

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Azcapotzalco  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Proyecto de Integración de Ingeniería Metalúrgica I

**“Lixiviación y cementación de plata a partir de pilas  
gastadas de óxido de plata mediante disolventes  
eutécticos profundos”**

P R E S E N T A:

**Patricia Pérez Miguel**

Matricula 2123029856

ASESORES:

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha  
Profesora-Investigadora, Departamento de Materiales, UAM  
mgmoy3108@gmail.com

Dr. Jorge Iván Aldana González  
Profesor-Investigador, Departamento de Materiales, UAM  
ivn.algo@gmail.com

Modalidad: Proyecto de Integración  
Trimestre Lectivo 19 – I

Ciudad de México, agosto 2019.

---

## DECLARATORIA

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

Yo, **Jorge Iván Aldana González**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Yo, **Patricia Pérez Miguel**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

---

“Nadie comete error más grande que  
aquel que no hace nada, porque piensa  
que como individuo puede hacer muy  
poco”

Edmundo Burke

---

## Agradecimientos...

Dedico este proyecto de Tesis a mis Profesores que estuvieron aportando a mi formación académica hasta la consumación profesional.

Agradezco el apoyo y orientación de mis asesores:  
Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha y el Dr. Jorge Iván Aldana  
González

Doy Gracias a mi Madre Nicolasa Miguel Andrés, qué con su trabajo y esmero apoyó cada decisión que tome. Sin ella, los cimientos de mi edificación serian solo escombros.

A mi familia en particular, que ha estado presente en todo momento.

Con todo mi cariño y ternura a Marco Antonio Osorio Oliva, ha sido mi sostén desde que lo conozco, ha tenido fe y me motiva en cada torrente descenso.

En general, doy gracias a las personas que conocí en algún momento, ellos aportaron parte de mi crecimiento.

---

## Resumen

El proceso de recuperación de plata en pilas gastadas se realizó en varias etapas; la primera a partir del desmantelamiento de la pila de  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn}$ , separando el cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) para una lixiviación posterior empleando Disolventes Eutécticos Profundos (DES), formado por Cloruro de Acetilcolina ( $\text{ChCl}$ ) y Urea en una proporción molar 1:2. En esta etapa también se trabajó con una solución sintética de Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y DES con la finalidad de controlar y contar con una referencia de la plata recuperada en las pilas.

Por segunda etapa se realizaron los estudios electroquímicos a través de Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), para recuperar la plata a partir de los licores de lixiviación mediante la electrodeposición de Ag y los resultados potencioestáticos que determinaron el proceso de nucleación y crecimiento sobre el electrodo de carbón vítreo.

Por última etapa se añadió una cantidad de Zinc a las 5 soluciones experimentadas para recuperar la plata mediante el Método de Cementación, en este proceso el metal precipitado se deposita o cementa sobre el metal añadido obteniendo finalmente partículas metálicas de Plata. Los polvos que se obtuvieron de las pilas se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD). Los electrodepósitos obtenidos de Ag se caracterizaron por Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS) y Microscopia electrónica de barrido (SEM).

---

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Carbón Vítreo	(GC)
Cloruro de Acetilcolina /Urea	(ChACl)/(U)
Cloruro de Plata	(AgCl)
Contra electrodo	(CE)
Corriente de Pico Anódico	( $i_{pa}$ )
Corriente de Pico Catódico	( $i_{pc}$ )
Cronoamperometría	(CA)
Densidad de corriente ( $Acm^{-2}$ )	(j)
Difracción de Rayos X	(XRD)
Disolventes Eutécticos Profundos	(DES)
Disolvente Molecular	(S)
Electrodo de Causi-referencia	(QRE)
Electrodo de Trabajo	(ET)
Electrodo de Referencia	(ER)
Espectroscopía de energía dispersa de rayos X	(EDS)
Hidróxido de Potasio	(KOH)
Hidróxido de Sodio	(NaOH)
Iones metálicos	(M)
Intensidad de Corriente	(I)
Ligando	(L)
Líquidos Iónicos	(ILs)
Mililitros	(ml)
Milivoltios /Voltios	(mV)/(V)
Microscopia electrónica de barrido	(SEM)
Nitrato de Plata	(AgNO <sub>3</sub> )
Óxido de Plata/ Plata	(Ag <sub>2</sub> O)/(Ag)
Óxido de Zinc/Zinc	(ZnO)/(Zn)
Potencial de Circuito Abierto	(OCP)
Potencial de Electrodo	(E)
Potencial de Pico Anódico	( $E_{pa}$ )
Potencial de Pico Catódico	( $E_{pc}$ )
Peligrosidad de los Residuos	(CPR)
Tiempo	(t)
Voltamperometría Cíclica	(VC)

---

# Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>6</b>
Contenido.....	8
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>11</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>13</b>
<b>2. Marco Teórico.....</b>	<b>15</b>
Hidrometalurgia .....	15
2.2 Disolvente Eutéctico Profundo .....	16
2.3 Cementación .....	19
2.4 Generalidades sobre las Pilas.....	19
2.4.1 Funcionamiento de una pila .....	20
2.4.2 Pilas de óxido de Plata: Componentes y Materiales .....	20
2.4.5 Reacciones Químicas que ocurren dentro de la Pila: .....	21
2.4.6 Aplicaciones/ Elementos que componen la pila.....	21
<b>3. Estado del Arte .....</b>	<b>22</b>
3.1 Eliminación de pilas y Baterías en México .....	23
<b>4. Objetivos.....</b>	<b>24</b>
4.1 Objetivo general.....	24
4.1.1 Objetivos Específicos.....	24
4.1.2 Objetivos Operativos.....	24
<b>5. Justificación.....</b>	<b>25</b>
5.1 Justificación Ambiental: .....	25
5.2 Justificación Tecnológica: .....	25
5.3 Justificación Social: .....	25
<b>6. Desarrollo Experimental.....</b>	<b>25</b>
6.1 Material Utilizado .....	26
6.2 Metodología .....	27
<b>7. Resultados y Análisis.....</b>	<b>32</b>
7.1 Voltamperometría cíclica.....	32
7.2 Cronoamperometría .....	36

---

7.3 Caracterización por XDR, EDS y SEM.....	39
<b>8. Conclusiones.....</b>	<b>44</b>
<b>9. Referencias .....</b>	<b>45</b>
<b>10. Anexo 1 .....</b>	<b>49</b>
10. 1 Técnicas electroquímicas: Voltamperometría.....	50
10.1.1 Voltamperometría Cíclica (VC).....	50
10.1.2 Velocidad de barrido en VC.....	52
10.1.3 Cronoamperometría (CA) .....	52
10.2 Técnicas de caracterización de Materiales.....	53
10.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	53
10.2.2 X-Ray Energy Dispersive Spectrometry (XEDS).....	54
<b>11. Anexo 2 .....</b>	<b>54</b>
11.1 Propuesta de proyecto integrador .....	54

---

## Lista de tablas

Tabla 1. Los reactivos lixiviantes más comunes. ....	16
Tabla 2. Estado del Arte de los Medios utilizado para la recuperación de Plata.....	23
Tabla 3. Materiales empleados para el desarrollo de la investigación. ....	26
Tabla 4. Variables usadas para la adición de Zn en distintas soluciones Sintéticas de Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). ....	30
Tabla 5. Análisis composicional de las muestras correspondientes a 180 s, en el sistema de los licores de $\text{ChACl}$ : urea + lixiviado del cátodo por 24 horas, a $70^\circ\text{C}$ . ....	42

---

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de un punto eutéctico en un componente doble diagrama de fases [13].	17
<b>Figura 2.</b> Estructuras de algunas sales de haluros y donantes de enlaces de hidrógeno. Utilizado en la formación de disolventes eutécticos profundos [8].	18
<b>Figura 3.</b> Partes de una pila de óxido de plata [22].	21
<b>Figura 4.</b> Pila que se usó en la investigación: a) parte física de la pila tipo botón, b) residuos obtenidos de los polvos de $\text{Ag}_2\text{O}$ secos, después de 2 h a $90\text{ }^\circ\text{C}$ .	27
<b>Figura 5.</b> DES compuesto por: cloruro de acetilcolina (>99%, Sigma-Aldrich) y Urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 99%, Sigma-Aldrich), durante 4 h a $90\text{ }^\circ\text{C}$ .	28
<b>Figura 6.</b> Instalación del recirculador hacia la celda: se lixivió 4.5 g de $\text{Ag}_2\text{O}$ y 90 mL de DES, temperatura en el recirculador de $10\text{ }^\circ\text{C}$ , a 100 rpm.	28
<b>Figura 7.</b> Esquema de la instalación de la celda electroquímica de tres electrodos, trabajo (ET), cuasi-referencia (QRE) y contra electrodo (CE).	29
<b>Figura 8.</b> Esquema de un potenciostato-galvanostato con un equipo de cómputo unido a la celda electroquímica de 3 electrodos.	29
<b>Figura 9.</b> Voltamperometría cíclica a $20\text{ mVs}^{-1}$ , en el lixiviado de la pila constituido por cloruro de acetilcolina: Urea + polvos del cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), la duración del lixiviado fue de 24 h.	33
<b>Figura 10.</b> Voltamperogramas lineales en $\text{ChCl: U} + \text{Ag}_2\text{O}$ , partiendo de un potencial de circuito abierto hacia el sentido catódico.	34
<b>Figura 11.</b> Curva de calibración correspondiente a la variación de la corriente de pico catódico con respecto a la concentración de $\text{Ag}^+$ .	34
<b>Figura 12.</b> Voltamperometrías lineales a diferentes concentraciones de nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ), obtenidos en la mezcla eutéctica: Cloruro de acetilcolina: Urea + $\text{AgNO}_3$ , efectuados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ a $20\text{ mVs}^{-1}$ .	35
<b>Figura 13.</b> Transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema eutéctico constituida por $\text{ChCl: urea} +$ lixiviado del cátodo por 24 horas.	37
<b>Figura 14.</b> Dependencia lineal de la corriente de pico catódica (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La línea sólida representa el ajuste lineal a los datos experimentales.	39
<b>Figura 15.</b> Depósitos metálicos de Ag de ambas soluciones: a) Sintética de $\text{AgNO}_3$ , y b) de pilas de óxido de plata, respectivamente.	40
<b>Figura 16.</b> Difractograma de rayos X para los polvos del cátodo, de la batería utilizada en la investigación.	40
<b>Figura 17.</b> Difractograma de rayos X de la solución sintética, con 0.16 g de $\text{AgNO}_3$ y 5 mL de DES, con una adición de Zn de 0.25 g, a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y 24 h.	41
<b>Figura 18.</b> a) Micrografía del electrodepósito de Ag a 180 s, en el sistema de los licores $\text{ChCl: urea} +$ lixiviado del cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) por 24 horas, a $70\text{ }^\circ\text{C}$ , b) Espectro de Ag recuperada obtenido en el área de la micrografía mostrada.	42

---

<b>Figura 19.</b> Imágenes SEM obtenidas a -0.7 V en el sistema de los licores ChACl: urea + lixiviado del cátodo (Ag <sub>2</sub> O) por 24 h, a 70 °C a diferentes magnificaciones: A) 10000X, B) 30000X, y C) 30000X, y D) Espectro del análisis elemental.....	43
<b>Figura 20.</b> Señal de excitación en VC [41].....	51
<b>Figura 21.</b> Voltamperograma para VC.....	51
<b>Figura 22.</b> Influencia entre la intensidad de corriente contra en el aumento de la velocidad de Barrido [44]. .....	52
<b>Figura 23.</b> A) Forma de Onda de potencial para la cronoamperometría de doble pulso, B) Curva i-t resultante de la aplicación de la onda de potencial. ....	53

---

# 1. Introducción

Los minerales que contienen plata presentan una importancia en la actualidad, debido a su explotación, así como sus múltiples aplicaciones, tanto en la industria química o metalúrgica como en la vida diaria. La plata es uno de los siete metales conocidos desde la antigüedad. Se menciona en el libro de Génesis; y los montones de escoria hallados en Asia Menor e islas del mar Egeo, indican que el metal comenzó a separarse del plomo al menos cuatro milenios antes de Cristo [1]. Su símbolo químico de la plata es Ag y procede del latín *argentum* (“arg” que significa blanco o brillante). Este metal despertó una gran fascinación en las primeras civilizaciones, ya que este elemento poseía, en comparación con los otros metales que les eran conocidos, un brillo perdurable, gran maleabilidad y resistencia al calor [2,3]. La plata pura es un metal brillante, resistente, dúctil y maleable, de todos los metales tiene el color blanco óptico reflectiva más alto y la conductividad térmica y eléctrica más alta, presenta un brillo blanco metálico susceptible al pulimiento. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso [2]. Su peso y número atómicos es de  $107.88 \text{ g mol}^{-1}$  y  $47 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. Las temperaturas de fusión y ebullición de la plata son  $960.5$  y  $1955 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Es menos maleable que el estaño, plomo, zinc y oro, pero más maleable que el cobre, aluminio, hierro y platino [4]. La plata ocupa el lugar 66 en abundancia entre los elementos de la corteza. No existe en estado puro; los sedimentos más puros están en México, Perú y Noruega, donde las minas han sido explotadas durante años. Se puede encontrar en estado nativo aunque generalmente se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata, como con azufre (argentita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), arsénico (proustita,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), antimonio (pirargirita,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) o cloro (plata córnea,  $\text{AgCl}$ ) siendo sulfuros y sulfosales su forma principal. La mayor parte de su producción aproximadamente las tres cuartas partes se obtiene como un subproducto, sobre todo del cobre y plomo [1, 2]. La extracción de metales en el mundo se realiza a partir de minerales que contengan un porcentaje significativo de lo que se desea obtener. Estos procesos se realizan por dos vías: pirometalúrgica e hidrometalúrgica. La extracción pirometalúrgica de un metal se realiza con minerales de alta y media ley. Además, el producto final contiene un porcentaje alto de impurezas. Este proceso no es el ideal para minerales con leyes bajas, debido a que se perdería dinero y materia prima en el proceso de recuperación. La extracción hidrometalúrgica de un metal se puede realizar con minerales de baja ley. Estos procesos

---

requieren de un agente lixivante, que puede ser ácido o básico, según el mineral a emplear. Además, requiere de equipos y medios acondicionados para dicha extracción. Con estos métodos, se logran producciones más limpias, con mayor eficiencia y mayor porcentaje de recuperación de metal. Es una técnica que no impacta el medio ambiente de una manera directa, aunque, si no se manejan bien los sitios donde se realizan, se puede ocasionar fuertes impactos ambientales, debido a los agentes lixiviantes empleados [5]. Por tal razón, desde entonces la plata se le ha empleado para un sinnúmero de propósitos y aplicaciones: acuñación de monedas (base del sistema monetario de varios países), manufactura de joyas, baterías y pilas, emulsiones fotográficas, aleaciones, cubiertos de mesa, plateado de objetos, equipos electrónicos, catalizadores, aleaciones para soldaduras, cojinetes y en la elaboración de armas [6]. Las pilas contienen elementos altamente contaminantes y que no se degradan fácilmente. Se destaca su contenido de mercurio, zinc, cromo, arsénico, plomo o cadmio. A los 50 años de desechada comienza su degradación, pero seguirán siendo nocivos durante más de mil años. En términos generales, las pilas, al ser desechadas se oxidan con el paso del tiempo por la descomposición de sus elementos y de la materia orgánica que las circunda, lo que provoca daños a la carcasa o envoltura y, por consiguiente, la liberación al ambiente de sus componentes tóxicos a los suelos cercanos y a los cuerpos de agua superficiales o subterráneos. Otras causas de considerable importancia que contribuyen a la liberación de esos componentes son los incendios de los basureros o la quema intencional de basura, lo cual resulta en una liberación significativa de esos contaminantes al aire [7].

El presente trabajo se desarrolla con el fin de recuperar plata a partir de las baterías utilizadas convencionalmente en relojes, calculadoras, controles de televisión, lámparas de mano, etc. con la finalidad de generar un grado de mitigación en los problemas medio ambientales vistos hoy en día, seguido de un medio secundario de obtención de plata, de este metal debido a su alto grado de demanda a nivel global industrial. Entonces se busca un medio de lixiviación diferente a los medios tradicionales, y se propone los Disolventes Eutécticos Profundos (DES) compuesto por: cloruro de acetilcolina y urea. En particular, los DES son típicamente, menos costosos, no tóxicos y biodegradables, lo cual brinda una alternativa viable en la síntesis de óxidos metálicos [8].

---

## 2. Marco Teórico

### Hidrometalurgia

La hidrometalurgia u operaciones por vía húmeda se caracterizan por el empleo de reactivos que son líquidos y se utilizan a temperaturas próximas al ambiente. Como su fin es la obtención del metal, es preciso que se pueda extraer la mayor cantidad posible, esta disolución debe ceder fácilmente el metal con ayuda de precipitadores adecuados y buscar el medio para que el disolvente libre de metal se incorpore de nuevo al proceso [9]. Según el autor Habashi define la hidrometalurgia como tecnología de la extracción de metales de sus minerales por métodos acuosos. Además, envuelve dos etapas distintas: disolución selectiva del metal de interés de un mineral – un proceso conocido como lixiviación y recuperación selectiva del metal de interés de la solución, una operación que envuelve un método de precipitación. Propone las siguientes ventajas de los procesos hidrometalúrgicos, comparándolo con los procesos pirometalúrgicos:

- No produce  $\text{SO}_2$ , al tratar minerales tipo sulfuro.
- El consumo de energía es menor, debido a las bajas temperaturas que se manejan.
- No hay formación de polvos que afecten los procesos en la planta.
- Es posible tratar minerales complejos y de baja ley.

Habashi propone entonces el término de la lixiviación como un proceso de extracción de un componente soluble a partir de un sólido, por medio de un disolvente, mencionan algunos agentes lixiviantes, como el agua, ácidos (sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fluorhídrico, agua regia, entre otros), bases (hidróxido de sodio, hidróxido de amonio), soluciones salinas acuosas (carbonato de sodio, cianuro sódico, sulfuro de sodio, cloruro de sodio, entre otros), soluciones acuosas de cloro e hipoclorito (cloro acuoso, hipoclorito de sodio, ácido hipocloroso) [10]. Benavente considera que para ocurra la lixiviación, debe emplearse un reactivo, llamado lixivante, cuyo objetivo es solubilizar el medio acuoso el metal que se quiere recuperar [11], y pone en comparación algunos reactivos, como se muestra en la Tabla 1.

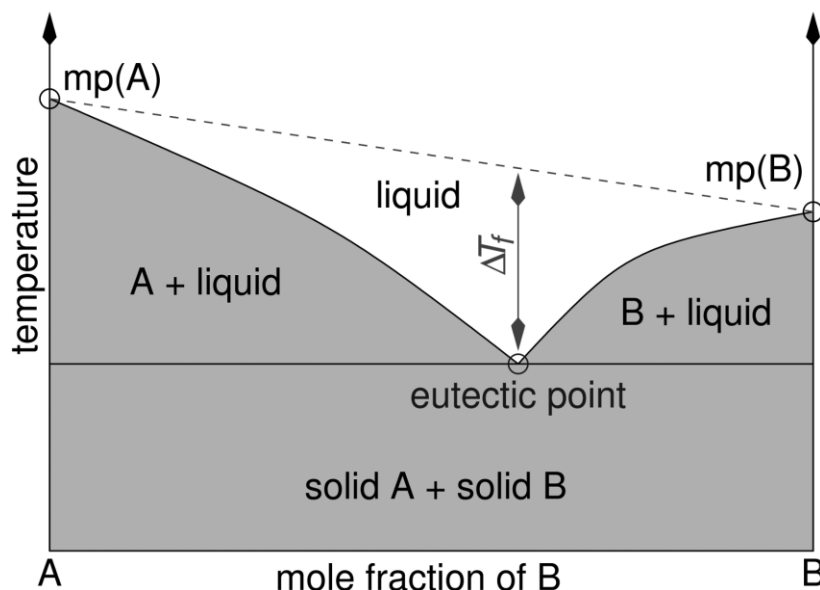
Tabla 1. Los reactivos lixiviantes más comunes [11].

Ácidos	Básicos	Complejantes	Oxidantes	Reductores
Sulfúrico	Hidróxido	Sulfato de amonio	Cloruro férrico	Anhídrido sulfuroso
Clorhídrico	Carbonato de sodio	Cianuro de sodio	Sulfato férrico	Hidrógeno
Nítrico	Amoniaco	Cloruro de sodio	Hipoclorito de sodio	Ácido sulfhídrico
Sulfuroso	Carbonato de amonio	Tiourea	Peróxido de Hidrógeno	

Por otra parte, debido a que muchos disolventes convencionales utilizados son inflamables, volátiles, o tienen efectos agudos o crónicos en la salud, se buscan disolventes alternativos para llevar a cabo reacciones y procesos libres de disolventes, que contribuyan a proveer condiciones más seguras para los trabajadores [12].

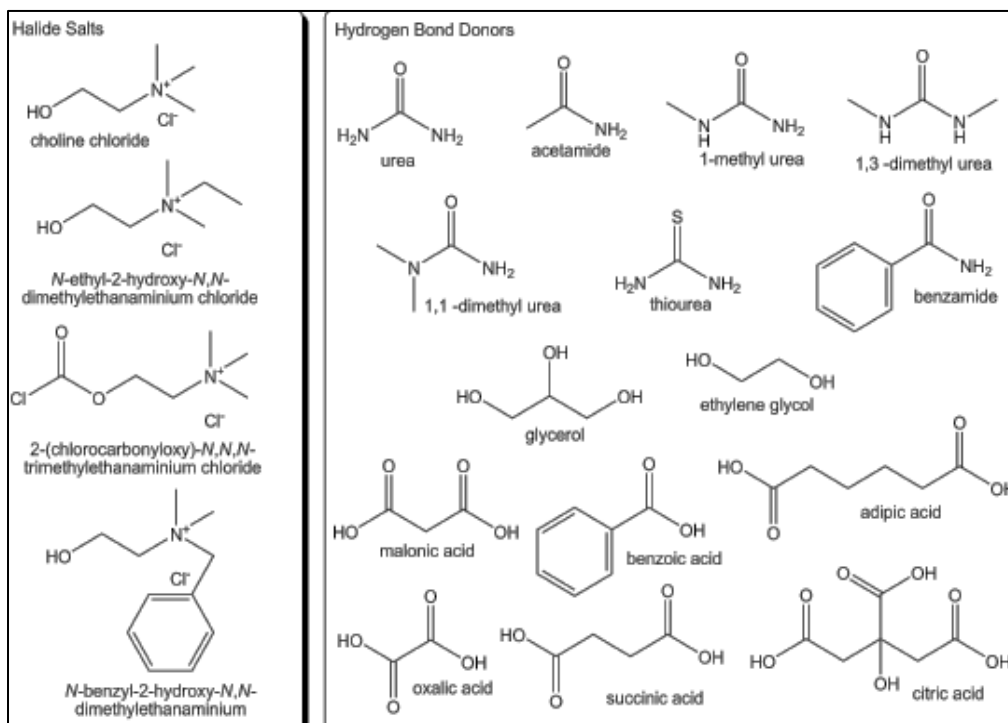
## 2.2 Disolvente Eutéctico Profundo

Las mezclas eutécticas de bajo punto de fusión (*Deep Eutectic Solvents*, DES) donde se incluyen los sistemas que presentan una transición vítrea, se obtienen al calentar dos o más sólidos inmiscibles en una proporción determinada que sufren un cambio de fase sólido-líquido a una temperatura determinada, llamada punto eutéctico, comportándose a estos efectos como si fuese un líquido puro [13]. Los DES son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases Lewis o Brønsted que contienen una variedad de especies aniónicas y/o catiónicas. Incorporan uno o más compuestos en una forma de mezcla, para dar un eutéctico con un punto de fusión mucho más bajo que cualquiera de los componentes individuales [8], ver la Figura 1.



**Figura 1.** Representación esquemática de un punto eutéctico en un componente doble diagrama de fases [13].

Mientras que los DES y los líquidos iónicos (ILs, *Ionic Liquids*) tienen propiedades químicas diferentes, tienen propiedades físicas similares, los DES tienen en particular el potencial como disolventes sintonizables que pueden adaptarse a un tipo particular de química; también exhiben una baja presión de vapor, un intervalo de líquido relativamente amplio y no inflamabilidad. La amplia gama de donantes de enlaces de hidrógeno disponibles significa que esta clase de DES es particularmente adaptable. Las propiedades físicas del líquido dependen del donante de enlaces de hidrógeno y se adaptan fácilmente para aplicaciones específicas [8], ver la Figura 2. Los ILs son sales y son excelentes disolventes pero el uso inapropiado de estos disolventes lleva a la degradación o descomposición de los componentes dando lugar a formación de compuestos orgánicos volátiles [14]. Estas dificultades han llevado a pensar a algunos investigadores que estos disolventes podrían ser incluso más tóxicos que los disolventes convencionales y con una menor probabilidad de biodegradación [15].



**Figura 2.** Estructuras de algunas sales de haluros y donantes de enlaces de hidrógeno.

Utilizado en la formación de disolventes eutécticos profundos [8].

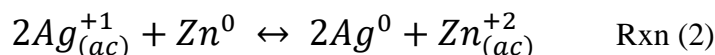
Actualmente, los DES son empleados para disolver los iones metálicos. Es vital comprender cómo se comportan estos iones metálicos cuando se disuelven en un DES. Las desviaciones del comportamiento ideal son notoriamente difíciles de caracterizar en disolventes moleculares. Abbott et al. han utilizado mediciones electroquímicas de equilibrio para determinar los coeficientes de actividad para sales metálicas en DES y determinaron cómo varían con la concentración. En principio, no hay diferencia en la forma en que los iones metálicos (M) se comportan en DES y cualquier disolvente molecular (S). El ion metálico interactúa con cualquier ligando (L) disponible, y la constante de equilibrio y, por lo tanto, las especies presentes dependen de la concentración de sal en solución y de la acidez relativa de Lewis o Brønsted, como se muestra en la reacción (1) [8].



---

## 2.3 Cementación

La cementación es un proceso de precipitación química que permite retirar iones en solución agregando un metal precipitante. En el caso de iones metálicos disueltos la reacción se favorece agregando un metal más activo, según la serie electroquímica, como reactivo para formar un precipitado conocido como cemento. La reacción general para la obtención del cemento de plata con polvos de zinc es la reacción (2):



Esta se desglosa a partir de las dos semirreacciones mostradas en (3) y (4):



En general, mientras mayor sea el potencial de celda de la reacción de cementación, mayor será la tendencia a precipitar impurezas, ya que éstas se encontrarán comprendidas con mayor probabilidad, en cierto intervalo de potenciales, por lo que se verán favorecidas para precipitar en conjunto [16]. Este método, se ha desarrollado en forma general, para la recuperación de metales contenidos en soluciones acuosas, conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución agotada se pone a reaccionar con un segundo metal menos electronegativo. De esta manera una reacción de intercambio de metal-metal, para formar ppm del primer metal. El potencial de reducción de la solución es medido durante la reacción y la ppm son separadas de la solución, cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado [17].

## 2.4 Generalidades sobre las Pilas

Una pila eléctrica es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica por un proceso químico transitorio, tras de lo cual cesa su actividad y han de renovarse sus elementos constituyentes, puesto que sus características resultan alteradas durante el mismo. Se trata de un generador primario. Esta energía resulta accesible mediante dos terminales que tiene la pila, llamados polos, electrodos o bornes. Uno de ellos es el polo positivo o ánodo y el otro es el polo negativo o cátodo [18]. Pila eléctrica es un dispositivo que convierte la energía química en eléctrica. Todas las pilas están formadas por un electrolito (que puede ser líquido, sólido o pastoso), un electrodo positivo y otro negativo [19]. Por su electrolito, las pilas se

---

pueden clasificar en secas y húmedas. Por su duración y de acuerdo con el tipo de manejo requerido, las pilas pueden agruparse en: primarias o desechables y secundarias o recargables [20].

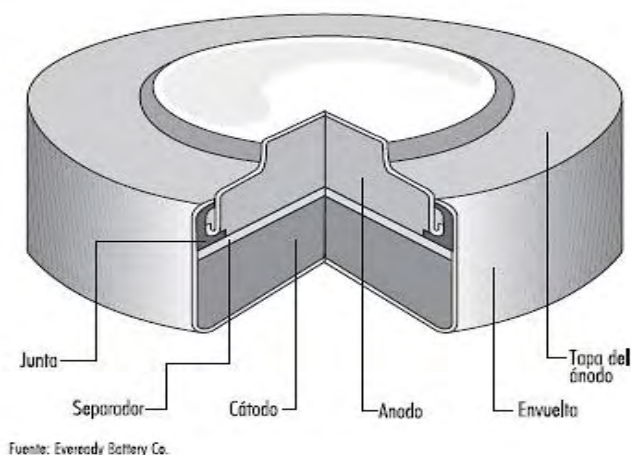
#### **2.4.1 Funcionamiento de una pila**

El electrolito es un conductor iónico; mientras que un electrodo genera electrones y el otro los acepta. Al conectar los electrodos al circuito que se quiere alimentar, se produce una corriente eléctrica [19]. La corriente eléctrica es el desplazamiento de electrones a través de un conductor. Para producir una reacción “REDOX” (reducción-oxidación). Esta reacción química viene acompañada por un intercambio de electrones. Los materiales de los electrodos (cátodo y ánodo) son de metales diferentes y se insertan en electrolito (sustancia en forma líquida o gel que contienen los iones de ambos electrodos). Una membrana porosa o separador evita el contacto directo entre el cátodo y ánodo. Los átomos del ánodo pasan al electrolito en forma de iones lo cual libera los electrones. El ánodo sufre lo que químicamente se conoce con el nombre de “oxidación” (pérdida de electrones). Estos electrones atraviesan el circuito exterior y llegan al cátodo donde reaccionan con sus iones originando la formación de átomos metálicos que se depositan sobre el electrodo. Los cationes (iones del cátodo) sufren lo que químicamente se denomina “reducción” (ganancia de electrones) [21]. La corrosión del ánodo provoca la electrólisis en el electrolito, lo que resulta en la producción de gas de hidrógeno, un aumento de la presión interna y la expansión de la celda. El mercurio se ha utilizado en el pasado para suprimir la corrosión, a pesar de sus efectos perjudiciales sobre el medio ambiente [22].

#### **2.4.2 Pilas de óxido de plata: Componentes y Materiales**

La pila de óxido de plata; consta de 2 recipientes que contienen el metal negativo (ánodo) y el material positivo (cátodo). Ambos recipientes actúan como polos o electrodos negativo y positivo. Un separador: (malla aislante) interno evita que ambos materiales entren en contacto, pero permite el intercambio de iones (átomos con carga eléctrica) entre cátodo y ánodo. El material del ánodo es el Zinc (Zn) mientras que del cátodo es el óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). El electrolito: (NaOH o KOH) permite la conexión eléctrica entre el cátodo y ánodo, sin que exista un contacto directo entre ambos materiales (lo cual produciría el corto circuito interno de la pila). La junta de separación de aislante polímero sirve para que los recipientes que contienen el cátodo y ánodo no se encuentren en contacto entre sí. Además, actúa como

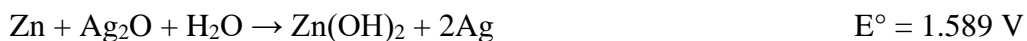
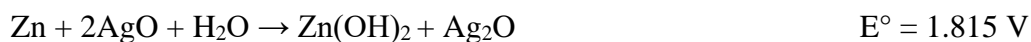
un elemento para garantizar la estanqueidad de la pila y evitar que salgan componentes químicos al exterior, ver en la Figura 3. En el circuito exterior los electrones circulan del ánodo al cátodo. El ánodo es el polo (-) mientras que el cátodo es el (+). En la pila de óxido de plata, el ánodo es el zinc mientras que el cátodo es el óxido de plata [21].



**Figura 3.** Partes de una pila de óxido de plata [22].

#### 2.4.5 Reacciones Químicas que ocurren dentro de la Pila [18]:

Las reacciones electroquímicas asociadas con la descarga de una batería de óxido de zinc / plata como sistema primario generalmente se consideran como las siguientes. El cátodo o electrodo positivo es óxido de plata y puede ser  $\text{Ag}_2\text{O}$  (monovalente),  $\text{AgO}$  (divalente) o una mezcla de los dos. El ánodo o electrodo negativo es zinc metálico, y el electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio. Las reacciones químicas y los potenciales asociados en condiciones estándar son:



La reacción total de la celda con electrolito de KOH al 31% a 25 ° C es:



#### 2.4.6 Aplicaciones/ Elementos que componen la pila

Algunas aplicaciones incluyen: Uso en calculadoras, relojes y cámaras fotográficas. Usualmente de tipo botón pequeñas, contienen alrededor de 1% de mercurio. La pila de óxido de plata: Zn (10-11%), Hg (<1%), Ag (28-30 %), Fe (40-45%), KOH/ NaOH (8%), Papel + Plástico (5%),  $\text{H}_2\text{O}$  (3%), Mn (2%), Ni (2%) y otras (4%) [23].

---

### 3. Estado del Arte

A continuación, se presenta algunas de las investigaciones dentro del área de la Hidrometalurgia y la recuperación de metales en diferentes tipos de pilas desechadas utilizando distintos medios de disolución: Romina *et al*, presenta una metodología para procesar mediante hidrometalurgia los materiales contenidos en pilas gastadas del tipo níquel hidruro metálico (Ni-MH). Con el objetivo de valorizar los materiales catódicos y anódicos de baterías gastadas del tipo Ni-MH mediante procesos hidrometalúrgicos de lixiviación y precipitación de sales [24]. Alvarado *et al*, realizaron un estudio de la clasificación de las pilas alcalinas y trabajaron el proceso de recuperación de Zinc, empleando una solución acuosa de ácido sulfúrico, el porcentaje recuperado de Zinc fue de 47.19%, se basaron en el método de Box– Behnken [25]. Sadot *et al* (2013) trabajaron en pilas tipo botón de óxido de mercurio. Las pilas botón fueron disueltas en algún ácido o mezcla de ácidos (ácido + base). Esto con la finalidad de recuperar los metales en forma salina, encontrando un medio de disolución idóneo para la recuperación de los metales que constituye una la pila [26]. Cavallero *et al*, investigaron la separación y transformación del Zinc (ánodo) y del Manganeso (cátodo); obteniendo sulfuro de zinc y dióxido de manganeso. Con el objetivo de tratar los componentes de las pilas alcalinas para transformarlos en compuestos de utilización industrial. Estos se van a transformar en sulfuro de zinc y en dióxido de manganeso, además que son las formas en que se encuentran en la naturaleza, por los que no han referencia de ser contaminantes de un ambiente, ya que se encuentran inmovilizados químicamente, quitando la capacidad de disolución en un medio acuoso [27].

Otros autores han destinado sus investigaciones a la recuperación de la plata en específico, a partir de dispositivos eléctricos y electrónicos desechados, haciéndose un análisis de la pureza en porcentaje de la recuperación del elemento variando el medio de solución. Parte de estas investigaciones son presentadas a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2. Estado del Arte de los medios utilizado para la recuperación de plata.

<b>Año/Referencia</b>	<b>Batería</b>	<b>Medio</b>	<b>Pureza Ag (%)</b>
2010 [28]	Ag <sub>2</sub> O	1 M HCl	99.99
2010 [29]	Monitor de plasma de TV	Ácido y tiourea	100
2012 [30]	Ag <sub>2</sub> O-Zn	Acidithiobacillus	98.5
2013 [31]	Teléfonos móviles	Ácido y tiourea	100
2013 [32]	Pilas botón	NH <sub>3</sub>	99.9
2015 [33]	Ag <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	80
2017 [34]	Desechos de Plata	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	91.27

### 3.1 Eliminación de pilas y Baterías en México

La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos; clasifica a las baterías celdas y pilas, el cual corresponde a los residuos que están sujetos a condiciones particulares de manejo; así mismo clasifica estos desechos dentro de su Código de Peligrosidad de los Residuos (CPR) como tóxicos (T). Sin embargo, no existe en México, hasta la fecha de elaboración de este trabajo una legislación encargada de indicar el proceso correcto de eliminación de las pilas y/o baterías; es por ello que las pilas y baterías se continúan desechando de una manera inapropiada, en el mejor de los casos van a dar a tiraderos municipales que cumplen con las especificaciones técnicas, aunque esto no signifique que cuentan con programas de manejo para este tipo de residuos, y en el peor de los casos, se tiran cerca de ecosistemas frágiles, cuerpos de agua o se emiten al aire sus componentes tóxicos a través de la quema de basura [35].

---

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Realizar las técnicas de lixiviación y cementación para la recuperación de plata que compone una pila de óxido de plata empleando un disolvente eutéctico profundo.

#### 4.1.1 Objetivos Específicos

1. Realizar la lixiviación de pilas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de acetilcolina y urea, en una relación molar 1:2.
2. Estudiar el electrodeposición de Ag a partir del lixiviado y de una solución sintética mediante Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA).
3. Realizar la cementación de Ag a partir de la adición de Zn en diferentes condiciones.
4. Estudiar los electrodepositos de Ag por medio de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDS) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### 4.1.2 Objetivos Operativos

- Triturar y preparar el polvo de pilas ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y lixiviar en un disolvente eutéctico profundo compuesto por: cloruro de acetilcolina y urea con una relación molar de 1:2.
- Estudiar el electrodeposición de Ag a partir de una solución sintética de  $\text{AgNO}_3$  y del lixiviado en el DES de pilas mediante Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA).
- Cementar muestras de ambos DES (pilas y nitrato de plata) añadiendo polvos de Zinc a diferentes condiciones experimentales.
- Caracterizar Ag recuperada de la cementación por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDS) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

---

## **5. Justificación**

El presente trabajo tiene la finalidad de proporcionar una solución al problema de consumo de pilas en México, ya que el mal manejo después de su vida útil constituye un problema de impacto al medio ambiente, por su alta toxicidad de metales que le componen y su falta de contribución a la reutilización de este residuo al ser desechada al final de su consumo.

### **5.1 Justificación Ambiental:**

Muchas veces las pilas son enterradas o quemadas con los demás desechos. Además de que tardan muchísimos años en desintegrarse, emanan sustancias peligrosas que contaminan el suelo, las plantas y el agua subterránea. Se tiran a la basura y acaban oxidándose en los vertederos, liberando el mercurio que contienen contaminando así suelos y aguas [36].

Según la Asociación Ambientalista Greenpeace señalan que se usan alrededor de 10 pilas desechables por año en México (400-120 g de tóxicos) y se tiran 35500000 kilos de pilas y baterías. En México cada habitante consume en promedio seis pilas primarias no recargables al año [37].

### **5.2 Justificación Tecnológica:**

Al utilizar un nuevo medio como los DES, se aporta un cambio, los medios ácidos convencionales que contaminan, se disminuye los residuos ya que este al ser un producto orgánico no tóxico que se desecha sin ningún problema por ser biodegradable.

### **5.3 Justificación Social:**

Al obtener plata a base de baterías gastadas se contribuye a disminuir el proceso de extracción en minas, que son procesos contaminantes y que consumen energía, con costos altos.

## **6. Desarrollo Experimental**

---

## 6.1 Material Utilizado

En la Tabla 3, se presentan los materiales empleados en la experimentación, estos abarcan el material de uso general, los reactivos, precursores de los metales y equipos.

Tabla 3. Materiales, equipos y reactivos empleados para el desarrollo de la investigación.

<b>Material de Uso General</b>	Electrodo de Trabajo: carbón Vítreo (ET)
	Electrodo de Referencia (ER): alambre de Ag
	Contra electrodo: barra de grafito (CE)
	Termómetro/agitador magnético
	Vaso de precipitado (5 mL)
<b>Reactivos/Metales de Consumo</b>	Cloruro de Acetilcolina (ChACl)
	Urea (U)
	Pilas de óxido de plata ( $Ag_2O$ -Zn)
	Polvo de nitrato de plata (Ag)
	Polvo de Zinc (Zn)
	Agua desionizada
<b>Aparatos/Equipo</b>	Potenciostato - Galvanostato
	Horno deshidratador-secado
	Parrilla eléctrica con agitador
	Balanza analítica / Computadora
	Difractómetro de Rayos X
	Microscopio electrónico de barrido
	Recirculador

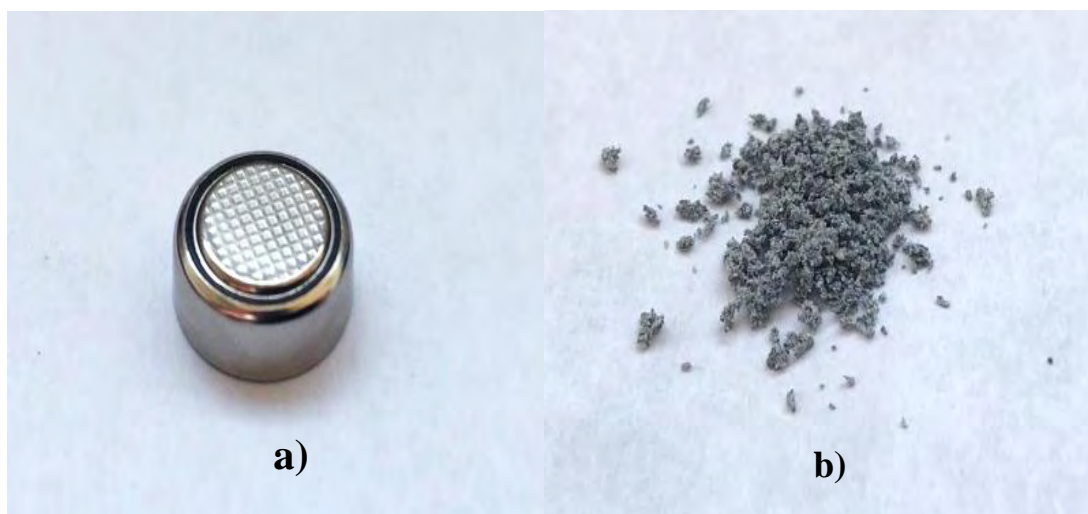
---

---

## 6.2 Metodología

### *a) Preparación de las pilas a lixiviar*

Se desarmaron 10 pilas/baterías de  $\text{Ag}_2\text{O}$  de 1.55 V con ayuda de unas pinzas de trabajo para retirar la cubierta metálica y demás elementos constitutivos, para tener acceso al ánodo (Zn) y cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), separándolos y aislándolos en un recipiente de vidrio, para después secar en un horno (90 °C) y obtener polvos del cátodo. En la Figura 4, se muestra la pila empleada y el polvo del cátodo que se obtuvo después de secar en el horno.



**Figura 4.** Pila que se usó en la investigación: a) parte física de la pila tipo botón, b) residuos obtenidos de los polvos de  $\text{Ag}_2\text{O}$  secos, después de 2 h a 90 °C.

### *b) Elaboración del disolvente eutéctico profundo (DES)*

Se preparó el DES compuesto de cloruro de acetilcolina ( $\text{ChAcI}$ ) y urea (U) en una relación molar de 1:2. Las sales orgánicas se mezclaron en un vaso de precipitado y se sometió a calentamiento a 90 °C en una parrilla con agitación continua hasta la formación del líquido, como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** DES compuesto por: cloruro de acetilcolina ( $C_7H_{16}ClNO_2$ , >99%, Sigma-Aldrich) y Urea ( $CH_4N_2O$ , 99%, Sigma-Aldrich), durante 4 h a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

*c) Lixiviación del cátodo ( $Ag_2O$ ) en el DES*

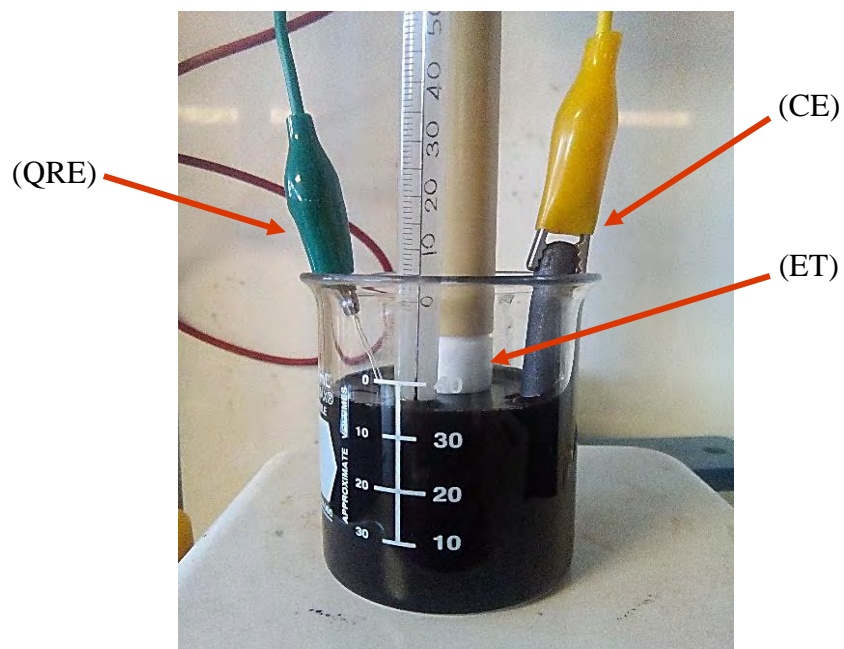
Previamente obtenido el cátodo se pesó 1.5 g de  $Ag_2O$  y 30 mL del DES. En la Figura 6, se observa la mezcla que se lixivió con una temperatura del recirculador de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  y  $95\text{ }^\circ\text{C}$  en la celda, a 100 rpm por un día.



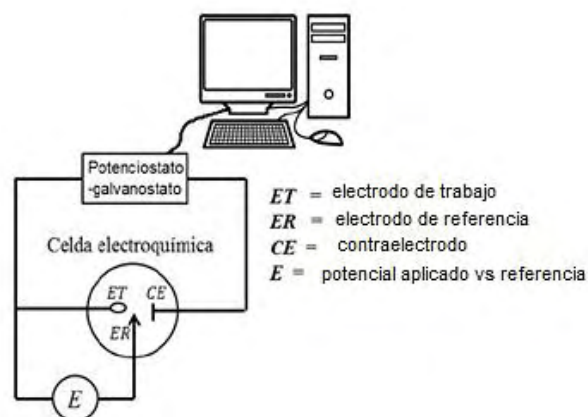
**Figura 6.** Instalación del recirculador hacia la celda: se lixivió 1.5 g de  $Ag_2O$  y 30 mL de DES, temperatura en el recirculador de  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , a 100 rpm.

#### d) Celda Electroquímica

En la Figura 7, se muestra la celda electroquímica convencional de tres electrodos, contra electrodo (CE) una barra de grafito, electrodo de cuasi-referencia (QRE) un alambre de plata y electrodo de trabajo (ET) de carbón vítreo (GC). La Figura 8 muestra el esquema de la conexión de la celda electroquímica de 3 electrodos conectados, así como la interfase a la computadora para el control de los parámetros y colecta de datos.



**Figura 7.** Fotografía de la celda electroquímica de tres electrodos, trabajo (ET), cuasi-referencia (QRE) y contra electrodo (CE).



**Figura 8.** Esquema de un potenciostato-galvanostato con un equipo de cómputo unido a la celda electroquímica de 3 electrodos.

e) *Estudios electroquímicos de pilas y de una solución sintética.*

Las variables y condiciones a medir la lixiviación fueron definidas experimentalmente, se fue recorriendo el intervalo de potencial con el fin de abarcar todo el proceso a estudiar. Se realizó Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría del DES de las pilas a distintas velocidades de barrido, en una parrilla con agitación constante, tomando en cuenta las siguientes variables: temperatura interior de disolución: 70 °C, temperatura de parrilla: 100 °C, con un intervalo de potencial de: -0.75 a +0.75 V, para conocer la zona de reducción de  $\text{Ag}^+$  sobre carbón vítreo. Utilizando un potenciostato-galvanostato VersaSTAT4 que incluye el software Versa Studio.

Una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y DES fue preparada con la finalidad de comparar con una referencia que contuviera únicamente  $\text{Ag}^+$ , la cual se recuperó mediante el método de cementación.

f) *Cementación con adición de polvos de Zinc.*

Las variables y condiciones a medir la lixiviación fueron definidas experimentalmente, se fue recorriendo el intervalo de potencial con el fin de abarcar todo el proceso a estudiar. A la disolución de pilas se agregó 1 g de polvo de Zinc (con agitación) a una temperatura de parrilla de 100 °C, temperatura interior 70 °C, hasta su precipitación dejándolo por un día. Bajo las mismas variables se trabajó la disolución de la solución de nitrato de plata y DES, la cual se llamó solución sintética. En la Tabla 4, se muestran las condiciones de trabajo de la solución de nitrato de plata y las cantidades de Zn en polvo que se agregaron. Después pasado el tiempo, se filtró y enjuagó con agua desionizada. Se secó en una estufa a 90 °C hasta que los precipitados obtenidos de la recuperación estén secos completamente. Las condiciones manejadas en la solución sintética son mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables usadas para la adición de Zn en distintas soluciones sintéticas de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ).

No. de Soluciones	Lixiviado/mL	Nitrato de Plata / g	Zinc / g
1	5	0.08	1
2	5	0.16	0.5
3	5	0.32	0.5
4*	5	0.16	0.25
5	5	0.32	0.25

---

*g) Difracción de Rayos X (XRD)*

Los polvos obtenidos del cátodo fueron caracterizados a través de XRD, para conocer la estructura y fases cristalinas de los polvos de la batería, Ag<sub>2</sub>O. Para ello, se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel. La muestra se colocó después del proceso de secado, con una configuración  $\theta$ - $\theta$  y radiación K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), el barrido se realizó a  $1.0^\circ \text{ min}^{-1}$  para valores de  $2\theta$  desde  $20$  a  $80^\circ$ .

*h) Infraestructura Disponible*

El proyecto de investigación se desarrolló en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), del Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, ubicado en el edificio W-B, primer piso. Este laboratorio cuenta con los equipos y material necesarios.

La caracterización de XRD y SEM-EDS, se efectuó en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), Zacatenco.

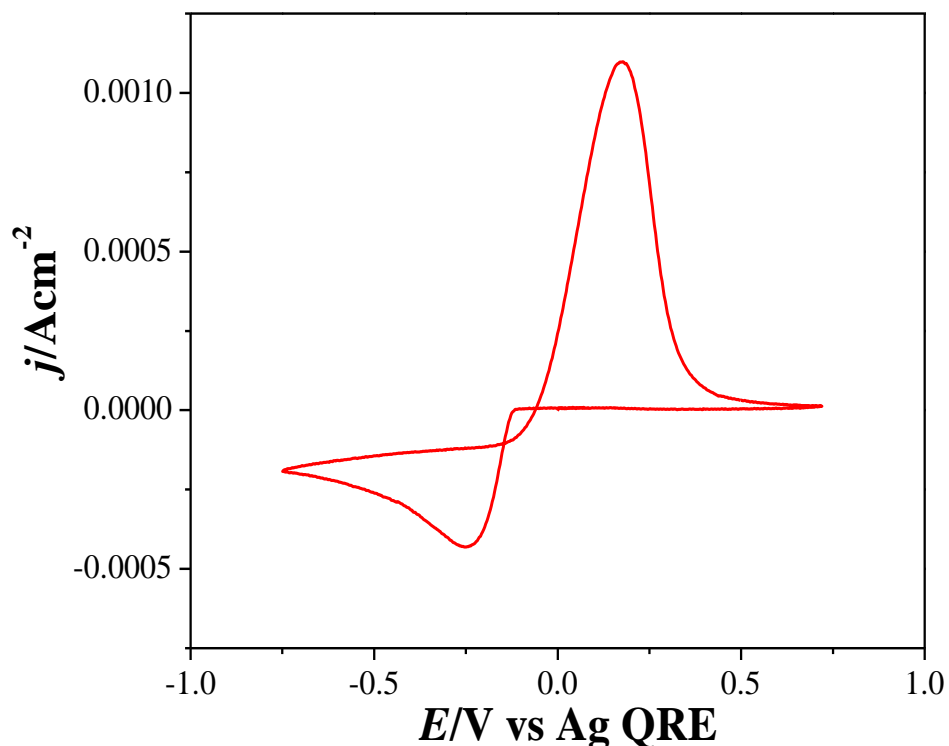
---

## 7. Resultados y Análisis de Resultados

Esta investigación abordó el estudio de electrodepositos de plata a partir de los desechos de Pilas. Por ello el estudio electroquímico, permitió obtener tanto el intervalo de potencial, así como las condiciones experimentales (concentración, temperatura y velocidad de barrido) para electrodepositar  $\text{Ag}_2\text{O}$  en el DES.

### 7.1 Voltamperometría cíclica

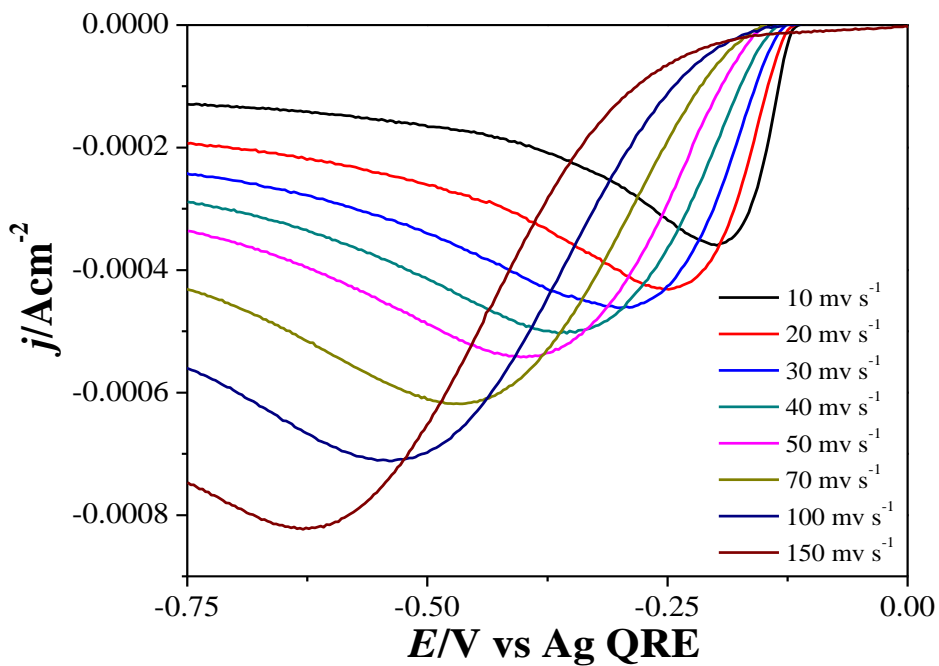
En la Figura 9, se muestra el estudio electroquímico que se realizó mediante el método de voltamperometría cíclica, este corresponde a los licores de la lixiviación de los polvos del cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y el DES formado por Cloruro de Acetilcolina: Urea ( $\text{ChAcl: U}$ ), en una relación molar 1:2. Esta lixiviación fue a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. En todos los casos, los voltamperogramas se iniciaron en el potencial de corriente nula o de circuito abierto (OCP) en la dirección catódica, en el caso de la Figura 9, se corrió a una velocidad de barrido de  $20\text{ mVs}^{-1}$ , con un intervalo de potencial desde  $-0.75$  a  $0.75\text{ V}$ . El voltagrama cíclico presenta un pico entre  $-0.75$  y  $0\text{ V}$  asociado a la reducción de  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag(0)}$ , así como la oxidación de  $\text{Ag(0)}$  a  $\text{Ag(I)}$  desde  $0$  a  $0.6\text{ V}$ , las cuales son reacciones “Redox” (reducción -oxidación). El incremento en la corriente catódica aumenta cuando los potenciales son más negativos, ya que el barrido inicial se realizó hacia potenciales catódicos, se observa un máximo de corriente catódica en  $-0.35\text{ V}$  seguido de la disminución de la corriente con el potencial negativo. Al invertir el potencial, se muestra el sobre cruce en el voltagrama, el cual indica la formación de una nueva fase a  $-0.15\text{ V}$  y este valor es el potencial de equilibrio del sistema  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag(0)}$ .



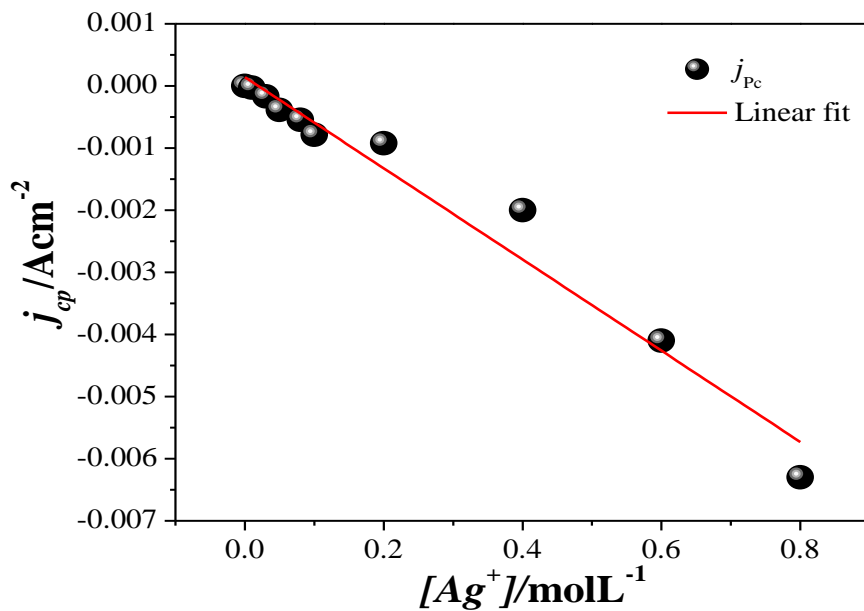
**Figura 9.** Voltamperometría cíclica a  $20\text{ mVs}^{-1}$ , en el lixiviado de la pila constituido por cloruro de acetilcolina: Urea + polvos del cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), la duración del lixiviado fue de 24 h.

En la Figura 10, se muestran los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido desde  $10$  hasta  $150\text{ mVs}^{-1}$ , en el sistema eutéctico de licores de lixiviación en el intervalo de potencial comprendido entre  $0$  y  $-0.75\text{ V}$ . El pico catódico correspondiente a la reducción de  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag(0)}$ . Conforme la velocidad de barrido incrementa en la misma proporción que el pico.

Se muestra en la Figura 11, la variación de la densidad de corriente de pico catódica con respecto a la concentración obtenida cuya ecuación de ajuste es  $y = -0.00734x + 1.43$  y una  $R^2 = 0.964$ . A partir de esta curva es posible determinar la concentración de  $\text{Ag}^+$  en los licores de lixiviación obtenidos a partir de las pilas de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , la cual corresponde a  $0.05\text{ mol L}^{-1}$ .

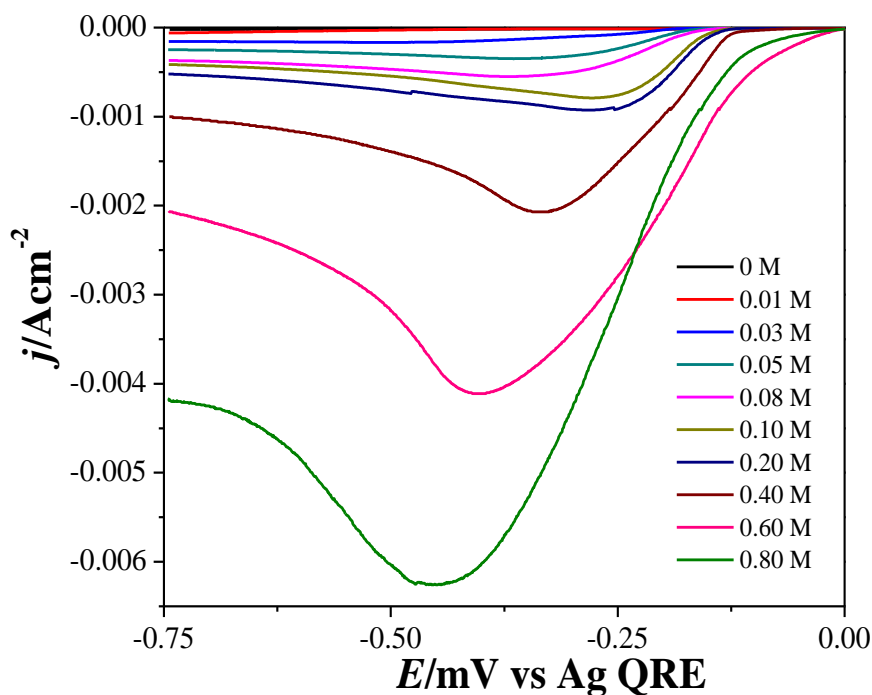


**Figura 10.** Voltamperogramas lineales en ChACl: U + Ag<sub>2</sub>O, partiendo de un potencial de circuito abierto hacia el sentido catódico.



**Figura 11.** Curva de calibración correspondiente la variación de la corriente de pico catódico con respecto a la concentración de Ag<sup>+</sup>.

Se observa la familia de voltagramas en la Figura 12, a partir del DES compuesto por cloruro de acetilcolina: urea, en una relación molar 1:2 con adiciones de nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) a diferentes concentraciones. Se fue agregando el  $\text{AgNO}_3$  y realizando cada voltagrama, a  $70^\circ\text{C}$  y  $20\text{ mVs}^{-1}$ . Esto con el fin de determinar la concentración real de la solución, utilizando como fuente  $\text{Ag}_2\text{O}$  en forma de reactivo, para lo cual se preparó una solución madre de concentración  $0.1\text{ M}$  de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y DES. Al incrementar la concentración, la corriente catódica aumenta, por lo que se establece un ajuste lineal entre la concentración y corriente máxima catódica, la cual correspondiente a la reducción de la plata.

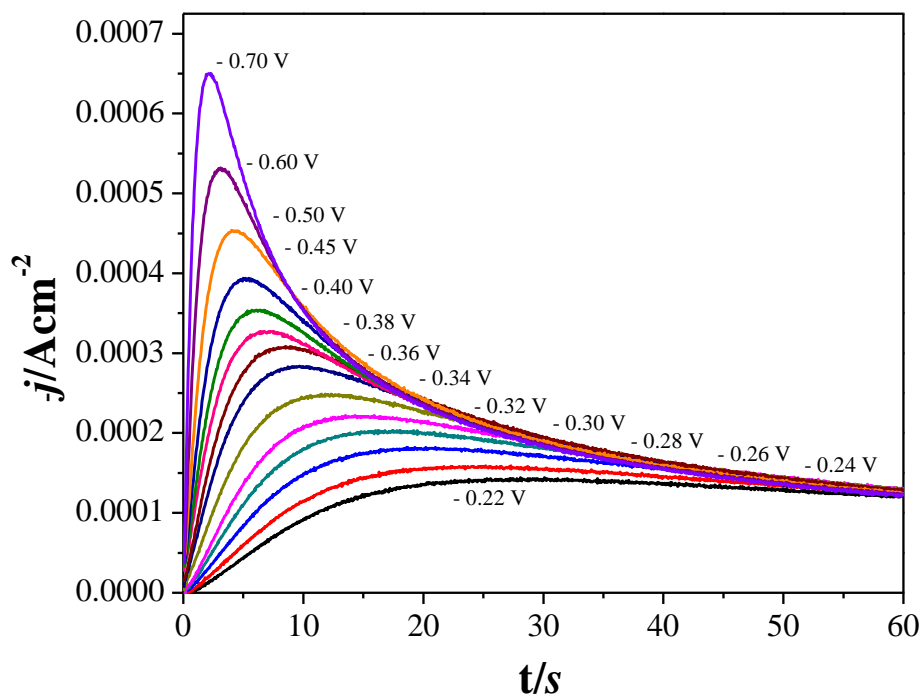


**Figura 12.** Voltamperometrías lineales a diferentes concentraciones de nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ), obtenidos en la mezcla eutéctica: Cloruro de acetilcolina: Urea +  $\text{AgNO}_3$ , efectuados a  $70^\circ\text{C}$  y  $20\text{ mVs}^{-1}$ .

---

## 7.2 Cronoamperometría

En la realización de los Cronoamperogramas, se usó la solución del DES+ lixiviado del cátodo por 24 horas, una vez determinada la región de potencial de electrodepositos de Ag, a partir de los estudios voltamperométricos, se estudió los transitorios potencioestáticos de corriente en la región de reducción, estos permiten realizar el electrodeposito a condiciones de potencial y tiempo controlados, así como conocer la cinética de formación de plata sobre el electrodo de carbón vítreo. En la Figura 13, se fueron variando los potenciales y se corrieron a una misma temperatura (70 °C), desde un potencial de circuito abierto se aplicaron potenciales constantes que van desde -0.24 a -0.7 V. Lo que ocurre a nivel microscópico en el sistema es que el proceso de reducción de un ion metálico, los átomos del ion metálico son nucleados y crecen para formar un electrodeposito sobre el carbón vítreo. También esto indica que en los transitorios experimentales al ir aumentando el potencial más negativo, la densidad de corriente se hace más negativa, hasta llegar a un máximo, para después disminuir, este tipo de transitorios potencioestáticos de corriente son característicos del proceso de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos. El comportamiento típico de los transitorios que presentan procesos de nucleación es el siguiente: a tiempos cortos se observa un incremento en la densidad de corriente hasta llegar a un máximo, debido al crecimiento y estabilización de los primeros cristales. Una vez que los núcleos o las zonas de difusión de cada núcleo se colapsan, la superficie se modifica. Después del máximo, la densidad de corriente decrece como un proceso controlado por la difusión [38].



**Figura 13.** Transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema eutéctico constituida por ChACl: urea + lixiviado del cátodo por 24 horas.

Los reactivos son transportados hacia la superficie del electrodo por 3 mecanismos: a) difusión, b) migración y c) convección. Los productos son retirados de las superficies de los electrodos por los mismos mecanismos. Difusión, cuando hay una diferencia de concentración entre dos regiones de una solución, los iones o moléculas se mueven desde una región de mayor concentración hacia la más diluida. La velocidad de difusión es directamente proporcional a la diferencia de la concentración. La difusión, se da a través del movimiento de las especies químicas influidas por un gradiente de potencial químico, es decir, un gradiente de concentración. Los gradientes de concentración en las cercanías del electrodo dependen del tiempo, pues al perturbar el sistema, en el caso de la voltamperometría, a través de un potencial, se obtiene una respuesta tanto en corriente en función del tiempo y de la concentración de las especies. Al alcanzarse un valor de potencial propio del sistema y de la especie electroactiva se lleva a cabo un proceso farádico, en otras palabras, al llevarse a cabo este proceso se lleva a cabo la transferencia de carga en la superficie del electrodo, como respuesta, el sistema da una respuesta en corriente la cual fluye

---

a través de la interfaz electrodo-disolución. Migración, este proceso por el cual los iones se mueven por la influencia de un campo eléctrico. Este movimiento de carga constituye una corriente que también aumenta con el potencial. Es indeseable la migración de la especie del analito y se puede reducir con una alta concentración de un electrolito inerte o electrolito soporte, en la celda. Entonces esta corriente en la celda se debe a la carga de los iones del electrolito soporte, este sirve para reducir la resistencia de la celda, lo que hace que disminuya la caída de potencial IR. Convección: Los reactivos también se pueden transferir hacia o desde un electrodo por medios mecánicos. La convección forzada, como es la agitación, tiende a disminuir el grosor de la capa de difusión en la superficie del electrodo. La convección natural, debido a la diferencia de temperaturas o de densidad, también contribuye al transporte de moléculas hacia o desde un electrodo [39].

De tal forma que es determinante el conocer si el proceso se encuentra controlado por difusión, de acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcick [8], ecuación (1), la corriente de pico varía linealmente con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en el caso donde se tenga un control difusional.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $A$  es el área geométrica del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C$  es la concentración ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión y  $v$  es la velocidad en ( $\text{Vs}^{-1}$ ). De tal forma que se gráfica la corriente de pico catódica ( $i_{pc}$ ) en función de  $v^{1/2}$ , como se muestra en la Figura 14, cuyas ecuaciones de ajuste son para la rama catódica  $i_{pc}$  (A) =  $(-1.9 \times 10^{-4}) (\text{A/mV}^{1/2}\text{s}^{-1}) v^{1/2} - (5.15 \times 10^{-5})$  (A), con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9699$ . El ajuste de los datos experimentales a una línea recta para la rama catódica, indica que de acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcick [8], el proceso de reducción de la Ag se encuentra controlado por la difusión sobre la superficie del electrodo de GC.

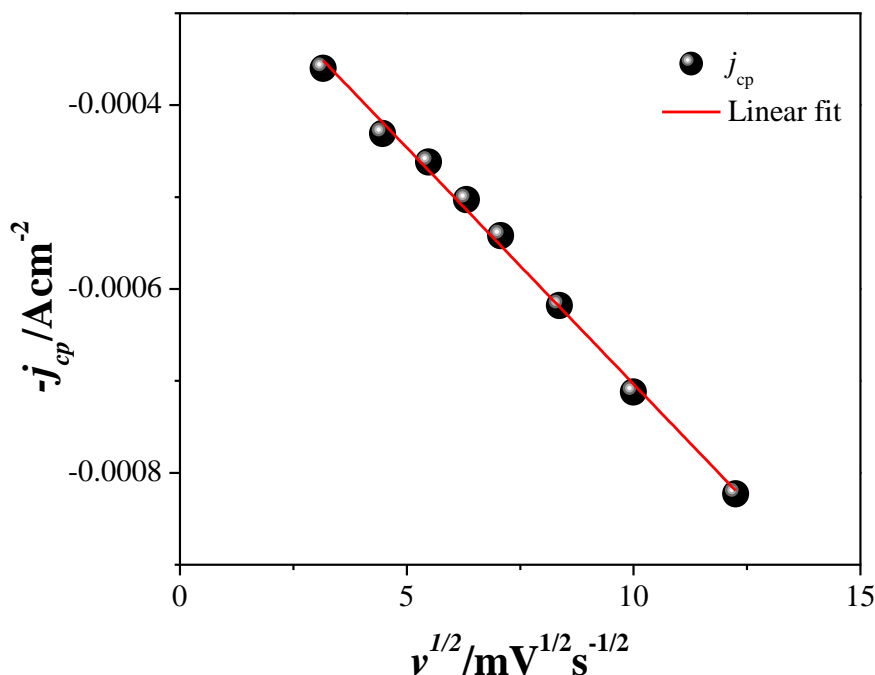


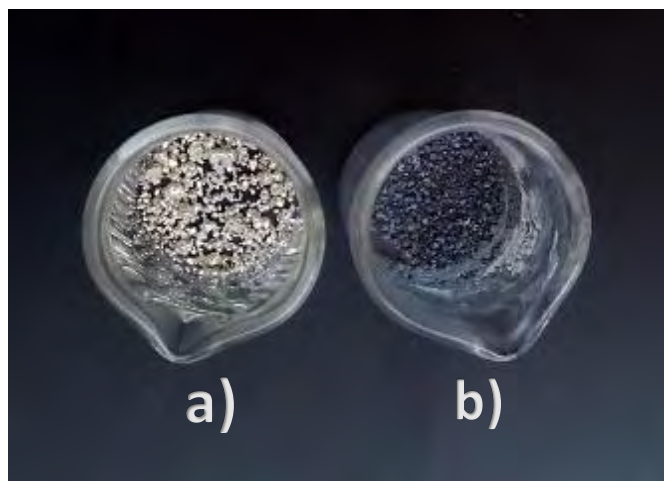
Figura 14. Dependencia lineal de la corriente de pico catódica (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La línea sólida representa el ajuste lineal a los datos experimentales.

### 7.3 Cementación y Caracterización por XDR y SEM-EDS

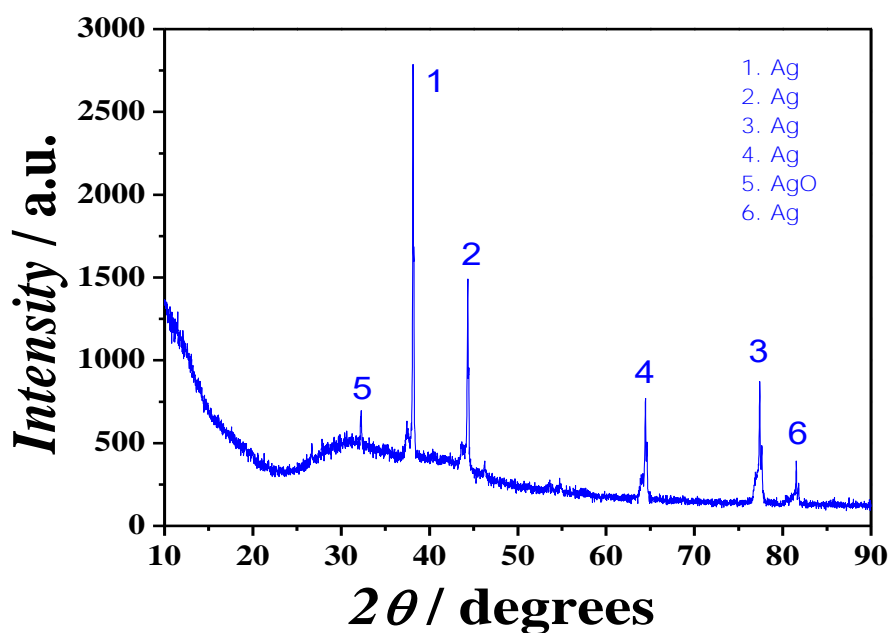
La Cementación se realizó en los DES donde las mezclas eran adicionadas por Zinc, en la Figura 15, se muestra la fotografía de los depósitos de Ag obtenido mediante este método, a) son los depósitos metálicos de la solución sintética ( $\text{AgNO}_3$ ), b) son depósitos metálicos de la solución de las pilas. En ambos casos se adicionó 1 g de Zn. Posteriormente, estos polvos fueron secados y llevados a caracterización de XDR.

En la Figura 16, se observa el espectro típico de los polvos del cátodo, los picos de difracción son comparados con los estándares de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [40]. Se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. La muestra se colocó después del proceso de secado, con una configuración  $\theta$ - $\theta$  y radiación  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), el barrido se realizó a  $1.0^\circ \text{ min}^{-1}$  para valores de  $2\theta$  desde  $10$  a  $90^\circ$ . Así como en la Figura 17, se tomó la valorización de varios experimentos (de acuerdo con la Tabla 4), donde se realizaron 5 experimentos de soluciones sintéticas, variando en contenido de Zn y  $\text{AgNO}_3$ ,

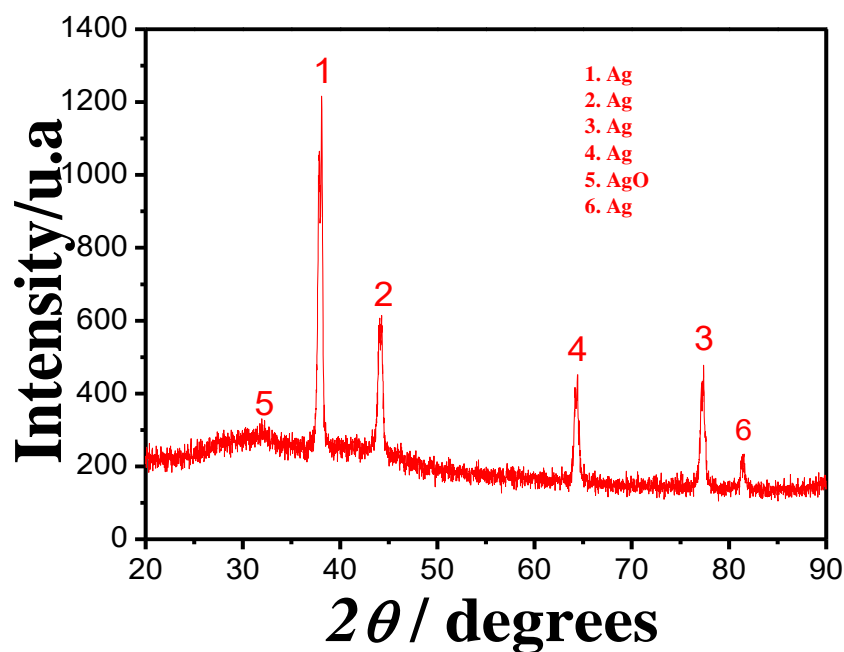
se eligió el espectro que contenía 0.16 g de  $\text{AgNO}_3$  y 5 mL de DES, con una adición de 0.25 g de Zn. Todos los experimentos se realizaron a  $70^\circ\text{C}$  y 24 h. Tanto para la solución sintética como para el lixiviado, se observa la plata obtenida. Cabe mencionar que este proceso de cementación ocurre cuando un metal noble en forma iónica desplaza en su estado sólido a un metal menos noble, en dicha solución.



**Figura 15.** Depósitos metálicos de Ag de ambas soluciones: a) Sintética de  $\text{AgNO}_3$ , y b) de pilas de óxido de plata, respectivamente.

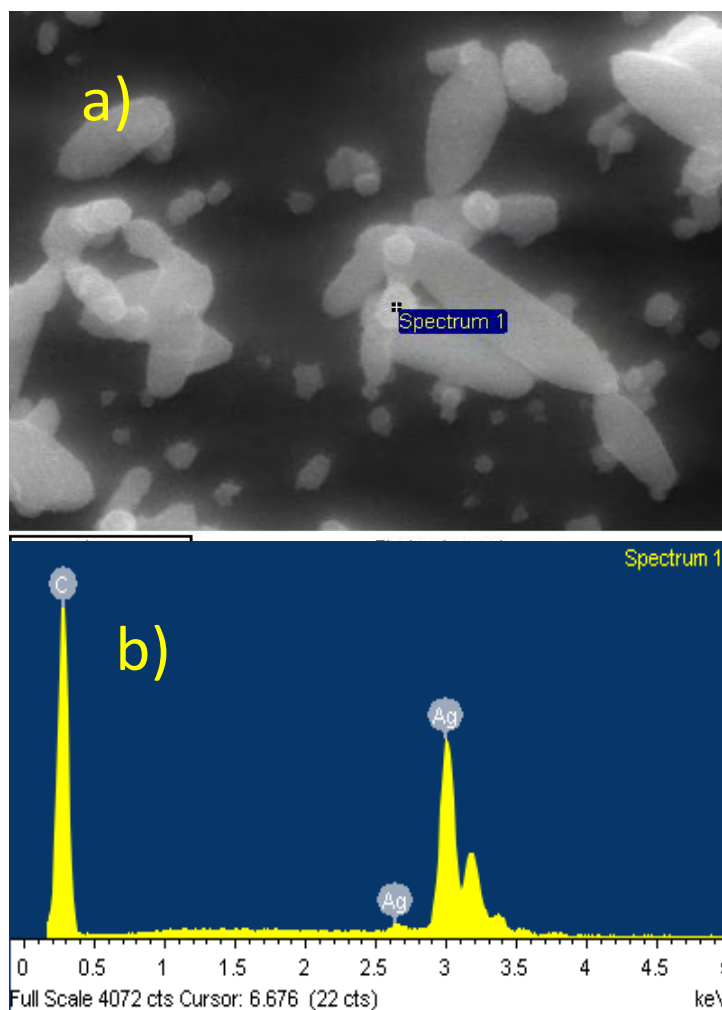


**Figura 16.** Difractograma de rayos X para los polvos del cátodo, de la batería utilizada en la investigación.



**Figura 17.** Difractograma de rayos X de la solución sintética, con 0.16 g de  $\text{AgNO}_3$  y 5 mL de DES, con una adición de Zn de 0.25 g, a 70 °C y 24 h.

En la Figura 18, se muestra: a) la micrografía que se obtuvo del SEM, donde se observa la morfología alargada de la plata recuperada del lixiviado de la pila, b) el espectro con los picos de la plata del electrodeposición realizado. El resultado de la composición obtenida se representa en la Tabla 5, a partir del cual se corrobora la presencia de plata metálica sobre el sustrato de carbón vítreo, con 9.14%.

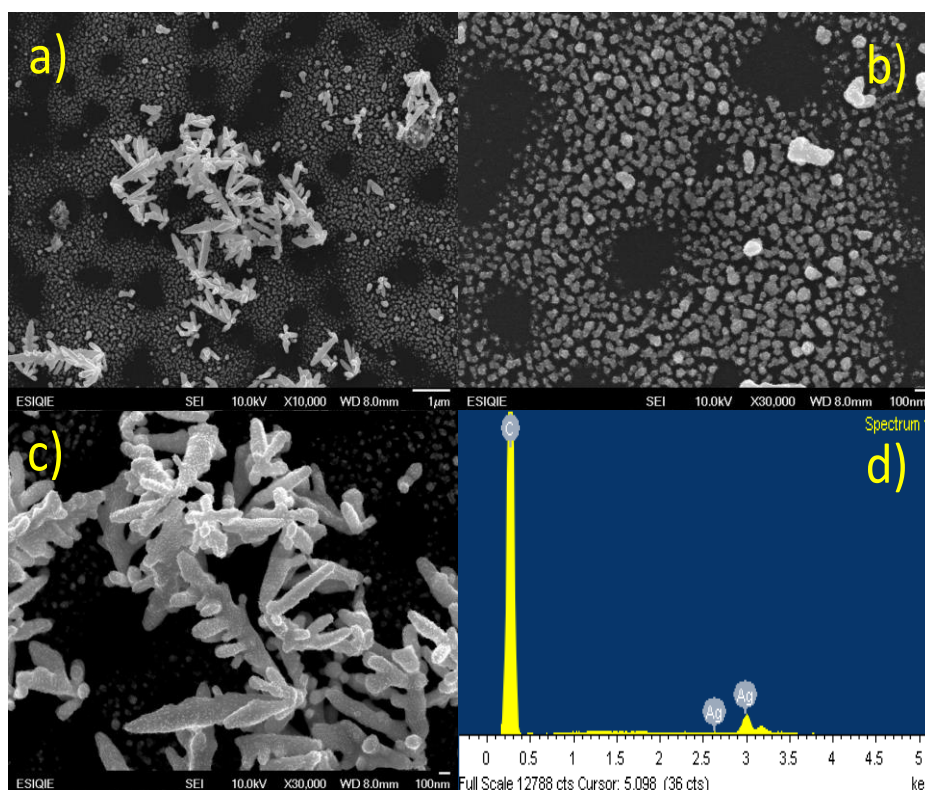


**Figura 18.** a) Micrografía del electrodepósito de Ag a 180 s, en el sistema de los licores ChACl: urea + lixiviado del cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) por 24 horas, a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y b) Espectro de Ag recuperada obtenido en el área de la micrografía mostrada.

Tabla 5. Análisis composicional de las muestras correspondientes a 180 s, en el sistema de los licores de ChACl: urea + lixiviado del cátodo por 24 h, a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Element	Weight %
	<b>180 s</b>
<b>C</b>	90.86
<b>Ag</b>	9.14

Los depósitos metálicos realizados con el DES, se analizaron mediante SEM, en la Figura 19 se muestra la micrografía que está formada por nanopartículas, con morfología variable. En la Figura 19a, se observan morfologías alargadas irregulares, en algunos casos ramificado, tienen un tamaño de 1  $\mu\text{m}$ . En la Figura 19b, su morfología es más cuasi esférica con un tamaño de 100 nm, y la Figura 19c muestra electrodepósitos de Ag con morfologías más alargadas con tamaños promedios de 100 nm. EDX de la Figura 19d es la evidencia del análisis elemental de que los electrodepósitos metálicos son de plata.



**Figura 19.** Imágenes SEM obtenidas a  $-0.7\text{ V}$  en el sistema de los licores  $\text{ChAcI}$ : urea + lixiviado del cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) por 24 h, a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  a diferentes magnificaciones: A) 10000X, B) 30000X, y C) 30000X, y D) Espectro del análisis elemental.

---

## 8. Conclusiones

- ❑ Fue posible llevar a cabo la lixiviación del  $\text{Ag}_2\text{O}$  contenido en una batería de óxido de plata empleando un DES formado por cloruro de acetilcolina:urea.
- ❑ A partir de la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica fue posible corroborar la presencia de  $\text{Ag}^+$  en el DES.
- ❑ Se caracterizaron mediante SEM-EDS, los depósitos metálicos sobre el carbón vítreo y se determinó que la morfología fue dendrítica y cuasi-esférica. El espectro de EDS verificó la presencia de la plata.
- ❑ A partir de adiciones controladas de iones de  $\text{Ag}^+$ , fue posible construir una curva de calibración con la finalidad de determinar cuantitativamente la concentración de  $\text{Ag}^+$  en el lixiviado, siendo de 0.05 M.
- ❑ El método de cementación fue satisfactorio, debido a que el zinc agregado precipitó y los iones de plata que se encontraba en solución, obteniéndose plata metálica. La solución que contenía 5 mL de lixiviado, con una adición de 0.25 g de Zn.

---

## 9. Referencias

- [1] Reysond, Renato; Martínez La chira Tecnología de Procesos II: Plata (Ag). Perú. Huacho ,2008 EAP. Ing. Química, pg. 4
- [2] Servicio Geológico Mexicano: Monografía de la Plata (Ag). {En línea}{Consultado el 15 de junio de 2019}. Disponible en:  
[https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/pdfs/Monografia%20PLATA.pdf?fbclid=IwAR24tCjjPGcEZfu57ebq771xfIrAdS6m7McLuQZhzM0m\\_M8l0ir0bk3Daxg](https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/pdfs/Monografia%20PLATA.pdf?fbclid=IwAR24tCjjPGcEZfu57ebq771xfIrAdS6m7McLuQZhzM0m_M8l0ir0bk3Daxg)
- [3] Morones, R. R. (2010). Historia de la plata: su impacto en las antiguas civilizaciones y la sociedad moderna. *Revista Digital Universitaria*, 11, 7, pg. 1-9.
- [4] 911 Metallurgist: Metalurgia de la Plata. {En línea}{Consultado el 20 de junio de 2019}. Disponible en: <https://www.911metallurgist.com/metalurgia/metalurgia-plata/>
- [5] Agudelo, Castellanos Edgar Alberto. Lixiviación a presión de laterita níquelífera. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de ingeniería, Escuela de ingeniería Metalúrgica, Tunja 2015.
- [6] Yucundo Mendoza Tolentino, Galán Vidal Carlos Andrés. Avances recientes en técnicas de recuperación de plata. Página Oficial de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Revista y Boletines Científicos: Ensayo.
- [7] Fortech: Tecnología para la Transformación Sostenible: Reciclaje de Baterías y Pilas. {En línea}{Consultado el 25 de junio de 2019}. Disponible en: <https://fortech.cr/gestion-integral-de-residuos/manejo-especial/reciclaje-de-baterias-y-pilas/>
- [8] Smith, Emma L. Abbott, Andrew P. and Ryder Karl S. Deep Eutectic Solvents (DES's) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 2014. 114(21): pg. 1-4, 7.
- [9] Ros, Antonio Moreno. Separación Sólido – Líquido en Hidrometalurgia (2014). *Espesadores y Filtros*. Marzo 2012, pg. 10
- [10] Habashi, Fathi. Textbook of hydrometallurgy. Segunda edición. Quebec City, Canadá: Laval University, 1999, pg. 3, 12-13, 67-68.
- [11] Benabente, Oscar. Hidrometalurgia 1, Republica de Chile, Avenida Angamos 0610 Antofagasta. Universidad Católica Del Norte (UCN), 2015, pg. 4.

- 
- [12] Sierra, Angélica. Meléndez, Lidia. La Química verde y el Desarrollo sustentable. RIDE Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Educativo, vol. 5, número 9, julio-diciembre, Guadalajara, México, 2014, pg. 5.
- [13] A. Alonso Diego; Baeza Alejandro. Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. Real Sociedad Española de Química, España (2018).
- [14] Navarro, Camilo Alexander. Estudio de disolventes ambientalmente amigables para la síntesis de 1,8-dioxo-octahidroxantenos y decahidroacridin-1,8-dionas. Bogotá D.C., Colombia (2015).
- [15] Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodriguez, A., Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. Journal of Hazardous Materials 2008, 151, 268-273.
- [16] Lovera, D. Cinética de la Reacción de Cementación de cobre a partir de minerales sulfurados del Complejo Marañón. Lima, Perú.
- [17] Custodio, Ángel. Cinética de la Reacción de Precipitación de Plata Complejada con Tiosulfatos. Hidalgo, Ciudad de México (octubre 2007), pg. 24-25.
- [18] Linden David. Handbook of Batteries. New York : McGraw Hill, Fourth edition 2004. Libro digital, PDF, pg. 34.26
- [19] Ecured: pila eléctrica. {En línea}{Consultado el 27 de junio de 2019}. Disponible en: [https://www.ecured.cu/Pila\\_el%C3%A9ctrica](https://www.ecured.cu/Pila_el%C3%A9ctrica)
- [20] Díaz José; Arias M. L. Contaminación por Pilas y Baterías en México. México: Instituto Nacional de Ecología, 2004, Libro digital, PDF, pg. 54-55.
- [21] Industrial Martí: pila de óxido de Plata. {En línea}{Consultado el 15 de julio de 2019}. Disponible en: <http://www.industrialmarti.com/noticias/121-como-funcionan-las-pilas-de-oxido-de-plata>
- [22] La entropía y su Importancia. {En línea}{Consultado el 18 de julio de 2019}. Disponible en: <https://la-entropia-y-su-importancia.webnode.es/news/pila-de-oxido-de-plata/>
- [23] Anónimo. Informe: Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina / Anónimo. 1ª ed. San Martín: Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), 2016. Libro digital, PDF, pg. 10-11

- 
- [24] Zambrano, Antonio. Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables gastadas de tipo Ni-MH. República Bolivariana de Venezuela. Junio de 2015. Vol.10, No.1 – 51.
- [25] Alvarado, Edwin y Mendoza, Oscar. Propuesta de un Método para la Recuperación de zinc de Pilas Alcalinas usadas bajo el enfoque de Producción más Limpia. San Salvador, septiembre de 2010.
- [26] Sadot, Omar. Determinación Experimental de las Condiciones Fisicoquímicas para Disolver las Pilas Botón. México D.F. 2013
- [27] Cavallero, Néstor.” Separación por método hidrometalúrgico de cinc y manganeso en pilas de tipo alcalinas a los efectos de transformar estos compuestos en productos de utilización industrial”. Argentina, 2000
- [28] Serdar Aktas, (2010) “Silver recovery from spent silver oxide button cells” Istanbul Technical University, Institute of Science & Technology, Maslak, Istanbul, Turkey.
- [29] Biplob, K.B., Inoue, K., Otho, K., Harada, H., Kawakita, H., Hoshino, A., 2010.E-waste management through silver recovery from scrap of plasma TV monitors. In: Proc. Inter. Confer. Environ. Asp. Bangla. pg. 1–3.
- [30] Umesh Jadhav, Hong Hocheng, “Extraction of silver from spent silver oxide zinc button cells by using Acidithiobacillus ferrooxidans culture supernatant” Department of Power Mechanical Engineering, National Tsing Hua University, No. 101, Sec.2, Kuang Fu Rd., 30013 Hsinchu, Taiwan, ROC.
- [31] Habashi, F., (1993). “Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acid thiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin” A Text Book of Hydrometallurgy, Metallurgy Extractive Québec, Sainte Foy, Quebec 1993, second ed. 1999, Distributed by Laval University Bookstore Zone Q.
- [32] Wang, Y.H., et al., Electricity production from a bio-electrochemical cell for silver recovery in alkaline media. Applied Energy, 2013. 112: pg. 1337-1341.
- [33] Gamiño, Zeferino Arroyo, (2015) “Silver Recovery from Spent Silver Oxide Button Cell by Liquid-Liquid Extraction” Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.

- 
- [34] Gatemala, H., S. Ekgasit, and K. Wongravee, High purity silver microcrystals recovered from silver wastes by eco-friendly process using hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2017. 178: pg. 249-258.
- [35] Castro J, Díaz M. La contaminación por pilas y baterías en México. *Gaceta Ecológica*; Instituto Nacional de Ecología. 2004. núm. 72. pg. 68-69.
- [36] Redcicla. {En línea} {Consultado el 18 de julio de 2019}. Disponible en: <http://www.redcicla.com/pilas.html>
- [37] Greenpeace México. Pilas y baterías: tóxicos en casa. {En línea} {Consultado el 18 de julio de 2019}. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2006/4/informacion-basica-sobre-pilas.pdf>
- [38] López, María Guadalupe. “Estudio electroquímico de la influencia de los aditivos sobre los mecanismos de depósito de Zinc en medio Alcalino”. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Conacyt, Ciudad de México (2002).
- [39] Douglas A. Skoog, West Donald M. Química Analítica. McGraw Hill, 7a edición. México. DF. Pg. 532-533
- [40] Santos, V.E.O., Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni–MH batteries from mobile phones. *Journal of Power Sources*, 2012. 218: pg. 435-444.
- [41] Ortiz, Reynaldo. Técnicas Electro analíticas Parte II: Voltamperometría. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias. Mérida (2006).
- [42] Aproximación Química. {En línea} {Consultado el 26 de julio de 2019}. Disponible en: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3131/gg112de12.pdf?sequence=12&isAllowed=y>
- [43] González, Iván Andrés. Medidor de Voltametría cíclica para dispositivos de transmitancia controlable. Universidad Carlos III de Madrid Escuela Politécnica Superior, Madrid.
- [44] Apuntes de Electroquímica. Principios de Voltametría. {En línea} {Consultado el 22 de julio de 2019}. Disponible en: [https://ocw.uca.es/pluginfile.php/2202/mod\\_resource/content/1/Leccion%2015%20Principios%20de%20Voltametría.pdf](https://ocw.uca.es/pluginfile.php/2202/mod_resource/content/1/Leccion%2015%20Principios%20de%20Voltametría.pdf)

- 
- [45] Gómez, Lorenzo. Estudio Electroquímico y espectro electroquímico de componentes de sales orgánicas conductoras. Formación de películas delgadas organizadas de TCNQ, TTF y Viologenos. Universidad de Córdoba. 2011.
- [46] Microscopía electrónica. Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales (2005). {En línea}{Consultado el 02 de agosto de 2019}. Disponible en: [http://webdeptos.uma.es/qicm/doc\\_docencia/tema14\\_me.pdf](http://webdeptos.uma.es/qicm/doc_docencia/tema14_me.pdf)
- [47] Chaves, Claudia. Evaluación de las técnicas SEM y EDS en la investigación nanotecnológica de catalizadores para la producción de biocombustibles. Cartago, Costa Rica, Abril (2003).
- [48] Intek grupo. Análisis micro elemental SEM-EDS. {En línea}{Consultado el 02 de agosto de 2019}. Disponible en: <http://intekgroup.com.co/servicio-de-analisis-micro-elemental-sem-eds/>

## 10. Anexo 1

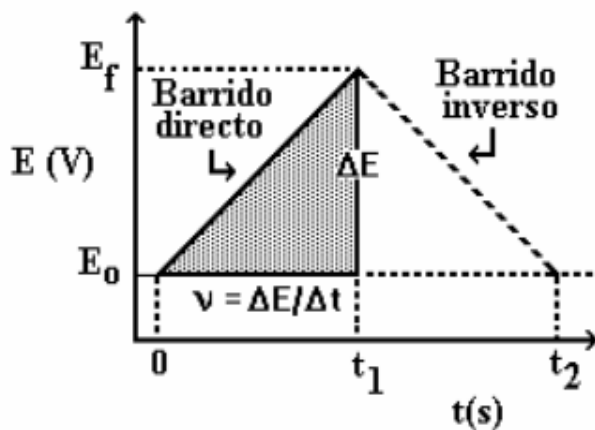
---

## 10.1 Técnicas electroquímicas: Voltamperometría

La voltametría: comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura [41].

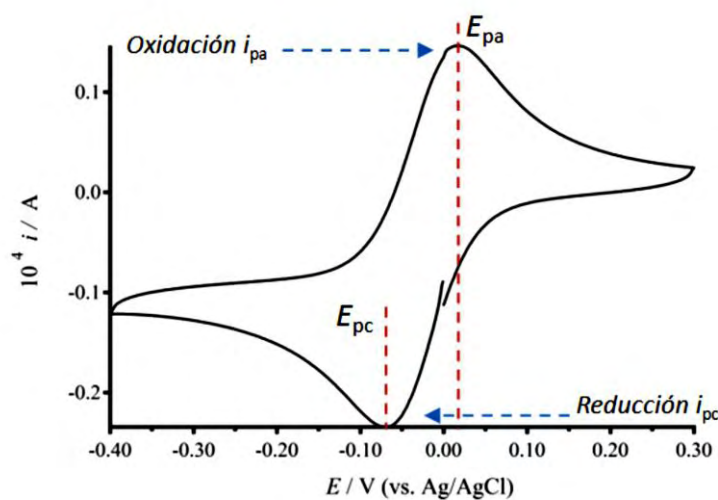
### 10.1.1 Voltamperometría Cíclica (VC)

Es una técnica de micro electrolisis, de tipo transitorio (donde el transporte de materia al electrodo se produce por difusión), utilizada para la obtención de información mecanística sobre las reacciones químicas asociados a los procesos de transferencia electrónica. Una de las características más importantes es su gran versatilidad, permitiendo trabajar con buena sensibilidad en un rango amplio de potenciales con una escala de tiempo variable [42]. El potencial se varía linealmente desde Potencial inicial hasta Potencial final, cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original potencial inicial, este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva [41], Figura 20.



**Figura 20.** Señal de excitación en VC [41].

Cuando vamos aumentando el voltaje, el compuesto que está reducido empieza a recibir electrones, originando que la superficie del electrodo se oxide. A un valor determinado la dirección del barrido cambia de sentido, ocasionando a la superficie oxidada que vuelva a ser reducida. Una vez que el voltaje vuelve al punto inicial se puede considerar finalizado el experimento. Esto tiene la ventaja de que el producto de una reacción de transferencia que ocurre en el barrido directo puede ser probado de nuevo en el barrido inverso, Figura 21.



**Figura 21.** Voltamperograma para VC.

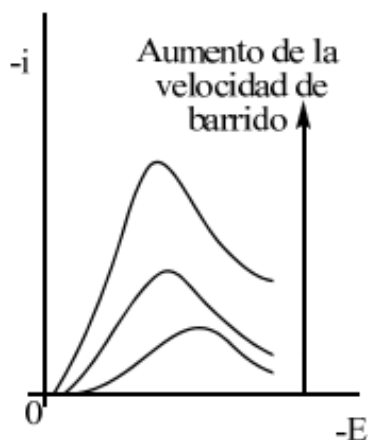
Al principio del experimento la solución contiene sólo la forma reducida del par de especies químicas redox, por lo que a potenciales menores del potencial redox (por ejemplo el potencial inicial “E<sub>0</sub>”), no hay conversión del estado reducido al oxidado, la forma oxidada

---

(punto A). Al comenzar el proceso aparece una corriente anódica que crece muy rápidamente hasta llegar al punto máximo del potencial redox. En el pico anódico (punto B, corriente  $i_{pa}$  y potencial  $E_{pa}$ ) el potencial redox es lo suficientemente positivo para que cualquier especie reducida que alcance la superficie del electrodo sea instantáneamente oxidada, pasando a estar en el estado oxidado. Medidor de voltametría cíclica para dispositivos de transmitancia controlable. La corriente seguirá disminuyendo lentamente, ya que el electrodo se encuentra oxidado hasta que llegue el punto donde el voltaje de barrido cambie de sentido. Por tanto la corriente depende ahora tanto de la tasa de transferencia de masa en la superficie del electrodo como de la dependencia con el tiempo, lo que produce una forma asimétrica del pico [43].

### 10.1.2 Velocidad de barrido en VC

Uno de los factores que deben tenerse en cuenta en voltametría es la velocidad de barrido, o sea, la pendiente de la Figura 22. Se muestran las curvas de intensidad de corriente obtenidas a diferentes velocidades de barrido. Conforme aumenta esta velocidad de corriente de pico es más elevada. A mayor velocidad la reducción de especies reaccionantes se da en regiones cada vez más próximas al electrodo. En estas circunstancias el valor de  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$  es cada vez mayor, lo que resulta en la obtención de picos cada vez más elevados [44].

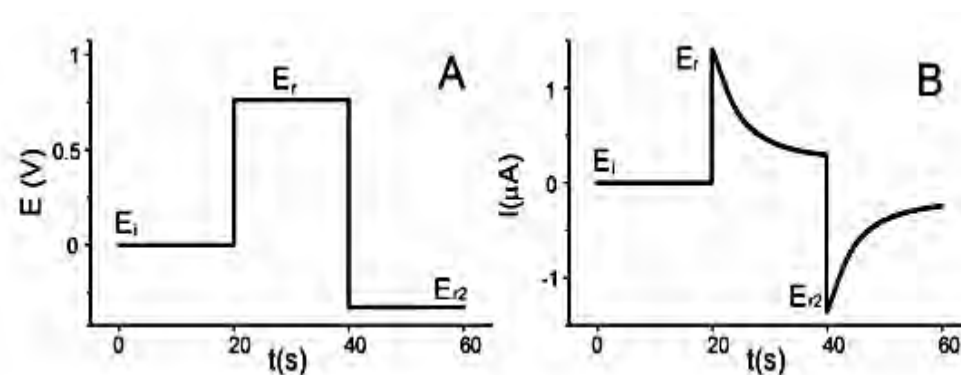


**Figura 22.** Influencia entre la intensidad de corriente contra en el aumento de la velocidad de Barrido [44].

### 10.1.3 Cronoamperometría (CA)

El estudio de la variación de la respuesta de la corriente con el tiempo bajo un control potencioestático es la denominada cronoamperometría. Con esta técnica se somete el electrodo

de trabajo a un cambio de potencial instantáneo desde un potencial inicial hasta otro durante un cierto tiempo. El electrodo de trabajo se introduce en la disolución y se somete a un potencial inicial  $E_1$ , correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al nuevo potencial  $E_2$ , de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. Seguidamente, al irse oxidando la especie, su concentración disminuye, y la densidad de corriente va disminuyendo hasta estabilizarse [45].



**Figura 23.** A) Forma de Onda de potencial para la cronoamperometría de doble pulso, B) Curva  $i-t$  resultante de la aplicación de la onda de potencial.

## 10.2 Técnicas de caracterización de Materiales

### 10.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El objeto de este conjunto de técnicas (y por tanto de este tema) es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. En muchos sentidos, el microscopio electrónico ME ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ( $\lambda \sim 0.5 \mu m$ ) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Los electrones en el MEB se generan por efecto termoiónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial ( $E$ ) en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es  $0.037 \text{ \AA}$  ( $0.01 \text{ \AA}$  para 1 MV) [46].

---

### **10.2.2 Espectroscopía de Energías Dispersas de Rayos X (EDS)**

Espectrómetro de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectrometer). El EDS analizará la composición elemental de cada muestra en áreas específicas. Los resultados del EDS se compararán con una técnica clásica, la Difracción de Rayos X, de forma que se pueda determinar si el EDS es una técnica adecuada que brinda información relevante o no, respecto a este tipo de muestra. Uniendo toda la información proporcionada por las diferentes técnicas instrumentales se podrá comparar las características tanto morfológicas como de composición química de las diferentes muestras estudiadas [47]. El análisis micro elemental SEM-EDS utiliza espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés) que analiza los rayos x generado como producto de la interacción del haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido con material sometido a análisis para la identificación y cuantificación de rayos x característicos de elementos desde el Berilio hasta el Americio. Para la detección se emplea un detector fabricado con silicio y litio Si (Li) en estado sólido que capta los rayos x para luego ser enviados a un amplificador de señal y convertidores de señal que envían la información a un analizador o sistema de cómputo que presenta la información como espectros intensidad (conteos por segundo – cps) contra energía de emisión (keV) [48].

## **11. Anexo 2**

### **11.1 Propuesta de proyecto integrador**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Azcapotzalco

---

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

**“Lixiviación y Cementación de Ag a partir de pilas  
gastadas  $Ag_2O$  mediante disolventes eutécticos  
profundos”**

**AUTOR:**

Patricia Pérez Miguel

perezmiguelp@yahoo.com.mx

Matricula 2123029856

**ASESORES:**

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales UAM

mgmoy3108@gmail.com

Dr. Jorge Iván Aldana González

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales UAM

ivn.algo@gmail.com

Modalidad: Proyecto de Integración

Trimestre Lectivo 18 – P

Versión Primera

Ciudad de México. Junio 2018

**DECLARATORIA**

Yo, **María Guadalupe Montes de Oca Yemha**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su

---

publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

---

Firma

Yo, **Jorge Iván Aldana González**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

---

Firma

Yo, **Patricia Pérez Miguel**, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

---

Firma

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Realizar las técnicas de lixiviación y cementación para la recuperación de Plata que componen una pila de Oxido de Plata empleando disolventes eutécticos profundos.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

12. Realizar la lixiviación de pilas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de acetilcolina y urea 1:2.
13. Estudiar el electrodeposición de Ag a partir del lixiviado y de una solución sintética mediante Voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).
14. Llevar a cabo la cementación de Ag a partir de la adición de Zn en diferentes condiciones.
15. Caracterizar los depósitos de Ag por medio de la Técnica de Difracción de rayos X (DRX).

### **OBJETIVOS OPERATIVOS**

- Triturar y preparar el polvo de pilas ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y lixiviar en un disolvente eutéctico profundo compuesto por: acetilcolina y urea con una relación molar de 1:2.

- 
- Estudiar el electrodepósito de Ag a partir de una solución sintética de AgNO<sub>3</sub> y del lixiviado en el DES de pilas mediante Voltamperometría cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA).
  - Cementar muestras de ambos DES (pilas y nitrato de plata) añadiendo polvos de Cinc a diferentes condiciones experimentales.
  - Recuperar la Ag de la Cementación llevar a cabo la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX).

## *HIPÓTESIS*

Se recuperará plata de alta pureza a partir de un lixiviado de baterías gastadas de Ag<sub>2</sub>O mediante cementación en un DES.

## *INTRODUCCIÓN*

Las celdas primarias [2], lo que antes se han llamado pilas no-recargables, transforman la energía química en energía eléctrica, de manera irreversible. Cuando se agota la cantidad inicial de reactivos presentes en la pila, la energía no puede ser fácilmente restaurada o devuelta a la celda electroquímica por medios eléctricos.

En México se estima un consumo anual de 450 millones de pilas [3], en los últimos 43 años, se han liberado al ambiente aproximadamente 635 mil toneladas y a la fecha no hay regulaciones para su manejo apropiado, creando riesgos potenciales tanto para la salud humana como al ambiente. Al término de su vida útil de una pila generalmente son desechadas en basureros, donde por acción de la humedad se corroen y destruyen, liberando metales pesados y compuestos tóxicos que contaminan suelos y cuerpos de agua superficiales o subterráneos.

Los componentes potencialmente peligrosos de las baterías / pilas incluyen: mercurio, plomo, cobre, zinc, cadmio, manganeso, níquel, y litio.

El 10 de octubre de 2013, México firmó el "Convenio de Minamata" [4], que establece la prohibición del uso del Mercurio de manera gradual en muchos procesos industriales y en productos como termómetros, baterías, las pilas de botón con un contenido de Mercurio de menos de 2%.

Encuestas realizadas en los hogares mexicanos, arrojaron como resultado que en cada uno se tienen aproximadamente entre 6 y 9 aparatos eléctricos que funcionan con pilas. Por lo anterior, se cree que se tiene un consumo estimado de entre 600 y 900 millones de pilas por año.

---

Las pilas y baterías [5] permiten aprovechar la energía eléctrica que se genera de la reacción electroquímica. Como los elementos de esta reacción están encapsuladas, las pilas sirven en apariencia para el almacenamiento de energía eléctrica portátil.

Sin embargo, en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos [9], señala que las pilas y baterías no son residuos peligrosos como tales y que deberán ser considerados como de baja peligrosidad para los cuales hay que desarrollar “planes de manejo especial”, en los que la responsabilidad de su manejo corresponderá en primer lugar, al gobierno federal y bajo acuerdos pueden ser instrumentados bajo responsabilidad estatal y/o local.

### **ANTECEDENTES**

Actualmente, los principales procesos utilizados para la obtención de plata se basan en técnicas hidrometalúrgicas y pirometalúrgicas.

#### **Técnicas hidrometalúrgicas**

Los métodos hidrometalúrgicos [10]; consisten en la disolución parcial o total de metales en agua con ácidos o bases fuertes y extracción selectiva de metales para su uso como materia prima en la industria metalúrgica. Las etapas de este proceso son:

- Molienda: trituración de la masa previa selección y limpieza.
- Separación: tamizado que separa el polvo fino.
- Lixiviación: tratamiento ácido y neutralización para separar sales metálicas.
- Purificación: separación de sustancias acompañantes e impurezas por extracción sólido-líquido y/o precipitación (en forma de hidróxidos o sulfuros, cementación).

Como principales ventajas del proceso podemos destacar las siguientes:

- Ausencia de emisiones de difícil y costosa descontaminación
- Pureza de metales
- Costes de implantación, explotación y consumo energético menores que los sistemas pirometalúrgicos
- Flexibilidad y recuperación de los metales que contienen los sulfuros.

#### **Técnicas pirometalúrgicas**

Métodos pirometalúrgicos son aquellos que involucran la transformación y separación de componentes a partir de un tratamiento térmico del residuo en medio

---

reductor y separación de los metales volátiles, consumen grandes cantidades de energía en comparación con las técnicas hidrometalúrgicas. Las etapas de un proceso pirometalúrgico son:

- Calcinación: desulfuración parcial o completa (calcinación) del material de alimentación.
- Calcinación sinterizante: quemado del azufre con entrada de aire (transformación de sulfuros en óxidos metálicos y gas) con aglomeración simultánea del producto calcinado para la carga en hornos de cuba.
- Rotación del horno: enriquecimiento de óxido metálico mediante volatilización controlada (Zn).
- Fusión: separación de ganga (escorias); obtención de sulfuros metálicos de alto valor por combustión parcial del contenido de azufre o reducción de óxidos metálicos (PbO, ZnO) bajo combustión de coque.
- Soplado: transformación de sulfuro metálico en metal en el convertidor.
- Refinación pirometalúrgica: eliminación, en las mezclas metálicas fundidas, del oxígeno, azufre, impurezas y metales acompañantes, por precipitación intermetálica, laboreo de escorias y/o volatilización.
- Empobrecimiento de escorias: procesamiento térmico de las escorias para obtener componentes metálicos.

En los procesos citados se producen numerosas emisiones y residuos:

- Gases de escape de diferente origen: polvo primario del material de alimentación; polvo de metales volátiles (plomo, cinc, cadmio, mercurio y sus compuestos (condensados después de enfriamiento), o sustancias gaseosas como SO<sub>2</sub>, HCl, HF, CO, CO<sub>2</sub>.
- Agua residual de circuitos de refrigeración y de lavados de gas de escape.
- Escorias finales con contenidos metálicos residuales, sulfatos y sulfuros.
- Desprendimiento del horno con contenido de plomo, cadmio, mercurio.

## COMO FUNCIONAN LAS PILAS DE ÓXIDO DE PLATA

### COMPONENTES Y MATERIALES

La pila de óxido de plata [11]; consta de 2 recipientes que contienen el metal negativo (ánodo) y el material positivo (cátodo). Ambos recipientes actúan como polos o electrodos negativo y positivo.

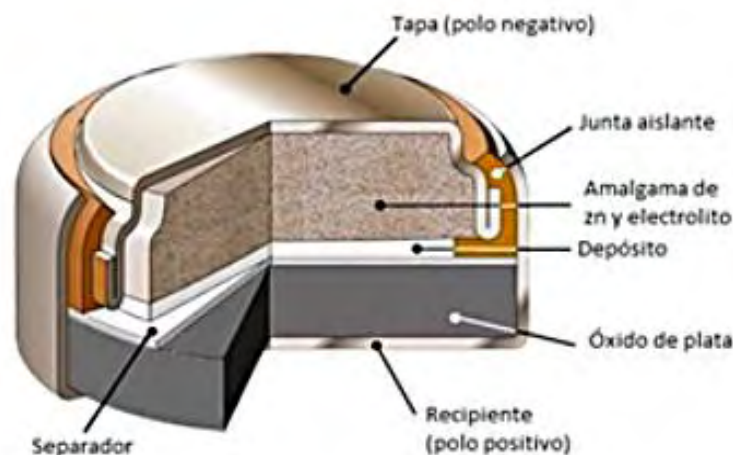
**Un separador** (malla aislante) interno evita que ambos materiales entren en contacto, pero permite el intercambio de iones (átomos con carga eléctrica) entre el cátodo y

---

el ánodo. El material del ánodo es el Zinc (Zn) mientras que del cátodo es el óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

El **electrolito** (NaOH ó KOH) permite la conexión eléctrica entre el cátodo y ánodo, sin que exista un contacto directo entre ambos materiales (lo cual produciría el corto circuito interno de la pila).

La junta de separación de aislante polímero sirve para que los recipientes que contiene el cátodo y el ánodo no se toquen entre sí. Además, actúa como un elemento para garantizar la estanqueidad de la pila y evitar que salgan componentes químicos al exterior.

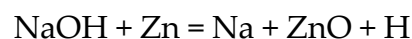


*Figura 1. Partes de una pila de Óxido de Plata.*

#### ELECTROLISIS: FUGA DEL ELECTROLITO

Con el envejecimiento de la pila el separador tiende a degradarse con lo que el electrolito contenido en el ánodo puede entrar en contacto con el material del cátodo (zinc).

Cuando esto sucede se produce el fenómeno químico conocido como electrolisis (reacción química mediante la cual el hidróxido de sodio (NaOH) se quiebra y cede su oxígeno ( $\text{O}_2$ ) al Zinc (Zn). La reacción química que se produce es la siguiente:



La suma del hidróxido de sodio y Zinc produce sodio (Na), óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) e Hidrogeno (H). El hidrogeno es el elemento menos denso y de hecho una vez que se separa del electrolito puede aumentar su volumen 20 veces.

---

La estanqueidad de la pila no permite la salida del gas lo cual conduce un incremento de la presión interna. La presión interna tiende a igualarse con la externa llegando a abombar/ abultar la pila.

Entre los componentes de la pila el más débil es la junta aislante por lo que es ahí por donde el hidrogeno intentara salir.

Finalmente, la junta se romperá o cederá, produciéndose la salida del electrolito que es una sustancia alcalina y corrosiva (evitar su contacto con la piel, ojos u otros tejidos humanos). La formación adicional de hidrogeno ayudara a expulsar el electrolito al exterior. Se produce lo que comúnmente se conoce con el nombre de "fuga" o "sulfatación".

La electrolisis sucede solamente cuando el separador se ha degradado por lo que la posibilidad de que suceda este fenómeno se ve aumentada a medida que la pila se aproxima a su fecha de caducidad. Otro factor importante que incrementa el riesgo de fuga es el almacenamiento de la pila a elevadas temperaturas (>30°) durante periodos prolongados de tiempo.

#### TIPOS DE ELECTROLITO

El Hidróxido de Sodio (comúnmente llamado sosa Cáustica) y el hidróxido de Potasio (KOH) (denominado comúnmente como potasa cáustica).

Para las pilas "low drain" (bajo consumo) se utiliza el primero, mientras que para las "high drain" se emplea el segundo. La función de ambos electrolitos de ambos electrolitos en la pila es la misma.

La diferencia reside en que la resistencia interna en las de "bajo consumo" es más elevada que en las de "alto consumo".

La resistencia interna de la pila limita la cantidad de energía que puede ser obtenida de la pila en un momento determinado.

A mayor resistencia interna, menor cantidad de energía la que se puede obtener de la pila. Por eso, las pilas de "alto consumo" es más delgado lo cual facilita el suministro de pulso de corriente. La desventaja del separador más fino es que es más susceptible de degradación por lo que el riesgo de fuga es más elevado que las de "bajo consumo".

#### FUNCIONAMIENTO

La corriente eléctrica es el desplazamiento de electrones a través de un conductor. Para producir químicamente la electricidad se utilizan dos materiales (electrodos)

---

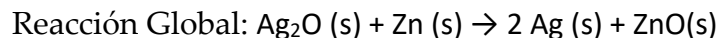
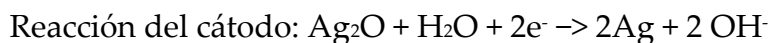
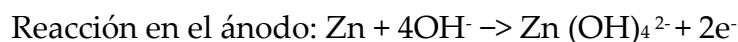
que van a producir una reacción “REDOX” (reducción -oxidación). Esta reacción química viene acompañada por un intercambio de electrones.

Los materiales de los electrodos (cátodo y ánodo) son de metales diferentes y se insertan en electrolito (sustancia en forma líquida o gel que contienen los iones de ambos electrodos). Una membrana porosa o separador evita el contacto directo entre el cátodo y ánodo.

El voltaje generado dependerá de los metales que se utilicen para la fabricación de la pila. Así, el voltaje generado por una pila de litio es de 3V.

Los átomos del ánodo pasan al electrolito en forma de iones lo cual libera los electrones. El ánodo sufre lo que químicamente se conoce con el nombre de “oxidación” (pérdida de electrones).

Estos electrones atraviesan el circuito exterior y llegan al cátodo donde reaccionan con sus iones originando la formación de átomos metálicos que se depositan sobre el electrodo. Los cationes (iones del cátodo) sufren lo que químicamente se denomina “reducción” (ganancia de electrones).



En el circuito exterior los electrones circulan del ánodo al cátodo. El ánodo es el polo (-) mientras que el cátodo es el (+). En la pila de óxido de plata, el ánodo es el zinc mientras que el cátodo es el óxido de Plata.

#### APLICACIONES/ ELEMENTOS QUE COMPONEN LA PILA

Uso en calculadoras, relojes, lamparas de mano y cámaras fotográficas. Usualmente de tipo botón pequeñas, contienen alrededor de 1% de mercurio.

Óxido de Plata: Zn (10-11%), Hg (<1%), Ag (28-30 %), Fe (40-45%), KOH/ NaOH (8%), Papel + Plástico (5%), H<sub>2</sub>O (3%), Mn (2%), Ni (2%), otras (4%).

#### DISOLVENTE EUTECTICO PROFUNDO

Los disolventes eutécticos profundos son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases Lewis o Brønsted que pueden contener una variedad de especies aniónicas y / o catiónicas. Incorporan uno o más compuestos en una forma

de mezcla, para dar un eutéctico con un punto de fusión mucho más bajo que cualquiera de los componentes individuales.

Muchas de las aplicaciones en las que los DES se emplean actualmente implican la disolución de iones metálicos en el DES; Por lo tanto, es vital comprender cómo se comportan estos iones metálicos cuando se disuelven en un DES. Las desviaciones del comportamiento ideal son notoriamente difíciles de caracterizar en disolventes moleculares. Abbott et al. han utilizado mediciones electroquímicas de equilibrio para determinar los coeficientes de actividad para sales metálicas en DES y determinaron cómo varían con la concentración. En principio, no hay diferencia en la forma en que los iones metálicos (M) se comportan en DES y cualquier disolvente molecular (S). El ion metálico interactúa con cualquier ligando (L) disponible, y la constante de equilibrio  $\gamma$ , por lo tanto, las especies presentes dependen de la concentración de sal en solución y de la acidez relativa de Lewis o Brønsted. [14]

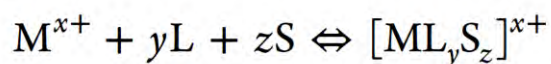


Tabla 1. Estado del Arte de los Medios utilizado para la recuperación de Plata.

Año	Batería	Medio	Pureza Ag (%)	Referencia
2010	Ag <sub>2</sub> O	1M HCl	99.99	[15]
2012	Ag <sub>2</sub> O-Zn	Acidithiobacillus ferrooxidans	98.5	[16]
2015	Ag <sub>2</sub> O	1 mol/L HNO <sub>3</sub>	80	[17]
2013	Teléfonos móviles	Acido Thiourea	100	[18]
2010	Monitor de plasma de TV	Acido Thiourea	100	[19]

## JUSTIFICACIÓN

El siguiente trabajo tiene la finalidad de proporcionar una solución al problema de consumo de pilas en México, ya que la gestión de estas constituye un problema de

---

impacto en el medio ambiente por su alta toxicidad de metales que le componen y contribuir a la reutilización del residuo.

*Justificación Ambiental:* Muchas veces las pilas son enterradas o quemadas con los demás desechos. Además de que tardan muchísimos años en desintegrarse [6], emanan sustancias peligrosas que se contaminan el suelo, las plantas y el agua subterránea. Se tiran a la basura y acaban oxidándose en los vertederos, liberando el mercurio que contienen y contaminando así suelos y aguas.

Según la Asociación Ambientalista Greenpeace [7] señalan que usamos alrededor de 10 pilas desechables por año en México (400 gramos-120 gramos de tóxicos) y se tiran 35, 500,000 kilos de pilas y baterías. En México [8] cada habitante consume en promedio seis (6) pilas primarias no recargables al año. Una pila de óxido de plata [3] puede llegar a contaminar 14,000 litros. Aún más una pila común puede contaminar la cantidad de agua que necesita una familia durante toda su vida.

Si las pilas y baterías son residuos peligrosos [9], esto significa que:

- deben tener una disposición final segura;
- su transporte y tratamiento lo deben hacer sólo empresas autorizadas;
- La responsabilidad del manejo y disposición final de los residuos peligrosos corresponde a quién los genera.

*Justificación Tecnológica:* Al utilizar un nuevo medio como las Disoluciones Eutécticas Profundas, cambiando los medios ácidos convencionales que contaminan, se disminuye los residuos ya que este al ser un producto vegetal se puede desechar siendo un producto biodegradable.

*Justificación Social:* Al obtener plata a base de baterías gastadas podemos contribuir a disminuir el proceso de extracción en minas, que son métodos muy contaminantes y que consumen mucha energía, con costos muy altos.

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **6 Preparación de las pilas a lixiviar**

Se desarmarán pilas/baterías de  $\text{Ag}_2\text{O}$  con ayuda de unas pinzas de trabajo para retirar la cubierta metálica y demás elementos constitutivos, para tener acceso al ánodo (Zn) y cátodo ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), separándolos y aislándolos en un recipiente de

---

vidrio, para después conseguir secarlo en un horno (90°C) y obtener polvos del cátodo.

#### **7 Elaboración del disolvente eutéctico profundo**

Se empleará 2 disoluciones de: acetilcolina (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>) y urea en una relación molar de 1:2, se mezclarán en un vaso de precipitado y se someterá a calentamiento a una temperatura de 100°C en una parrilla con agitación continua hasta la formación del líquido.

#### **8 Equipar celda Electrónica**

Instalar la celda convencional de tres electrodos: se empleará de contra electrodo (CE) una barra de grafito, como electrodo de referencia (ER) un alambre de plata de alta pureza (Ag/AgCl) y el electrodo de trabajo (ET) de carbón vítreo (GC).

#### **9 Lixiviación de baterías y de una solución sintética.**

Definir variables a medir y optimizar las condiciones de la lixiviación según la literatura.

-Realizar voltamperometría cíclica (VC) del DES de las pilas a distintas velocidades de barrido 5mV.s hasta 500mV.s, en una parrilla con agitación constante, tomando en cuenta las siguientes variables: temperatura interior de disolución: 70°C, temperatura de parrilla: 100°C, con una ventana de potencial de: -1 a +1 mV.

-Hacer voltamperometría cíclica (VC) en el DES adicionando polvos de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>), a una velocidad de barrido determinada según los experimentos realizados.

-Efectuar Cronoamperometría (CA) en las disoluciones (pilas y las adicionadas de nitrato de plata), bajo las mismas condiciones establecidas de la voltamperometría y los estudios investigados.

#### **10 Cementación con adición de polvos de Cinc.**

Definir variables a medir y optimizar las condiciones de la cementación.

-Del DES de pilas agregar polvos de Cinc (con agitación y sin agitación) a una temperatura de parrilla de 100°C, hasta su precipitación.

-Del DES adicionada de Nitrato de Plata, agregando polvos de Cinc (con agitación y sin agitación) a una temperatura de parrilla de 100°C, hasta su precipitación.

Después pasado el tiempo, filtrar y enjuagar con agua desionizada. Secarlo en un horno a 90°C hasta que los precipitados obtenidos de la recuperación estén secos completamente.

#### **11 Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).**

Recuperar los polvos de Ag después del secado: almacenarlos y aislarlos, etiquetarlos para diferenciarlos y sean llevados para su análisis de DRX posterior, interpretar difractogramas.

### CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES

Actividades	Trimestre 18-P												
	No. de Semanas												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Preparación de las pilas	■	■											■
Llevar a cabo las lixiviaciones	■	■											■
Estudios electroquímicos (VC) y (CA)			■	■									■
Optimización de las condiciones de cementación				■	■								■
Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)						■	■						■
Recopilación análisis y caracterización de los Datos	■	■	■	■	■	■	■	■					■
Elaboración del Escrito.								■	■	■	■		■
Exposición de Proyecto											■	■	■
Entrega del Escrito												■	■

Días dedicados al proyecto de investigación

Término de trimestre 18-P

Entrega del Proyecto Escrito y Entrega de Actas

VC: Cronoamperometría Cíclica

CA: Cronoamperometría

### ANÁLISIS DE COSTOS

Tabla 2. Estimación de Costos directos e indirectos utilizados para poner en marcha el Proyecto "Lixiviación y Cementación de Ag a partir de pilas gastadas Ag<sub>2</sub>O mediante disolventes eutécticos profundos."

Material/Reactivos	Precio por unidad/MNX	Cantidad	Total Requerido
Polvo de Nitrato de Plata 5gr *	400	1	400

Polvo de Níquel *	500	1	500
Disolución Acetilcolina *	1,000	1	1,000
Disolución Urea *	1,000	1	1,000
Pilas tipo botón	36	5	180
Vasos de precipitado (100mL)	80	3	240
Piseta de Agua desionizada 1lt	150	1	150
Agitador magnético/mariposa	50	2	100
Matraz en forma de corazón 3 bocas	900	1	900
Microtubos de plástico (Caja = 500 piezas)	200 caja	10	6
Probeta (25 y 50 mL)	150	2	300
Espátula cónica y mortero	200	1 c/u	200
Papel Inter doblado y Parafilm	500	1 c/u	500
Termómetro	300	2	300
Otros	500	1	500

Aparatos/ Equipo	Precio por unidad/M NX	Cantidad	total Requerido	Renta Equipo
Potenciostato – Galvanostato	25,000	1	25,000	2,500
Electrodo de trabajo (carbón vítreo)	1,000	1	1,000	100
Contra - electrodo: barra de grafito	1,000	1	1,000	100
Electrodo de referencia: Ag/AgCl	500	1	500	50
Caimanes y cables de conexión	45	3	150	4.5
Parrilla Eléctrica con agitador	4,000	1	4,000	400
Balanza analítica	4,000	1	4,000	400
Horno Deshidratador-secado	30,000	1	30,000	3000
Computadora/ordenador	4,000	1	4,000	400

Investigación/Asesoramiento	Precio por unidad/MNX	Cantidad	Total, Requerido
Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)	400	5	2,000
Dr. Jorge Iván Aldana	200	30hrs	6000
Ayudante auxiliar	200	3hrs	600

<b>Presupuesto Renta /MNX</b>	21,830.50
<b>Presupuesto Total /MNX</b>	84,526.00

## REFERENCIAS

- [1] Conacyt (2014). Disponible en: <http://www.conacyt.gov.py/sites/default/files/PEJ04.pdf>
- [2] Wikipedia (pila). Disponible en: [https://es.wikipedia.org/wiki/Pila\\_de\\_bot%C3%B3n](https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_bot%C3%B3n)
- [3] Revista AIDIS, de ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica (2008).

- 
- [4] Secretaria de Gobierno (SEGOB) (2016). Proyecto de norma oficial mexicana PROY-NOM-212-SCFI-2016 pilas y baterías primarias-límites máximos permisibles de mercurio y cadmio-especificaciones, métodos de prueba y etiquetado.
- [5] AMEXPILAS (abril 19 de 2006). II Seminario sobre Residuos" Mitos y Realidades de Productos y Materiales: Pilas y Baterías"
- [6] REDCICLA. Disponible en: <http://www.redcicla.com/pilas.html>
- [7] Greenpeace México. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2006/4/informaci-n-basica-sobre-pilas.pdf>
- [8] Información de la Asociación Latinoamericana de Pilas y Baterías, A.C. (ALPIBA), para el año 2016
- [9] Greenpeace: Pilas y baterías: tóxicos en casa. Disponible en: <https://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2006/1/pilas-y-bater-as.pdf>
- [10] Interempresas.net (2011) Reciclaje y Gestión de Residuos. "Posibilidades en el tratamiento de residuos de pilas y baterías"
- [11] Industrial Martí de Relojería. Disponible en: <http://www.industrialmarti.com/noticias/121-como-funcionan-las-pilas-de-oxido-de-plata>
- [12] SEMARNAT, INE, Dirección General de Regulación Ambiental, Dirección de Economía Ambiental. Propuesta de sistema de depósito, Reembolso para la Gestión Ambiental de Pilas Eléctricas de Consumo familiar, 1997
- [13] Óxido de Plata. Disponible: <http://alojaprofedixon.blogspot.com/2011/11/oxido-de-plata.html>
- [14] Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications  
Emma L. Smith, Andrew P. Abbott and Karl S. Ryder
- [15] Serdar Aktas, (2010) "*Silver recovery from spent silver oxide button cells*" Istanbul Technical University, Institute of Science & Technology, Maslak, 34469, Istanbul, Turkey.
- [16] Umesh Jadhav, Hong Hocheng\*, "*Extraction of silver from spent silver oxide/zinc button cells by using Acidithiobacillus ferrooxidans culture supernatant*" Department of Power Mechanical Engineering, National Tsing Hua University, No. 101, Sec.2, Kuang Fu Rd., 30013 Hsinchu, Taiwan, ROC
- [17] Zeferino, GamiñoArroyo\*, (2015) "*Silver Recovery from Spent Silver Oxide Button Cell by Liquid-Liquid Extraction*" Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.
- [18] Habashi, F., 1993. "*Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin*" A Text Book of Hydrometallurgy, Métallurgie Extractive Québec, Sainte Foy, Quebec 1993, second ed. 1999, Distributed by Laval UniversityBookstore bZoneQ.

---

[19] Biplob, K.B., Inoue, K., Ohto, K., Harada, H., Kawakita, H., Hoshino, A., 2010. E-waste management through silver recovery from scrap of plasma TV monitors. In: Proc. Inter. Confer. Environ. Asp. Bangla. (ICEAB10), pp. 1–3.