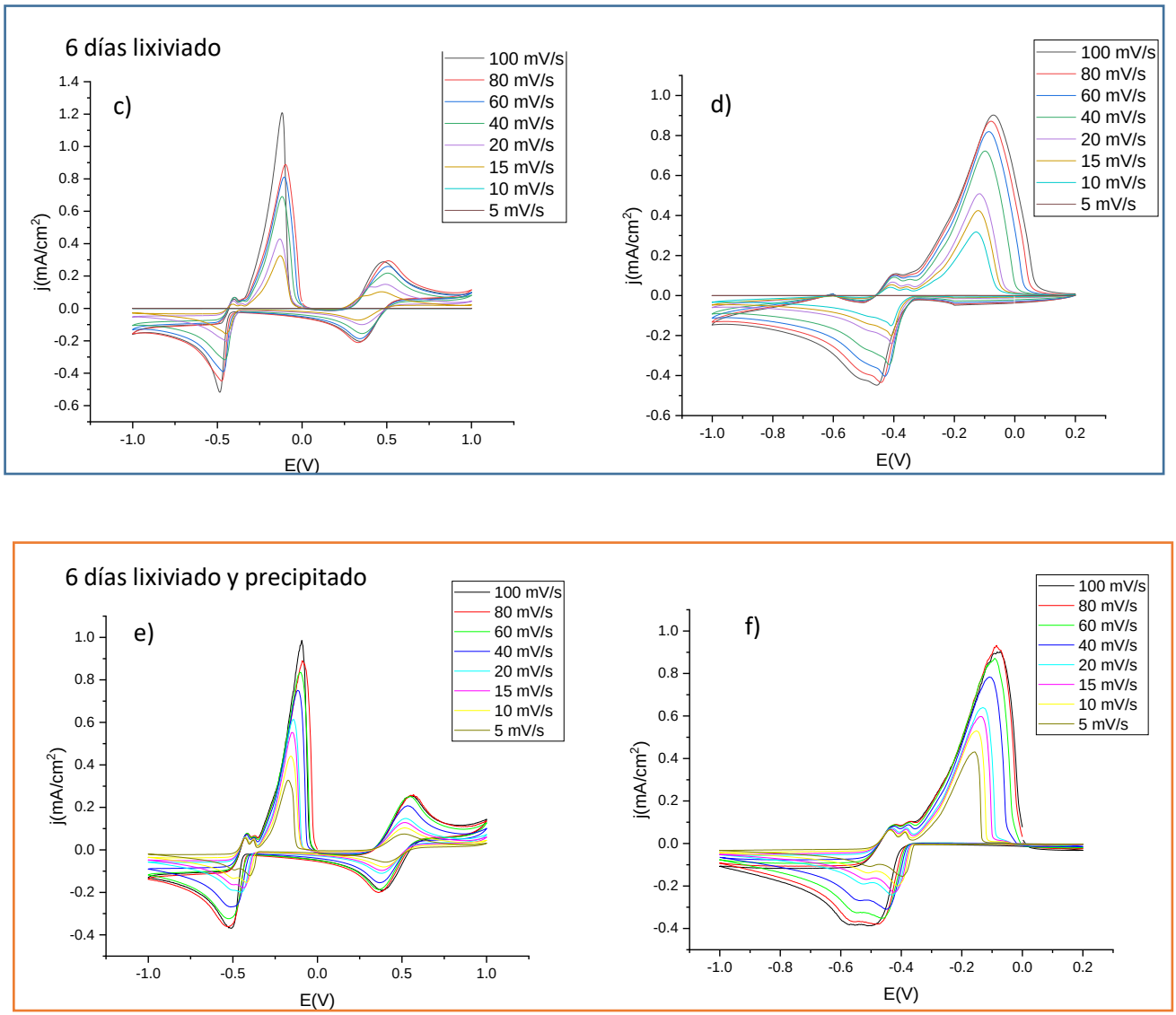


Fig. 21 Voltamperometrías cíclicas del sistema lixiviado Ag(I) en DES reline a 70 °C, a diferentes velocidades de barrido (desde 5 hasta 100 mV/s) sobre CV, a) y b) lixiviado a 4, c) y d) lixiviado a 6 días, e) y f) lixiviado a 6 días con precipitado.

En la figura 21 se muestran las VC a diferentes velocidades de barrido del sistema y con dos intervalos de potencial a las que se trabajaron lixiviado de Ag(I) en DES reline sobre CV a 70 °C. Se observa en este sistema un pico anódico, y un pico catódico. El comportamiento de las VC al aplicar velocidades de barrido mayores a 5 mV/s tienden a desplazarse hacia la derecha aumentando su densidad de corriente, en la oxidación se propone el paso Ag(0) a Ag(I). Mientras que en la zona de reducción de Ag(I) a Ag(0) y tienden moverse hacia la izquierda disminuyendo su densidad de corriente conforme a la velocidad de barrido aplicada.

3.1.2 Análisis del Proceso de Electrodepósito con ecuación de Berzins y Delahay

Ya que se trabajó con lixiviados se desconoce la concentración para poder aplicar la ecuación de Berzins y Delahay por esta razón antes del cálculo se realizaron curvas de calibración de los lixiviados de 4 y 6 días para, para realizar las curvas de calibración se realizaron 5 soluciones de nitrato de plata a 10, 20, 30, 40 y 50 mM, las curvas de calibración se realizaron a dos velocidades de barrido a 20 y 80 mV/s como se muestran en la figura 22.

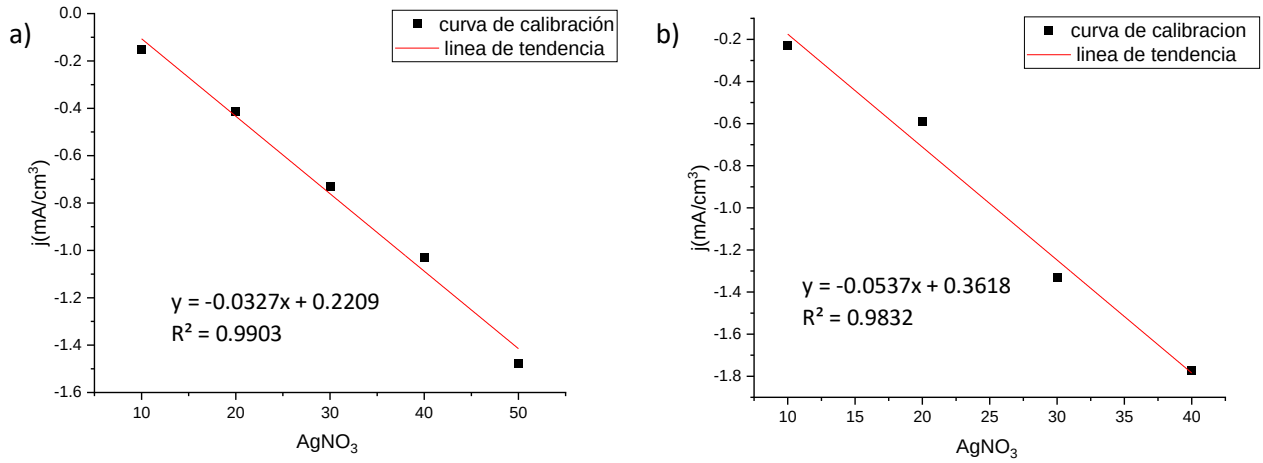


Fig. 22 Curvas de calibración a) la curva de calibración a una velocidad de barrido de 80 mV/s, b) la curva de calibración a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se muestra la ecuación de la línea recta con su coeficiente de correlación lineal.

Se obtuvieron las voltamperometrías a diferentes concentraciones y se identificaron los j_{pc} para obtener las curvas de calibración que se observan en la figura 21 y con la ecuación de la recta y el j_{pc} de las voltamperometrías de lixiviado de 4 y 6 días a velocidades de 20 y 80 mV/s, respectivamente se obtuvieron las concentraciones. En la Tabla 2, se confirma que ha mayores días de lixiviados mayor concentración en la solución,.

Días de lixiviado	Concentración
6	11.76
4	9.29

Tabla. 3 concentraciones obtenidas de las curvas de calibración de la Figura 24.

Al obtener la concentración de los lixiviados ya se aplica la ecuación de Berzins y Delahay

$$j_{pc} = 0.61\left(\frac{Z^3F^3}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2}Cov^{1/2} \qquad (1.4)$$

Donde:
jpc = Densidad de corriente en el pico catódico
Z= Número de electrones de transferencia
F= Constante de Faraday igual a 96485 C/mol
R=8.3144 J/mol K
T= 298.15 K o 343.15 K
Co=0.00005 mol/cm3
V= Velocidad de barrido mV/s
D= Coeficiente de difusión (cm2 /s)

Una vez que se obtiene el valor de la pendiente (m) se establece

$$m = 0.61\left(\frac{Z^3F^3}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2}C_0 \quad (1.4.1)$$

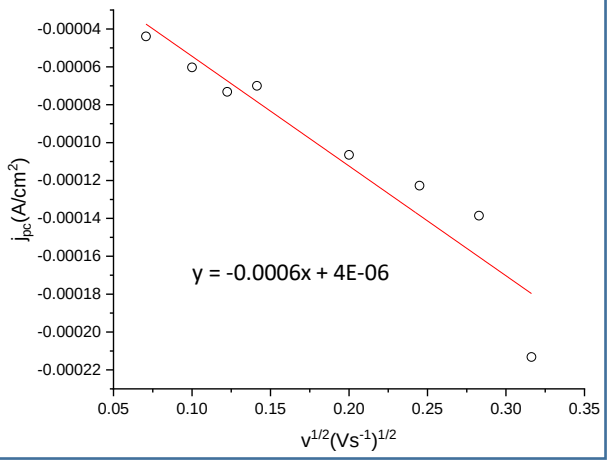
Se despeja el coeficiente de difusión (D)

$$D = \left(\frac{m}{0.61\left(\frac{Z^3F^3}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} C_0}\right)^2 (1.4.2)$$

La finalidad del uso de esta ecuación (5.3) es obtener el coeficiente de difusión (D) de cada uno de los sistemas, mediante una regresión lineal de $(v/Vs^{-1})^{½}$ y la densidad de corriente del pico catódico (j_{pc}/Acm^{-2}). En la Figura 25, se presenta los resultados obtenidos de la j_{pc} en función de $v^{½}$ para el sistema monometálico Ag(I) en DES reline a 70 °C.

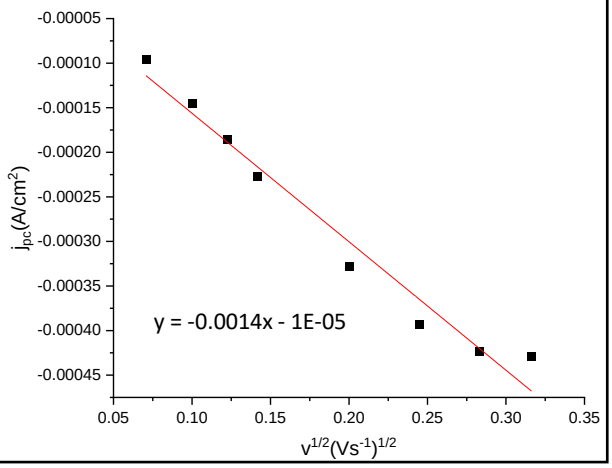
a) Lixiviado 4 días

$V^{1/2}(Vs^{-1})^{1/2}$	J_{pc}(A/cm
0.316227766	-0.0002132
0.282842712	-0.0001386
0.244948974	-0.0001227
0.2	-0.0001065
0.141421356	-0.00007
0.122474487	-0.0000732
0.1	-0.0000603
0.070710678	-0.0000439



b) Lixiviado 6 dias

$V^{1/2}(Vs^{-1})^{1/2}$	J_{pc}(A/cm
0.316227766	-0.0004287
0.282842712	-0.000423
0.244948974	-0.0003935
0.2	-0.0003286
0.141421356	-0.0002275
0.122474487	-0.0001852
0.1	-0.0001457
0.070710678	-0.0000956



c) Lixiviado 6 dias y precipitado

$V^{1/2}(Vs^{-1})^{1/2}$	J_{pc}(A/cm
0.316227766	-0.0004773
0.282842712	-0.0004763
0.244948974	-0.000428
0.2	-0.0003656
0.141421356	-0.0002775
0.122474487	-0.0002649
0.1	-0.0002349
0.070710678	-0.0000833

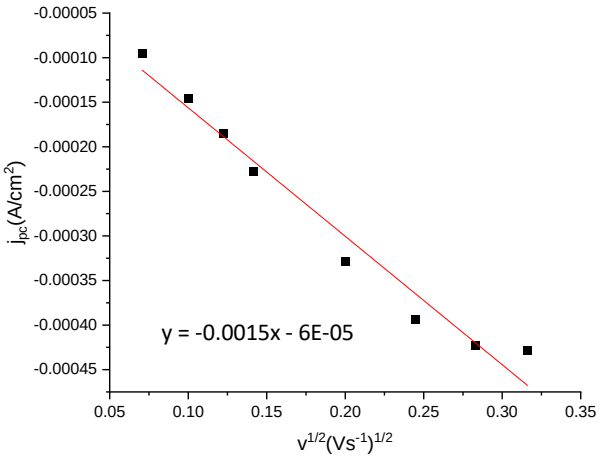


Fig. 23 a) Ajuste Berzins-Delahay del lixiviado de 4 días y los valores del pico catódico de las VC, b) Ajuste Berzins-Delahay del lixiviado de 6 días y los valores del pico catódico de las VC y c) Ajuste Berzins-Delahay del lixiviado de 6 días precipitado y los valores del pico catódico de las VC.

Para obtener el valor del coeficiente de difusión (D) utilizando la ec. 1.4.2 de Berzins y Delahay es necesario conocer los siguientes datos de la tablas 4 y 5 para Ag(I).

a)

Parámetros	Valores
R=	8.314 J/mol. K
F=	96485 C/mol
Z=	2
T=	343.15 K
Co_1=	11.76
Co_2=	9.29

b)

Días de lixiviado	m
4	0.0006
	0.0004
	0.0005
6	0.0014
	0.0014
	0.0013
6 y precipitado	0.001
	0.0015
	0.0018

Tabla. 4 y 5 a) y b) los datos para obtener el coeficiente de difusión a partir de la ecuación de Berzins y Delahay.

Ya obteniendo todos los datos se aplica la ecuación de Berzins y Delahay y se obtienen los datos de coeficiente de difusión este proceso se aplicó a las 3 familias de cada lixiviado para comparar los coeficientes de difusión y relativamente son similares.

Días de lixiviado	D
4	3.56062E-08
	1.5825E-08
	2.47266E-08
6	1.2098E-07
	1.2098E-07
	1.0431E-07
6 y precipitado	6.17E-08
	1.3887E-07
	1.9998E-07

Tabla. 6 coeficientes de difusión obtenidos al aplicar la ecuación de Berzins y Delahay a diferentes tiempos de lixiviado.

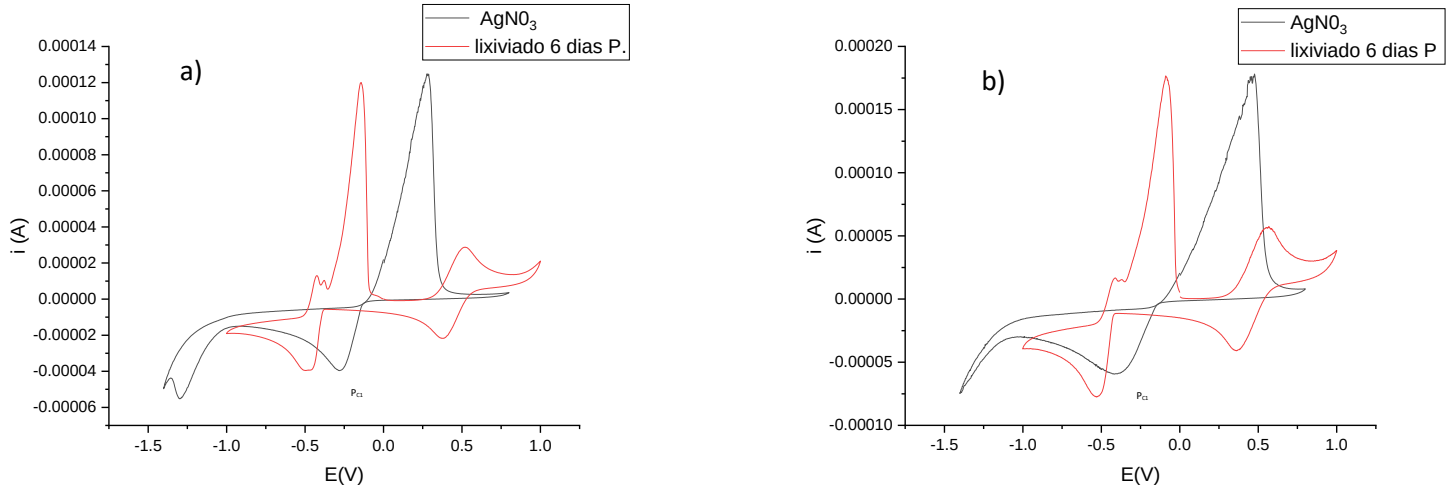


Fig. 24 Voltamperometrías cíclicas para la comparación del sistema 6 días de lixiviado vs el sistema de $AgNO_3$ a) 20 y b) 80 mV/s.

Se observa la comparación del sistema obtenido con la técnica de voltamperometría cíclica del lixiviado de la chatarra con baño de plata y $AgNO_3$ en DES reline como se observa cierta similitud en la picos anódicos y catódicos.

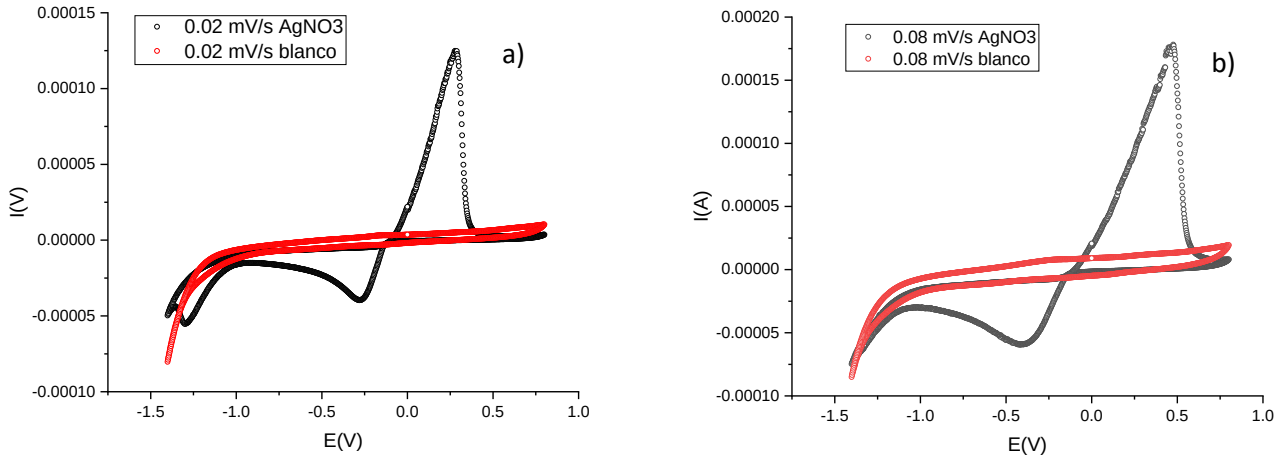


Fig.25 Voltamperometrías cíclicas para la comparación del sistema $AgNO_3$ /reline a) 20 y b) 80 mV/s

Se muestra una voltamperometría cíclico de Ag a una velocidad de 20 y 80 mV/s de color negro donde se visualiza el pico catódico y anódico. Comparando con la respuesta del DES conocido como blanco de color rojo, no ocurre ninguna reacción de reducción ni oxidación debido a que no contiene ningún ion de Ag(I).

3.2 Estudio potenciostático con diferentes tiempos de lixiviado

Las figuras 26 – 28 son representativas de los transitorios potenciostáticos obtenidos a diversos tiempos de lixiviados, 4 y 6 días son muy semejantes entre si donde se observan que las curvas que representan la nucleación del sistema empiezan al aplicarles un potencial de -0.66 V y aumentan la densidad de corriente catódica cuando el potencial es más negativo, por ejemplo -0.84 V. Por otra parte en la figura 33 se muestra el lixiviado de 6 días con precipitado, siendo la tendencia igual cuando se le aplica un potencial de -0.72 V y aumenta a un potencial de -0.80 V.

Un punto importante en el análisis de estos transitorios potenciostáticos, es que el transitorio potenciostático de densidad de corriente se obtuvo a un potencial más negativo de lo esperado ya que teóricamente los potenciales para electodepositar Ag ronda entre -0.3 a -0.4 V. Se les puede adjudicar, como se menciona la chatarra lixiviada, la matriz se conforma de latón y como de igual manera esta en contacto con el DES en el proceso de lixiviado existe una amplia probabilidad de que no sólo se este recobrando Ag, si no que también Cu, o una aleación de Ag-Cu.

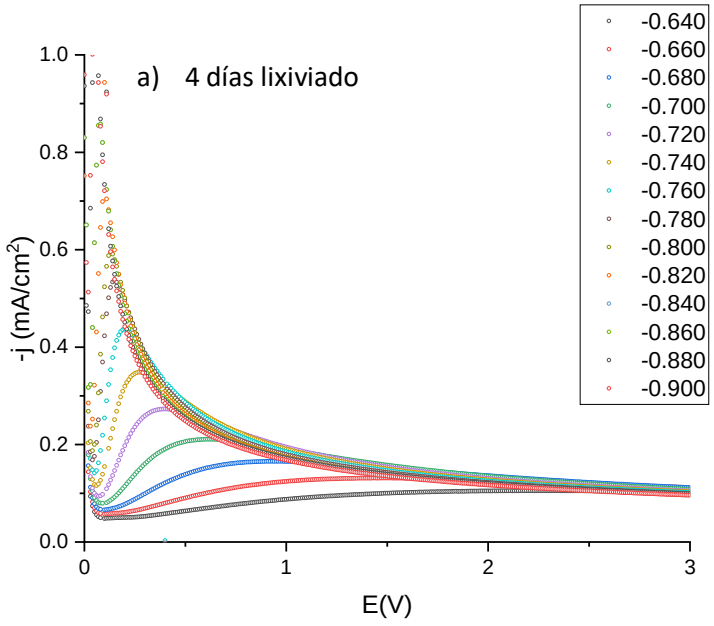


Fig. 26 Transitorios potenciostáticos del sistema lixiviado de chatarra 4 días /reline sobre CV a 70 °C con potenciales de -0.64 hasta -0.90.

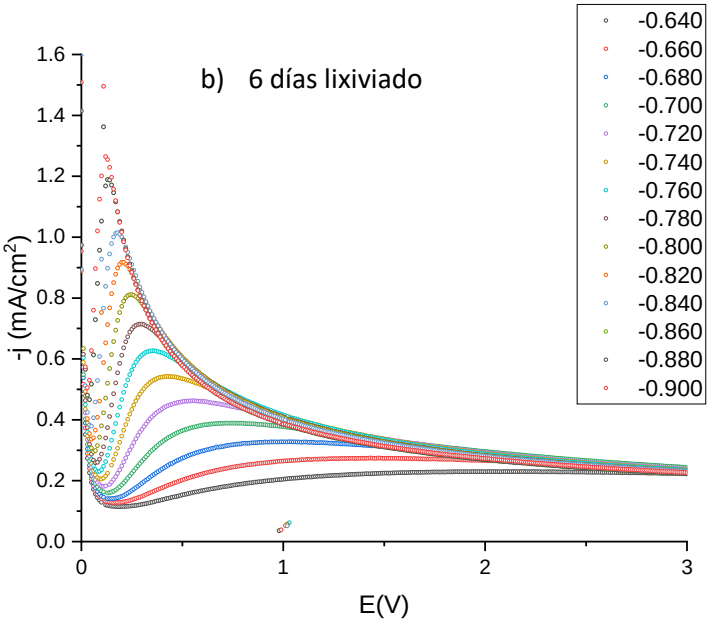


Fig. 27 Transitorios potenciostáticos del sistema lixiviado de chatarra 6 días /reline sobre CV a 70 °C con potenciales de -0.64 hasta -0.90.

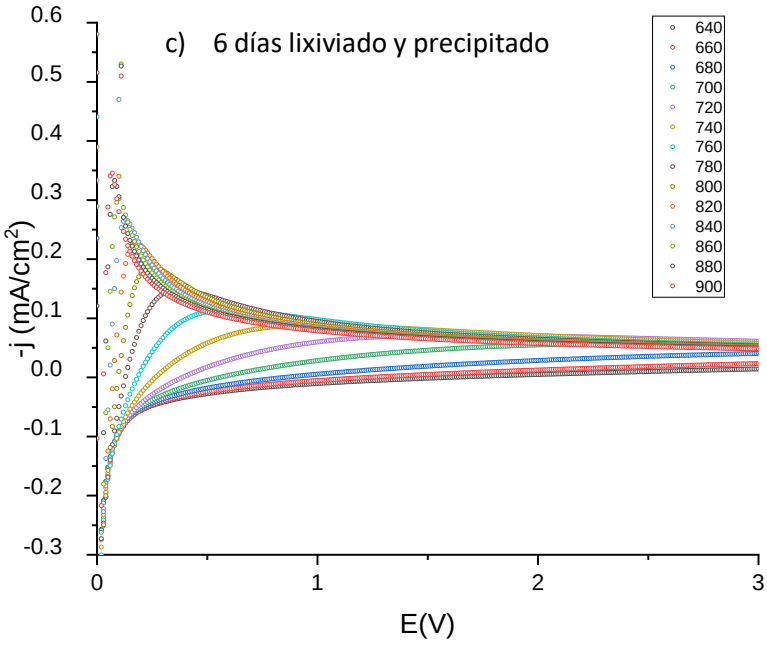


Fig. 28 Transitorios potenciostáticos del sistema lixiviado de chatarra 6 días precipitado /reline sobre CV a 70 °C con potenciales de -0.64 hasta -0.90.

3.3. Determinación de los parámetros cinéticos con modelos teóricos

3.3.1. Electrodepósito de Ag modelo Scharifker y Hills.

Los transitorios potenciostáticos experimentales obtenidos de los sistemas de lixiviados a diferentes tiempos de chatarra / reline se ajustaron utilizando el modelo de Scharifker y Hills, a fin de conocer el tipo de nucleación que se presenta sea instantánea o progresiva.

En la figura 29, el transitorio potenciostático experimental de Ag con un potencial de -0.70 V se asemeja más a la curva instantánea ya que se ajusta más a ese sistema por lo tanto lo esperado es obtener núcleos con tamaños similares y lo mismo sucede en la figura 30 y 31 con lixiviados de 6 días con y sin precipitado tienden a compartir la misma tendencia a ubicarse más por un crecimiento instantáneo.

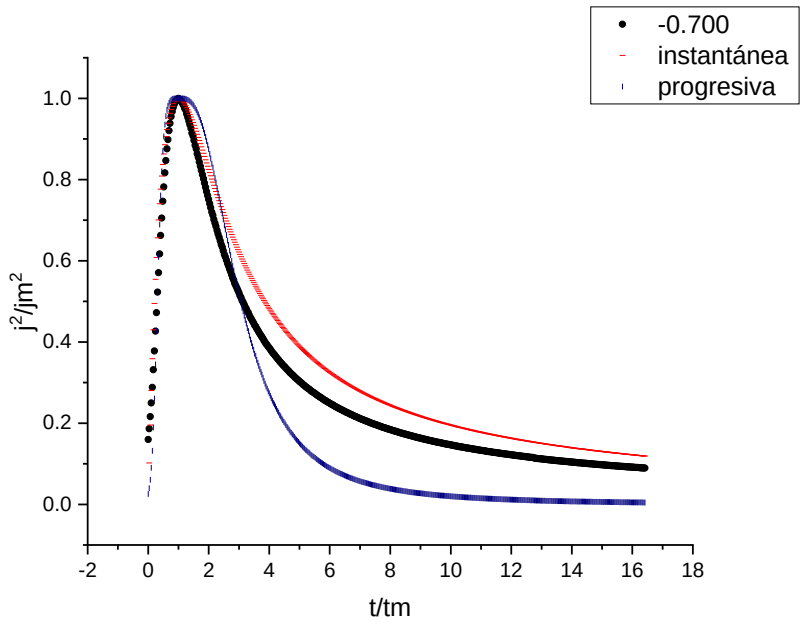


Fig. 29 Adimensionales obtenidos con las ecuaciones (1.13 y 1.17) de Scharifker y Hills en el sistema lixiviado 4 días de chatarra /reline a 70 °C con un transitorio potenciostático de -0.70 V.

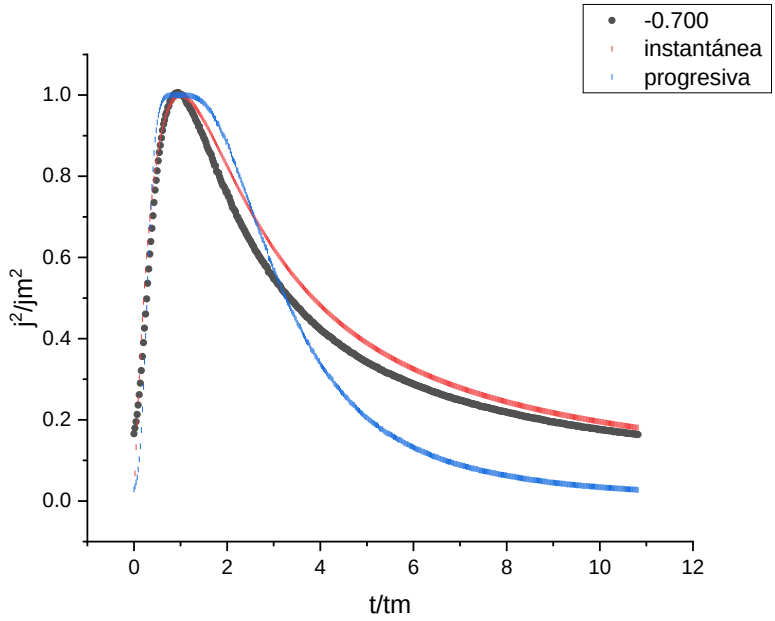


Fig. 30 Adimensionales obtenidos con las ecuaciones (1.13 y 1.17) de Scharifker y Hills en el sistema lixiviado 6 días de chatarra /reline a 70 °C con un transitorio potenciostático de -0.70 V.

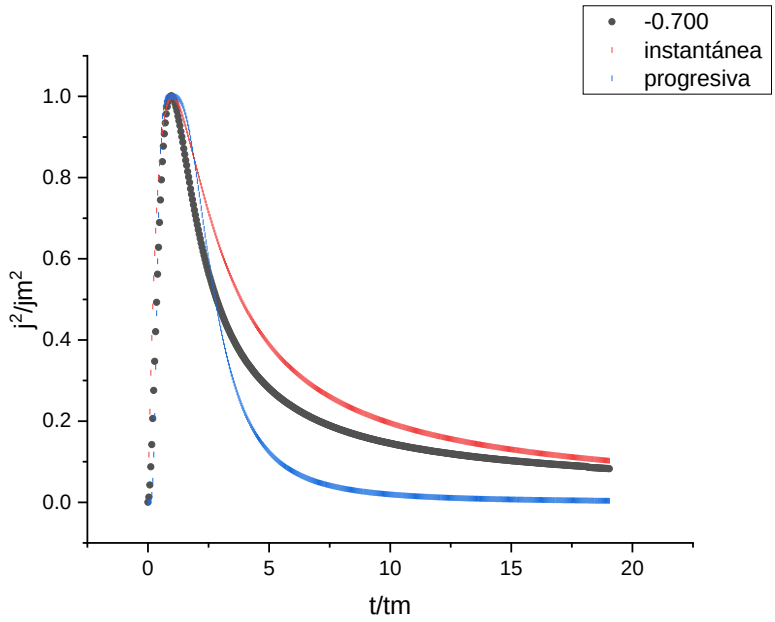


Fig. 31 Adimensionales obtenidos con las ecuaciones (1.13 y 1.17) de Scharifker y Hills en el sistema lixiviado 6 días precipitado de chatarra /reline a 70 °C con un transitorio potenciostático de -0.70 V.

3.4 Determinación de los parámetros cinéticos con modelos teóricos
3.4.1 Electrodepósito de Ag modelo Heerman y Tarallo

En las figuras 32 – 34 se muestra que en el sistemas de lixiviados de chatarra a diferentes tiempos /reline tienden a -0.70,-0.66 y -0.780 V. Además, la fig 38-41 se observa que la densidad numérica de sitios activos (N_0) aumenta conforme al potencial aplicado es más negativo. Se obtuvo un coeficiente de difusión (D) semejantes a los teóricos y a los obtenidos con la ecuación de Berzins y Delahay

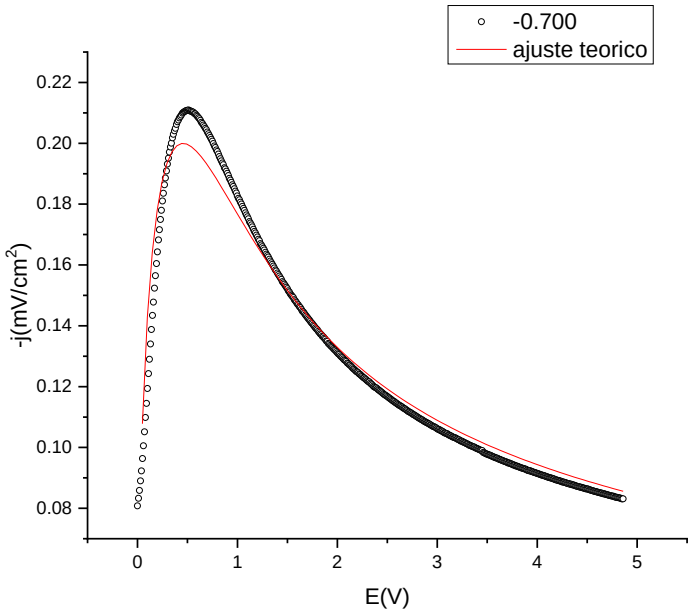


Fig. 32 Ajuste con la ec. de Heerman y Tarallo en el sistema lixiviado de chatarra 4 días /reline a 70°C, con un transitorio potenciostático de -0.700 V

Los parámetros obtenidos en las tablas corresponden, D: coeficiente de difusión, N_0 densidad numérica de sitios activos en la superficie del electrodo y A: frecuencia de nucleación estos valores fueron obtenidos a través de un ajuste teorico del modelo Heerman y Tarallo y la aplicación de su formula .

E (V)	10^3 a	10^3 b	10^2 c	10^4 d	10^3 A (s^{-1})	10^{-5} No (cm^{-2})	10^7 D (cm^2/s)	10^4 RA
-0.64	38.70	0.21	0.06	9.02	19.35	6.66	0.02	9.02
-0.66	38.70	0.20	0.09	5.02	19.35	12.02	0.02	5.02
-0.68	38.70	0.19	0.16	5.02	19.35	22.21	0.01	5.02
-0.7	38.70	0.19	0.28	5.02	19.35	40.64	0.01	5.02
-0.72	38.70	0.18	0.50	5.02	19.35	78.65	0.01	5.02
-0.74	38.70	0.18	0.94	5.02	19.35	155.18	0.01	5.02
-0.76	38.70	0.18	1.12	5.02	19.35	173.21	0.01	5.02
-0.78	38.70	0.18	1.83	5.02	19.35	296.12	0.01	5.02
-0.8	38.70	0.18	1.84	5.02	19.35	295.84	0.01	5.02
-0.82	38.70	0.18	3.03	5.02	19.35	483.88	0.01	5.02
-0.84	38.70	0.16	4.20	5.02	19.35	889.37	0.01	5.02
-0.86	38.70	0.19	2.80	5.03	19.35	402.46	0.01	5.03
-0.88	38.70	0.16	3.33	5.03	19.35	714.07	0.01	5.03
-0.9	38.70	0.15	3.38	5.00	19.35	763.19	0.01	5.00

Tabla. 7 parámetros cinéticos obtenidos con el ajuste de Heerman y Tarallo, a 70 °C para lixiviado de chatarra a 4 días.

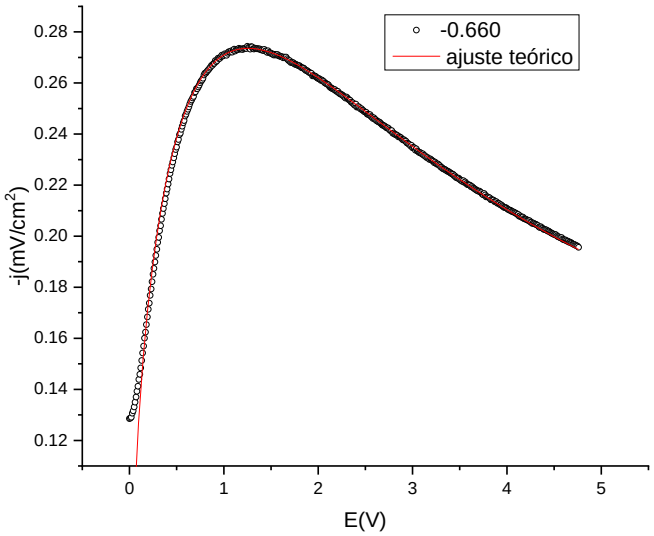


Fig. 33 Ajuste con la ec. de Heerman y Tarallo en el sistema lixiviado de chatarra 6 días /reline a 70°C, con un transitorio potenciostático de -0.660 V

E (V)	10^{22} a	10^{3} b	10^{2} c	10^{19} d	10^{22} A (s^{-1})	10^{-5} No (cm^{-2})	10^{7} D (cm^{2}/s)	10^{19} RA
-0.64	50.55	0.43	0.07	0.00	50.55	0.09	4.51	39.05
-0.66	50.60	0.43	0.10	0.00	50.60	0.13	4.46	39.10
-0.68	50.60	0.42	0.15	0.00	50.60	0.20	4.23	39.10
-0.7	50.60	0.42	0.20	0.00	50.60	0.27	4.22	39.10
-0.72	50.60	0.40	0.30	0.00	50.60	0.44	3.95	39.10
-0.74	50.60	0.40	0.45	0.00	50.60	0.68	3.79	39.10
-0.76	50.60	0.41	0.50	0.00	50.60	0.73	3.99	39.10
-0.78	50.60	0.40	0.64	0.00	50.60	0.95	3.91	39.10
-0.8	50.60	0.40	0.82	0.00	50.60	1.20	3.93	39.10
-0.82	50.60	0.40	1.10	0.00	50.60	1.65	3.84	39.10
-0.84	50.60	0.41	1.11	0.00	50.60	1.58	4.06	39.10
-0.86	50.60	0.40	1.56	0.00	50.60	2.32	3.87	39.10
-0.88	50.60	0.40	1.56	0.00	50.60	2.32	3.87	39.10
-0.9	50.60	0.40	1.82	0.00	50.60	2.67	3.92	39.10

Tabla. 8 Parámetros cinéticos obtenidos con el ajuste de Heerman y Tarallo, a 70 °C para lixiviado de chatarra a 6 días.

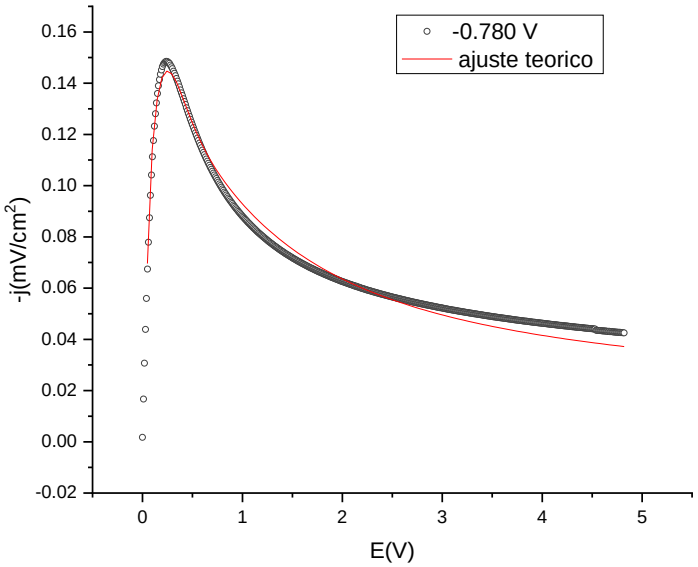


Fig. 34 Ajuste con la ec. de Heerman y Tarallo en el sistema lixiviado de chatarra 6 días precipitado /reline a 70°C, con un transitorio potenciostático de -0.780 V

E (V)	10^3 a	10^3 b	10^2 c	10^4 d	10^3 A (s^{-1})	10^{-5} No (cm^{-2})	10^7 D (cm^2/s)	10^4 RA
-0.64	0.01	0.02	0.79	4.93	0.01	433.23	0.01	4.93
-0.66	0.01	0.02	0.86	0.05	0.01	330.70	0.02	0.05
-0.68	0.02	0.05	0.56	0.05	0.02	55.75	0.06	0.05
-0.7	0.03	0.06	0.75	0.05	0.03	51.26	0.08	0.05
-0.72	0.05	0.06	1.03	0.10	0.05	60.76	0.10	0.10
-0.74	0.08	0.07	1.38	0.10	0.08	68.72	0.12	0.10
-0.76	0.17	0.07	2.07	0.10	0.17	92.08	0.13	0.10
-0.78	1.07	0.07	4.16	0.10	1.07	178.33	0.13	0.10
-0.8	1.59	0.07	6.96	0.10	1.59	311.17	0.13	0.10
-0.82	3.91	0.07	15.20	0.10	3.91	839.47	0.10	0.10
-0.84	4.66	0.06	18.97	0.10	4.66	1080.40	0.10	0.10
-0.86	4.96	0.06	20.63	0.10	4.96	1210.96	0.10	0.10
-0.88	4.33	0.06	17.58	0.10	4.33	1061.47	0.10	0.10
-0.9	3.84	0.06	15.26	0.10	3.84	973.33	0.09	0.10

Tabla. 9 Parámetros cinéticos obtenidos con el ajuste de Heerman y Tarallo, a 70 °C para lixiviado de chatarra a 6 días.

3.5 Caracterización SEM-EDX de los electrodepósitos de Ag
3.5.1 Electrodepósito de Ag

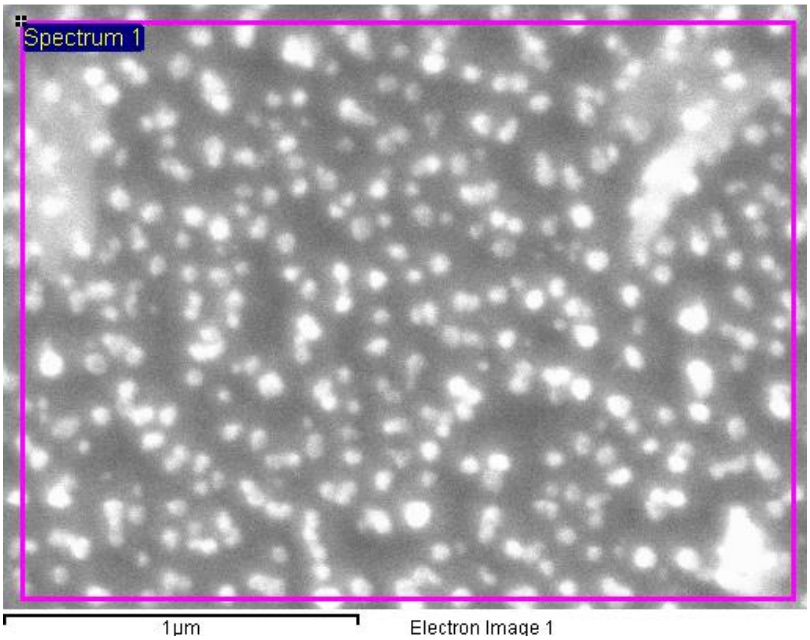


Fig. 35 Microscopía de SEM del sistema lixiviado 6/reline a 70 °C con un tiempo de deposición de 300 seg, a un potencial de -0.70 V magnificación de 20X..

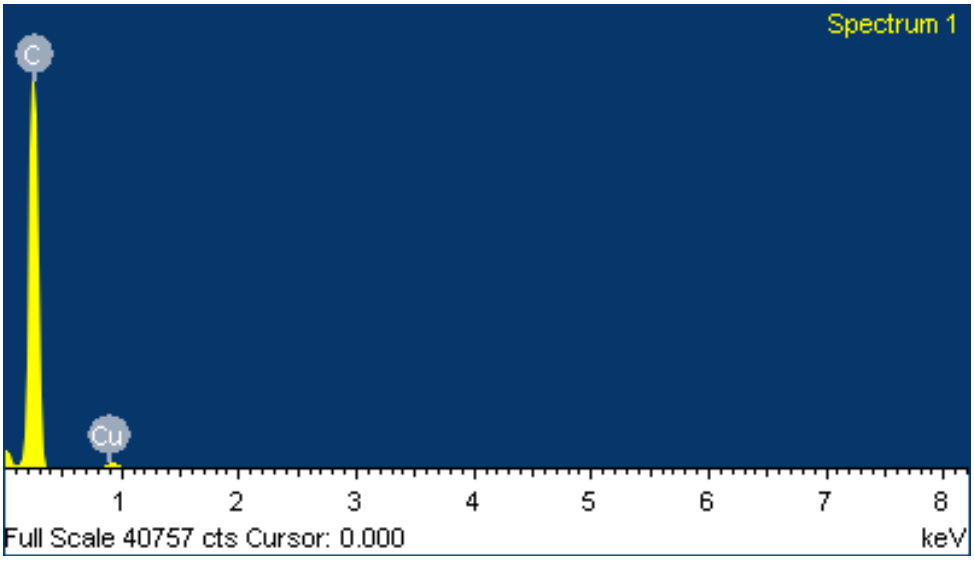


Fig. 36 Análisis elemental del depósito obtenida por Espectroscopia dispersiva de energía. A 70 °C, con un potencial de 0.70V

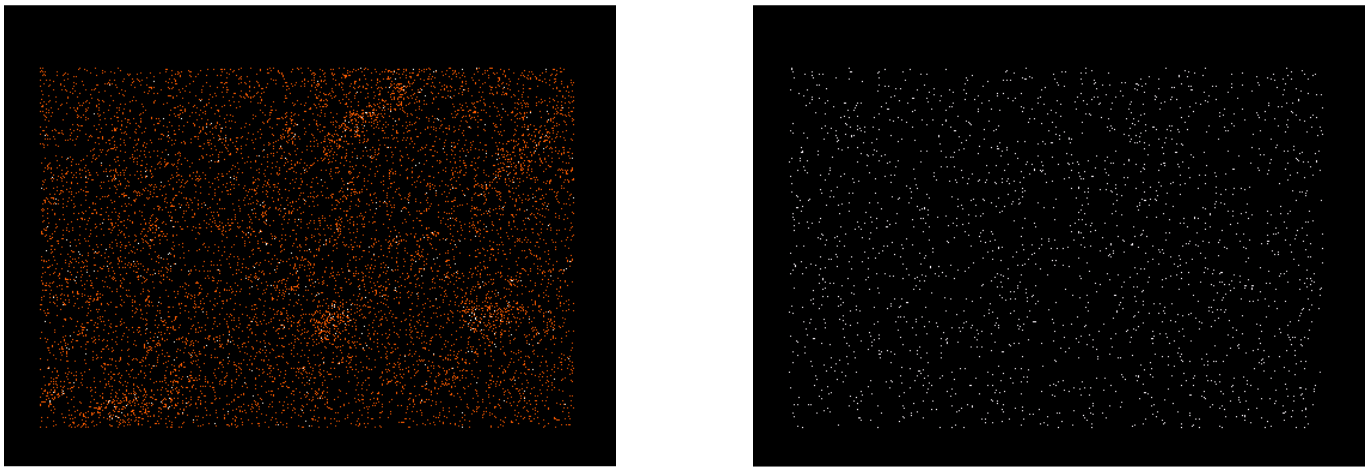


Fig. 37 Mapeo elemental del sistema lixiviado 6 días / reline a 70 °C con un tiempo de deposición de 300 s, a un potencial de -0.70 V.

Cómo se puede observar en la figura 35 se obtuvieron nanopartículas con el mismo tamaño, se presentó una nucleación instantánea. Por otra parte al realizarse el análisis elemental de depósito, se obtuvo 90% cobre y 10% plata. Esto se debe a diversos factores como el hecho de que estamos lixiviado un baño de plata con una matriz de latón qué es rica en cobre y muy probablemente lo que fue arrojado por la tecnica de voltamperometría cíclica es una aleación de Cu-Ag. En la figura 37 Se observa el mapeo elemental, se observa la presencia de plata, cobre, oxígeno y carbono.

Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas a futuro

5.1 Conclusiones

Al realizarse el análisis por SEM, se obtuvo como principal elemento en la electrodeposición el cobre ya que cómo se menciona este elemento también se lixivia en la solución, se caracterizó 10% de plata. Se puede considerar qué se cumple con los objetivos esperados, pero los factores qué no sé consideraron fue que al tener el DES preparado por mucho tiempo la plata pudo precipitar al fondo y disminuir su concentración ya que las concentraciones fueron pequeñas. Otra posible respuesta es que el baño de plata no es 100% plata si no que es una aleación Cu-Ag cual igual disminuye la presencia de la plata misma.

En general esta investigación se considera que cumplió con los objetivos planteados ya que se comprobó el recobro de plata con el estudio electroquímico de la misma y la caracterización.

Los resultados electroquímicos fueron muy satisfactorios. Los coeficiente de difusión al compararlos con los de la teoría son muy parecidos.

5.2 Perspectivas a futuro

En este apartado se sugieren mejorar algunos errores o parámetros qué no se tomaron en cuenta cómo es conocer la composición del baño de plata, por otra parte, ya que los DES tienden a tomar más tiempos en disolver un metal, como mejora dejar el lixiviado por tiempo más prolongado, y para evitar gastos energéticos realizarlo a temperatura ambiente para conocer su comportamiento.

Es un hecho que aún falta conocer más sobre este sistema para poder implementarlo a nivel Industrial, pero es un paso significativo para disminuir la contaminación al cambiar los métodos que son usados y presentan un impacto ambiental negativo.

Bibliografía

1. **Aleida A A, Isidro T R.** *Mineria en Mexico: panorama social, ambiental y economico.* CDMX : Educacion Ambiental , 2022. 978-607-626-061-6.

2. **Mexico, Camara Minera de.** *Mineria mexicana: sector esencial para la reactivacion economica .* CDMX : CAMIMEX, 2021.

3. *Controlling the deposition of silver and bimetallic silver/copper.* **Pyry-Mikko Hannula, Sven Pletincx, Dawid Janas, Kirsi.** 305-316, s.l. : Surface and Coatings T echnology, 2019, Vol. 374. ISSN 0257-8972.

4. *Mass transfer and current ef®ciency for the electrodeposition of silver in fluorosilicic acid solution.* **J.-S. DO, A.-S. HER.** 829-836, Netherlands : Journal of Applied Electrochemistry, 1999, Vol. 29. DOI: 10.1023/A:1003646119602.

5. *Estudio de sistemas de extracciòn con disolventes de Au (III) en medio chlorhìdrio con aminas y derivados organofosforos neutros.* **Gonzàles, Susana Martìnez.** Madrid : Universidad Complutense de Madrid , 1996.

6. *Scrapped jewel recycling for the gold and silver.* **Carol E B, Afonso H M.** 315-323, s.l. : R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2010, Vol. 63.

7. *Silver recycling from photo-processing waste using.* **Mochammad F H, Agus K.** 102-106, Yogyakarta : Indonesian Journal of Chemistry, 2002, Vol. 2.

8. *Electrochemical Study and Applications of Selective.* **Daniel M Y, Estefanía C R, Agustín C G.** 3739−3746, Oviedo : Analytical Chemistry, 2016, Vol. 88. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04568.

9. *Síntesis de membrana con líquidos iónicos soportados y su evaluación .* **Fuentes, C. E. Sánchez.** México : UAM-A, 2013.

10. *onic Liquids for Clean Technology.* **R., Seddon K.** 351-356, Biotechno : J. Chem. T ech, 1997, Vol. 68.

11. *onic liquids for sustainable processes : Liquid metal.* **Choudhary K. Li, H. y RogersR. D.** 15-21, s.l. : Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018, Vol. 11.

12. *A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications.* **K., Ghandi.** 44-53, s.l. : Green and Sustainable , 2014, Vol. 4.

13. *Ionic liquids - Solvents of the future.* **R., Rogers R. D. y Seddon K.** 792-793, 2003 : Science, Vol. 302. DOI: 10.1126/science.1090313.

14. *Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review.* **Thuy Pham T. P., Cho C.-W. y Yun Y.-S.** 352-372, s.l. : Water Research, 2010, Vol. 44.

15. *Deep Eutectic Solvents: Are They Safe?* **Laura Lomba *, Ma Pilar R, Estela S, Julia C, M a Pilar G, Diego E.** 10061, Zaragosa : aplied sciences , 2021, Vol. 11. https://doi.org/10.3390/app.

16. *Elechtrochemistry.* **Abbot A. P., Eardley G. A. , Farley N. , Griffith G. A. , Pratt H. A.** 1345, s.l. : Journal of Applied Elechtrochemistry, 2001, Vol. 31.

17. *Preparation of copper–silver alloy with different morphologies by a electrodeposition method in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid.* **Sun J., Ming T.-Yun , Qian H.-X. y Li Q.-S.** 227, Shenyang : Indian Academy of Sciences, 2019, Vol. 42.

18. *Characterization and electrochemical analysis of silver.* **Qlsong L, Huixuan Q, Xu F, HaljingS, Jie S.** Shenyang : Indian Acadamy of Sciences, 2020. https://doi.org/10.1007/s12034-020-02276-3Sadhana(0123456789().,-volV)FT3](012345.

19. *Silver electrocrystallization from a non-polluting aqueous leaching solution containing ammonia and chloride.* **A. Serruya, B.R. Scharifker, I. González, M.T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé,J. Appl.** 451-457, s.l. : Electrochem, 1996, Vol. 26.

20. *Silver electrocrystallization on vitreous carbon from ammonium hydroxide solutions.* **M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez, I. González, A. Serruya and B.R. Scharifker.** 1551-1558, CDMX : Electrochem. Soc, 1996, Vol. 143.

21. *Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath.* **Margarita Miranda-Hernandez, Manuel Palomar-Pardave, Nikola Batina, Ignacio GonzaleZ.** 81–93, CDMX : Electroanalytical Chemistry, 1997, Vol. 443.

22. *Electrodeposition of Silver Nanoparticles on ITO Films with Different Thickness and Application as LSPR Sensor.* **Jiaofeng Yang, a Xianhua Liu,a,z and Xiwen Dub.** Tianjin : The Electrochemical Societ, 2014, Vol. 3. DOI: 10.1149/2.0061412eel.

23. *Complexing agent study via computational chemistry for environmentally friendly silver electrodeposition and the application of a silver deposit.* **s.l. : Royal Society of chemistry, 2014, Vol. 4. DOI: 10.1039/c4ra05869k.**

24. *One-step preparation of silver electrodeposits from non-aqueous solvents.* Natalia G. Sousa, Camila P. Sousa, Othon S. Campos, Pedro de Lima-Neto, Adriana N. Correia. Ceará : Molecular Liquids, 2019. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111091..

25. *A Deep Eutectic Solvent as Leaching Agent and Electrolytic Bath forSilver Recovery from Spent Silver Oxide Batteries.* W. Sánchez-Ortiz, J. Aldana-González, Tu Le Manh, M. Romero-Romo, I. Mejía Caballero,M. T. Ramírez-Silva,E. M. Arce-Estrada,V. Mugica-Álvarez, y M. Palomar-Pardavé. CDMX : The Electrochemical Society, 2021, Vol. 198. DOI: 10.1149/1945-7111/abdb01.

26. ***estudios teorios y experimentales en la nuleaion y creimiento de cumulos metalios bajo condiiones de conveccion forzada.*** **Yemha, Maria Guadalupe Montes de Oa. CDMX : UAM-A, 2007.**

27. ***Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site.*** **Scharifker, B. R., & Mostany, J. 13-23, s.l. : Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1984, Vols. 177(1-2).**

28. ***Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases.*** **Díaz-Morales, O., Mostany, J., Borrás, C., & Scharifker, B. R. 345-351, s.l. : Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, Vol. 17(2).**

29. ***Theory of the chronoamperometric transient for.*** **Heerman, L., & Tarallo, A. 70-76, s.l. : Journal of, 1999, Vol. 470(1.**