



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
Unidad Iztapalapa

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

***“Recuperación electroquímica de níquel de  
efluentes con bajas concentraciones (menores a  
500 ppm) provenientes de los enjuagues de la  
Industria de la Galvanoplastia”***

TESIS QUE PRESENTA:

**I.Q. JUAN RICARDO HERNÁNDEZ TAPIA  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
NOVIEMBRE 2014**

**MATRICULA: 209382281**

ASESORES:

**ASESOR: DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ  
COASESOR: DR. JORGE GABRIEL VÁZQUEZ ARENAS  
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA**

**MIEMBROS DEL JURADO:**

**PRESIDENTE: DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ  
SECRETARIO: DR. ENRIQUE BARRERA CALVA  
VOCAL: DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVÉ  
VOCAL: DR. GABRIEL TREJO CÓRDOBA  
VOCAL: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ**

AV. SAN RAFAEL ATLIXCO 186, COL. VICENTINA,  
MÉXICO DISTRITO FEDERAL, C.P. 09340, 18 DE NOVIEMBRE DEL 2014



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

México D.F., 18 de noviembre del 2014

El honorable jurado designado por la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Unidad Autónoma Metropolitana, aprobó la tesis:

*Recuperación electroquímica de níquel de efluentes con bajas concentraciones (menores a 500 ppm) provenientes de los enjuagues de la Industria de la Galvanoplastia.*

Que presentó:

I.Q. Juan Ricardo Hernández Tapia

Asesores:

Dr. Ignacio González Martínez

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

Miembros del jurado:

Dr. Ignacio González Martínez

Presidente

Dr. Enrique Barrera Calva

Secretario

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Vocal

Dr. Gabriel Trejo Córdoba

Vocal

Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

Vocal

*A Elohim*

*A Diana y Mateo*

*A mis padres y hermanos*

*A todas las demás personas que amo*

## Agradecimientos

La dirección científica de este trabajo estuvo a cargo del Dr. Ignacio González Martínez y del Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas, a quienes agradezco su apoyo y tiempo dedicado a este trabajo. Mi admiración por la cantidad y calidad del trabajo que realizan.

Mi gratitud y reconocimiento a los miembros del jurado:

Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I)	Presidente
Dr. Enrique Barrera Calva (UAM-I)	Secretario
Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé (UAM-A)	Vocal
Dr. Gabriel Trejo Córdoba (CIDETEQ)	Vocal
Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez (UNAM-FESC)	Vocal

por sus conocimientos que ayudaron a mejorar la presentación y conclusión de este trabajo.

A todas las personas y amigos (W003) que de alguna manera participaron en la realización de este trabajo y que me apoyaron para alcanzar esta importante meta.

La culminación de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico otorgado por el CONACYT.



## PUBLICACIONES Y CONGRESOS

J.R. Hernández-Tapia, J. Vazquez-Arenas, I. González

**A kinetic model to describe the nickel electro-recovery from industrial plating effluents under variable electrolyte conductivity**

Electrochimica Acta, Vol. 103, (30 julio) pp. 266– 274 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.122>

J.R. Hernández-Tapia, J. Vazquez-Arenas, I. González

**Electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for optimum electrochemical recovery of nickel from plating rinsing effluents**

Journal of Hazardous Materials, Vol. 262, (15 noviembre) pp 709– 716 (2013).

<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2013.09.029>

J.R. Hernández-Tapia, J. Vázquez-Arenas, I. González

**“Modelo cinético de la electrodeposición de Ni (II) contenido en un efluente de la galvanoplastia ”**

Memorias del XXVII Congreso de la Sociedad de Electroquímica (SMEQ) y 5th Meeting of the Mexican Section ECS, Toluca. (México).

11 de Junio al 15 de Junio de 2012.

J.R. Hernández-Tapia, J. Vázquez-Arenas, I. González

**“A factorial design 25 to analyse the significance of applied current, inter-electrode gap, temperature, Ni(II) concentration and cathode rotation for optimum Ni recovery from rinsing discharges in a RCE”**

Memory 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry.

Querétaro (Mexico) 16th to 19th, September, 2013.

## RESUMEN

En esta investigación, se aborda la electrorecuperación de níquel, principalmente en soluciones con bajas concentraciones de Ni (II) (menores a 500 ppm), en ausencia de un electrolito soporte, que simulan efluentes característicos provenientes de los enjuagues de la industria de la galvanoplastia. Este estudio tiene el propósito de conocer las variables que afectan directamente la electrorecuperación de níquel, principalmente en soluciones diluidas. Los parámetros obtenidos son utilizados para encontrar las condiciones de operación de un reactor de cilindro rotatorio para recuperar níquel metálico con el menor consumo energético y sin fragilización del níquel (inclusión de hidrógeno).

La baja concentración de níquel (menor a 500 ppm) y su potencial de reducción cercano a la reducción de protones, representan un gran reto a vencer para cumplir con los objetivos propuestos. Para establecer las condiciones de recuperación de níquel a partir de soluciones diluidas (100 ppm y 200 ppm Ni(II)), se lleva a cabo un estudio a nivel microelectrólisis, utilizando técnicas electroquímicas como Voltamperometría, Cronoamperometría y Cronopotenciometría para la reducción de níquel sobre acero inoxidable 316, mostrando que para este tipo de efluente característico y el tipo de sustrato sobre el cual se deposita, se requiere de un sobrepotencial de -0.46 V, para lograr el depósito de níquel, además de encontrar una fuerte contribución de la reducción de los protones; por esto se ha considerado que es un sistema de transferencia de carga lento y asociado a un mecanismo de reducción complejo. Por lo cual se llevó a cabo un estudio voltamperométrico de reducción de níquel sobre níquel metálico, donde se estableció un modelo cinético que considera: la baja concentración de Ni(II), la variación de la fuerza iónica (bajas conductividades) y la reducción de dos especies de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4$ ). Con este modelo se lograron muy buenos ajustes de los voltamperogramas experimentales en diferentes condiciones, con lo que se obtuvieron diferentes parámetros electrocinéticos, de difusión y de migración. Además, a través del modelo se determina la magnitud de las corrientes parciales de las diferentes etapas que ocurren simultáneamente en el proceso de reducción de níquel; mostrando que la reducción de los  $\text{H}^+$  se lleva a cabo a menores sobrepotenciales, posteriormente la reducción de Ni (II) y, por último, a potenciales más negativos, la reducción

de agua. Los resultados generales de la reducción de níquel, del modelo permiten establecer las condiciones de operación en un reactor de cilindro rotatorio con control de pH, donde se recuperó el níquel de forma metálica (98% de recuperación), para las concentraciones diluidas de interés (100 y 200 ppm). Se estableció una excelente viabilidad económica para un proceso industrial a pesar de tener bajas concentraciones, con costos de operación de 8.36 (100 ppm) y 3.04 (200 ppm) USD kg<sup>-1</sup> y beneficios globales de la recuperación electroquímica de níquel son de: 9.64 (100 ppm) y 14.69 (200 ppm) USD kg<sup>-1</sup> níquel recuperado al 90%, estableciendo con esto la viabilidad económica del proceso. Estas estimaciones se basan en el precio internacional de mercado para el níquel (\$ 18 USD kg<sup>-1</sup>).

## SUMMARY

This research focuses to analyze the electrochemical recovery of nickel from low Ni(II) concentrated electrolytes (< 500 ppm) in the absence of a supporting electrolyte, simulating typical rinsing effluents from the plating industry. Thus, the present work intends to determine the variables that directly affect the recovery of nickel under diluted conditions in a rotating cylinder electrode reactor, operating at low energy consumptions without nickel and hydrogen embrittlements.

Low Ni(II) concentrated electrolytes and the more negative potential of Ni(II) reduction compared to  $H^+$  reduction represent a major challenge to fulfill with the proposed objectives. In order to establish the experimental conditions to perform the electrochemical recovery of nickel under diluted conditions (100 and 200 ppm Ni(II)), a microelectrolysis study of the Ni(II) reduction process was conducted utilizing electrochemical techniques such as: voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry on 316 stainless steel. This analysis revealed that an onset overpotential of -0.46 V is needed to achieve the nickel deposition, which proceeds along with the  $H^+$  reduction; whence the present system is complex and considered as sluggish to perform a charge-transfer. Consequently, a voltammetric study was carried out to further explore the kinetics of Ni(II) reduction onto nickel substrates. A physicochemical model considering: low Ni(II) concentrated electrolytes, ionic strength variation (i.e. low conductivity), transport phenomena and the simultaneous reduction  $Ni^{2+}$  and  $NiSO_4$  species governed by equilibrium conditions, was derived and numerically solved. Adequate descriptions of the systems were obtained by fitting the experimental data with the transient model utilizing non-linear regression subroutines. Quantitatively, kinetic (rate constants, charge transfer coefficients) and transport parameters (diffusivities, mobilities) were obtained from this process, which account for the system rates. The model enabled to compute the magnitude of the partial current densities associated with the multiple stages that simultaneously occur during the nickel deposition, showing that  $H^+$  reduction is the first faradaic reaction to kinetically arise at more positive potentials, followed by Ni(II) and water reduction at more negative potentials, respectively. In general, these results supported the implementation of a rotating cylinder electrode reactor

with pH control, where metallic nickel (98 % recovery) was recovered from the diluted solutions containing 100 and 200 ppm Ni(II). A feasible and tractable viability was demonstrated for this process on the basis of its operating costs 8.36 (100 ppm) and 3.04 (200 ppm) USD kg<sup>-1</sup>, and considering overall economic profits of 9.64 (100 ppm) y 14.69 (200 ppm) USD kg<sup>-1</sup> (90 % recovery), regardless of the absence of a supporting electrolyte and low Ni(II) concentration. These appraisals rely on the international market prices for nickel (\$ 18 USD kg<sup>-1</sup>).



# ÍNDICE

RESUMEN	
SUMMARY	
GLOSARIO DE TÉRMINOS	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	4
(Antecedentes).....	4
1. ANTECEDENTES.....	5
1.1. Mecanismo general de depósito de metales.....	7
1.2. Electrodeposición de níquel.....	9
1.3. Remoción electrolítica de metales mediante el uso de un reactor electroquímico....	10
1.5. Diseño, caracterización y operación de reactores y procesos electroquímicos .....	13
1.6. Estudios previos de recuperación de Níquel.....	14
CAPÍTULO II.....	17
(Elección del cátodo).....	17
INTRODUCCIÓN.....	18
2.1. ACERO 316.....	19
2.1.1. Estudio de potencial de circuito abierto (OCP).....	19
2.1.2. Estudio de voltamperometría cíclica.....	20
2.2. TITANIO.....	24
2.2.1. Estudio de potencial de circuito abierto (OCP).....	24
2.2.2. Estudio de voltamperometría cíclica.....	25
CONCLUSIONES.....	30
CAPÍTULO III.....	31
(Caracterización electroquímica).....	31
INTRODUCCIÓN.....	32
3.1.1 Estudio General.....	33
3.1.2. Estudio voltamperométrico del control cinético de la electrodeposición.....	35

3.2. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO PARA LA REDUCCIÓN DE Ni (II)/Ni (0) SOBRE UN ELECTRODO DE ACERO 316. ....	38
3.2.1. Cronoamperometría (CA).....	39
3.3.1. Cronopotenciometría .....	43
CAPÍTULO IV .....	47
(Modelo Cinético) .....	47
INTRODUCCIÓN.....	48
4.1. CINÉTICA DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN .....	49
4.2. ECUACIONES DE TRASPORTE.....	52
4.3. MODELO DE AJUSTE Y DISCUSIÓN .....	56
CONCLUSIONES.....	72
CAPÍTULO V .....	73
(Macroelectrólisis).....	73
INTRODUCCIÓN.....	74
5.1. ESTUDIO MACROELECTRÓLISIS.....	75
5.1.1. Determinación de la corriente límite dentro del reactor (RCE).....	75
5.1.2. Estudio a altas concentraciones de níquel dentro del reactor (RCE).....	76
5.1.3. Estudio a bajas concentraciones de níquel. ....	79
5.1.4. Eficiencias de corriente para cocentraciones bajas de níquel (100 y 200ppm)..	81
5.1.5.Consumo de energía específico .....	85
CONCLUSIONES.....	89
CONCLUSIONES GENERALES .....	90
REFERENCIAS .....	92

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

<i>OCP</i>	<i>Potencial de circuito abierto</i>
<i>CA</i>	<i>Cronoamperometría</i>
<i>CP</i>	<i>Cronopotenciometría</i>
<i>LSV</i>	<i>Voltamperometría lineal</i>
<i>DSA</i>	<i>Ánodo dimensionalmente estable</i>
<i>HER</i>	<i>Reacción de evolución de hidrógeno</i>
<i>ppm</i>	<i>Partes por millón</i>
<i>RCE</i>	<i>Electrodo de cilindro rotatorio</i>
<i>SSE</i>	<i>Electrodo saturado de sulfato</i>
$Q_c$	<i>carga catódica</i>
$Q_a$	<i>carga anódica</i>
$(Q_a/Q_c)$	<i>relación entre la carga anódica y catódica</i>
$E_{cruce}$	<i>potencial de sobre-cruce</i>
$E_\lambda$	<i>Potencial catódico límite, donde se invierte la dirección del barrido de potencial, cuando se utiliza una voltamperometría</i>
$E'$	<i>potencial impuesto al electrodo corregido para la caída óhmica</i>
$E_{ocp}$	<i>potencial de circuito abierto</i>
$S_{rate}$	<i>velocidad de barrido</i>
$C_{Ni(II)}^s$	<i>concentración en la superficie de Ni(II)</i>
$C_{H^+}^s$	<i>concentración superficie de <math>H^+</math>,</i>
$z_i$	<i>Número de electrones intercambiados</i>
$k$	<i>constante de velocidad generalizada</i>
$k_{Ni}$	<i>constantes de velocidad de transporte de masa de Ni(II)</i>
$k_H$	<i>constantes de velocidad de transporte de masa <math>H^+</math></i>
$k_W$	<i>constantes de velocidad de transporte de masa del agua</i>
$\alpha_{Ni}$	<i>coeficientes de transferencia de carga para la reducción de Ni(II),</i>
$\beta_H$	<i>coeficientes de transferencia de carga para la reducción de <math>H^+</math></i>
$\beta_W$	<i>coeficientes de transferencia de carga para la reducción del agua</i>
$R_s (E' = E - jTR_s)$	<i>resistencia de la solución</i>
$\phi_s$	<i>potencial eléctrico en el electrolito</i>
$D_i$	<i>Coeficiente de difusión</i>
$F$	<i>Constante de Faraday</i>
$I$	<i>Intensidad de corriente</i>
$j$	<i>Densidad de corriente</i>
$j_f$	<i>densidad de corriente farádica</i>
$j_c$	<i>densidad de corriente capacitiva</i>
$j_{H^+}$	<i>Corriente debida a la reacción de evolución de hidrógeno</i>
$j_{Ni}$	<i>Corriente de la reacción de reducción de níquel</i>
$j_{H_2O}$	<i>Corriente de la reacción de reducción de agua</i>
$U$	<i>Potencial de celda</i>
$\Delta\phi_{electrolyte}$	<i>Diferencia de potencial electrostático</i>
$R_{electrolyte}$	<i>Resistencia (ohms)</i>
$\sigma$	<i>Conductividad de la solución</i>

$\phi_{Ni}^e$	<i>Eficiencia de corriente parcial de la electrodeposición de níquel</i>
$j_{Ni^{2+}}$	<i>Densidad de corriente parcial para la reducción de Ni(II)</i>
$j_{HER}$	<i>Densidad de corriente parcial para la reducción de HER</i>
$j_w$	<i>Densidad de corriente parcial para la reducción de H<sub>2</sub>O</i>
$j_{L,Ni^{2+}}$	<i>Densidad de corriente límite catódica</i>
$C_{dl}$	<i>capacitancia de la doble capa</i>
$t$	<i>Tiempo</i>
$\phi$	<i>Eficiencia de corriente</i>
$w$	<i>Consumo eléctrico</i>
$N_i$	<i>flujo difusivo y de migración</i>
$\gamma_{\pm}^i$	<i>Coefficiente de actividad de la especie disuelta i.</i>
$T$	<i>temperatura en Kelvin</i>
$u_i$	<i>movilidad de la especie i</i>
$C_i$	<i>concentración de la especie i</i>
$C_i^b$	<i>concentración del seno de la disolución</i>
$d_{cyl}$	<i>diámetro del cilindro rotatorio</i>
$\rho$	<i>densidad de la solución</i>
$\mu$	<i>viscosidad absoluta de la solución</i>
$\Delta C$	<i>diferencia de concentración</i>
$V_r$	<i>volumen de solución en el reactor</i>
$Q_t$	<i>carga total transcurrida durante la electrólisis</i>
$M_{Ni}$	<i>masa molar de níquel</i>

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Diagrama de flujo de un proceso de niquelado industrial.

Figura 1.2. Diagrama de tratamiento de aguas del proceso de niquelado industrial.

Figura 1.3. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

Figura 1.4. Esquema del RCE, utilizado en estudios experimentales, diseñado en la UAM-Iztapalapa [39]. (a) RCE, (b) Contraelectrodo, (c) motor para inducir la rotación del RCE.

### CAPÍTULO 2.

Figura 2.1 Variación del potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo de acero 316 con el tiempo de inmersión en una solución acuosa que contiene 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (a) en presencia (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ ) y (b) ausencia de níquel.

Figura 2.2. Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y en ausencia de níquel sobre electrodo de acero 316. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección: (a) negativa y (b) positiva.

Figura 2.3. Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sobre electrodo de acero 316. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa: a) ausencia de níquel, b) presencia de níquel (1000 ppm  $\text{Ni(II)}$ ).

Figura 2.4. Voltamperogramas cíclicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos para acero 316 para diferentes potenciales de inversión. Electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  350 ppm,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  6183 ppm, 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  pH=4. Inicio de barrido en dirección negativa.

Figura 2.5. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo de titanio con el tiempo de inmersión en una solución acuosa que contiene 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (a) en presencia (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ ) y (b) ausencia de níquel.

Figura 2.6 Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y ausencia de níquel sobre electrodo de titanio. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección: (a) negativa y (b) positiva.

Figura 2.7 Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sobre electrodo de titanio. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa: a) ausencia de níquel, b) presencia de níquel (1000 ppm  $\text{Ni(II)}$ ).



**Figura 2.8.** Voltamperogramas cíclicos ( $\nu= 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos sobre titanio para diferentes potenciales de inversión. Electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl<sup>-</sup> 350 ppm,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  6183 ppm, 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  pH=4. Inicio de barrido en dirección negativa

### CAPÍTULO 3.

**Figura 3.1.** Voltamperogramas obtenido ( $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a pH = 4 y un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 <\text{OCP}> 0 \text{ V vs SSE}$ ) para diferentes concentraciones de níquel a) 200ppm, b) 500ppm y c) 1000ppm tabla 3.1.

**Figura 3.2.** Voltamperogramas obtenido ( $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a pH = 4, con  $E_{\lambda}$  de (1.3, 1.4, 1.42, -1.44, -1.46, -1.48, -1.5 V), a una concentración de níquel de 200 ppm de Ni(II) tabla 3.1, en un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 <\text{OCP}> 0 \text{ V vs SSE}$ ).

**Figura 3.3.** Voltamperogramas obtenido ( $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a pH = 4, con  $E_{\lambda}$  de (1.3, 1.4, 1.42, -1.44, -1.46, -1.48, -1.5 V), a una concentración de níquel de 500 ppm de Ni(II) tabla 3.1, en un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 <\text{OCP}> 0 \text{ V vs SSE}$ ).

**Figura 3.4.** Voltamperogramas obtenido ( $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a pH = 4, con  $E_{\lambda}$  de (1.3, 1.4, 1.42, -1.44, -1.46, -1.48, -1.5 V), a una concentración de níquel de 1000 ppm de Ni(II) tabla 3.1, en un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 <\text{OCP}> 0 \text{ V vs SSE}$ ).

**Figura 3.5.** Familia de transitorios de corriente de doble pulso para el sistema de acero 316 en soluciones mostradas en la tabla 3.1 a pH = 4, para el pulso inverso de 0.3 V, y potenciales del pulso directo variable: (-1.3, -1.4, -1.5, -1.6, -1.7 y -1.8 V), a concentración de níquel de: a) 200 ppm, b) 500 ppm y c) 1000 ppm

**Figura 3.6.** Transitorios característicos de potencial-tiempo, obtenidas en un electrodo de acero inoxidable 316, a pH = 4, para diferentes densidades de corriente (-0.0472, -0.0943, -0.1415 y -0.2830  $\text{mA cm}^{-2}$ ) a un doble pulso de corriente de igual magnitud pero contrarias empezando por el pulso de reducción a diferentes concentraciones tabla 3.1: a) 200 ppm, b) 500ppm y c) 1000ppm de Ni(II).

### CAPÍTULO 4.

**Figura 4.1.** Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni(II) (ppm) y conductividad variable ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) (baño 1 (100 y 397), baño 2 (250 y 909), baño 3 (500 y 1515). La velocidad de barrido de potencial es variable: a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , b)  $70 \text{ mV s}^{-1}$  Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo utilizando parámetros globales (línea continua).

**Figura 4.2.** Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni(II) (ppm) y conductividad constante ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) (baño 7 (250 y 4717), baño 8 (500 y 4425). La velocidad de barrido de potencial es variable: a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$

<sup>1</sup>, b) 70 mV s<sup>-1</sup> Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe la descarga de una sola especie Ni<sup>2+</sup>. Los parámetros cinéticos globales (Tabla 4.3) utilizados en las simulaciones se obtuvieron de la ajuste del modelo a todos los voltamperogramas presentados en la figura 4.1.

Figura 4.3. Diagramas Fracción de especies Ni (II) vs pH, calculadas para condiciones experimentales establecidas a través de: a) baño 1, b) baño 6, c) baño 7 y d) baño de 11.

Figura 4.4. Voltamperogramas lineales experimentales y ajustados involucrando una condición experimental a la vez, obtenidos bajo condiciones de conductividad variable (baños 1–3, 397–1515 μS cm<sup>-1</sup>: (a) 50 mV s<sup>-1</sup>, (b) 70 mV s<sup>-1</sup>; simulando efluentes de descargas generados de la industria de la galvanoplastia. Un modelo describiendo la descarga de Ni<sup>2+</sup> y NiSO<sub>4(aq)</sub> se utilizó para realizar los ajustes. Los parámetros cinéticos y constantes obtenidos del proceso de ajuste presentan ligeras variaciones para las seis condiciones de ajuste (Tabla 4.4).

Figura 4.5. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni (II) y conductividad variable (ppm y μS cm<sup>-1</sup>) ((baño 1 (100 y 397), baño 2 (250 y 909), baño 3 (500 y 1515). La velocidad de barrido de potencial es variable: a) 50 mV s<sup>-1</sup>, b) 70 mV s<sup>-1</sup> Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe el flujo de especies de Ni<sup>2+</sup> y NiSO<sub>4(aq)</sub>. Los parámetros cinéticos y constantes obtenidas para el ajuste se presentan en la Tabla 4.5.

Figura 4.6. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni (II) y conductividad variable (μS cm<sup>-1</sup>) ((baño 7 (250 y 4717), baño 8 (500 y 4425). La velocidad de barrido de potencial es variable: a) 50 mV s<sup>-1</sup>, b) 70 mV s<sup>-1</sup> Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe el flujo de especies de Ni<sup>2+</sup> y NiSO<sub>4(aq)</sub>. Los parámetros cinéticos y constantes globales obtenidas para el ajuste se presentan en la Tabla 4.5.

Figura 4.7. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, con una concentración de Ni (II) correspondiente al baño 3 (500ppm) y conductividad variable de 2488 μS cm<sup>-1</sup>, con una velocidad de barrido de potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>. Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe el flujo de especies de Ni<sup>2+</sup> y NiSO<sub>4(aq)</sub>. Los parámetros cinéticos y constantes obtenidas para el ajuste se presentan en la Tabla 4.5.

## CAPÍTULO 5

Figura 5.1. Decaimiento de la concentración de níquel en función del tiempo de electrólisis en el RCE con control de pH=4, para diferentes concentraciones de níquel en los baños mostrados en la tabla 5.1 (conductividad variable). La densidad de corriente aplicada fue de j= -6.16mA cm<sup>-2</sup>; las concentraciones de Ni(II) fueron: a)100ppm, b)200 ppm, c)500 ppm, d)750ppm, e)1000ppm.

Figura 5.2. Eficiencia de corriente como una función del porcentaje de Ni recuperado. Los experimentos se realizaron en un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, aplicando una densidad de corriente de -6.16 mA cm<sup>-2</sup>, y controlando el pH=4 durante la electrólisis. Soluciones sintéticas que simulan descargas de enjuague de la galvanoplastia (Tabla 5.1) con

diferentes concentraciones iniciales de Ni (II) se muestran: a) 100, b) 200, c) 500, d) 750, e) 1000 ppm.

Figura 5.3. Imágenes de los depósitos de níquel obtenidos después de dos horas de electrólisis. Los experimentos se realizaron en un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, aplicando una densidad de corriente de  $-6.16 \text{ mA cm}^{-2}$ , y controlando el  $\text{pH}=4$  durante la electrólisis. Se utilizaron soluciones sintéticas que simulan descargas de enjuague de la galvanoplastia (Tabla 5.1) con diferentes concentraciones iniciales de Ni (II): a) 100, b) 200, c) 500, d) 750, e) 1000 ppm.

Figuras 5.4. Decaimiento normalizado de concentración de Ni (II) ( $\log [\text{Ni (II)}]_t / [\text{Ni (II)}]_{t=0}$ ) como una función del tiempo de electrólisis obtenido a una concentración inicial de Ni (II) de 100. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el pH se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente que se aplican son: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figuras 5.5. Decaimiento normalizado de concentración de Ni (II) ( $\log [\text{Ni (II)}]_t / [\text{Ni (II)}]_{t=0}$ ) como una función del tiempo de electrólisis obtenido a una concentración inicial de Ni (II) de 200 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el pH se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente que se aplican son: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figuras 5.6. Eficiencia de corriente como una función del porcentaje de Ni recuperado obtenido a partir de soluciones que contienen una concentración inicial de 100 ppm de Ni (II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el  $\text{pH}=4$  se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se aplican: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figuras 5.7. Eficiencia de corriente como una función del porcentaje de Ni recuperado obtenido a partir de soluciones que contienen una concentración inicial de 200 ppm de Ni (II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el  $\text{pH}=4$  se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se aplican: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figuras 5.8. Imágenes de los depósitos de níquel obtenidos después de 2 h de la electrólisis en una solución que contiene una concentración inicial de 100 ppm de Ni(II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y se controló el pH (4) durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se impusieron en el cátodo: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figuras 5.9. Imágenes de los depósitos de níquel obtenidos después de 2 h de la electrólisis en una solución que contiene una concentración inicial de 200 ppm de Ni(II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y se controló el pH (4) durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se impusieron en el cátodo: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Figuras 5.10. Consumos de energía como una función del porcentaje de Ni recuperado a partir de una solución que contiene una concentración inicial de Ni (II) de 100ppm. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, controlando el pH (4) durante la electrólisis y la aplicación de diferentes densidades de corriente: a) -6.16, b) -4.31, c) -3.08 y d) -1.85 mA cm<sup>-2</sup>.**

**Figuras 5.11. Consumos de energía como una función del porcentaje de Ni recuperado a partir de una solución que contiene una concentración inicial de Ni (II) de 200 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, controlando el pH (4) durante la electrólisis y la aplicación de diferentes densidades de corriente: a) -6.16, b) -4.31, c) -3.08 y d) -1.85 mA cm<sup>-2</sup>.**

## ÍNDICE DE TABLAS

### CAPÍTULO 1.

**Tabla 1.1. Clasificación del diseño de celda en función de la concentración del ion metálico a recuperar.**

### CAPÍTULO 2.

**Tabla 2.1. Relación de carga catódica ( $Q_c$ ) y carga anódica ( $Q_a$ ) calculada a partir de los voltamperogramas a diferentes  $E_{-λ}$  de la Figura 2.4.**

**Tabla 2.2. Relación de carga catódica y carga anódica calculada a partir de los voltamperogramas a diferentes  $E_{-λ}$  de la Figura 2.4.**

### CAPÍTULO 3.

**Tabla 3.1. Soluciones sintéticas (sin electrolito soporte) que simulan los efluentes de enjuagues generados a partir de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, el baño de tipo Watts para la deposición de níquel).**

**Tabla 3.2. Relación de carga catódica y carga anódica calculada a partir de los cronoamperogramas a diferentes  $E_{-λ}$  de la Figura 3.5.**

### CAPÍTULO 4.

**Tabla 4.1. Soluciones sintéticas (sin electrolito soporte) que simulan los efluentes de enjuagues generados a partir de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, el baño de tipo Watts para la deposición de níquel).**

**Tabla 4.2. Soluciones sintéticas (con electrolito soporte) que simulan los efluentes de enjuagues generados a partir de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, el baño de tipo Watts para la deposición de níquel).**

**Tabla 4.3. Parámetros globales obtenidos del ajuste del modelo modificado a todos los LSV experimentales de los baños con conductibilidad variable (Tabla 4.1).**

**Tabla 4.4. Parámetros obtenidos del ajuste individual del modelo modificado (considerando dos especies de Ni(II)) a los LSV experimentales de los baños con conductibilidad variable (Tabla 4.1).**

**Tabla 4.5. Parámetros obtenidos del ajuste del modelo modificado (considerando dos especies de Ni(II)) a los LSV experimentales de los baños con conductibilidad variable (Tabla 4.1).**



## CAPÍTULO 5.

**Tabla 5.1. Soluciones sintéticas características que simulan efluentes de enjuague de galvanoplastia a un pH= 4. El ácido bórico se añadió en cada solución para alcanzar una relación Ni (II) / ácido bórico igual a 0.165. La densidad de corriente límite ( $j_L$ ) para el RCE se determinó a 300 rpm utilizando eq. (1).**

**Tabla 5.2. Consumos energéticos calculados para un 90% de recuperación electroquímica de níquel, y para disposición industrial de descargas de enjuagues de la galvanoplastia por debajo de los niveles permisibles internacionales (4 ppm de Ni (II)). También se proporcionan los costos estimados para diferentes densidades de corriente aplicada.**

## INTRODUCCIÓN

La recuperación de elementos tóxicos en soluciones industriales (Arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo) han recibido gran atención en los últimos años. Esto se debe principalmente al aumento en la conciencia ambiental y a la gravedad de los problemas asociados a la toxicidad de éstos. Debido a los altos requisitos normativos para las descargas de los efluentes industriales, es necesario el uso de nuevas estrategias tecnológicas de tratamiento, en términos de una mejor capacidad de separación y bajos costos [1-3].

Es bien sabido que una gran cantidad de agua se utiliza en varias etapas dentro del proceso de acabado de metales, como la galvanoplastia, que utiliza agua: en los baños electrolíticos, en el lavado y en el enjuague de los artículos galvanizados. Estas aguas residuales, son una fuente potencial de contaminación si se desechan, sin ser tratadas, en cualquier cuerpo de agua, como ríos o lagos. Entre estos metales, el Cr (VI) y el Ni (II) son los elementos más tóxicos. Particularmente, una mayor concentración de Ni (II) en el agua que se ingiere, puede causar daños graves a los pulmones, los riñones, problemas gastrointestinales, como náuseas, vómitos, diarrea, fibrosis pulmonar, edema renal y dermatitis [4]; también es un carcinógeno conocido [5].

La concentración de níquel contenida en el agua de enjuague de las industrias de galvanoplastia, se encuentra entre 200 ppm a 2000 ppm, requiriendo el desarrollo de métodos eficaces y de bajo costo para la recuperación de níquel y el tratamiento del agua de enjuague, con la posibilidad de trabajar en un sistema de reciclado cerrado para la reutilización del agua.

Los métodos convencionales para la remoción de Ni (II) de aguas residuales son: la precipitación química, la electrocoagulación, la evaporación, la extracción con disolventes, la adsorción con carbón activado, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la electrodiálisis [6-11]. Estos métodos tienen varias desventajas como: altos costos de operación, baja selectividad, remoción incompleta; alto consumo de energía; envenenamiento de resinas; y, en algunos casos, se generan residuos sólidos peligrosos que son difíciles de eliminar.

La precipitación química es la tecnología de tratamiento más usada para este tipo de efluentes[12]; sin embargo, los métodos de electrorecuperación han llamado la atención,

debido a que este tipo de tecnologías permite obtener dicho metal en su estado de oxidación más valioso (estado de oxidación cero), sin generar subproductos que tengan que ser confinados [13, 14].

Si bien, la electrorecuperación de níquel de aguas de lavado implica un proceso de electrólisis muy similar al proceso de electrowinning (depósitos a altas concentraciones de Ni (II)) o electroforming (se utilizan ánodos de níquel para mantener una concentración de Ni (II) constante en el baño electrolítico); es importante mencionar que la electrorecuperación de níquel de efluentes industriales, en comparación con los procesos antes mencionados presenta una disminución constante de la concentración de Ni (II) durante la electrólisis. Esta situación modifica las variables de operación considerablemente; así como, los fenómenos que controlan el comportamiento (transferencia de masa y la cinética) del reactor electroquímico.

Por lo general, los efluentes con altas concentraciones de níquel (por ejemplo, >1200 ppm) pueden ser tratados en una celda electroquímica de cilindro rotatorio [15]; sin embargo, a menores concentraciones (<500ppm), se requieren métodos especializados y diseños de celdas electroquímicas con alta superficie del electrodo y con altos regímenes de transferencia de masa.

Hasta donde se ha revisado en la literatura, todavía no se han establecido las condiciones adecuadas para la recuperación de níquel mediante electrodeposición de efluentes industriales característicos que involucran soluciones diluidas de níquel (<500 ppm), debido a que estas bajas concentraciones favorecen: una mala distribución de corriente, mayor caída óhmica, altos sobrepotenciales en los electrodos y el aumento de las reacciones parásitas (es decir, la evolución de hidrógeno); en consecuencia, la eficiencia de la corriente, el consumo de energía y la pureza de níquel son afectados notablemente.

De esta manera se plantea en este proyecto, realizar estudios electroquímicos a nivel microelectrólisis, a través de una caracterización electroquímica y el desarrollo de un modelo cinético que describa los procesos acoplados a la electroreducción de níquel; así como, a nivel de macroelectrólisis utilizando un reactor de cilindro rotatorio (RCE), con el fin de identificar las variables que controlan el comportamiento (transferencia de masa y la cinética) del reactor electroquímico. Por otra parte, se aborda el análisis de las variables que controlan la recuperación de níquel por electrodeposición, principalmente a bajas concentraciones (100

y 200 ppm) en ausencia de electrolito soporte, en soluciones sintéticas características de los enjuagues de la industria de la galvanoplastia. Esfuerzos adicionales están orientados a minimizar los costos de operación. La viabilidad del proceso se estima a partir de los beneficios económicos obtenidos, basados en el precio del níquel en el mercado internacional, \$ 18 USD kg<sup>-1</sup>[16].

# **CAPÍTULO I**

## **(Antecedentes)**

# 1. ANTECEDENTES

Los países industrializados se están concientizando para establecer actividades en los diferentes sectores industriales que se den a la tarea de evitar o minimizar los impactos negativos al medio ambiente, ya sea a través de la implementación de prácticas de prevención, tratamiento y en algunos casos hasta la recuperación de materia prima.

Una de estas industria es la galvanoplastia que genera una gran cantidad de efluentes acuosos, a partir de los enjuagues del proceso de niquelado, como se muestra en los puntos 003, 005, 007 y 009 del diagrama de flujo de la figura 1.1, estos efluentes contienen una diversidad de iones ya que provienen del Baño Watts que contiene: cloruro y sulfato de níquel, ácido bórico y humectantes; este baño, se utiliza para recubrir con capas de níquel superficies de: hierro, cobre, latón y otros metales, para darle un acabado mate o brillante al material galvanizado.

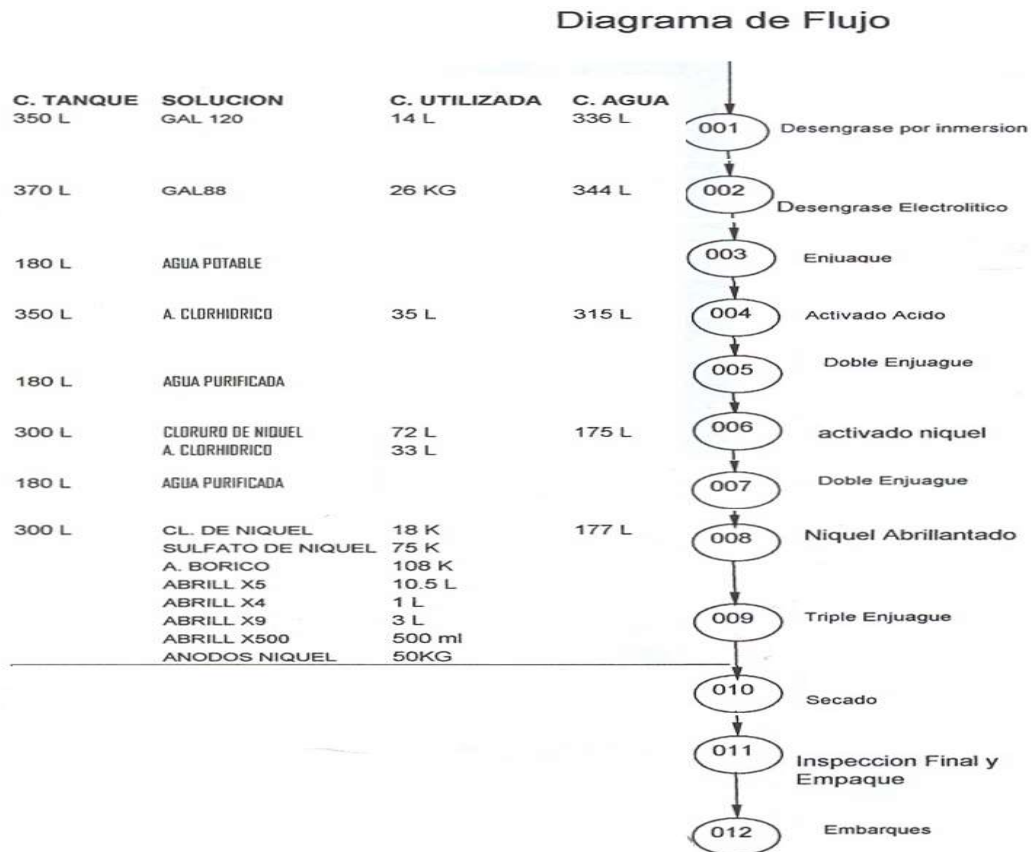
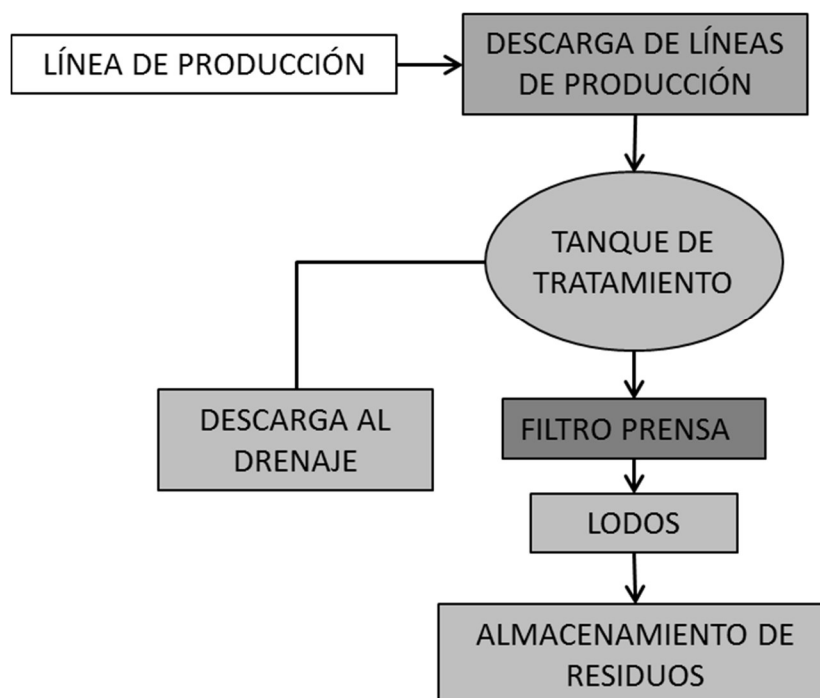


Figura 1.1. Diagrama de flujo de un proceso de niquelado industrial.

Tradicionalmente, estos efluentes han sido tratados por precipitación química, usando reactivos baratos tales como sosa cáustica o cal; tras la sedimentación, los lodos son separados por filtración (figura 1.2); sin embargo, la eliminación de lodos se está convirtiendo en un problema creciente, debido a las restricciones sobre el transporte y a la cada vez más limitada instalación de perforación, marítima o terrestre.

### CROQUIS DEL TRATAMIENTO DE AGUA



**Figura 1.2. Diagrama de tratamiento de aguas del proceso de niquelado industrial.**

La formación de lodos implica tanto un retorno a un estado combinado, por ejemplo hidróxidos y óxidos metálicos y otros compuestos, y a una pérdida de materia y energía. En la actualidad, algunas plantas de galvanoplastia utilizan intercambiadores iónicos para remover bajas concentraciones de los elementos tóxicos (Arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo) en aguas de enjuague. Esto es particularmente adecuado para una línea, en donde el agua de enjuague posee un intervalo de pH que permite la utilización óptima de los intercambiadores iónicos; sin embargo, el método de intercambio iónico también tiene algunas limitaciones, como la eliminación de los desechos resultantes, productos químicos de regeneración, y la limitación a la

concentración máxima de iones de metal a tratar. En algunos casos se ha reportado la recuperación de la sal de níquel por intercambio iónico, donde puede reciclarse de nuevo al baño de la galvanoplastia. Desafortunadamente hay una renuencia para reciclar los productos químicos en las diferentes operaciones del niquelado, debido a la percepción de riesgo en la contaminación de los baños electrolíticos que influyen en la calidad del producto final.

La recuperación electroquímica de níquel de efluentes de la industria de la galvanoplastia a partir de los baños de enjuague es de gran interés, debido al hecho de que el níquel puede ser recuperado directamente en su forma metálica [18], sin la necesidad de la eliminación de níquel que contienen los lodos o la regeneración de níquel cargado en la resina saturada de intercambio iónico

Se ha observado que la naturaleza del depósito de níquel se ve afectada por diferentes parámetros de la electrólisis. A altas densidades de corriente, se forman sales de níquel negro y verde [19]; así como la evolución de hidrógeno gas. Mientras que a bajas densidades de corriente, pueden crecer dendritas de níquel en el cátodo. Por otra parte las bajas concentraciones de iones metálicos, así como las variaciones en el pH limitan, el electrodeposición de níquel, ya que cuando el pH del baño disminuye, se presenta la reducción simultánea de protones; mientras que cuando el pH se incrementa, el níquel se precipita como hidróxido [20]. Por lo tanto, la densidad de corriente, la concentración de iones níquel, el pH y la evolución de hidrógeno gas como producto secundario, son efectos que limitan la electrodeposición de níquel, es por esto que es necesario hacer un estudio electroquímico minucioso para la recuperación de níquel de efluentes de la industria de la galvanoplastia principalmente a bajas concentraciones.

### **1.1. Mecanismo general de depósito de metales.**

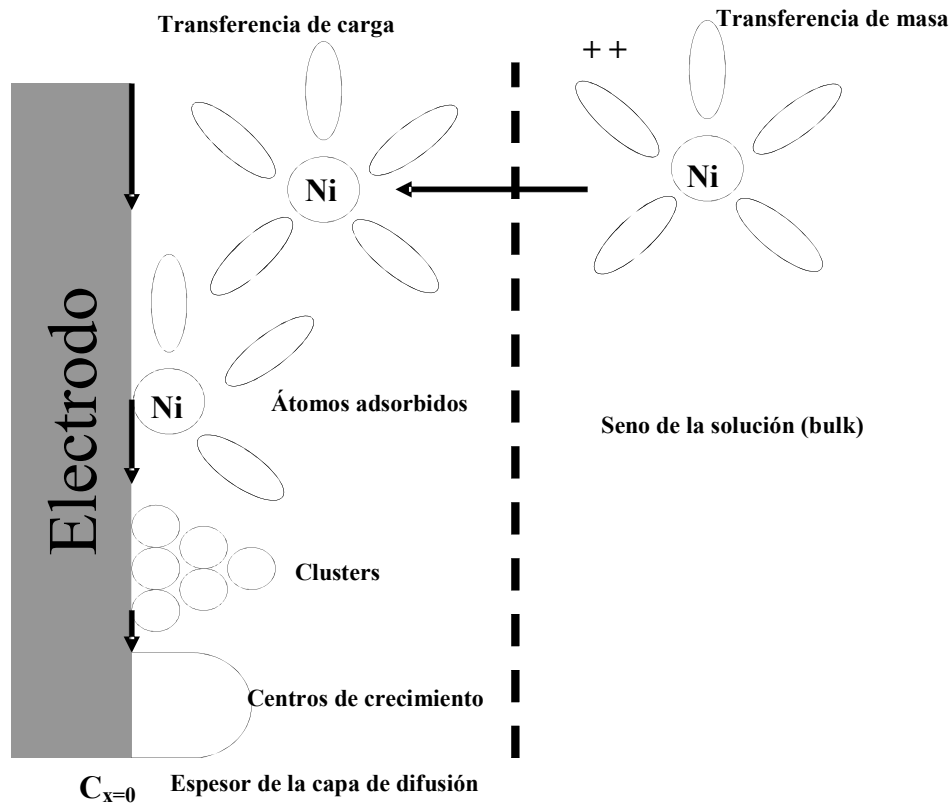
Las reacciones electroquímicas que involucran un electrodeposición a nivel de la interface electrodo/electrolito, de la forma:



presentan un mecanismo que puede incluir 5 pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo. El mecanismo de electrodeposición, se muestra de manera general en la Figura 1.3, e incluye los siguientes pasos [21]: 1.- Transferencia de masa del ión metálico del seno



de la solución hacia la interface del electrodo; 2.- Transferencia de carga en la interfase Electrodo/Solución; 3.- Adsorción del metal en la superficie del electrodo, 4.- Formación de pequeños grupos de átomos (clusters), que inician la formación de los primeros cristales, 5.- Los primeros cristales formados, se vuelven los centros de formación de la nueva fase.



**Figura 1.3. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.**

Como se muestra en la Figura 1.3, las reacciones de deposición de metales, presentan fenómenos de transporte, asociados con la transferencia de masa del seno de la solución al electrodo y la transferencia de carga en la superficie del electrodo con las subsecuentes etapas de formación de la nueva fase. De esta manera, en este tipo de procesos se presentan dos casos generales: 1) donde el proceso global se encuentre limitado por la velocidad de transferencia de carga o 2) de transferencia de masa [22].

## 1.2. Electrodeposición de níquel.

Diferentes estudios experimentales se han llevado a cabo para estudiar la deposición de níquel, bajo diferentes condiciones de: electrolito, substrato, temperatura y aditivos [23-28]. Sin embargo, sólo algunos de ellos han propuesto modelos mecanísticos que permiten estudiar la cinética del proceso de deposición [23-25]. En un medio de sulfatos, el mecanismo que mejor describe el proceso de reducción de níquel, considera la formación de un intermediario  $Ni(I)_{ads}$  en el primer paso de la reacción[23]:



Para el segundo paso de la reacción se tiene:



donde Ni(II) y Ni(I) representan a las especies químicas con esos estados de oxidación, que se forman en el electrolito, donde los compuestos bivalentes son los más estables, los cuales son utilizados para realizar los depósitos, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> y NiSO<sub>4</sub>[29, 30].

Es importante mencionar que la actividad catalítica de las películas de Ni(0) favorece la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés), donde en electrolitos ácidos, la presencia de un depósito inicial de níquel (como núcleos metálicos) produce de manera simultánea al depósito de níquel, la formación de  $H_{ads}$  con alta fuerza de adherencia sobre la superficie del electrodo. En general, la HER en Níquel, se considera que ocurre por el paso de un electrón (reacción 3), seguido por la combinación química de las especies  $H_{ads}$  (reacción 4):



Algunos estudios previos [31], han indicado que la adsorción de especies  $H_{ads}$  (reacción 3), bloquea sitios activos en la superficie del electrodo, afectando la densidad de corriente parcial de los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema, ocasionando la inhibición de la reducción de níquel y la deposición continúa del metal. Es importante mencionar, que la reacción de evolución de hidrógeno modifica superficialmente el pH [25, 26], generando óxidos o hidróxidos de níquel [27]. De los estudios de cinética durante la

electrodeposición de níquel, se encontró que la velocidad de esta reacción está controlada por el transporte de iones a través de la doble capa; así también, que la etapa determinante de la velocidad de la reacción general está determinada por un solo electrón en la etapa electroquímica  $\text{NiOH}^+$  a  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$  [32-35].

La mayoría de los estudios que se reportan se han realizado para procesos de electroplating, donde se tiene regularmente un ánodo de níquel que mantiene la concentración constante durante el electrodeposito; o bien, altas concentraciones de níquel en el baño. Sin embargo en los enjuagues de níquel lo que se propone es la recuperación del níquel por electrodeposición, ocasionando una disminución continua de la concentración del níquel en el enjuague, que probablemente tendrá repercusiones en la cinética, en la transferencia de masa; así como, en la corriente de la electrólisis.

### **1.3. Remoción electrolítica de metales mediante el uso de un reactor electroquímico.**

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance de la tecnología durante los últimos treinta años. Son atractivos por su capacidad y operatividad en muchos campos, varias aplicaciones han sido consideradas, por ejemplo, celdas de combustible, síntesis de peróxido de hidrógeno, flotación de minerales, electrosíntesis orgánica, metalurgia extractiva y el tratamiento de aguas residuales para eliminar y/o recuperar metales pesados. [13-14]. La variedad de las aplicaciones ha dado como resultado una versatilidad en diversas configuraciones, tamaños y materiales de construcción.

En las últimas dos décadas, las tecnologías electroquímicas han demostrado su conveniencia en el procesamiento de este tipo de efluentes, permitiendo remociones de metales desde 100 000 hasta 0.01 ppm. La recuperación de los iones metálicos se lleva a cabo mediante electrodeposición sobre el cátodo, convirtiéndose en la principal ventaja de estas tecnologías, pues se recupera al metal en su estado más valioso (estado de oxidación cero). Esta característica, evita que este tipo de tecnologías genere productos secundarios que después tengan que ser tratados o confinados [36].

Dichas tecnologías se clasifican por la geometría de sus electrodos y la selección de un reactor depende principalmente de la concentración de la especie electroactiva a tratar y/o de la velocidad de conversión deseada. En la Tabla 1.1 se muestra el tipo de celdas

electroquímicas existentes [37] y también su conveniencia por la capacidad para remover intervalos específicos de concentración de iones metálicos.

**Tabla 1.1. Clasificación del diseño de celda en función de la concentración del ion metálico a recuperar [37].**

Diseño del reactor	Recuperación del metal (ppm)
con electrodo plano	100 000 - 100
con cilindro rotatorio	10 000 - 10
con electrodos tridimensionales	1000 - 0.1

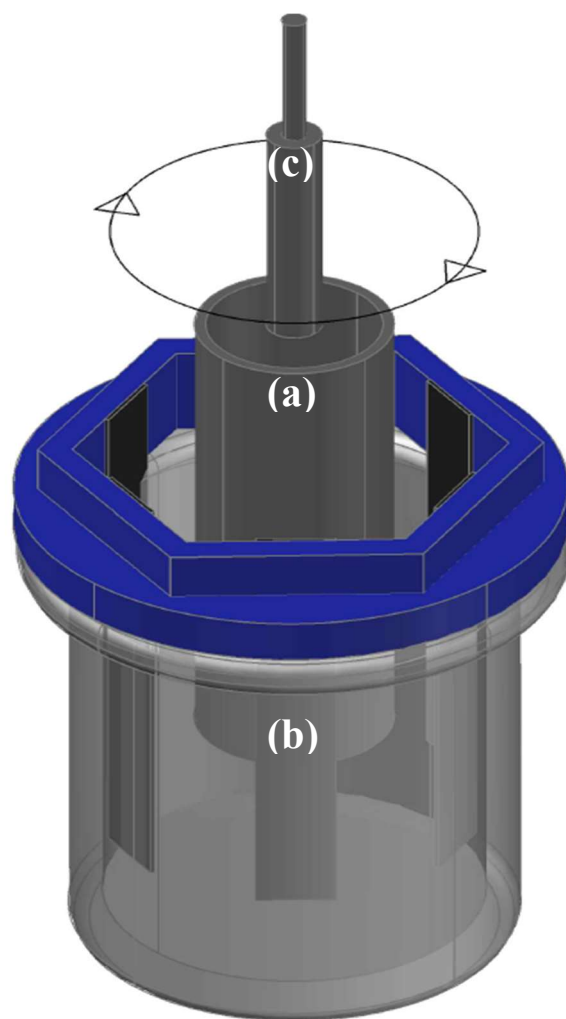
De acuerdo a la tabla 1.1 y al nivel característico de concentración de metales, el reactor de cilindro rotatorio (RCE) es el reactor apropiado para recuperar metales de las aguas de enjuague de la industria de galvanoplastia. El diseño de un reactor electroquímico, con electrodo de cilindro rotatorio, aplicado a la remoción de metales debe ser llevado a cabo a través de una cinética global, controlada por la transferencia de masa del catión metálico a la superficie del electrodo. Estas condiciones de operación producen depósitos dendríticos que se desprenden constantemente, permitiendo la recuperación progresiva del metal durante la electrólisis; además, bajos estas condiciones se logran cinéticas instantáneas, disminuyendo los tiempos de electrólisis [38].

#### **1.4. Reactor con Electrodo de Cilindro Rotatorio (RCE).**

Los reactores con electrodos de cilindro rotatorio (figura 1.4), generalmente son usados para la remoción de iones metálicos. Este tipo de reactor, trabaja con un electrodo de cilindro interior con flujo turbulento, con velocidades entre 200 - 1200 rpm.

Una de las principales ventajas de este reactor electroquímico, con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) es la eliminación de iones metálicos para diferentes concentración contenidas en soluciones acuosas, que van de condiciones diluidas hasta concentradas. Esta flexibilidad se deriva de la geometría cilíndrica del reactor y la rotación continua del electrodo, que ofrecen condiciones hidrodinámicas adecuadas dentro del reactor. En

consecuencia, se mejora la transferencia de masa y la distribución de corriente, con el fin de lograr eficiencias de recuperación de hasta el 99% para algunos metales [40-47].



**Figura 1.4. Esquema del RCE, utilizado en estudios experimentales, diseñado en la UAM-Iztapalapa [39]. (a) RCE, (b) Contraelectrodo, (c) motor para inducir la rotación del RCE.**

Otras ventajas incluyen: la fácil manipulación del RCE (selección apropiada de las dimensiones de cátodo y la velocidad de rotación), la capacidad para trabajar bajo control de transferencia de masa (incrementa el desempeño global de la reacción en la recuperación de metales), la fácil extracción de metal y un buen mezclado del electrolito [46,48]; sin embargo, varias desventajas surgen durante la operación del RCE, entre las que se encuentran la dificultad de encontrar parámetros de escalamiento que permitan conservar las condiciones de transferencia de masa y caída óhmica de los reactores a nivel laboratorio. [49].

Debido a las ventajas y desventajas ya mencionadas que presenta este tipo de reactor (RCE) para la electrodeposición de metales, se ha tenido éxito en algunos casos como: el tratamiento de efluentes que contienen Cu, Zn, Ni, Cd a partir de residuos mineros, aguas residuales, recubrimientos y operaciones de reciclado [50-53]. El RCE puede operar en modo continuo o discontinuo, y puede producir polvos de alta pureza o depósitos duros que presenta diferentes morfologías [52, 54, 55]. Además, este tipo de tecnologías puede realizar la eliminación del metal a altas eficiencias de corriente bajo condiciones diluidas o concentradas (10-10.000 ppm), y con las variables operacionales apropiadas puede manejar electrolitos contaminados con otros metales o compuestos orgánicos, y contrarrestar o minimizar la aparición de las reacciones parásitas y caída óhmica durante la electrólisis [52].

### **1.5. Diseño, caracterización y operación de reactores y procesos electroquímicos**

El rendimiento y la eficiencia de los procesos electroquímicos, dependen de manera importante de los fenómenos que ocurren dentro de los reactores utilizados, relacionados con la hidráulica de la celda y el transporte de masa. Debido a que en la práctica es difícil cuantificar y correlacionar estos fenómenos de transporte, con el rendimiento y eficiencia del reactor (por ejemplo los campos exactos de velocidad, gradientes de concentración locales, distribuciones de corriente eléctrica, entre otros), es necesario representar los fenómenos de transporte involucrados a través de modelos matemáticos.

Algunos de los fenómenos involucrados en el comportamiento del reactor electroquímico son: termodinámica (que estudia el equilibrio de fases del sistema electroquímico), cinética electródica (que estudia las velocidades de reacciones electroquímicas), mecánica de fluidos (que describe la distribución de fluido dentro de la celda, sus desviaciones y el efecto de caídas de presión), transporte de masa (que describe el transporte de las especies electroactivas a la superficie del electrodo), y la distribución de corriente y potencial (asociada con la selectividad de reacciones electroquímicas y por lo tanto, con la eficiencia de corriente).

## 1.6. Estudios previos de recuperación de Níquel.

Diversos estudios se han llevado a cabo para recuperar el níquel por técnicas electroquímicas, ya que es una tecnología limpia y amigable con el ambiente. La electrorecuperación de níquel proveniente de los enjuagues de la industria de la galvanoplastia no ha sido analizada a detalle [56-61], y la mayoría de los estudios reportados se han realizado en condiciones ideales (por ejemplo, platino como sustrato,  $[\text{Ni (II)}] \geq 500$  ppm, alta conductividad del electrolito, microelectrólisis), que no necesariamente se asemejan a las condiciones reales de operación.

### 1.6.1. Recuperación de Níquel a partir de soluciones con concentraciones mayores a (1000ppm de Ni(II))

P. Fornari, C. Abbruzzese [58], han reportado la recuperación electroquímica del níquel contenido en aguas de lavado de la galvanoplastia, en donde se utiliza una celda de 180 mL, a escala de laboratorio con tres electrodos, con una malla de platino (cátodo) rodeada de una espiral del mismo material (ánodo), durante 3h 40 minutos de electrólisis, a un potencial controlado (-1.4V vs. SCE) una temperatura de 40°C y un pH 10.5. En estas condiciones se obtuvo el 99.5% de recuperación de níquel con una eficiencia de corriente de 93.44 %, un consumo energético de 3.05 kWh, de una solución que inicialmente contiene 10000 ppm Ni (II).

Orhan G [56], obtuvo el 90% de recuperación de Ni(II) a partir de la electrólisis de efluentes del lavado del proceso de niquelado; utilizando una celda rotatoria de 450 mL, ánodos de titanio platinizados y cátodos granulares de acero (Rollschichtzelle®). El efluente a tratar tenía una concentración inicial de 2000 ppm, pH 5.5, una temperatura de 50°C; con una densidad de corriente de  $-32.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , se alcanzó el 74% en eficiencia de corriente y un consumo de energía de  $4.2 \text{ kWhkg}^{-1}$  de Ni. La eficiencia de la corriente disminuye al 45%, cuando la recuperación de níquel se acerca al 100%, en las mismas condiciones. La eficiencia de corriente alcanza el 80% por el simple aumento de la temperatura de 50 ° C a 65 ° C, el resto de los parámetros se mantuvieron constantes.

G.H. Kelsall y A. Kovaleva [62], han reportado la recuperación de níquel de efluentes industriales (con concentración inicial de 154407 ppm Ni(II) a un pH inicial de 2.45), utilizando un reactor electroquímico que incorpora una membrana permeable a los cationes, un cátodo de malla de níquel y ánodo de titanio platinizado, operado en modo de lotes. El rendimiento de corriente de electrodeposición de níquel disminuyó al 37.64% después de 3 horas y a 19% después de 14 horas, debido a la variación del pH, la evolución de oxígeno y a la generación de protones en el ánodo.

R. Idhayachander [60], reporta una remoción del 81.81% de níquel a partir de baños gastados de proceso de niquelado. Utilizando una celda simple de forma cuadrada hecha de vidrio, con capacidad de 250 mL, así como electrodos platinizados (ánodos) y acero al carbono y acero recubierto de oro (cátodos). La concentración disminuyó de 5160 ppm a 940 ppm Ni(II), a un pH=4.23, se obtuvo una eficiencia de corriente de 62.97% a partir de una densidad de corriente de  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Ruijie Jin [63], reporta condiciones óptimas para la electrorecuperación de níquel a partir de aguas residuales, que fueron propuestas sobre la base de un análisis de Taguchi, se obtuvo una recuperación del 88% en modo por lotes; mientras el 65% para un modo continuo, para una concentración inicial de 1000 ppm de Ni(II) a un pH=4 y un voltaje aplicado de 4 V, para el modo continuo se reportó un consumo de energía de  $25.7 \text{ kWh kg}^{-1}$  de Ni.

F.J. Almazán-Ruiz [64], realizó un estudio con un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio, RCE a escala de laboratorio, con un cátodo de acero inoxidable 316 y ánodos de  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ , para la remoción de Ni (II) con una concentración inicial de  $0.02 \text{ M Ni}^{2+}$ . En esta investigación se observó que el proceso de tipo catódico Ni (II)/Ni (0) se encuentra limitado por transferencia de masa, sólo en los primeros minutos de electrólisis ( $0 \text{ min} \leq t \leq 20 \text{ min}$ ), después se presenta un fenómeno de redisolución del níquel; cuando no se controla el pH. Cuando se controla el pH durante la electrólisis, en un intervalo de  $3.9 \leq \text{pH} \leq 4.3$ , se obtiene una recuperación selectiva de níquel superior al 90%.



### 1.6.2. Recuperación de Níquel a partir de soluciones con concentraciones diluidas

Debido a los diferentes fenómenos que ocurren de manera simultánea en la electrorecuperación de níquel, existen pocos estudios relacionados con la electrorecuperación de níquel a partir de soluciones diluidas.

K. N. Njau [59], reporta la electrorecuperación de níquel en concentraciones diluidas (294 ppm de Ni(II)) de aguas residuales del proceso de niquelado, empleando un reactor electroquímico con difusión de gas utilizando un electrodo tridimensional y membrana de Nafion. Este trabajo mostró que la composición de la solución y las condiciones de electrólisis afectan la formación del depósito de níquel generando: óxido, hidróxido, oxihidróxido de níquel, que puede bloquear la superficie del cátodo, mientras que la selectividad de níquel depende de la densidad de corriente aplicada y la concentración de Ni (II).

P. T. Bolger [57], estudió un caso similar tratando efluentes de la industria del niquelado con concentraciones de 250 ppm de Ni(II), en una celda electroquímica dividida por una membrana de intercambio de aniones, un ánodo de titanio platinizado y un cátodo de níquel (ElectroMPcell) imponiendo una densidad de corriente de  $30 \text{ mAcm}^{-2}$ . Resultados reportan el 72.2% de recuperación de Ni(II) con una eficiencia de corriente de 67% y un potencial de celda de 6 V. Se concluyó que esta tecnología potencialmente puede sustituir el proceso de intercambio iónico tradicional en el tratamiento de las aguas de lavado de la industria del niquelado.

Debido a los trabajos antes mencionados, cabe señalar que en algunos procedimientos resultaría altamente costoso la recuperación de níquel, debido a utilizar electrodos de platino donde el precio de este metal incrementa la inversión inicial; además de considerar que la recuperación de níquel es compleja, por la gran cantidad de factores y fenómenos que pueden intervenir, esta situación modifica considerablemente las variables operacionales tales como la densidad de corriente, la conductividad del electrolito, control del pH y tiempo de residencia, es por eso que es necesario profundizar en los estudios cinéticos en soluciones diluidas, para poder mitigar e identificar qué variables representan un impacto considerable a la recuperación de níquel de efluentes de la galvanoplastia principalmente en soluciones diluidas.

# **CAPÍTULO II**

## **(Elección del cátodo)**

## INTRODUCCIÓN

Uno de los pasos determinantes en el proceso de formación electroquímica de metales y aleaciones, es la formación de fases metálicas sobre sustratos de diferente naturaleza, a partir de la electroreducción de los iones metálicos en solución. Esto se debe a que en la transformación electroquímica, las especies electroactivas que se encuentran en solución, son transformadas en la interfase sólido-líquido sobre la superficie del conductor electrónico. Este conductor actúa como un sustrato electrocatalítico, el cual puede favorecer ciertas reacciones, e inhibir otras, razón por la que es de suma importancia seleccionar el sustrato adecuado, de acuerdo a la reacción que se quiera favorecer. Además, se debe tener en cuenta la estabilidad química del material en las condiciones de la solución, así como, la resistencia mecánica que presente y, finalmente su disponibilidad y precio en el mercado, factores decisivos en la implementación de un proceso a nivel industrial.

Por lo tanto, este capítulo presenta un estudio a nivel microelectrólisis, utilizando técnicas electroquímicas como: OCP (potencial de circuito abierto), CV (voltamperometría cíclica) y CA (Cronamperometría), para la elección del sustrato entre el acero 316 y titanio, para la recuperación de níquel de efluentes de la industria de la galvanoplastia. Para fines práctico esta selección se lleva a cabo en un electrolito que simula un efluente del niquelado, con alta concentración de Ni (II): 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , en presencia (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ ) [16] y ausencia de níquel. Es importante mencionar que el papel del ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) como aditivo ha sido ampliamente discutido en la literatura, aunque todavía hay controversia sobre su efecto; actúa como una solución amortiguadora para mantener el pH en la solución, se disocia para liberar  $\text{H}^+$  consumidos, y viceversa cuando la concentración de  $\text{H}^+$  se incrementa. También sirve para conservar el brillo, la ductilidad y la adhesión del depósito de níquel, por lo que su contenido nunca debe ser menor a 45 g/L. En algunos reportes se ha considerado que el ácido bórico se adsorbe específicamente en la superficie recién depositada de níquel desplazando el potencial de reducción de los protones a potenciales más negativos; por eso es muy usado en los baños de Níquel tipo Watts [16].

## 2.1. ACERO 316

### 2.1.1. Estudio de potencial de circuito abierto (OCP)

Con la finalidad de evaluar la estabilidad del electrodo de acero inoxidable para la recuperación de níquel de efluentes industriales, se registró el potencial de circuito abierto (OCP) en función del tiempo de inmersión en el electrolito: 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , en presencia (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ ) y ausencia de níquel (figura 2.1 a y b, respectivamente). En ambos casos, el cambio del potencial con respecto al tiempo de inmersión indica la existencia de alguna reacción química entre el electrodo y la solución. El valor de potencial se hace menos negativo conforme se incrementa el tiempo de inmersión hasta un valor casi constante, este comportamiento es típico en el acero inoxidable, debido a la formación de capas protectoras características de dichos materiales (óxidos de cromo). Al parecer estas capas se modifican con la presencia de  $\text{Ni}(\text{II})$ , ya que el OCP estacionario es diferente al que se presenta en su ausencia. Con el propósito de obtener superficies reproducibles en los experimentos de voltamperometría y cronoamperometría, se propone que antes de cada experimento, el tiempo de inmersión del electrodo en la solución debe ser de al menos 1200 s, en donde el potencial es prácticamente constante.

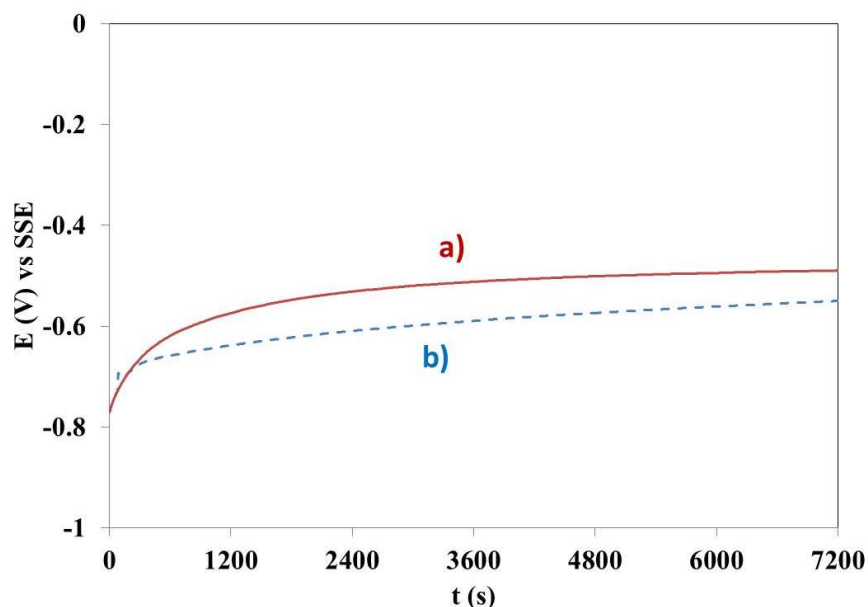


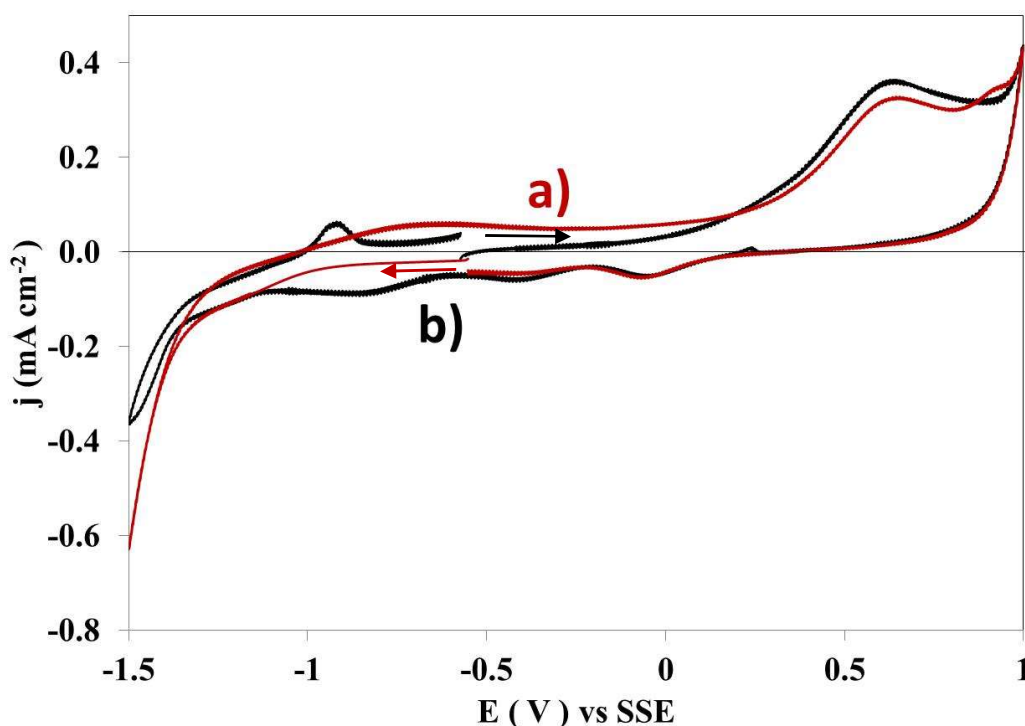
Figura 2.1. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo de acero 316 con el tiempo de inmersión en una solución acuosa que contiene 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (a) en presencia (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ ) y (b) ausencia de níquel.

### 2.1.2. Estudio de voltamperometría cíclica.

Para determinar el intervalo de potencial característico del proceso de reducción de Ni(II)/Ni(0), y el comportamiento del electrodo de trabajo (acero 316) en el electrolito soporte, se realizaron voltamperometrías cíclicas utilizando como electrolito, 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en presencia (1000 ppm Ni(II)) y ausencia de níquel (blanco). El intervalo del potencial seleccionado fue de -1.5 V y para el otro extremo de 1V vs SSE.

En la Figura 2.2 se muestran voltamperogramas obtenidos en el electrolito determinado como blanco, sobre el electrodo de acero inoxidable 316. La Figura 2.2a, muestra el voltamperograma que corresponde al barrido que inicia en dirección negativa (OCP= -0.55 V vs SSE), mientras que la Figura 2.2b corresponde al barrido que inicia en dirección positiva (OCP = -0.55 V). Al iniciar el barrido del potencial en dirección negativa desde el OCP, se obtiene una pequeña corriente de reducción en el intervalo entre el OCP y -1.3 V. Para potenciales más negativos que -1.3 V, el proceso de reducción genera una mayor densidad de corriente (reducción de  $\text{H}_2\text{O}$ ), hasta alcanzar el mayor valor al momento de invertir el barrido de potencial a -1.5 V, los valores de densidad de corriente son casi iguales durante el barrido inverso que los del barrido directo únicamente en la parte más negativa del voltamperograma. Al hacer menos negativo el potencial durante el barrido inverso, se inicia un proceso de oxidación a partir de 0.1 V, la densidad de corriente de oxidación, aumenta hasta alcanzar en el límite anódico a 0.6 V donde se muestra una onda de oxidación. Al invertir el barrido, el valor de la corriente disminuye rápidamente con el potencial aplicado y es prácticamente nula (comportamiento típico de la formación de una capa semipasiva) hasta un potencial de 0.27 V donde se observan dos ondas, que corresponden a la reducción de las especies químicas formadas en la oxidación previa del acero 316, finalmente barriendo hasta el OCP para terminar el ciclo del voltamperograma. En el barrido directo, cuando se inicia en dirección positiva (Figura 2.2b), aparece la onda de oxidación en el barrido directo, confirmando que está asociada a la oxidación del acero inoxidable 316; en el voltamperograma completo se tiene una pequeña diferencia, con respecto a la Figura 2.2a, que es la aparición de una onda de reducción, en el barrido inverso de potencial, a un potencial de -0.9 V, y un pequeño pico de oxidación a un potencial de -0.1 V. Estos picos indican que las modificaciones de pH superficiales por la reducción del medio, cambian las

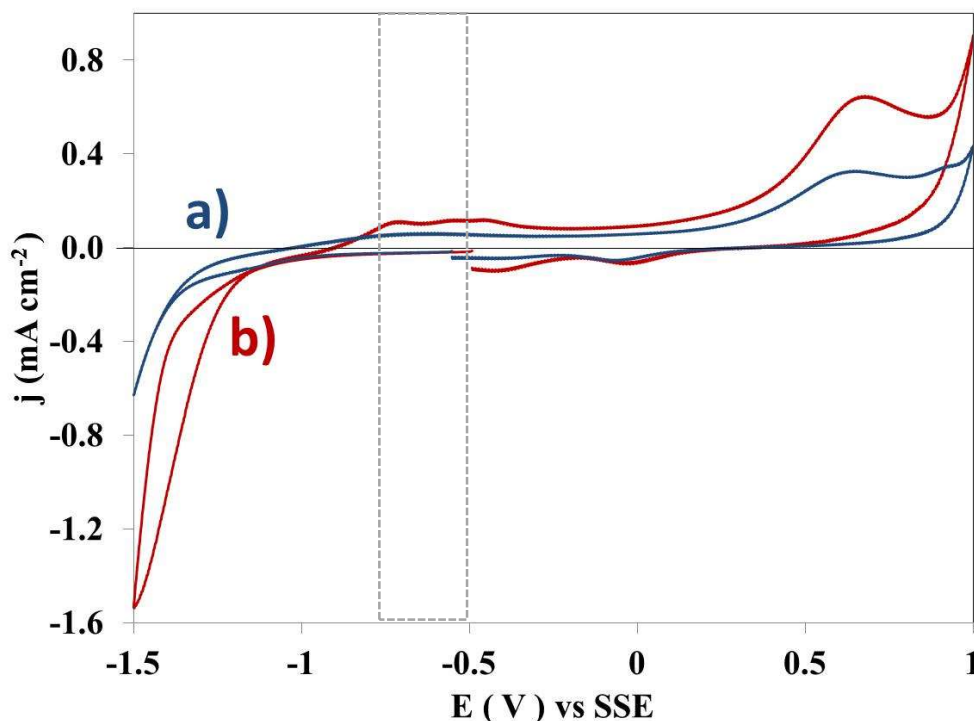
especies de la capa semipasiva, sin embargo no es el propósito de este trabajo su identificación.



**Figura 2.2.** Voltamperogramas característico ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y en ausencia de níquel sobre electrodo de acero 316. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección: (a) negativa y (b) positiva.

La figura 2.3 a y b, muestra la comparación de los voltamperogramas para el acero 316, en los sistemas sin y con níquel, respectivamente, iniciando el barrido de potencial en sentido negativo. Para la figura 2.3b, el barrido de reducción presenta un cambio de pendiente, con respecto a la Figura 2.3a, a un potencial aproximado de -1.0 V hasta un potencial de -1.41 V que está asociado al depósito del níquel; sin embargo, no se observa una onda característica de un proceso limitado por difusión, ya que al variar el potencial a valores más negativos de -1.41 V, la corriente sigue creciendo y esto se puede relacionar con un aporte adicional de especies electroactivas en el proceso de reducción. En el caso de la reducción de níquel, se ha observado una reacción electroquímica simultánea de reducción de los protones en solución, que es favorecida por el depósito de níquel, debido a las propiedades catalíticas del níquel para la reducción de los protones. A -1.5 V vs. SSE, se invirtió el barrido de potencial, obteniendo una corriente mayor que en el barrido directo, lo que denota un proceso de activación electroquímica. Cuando la dirección de barrido de

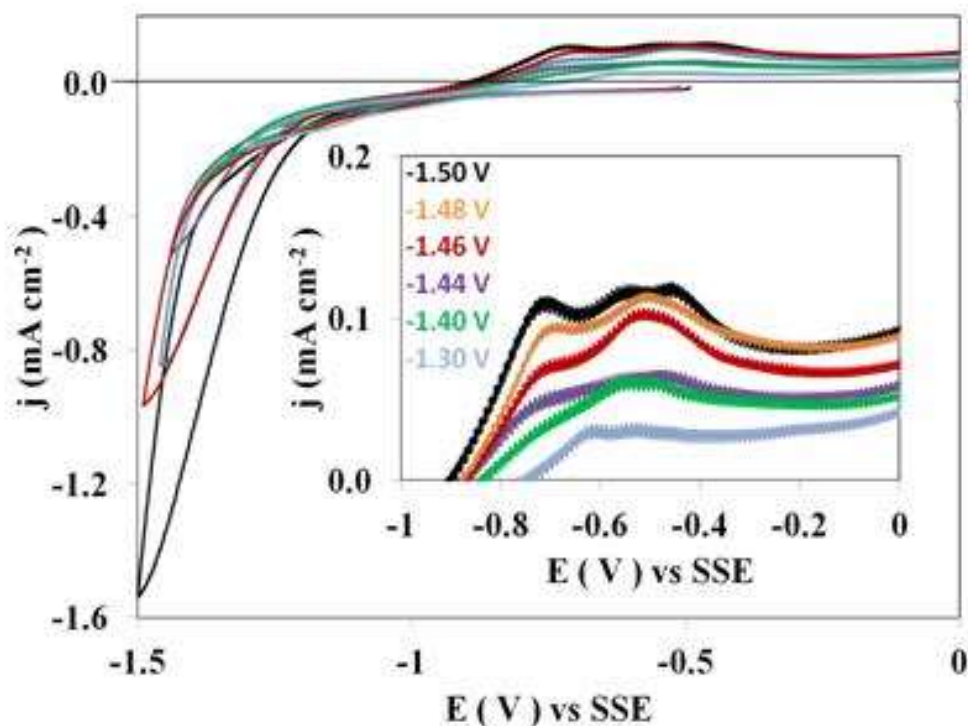
potencial es invertida, las ondas que aparecen a potenciales de  $-0.7$  V y  $-0.5$  V (figura 2.3b), se asocian a la oxidación de níquel depositado en el barrido directo de potencial, ondas que no aparece en la figura 2.3a.



**Figura 2.3.** Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sobre electrodo de acero 316. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa: a) ausencia de níquel, b) presencia de níquel (1000 ppm  $\text{Ni(II)}$ ).

Para entender mejor los procesos de reducción que están ocurriendo, se realizaron estudios voltamperométricos de potencial de inversión ( $E_{-i}$ ). Los resultados de estas pruebas se presentan en la figura 2.4. La dirección del barrido fue invertida para cada experimento en diferentes potenciales negativos en el intervalo de  $-1.00 \text{ V} \geq E_{-i} \geq -1.50 \text{ V}$ , manteniendo constante el límite de potencial anódico en 0 V, debido que a potenciales mayores aparece la oxidación del acero 316. Los valores de  $E_{-i}$  se determinaron en base a la figura 2.3, teniendo en cuenta el potencial al cual se presenta el proceso de reducción de níquel. La reacción simultánea de reducción de  $\text{H}^+$ , que ocurre sobre el níquel recién depositado, provoca que en lugar de observar un pico de reducción, se presente un incremento importante de corriente durante el barrido directo de potencial (Figura 2.3b) esto es debido a que la reducción de  $\text{H}^+$

y H<sub>2</sub>O también acompañan a la reducción de níquel, en la mayoría de los casos como una contribución adicional; sin embargo, los picos de oxidación observados en la barrido inverso, que están asociados sólo a la oxidación de níquel depositado, permiten confirmar el depósito de níquel.



**Figura 2.4.** Voltamperogramas cíclicos ( $\nu= 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos para acero 316 para diferentes potenciales de inversión, indicado en la figura. Electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  350 ppm,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  6183 ppm, 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  pH=4. Inicio de barrido en dirección negativa.

Al realizar una ampliación de la figura 2.4, se observa que conforme el  $E_{-i}$  se hace más negativo, el crecimiento de los picos asociados al proceso de la oxidación de níquel aumenta. A los voltamperogramas que se muestran en la Figura 2.4, se les calculó el área bajo la curva, para los diferentes  $E_{-i}$  aplicados, con el fin de estimar las cargas asociadas al proceso catódico ( $Q_c$ ) y anódico ( $Q_a$ ). Los valores se muestran en la Tabla 1.1; se incluye también la estimación de la relación ( $Q_a/Q_c$ ).



**Tabla 2.1. Relación de carga catódica ( $Q_c$ ) y carga anódica ( $Q_a$ ) calculada a partir de los voltamperogramas a diferentes  $E_{-λ}$  de la Figura 2.4.**

$E_{-λ}$ (V)	$-Q_c$ (mC)	$Q_a$ (mC)	$(Q_a/Q_c)$
-1.30	0.0264	0.0067	0.256
-1.40	0.0538	0.0119	0.221
-1.44	0.0663	0.0140	0.210
-1.46	0.0998	0.0201	0.201
-1.48	0.1227	0.0236	0.192
-1.50	0.1781	0.0259	0.145

Los valores de la relación  $Q_a/Q_c$ , tienen una tendencia que disminuye conforme el potencial de inversión se hace más negativo. Los valores pequeños de  $(Q_a/Q_c)$ , se deben a que una parte de la densidad de corriente de reducción es debida a la reducción de los iones  $H^+$  en solución, y la oxidación de  $H_2$  no se refleja en la corriente de oxidación, pues en el proceso anódico, sólo se oxida el níquel que pudo depositarse; así, al hacer más negativo el  $E_{-λ}$  aplicado, se reduce una mayor cantidad de  $H^+$ , por tanto la carga de oxidación es más pequeña con respecto a la de reducción.

## 2.2. TITANIO

### 2.2.1. Estudio de potencial de circuito abierto (OCP)

En la figura 2.5 se muestra la respuesta de  $E$  vs.  $t$  durante 2 horas, para el electrolito 1200 ppm  $SO_4^{2-}$ , 350 ppm  $Cl^-$ , 6183 ppm  $H_3BO_3$ , en presencia (1000 ppm  $Ni^{2+}$ ) y ausencia de níquel. El cambio del potencial con respecto al tiempo de inmersión indica la existencia de alguna reacción química entre el electrodo y la solución. El valor de potencial se hace menos negativo conforme se incrementa el tiempo de inmersión hasta un valor casi constante, este comportamiento es característico del titanio, de la misma forma que se presentó para el acero inoxidable 316 en la figura 2.1, debido a la formación de capas protectoras características de dichos materiales. Con el propósito de obtener superficies reproducibles en

los experimentos de voltamperometría y cronoamperometría, se estableció que el tiempo de inmersión del electrodo en la solución debe ser de 1200 s, antes de cada experimento.

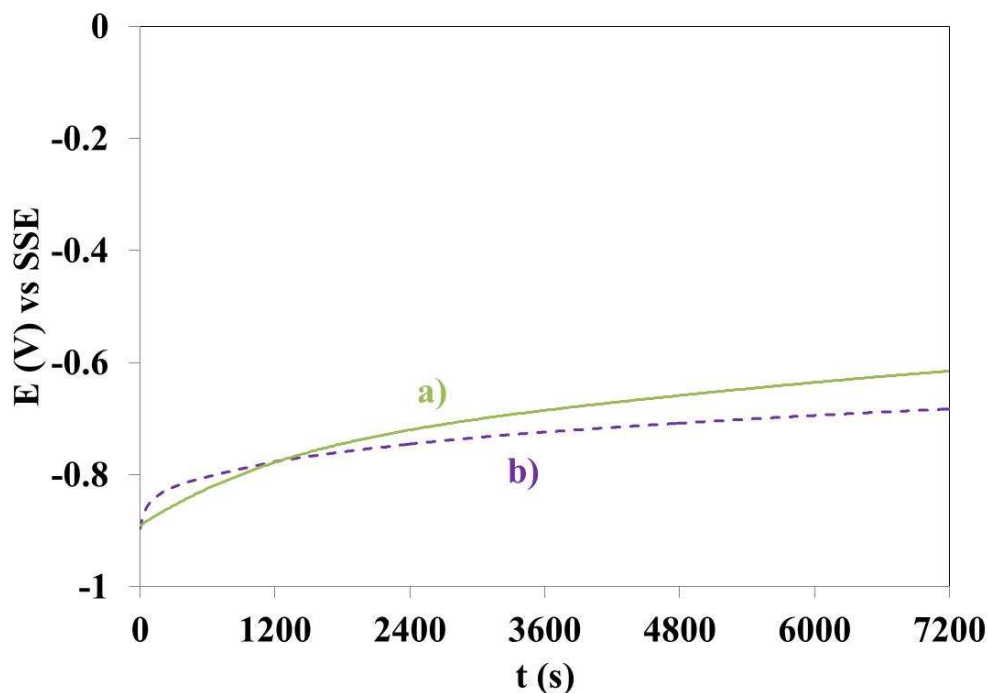


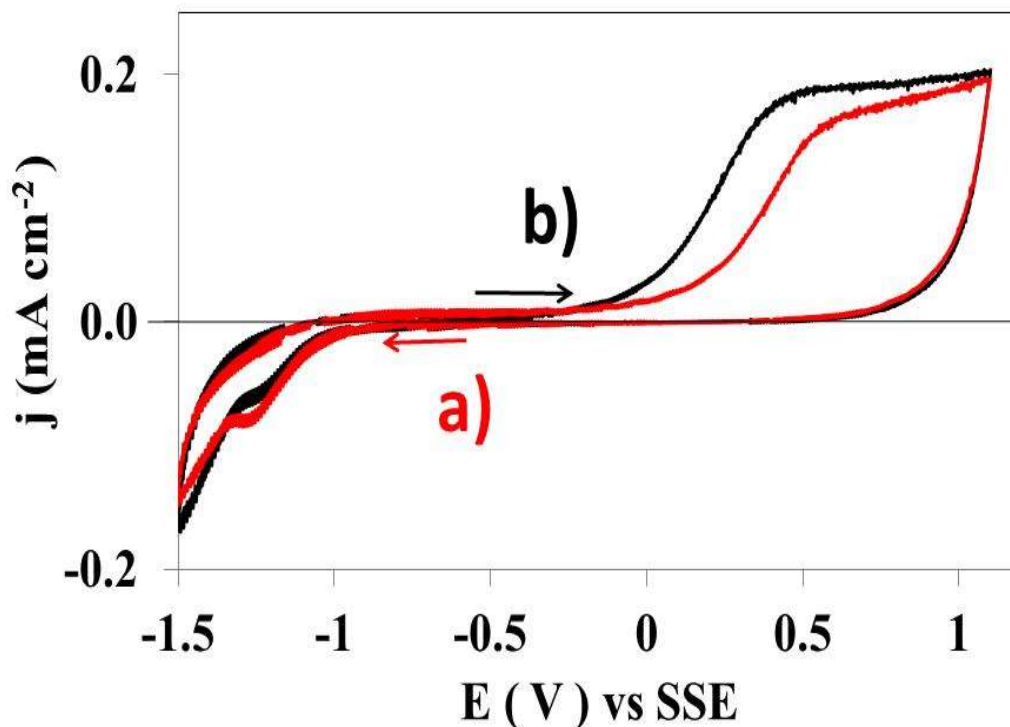
Figura 2.5. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo de titanio con el tiempo de inmersión en una solución acuosa que contiene 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm,  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a) en presencia (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ ) y b) ausencia de níquel.

### 2.2.2. Estudio de voltamperometría cíclica.

Para el sistema de titanio con electrolito de 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en ausencia de níquel, (Figura 2.6) se muestran voltamperogramas en sentido negativo como en sentido positivo. La Figura 2.6a, muestra el barrido que se inicia en dirección negativa (OCP = -0.7 V vs SSE), mientras que la Figura 2.6b corresponde al barrido que inicia en dirección positiva (OCP = -0.7 V). Al iniciar el barrido del potencial, en dirección negativa desde el OCP, se obtiene una pequeña corriente de reducción, hasta un potencial de -1.25 V, donde se observa un pico de reducción, que podría estar asociada a la reducción del óxido de titanio formado previamente en la inmersión del electrodo en la solución o bien a la reducción de los protones del medio. La reducción de ácido bórico en los potenciales en donde aparece el pico de reducción se descarta, ya que por su naturaleza química aparece a

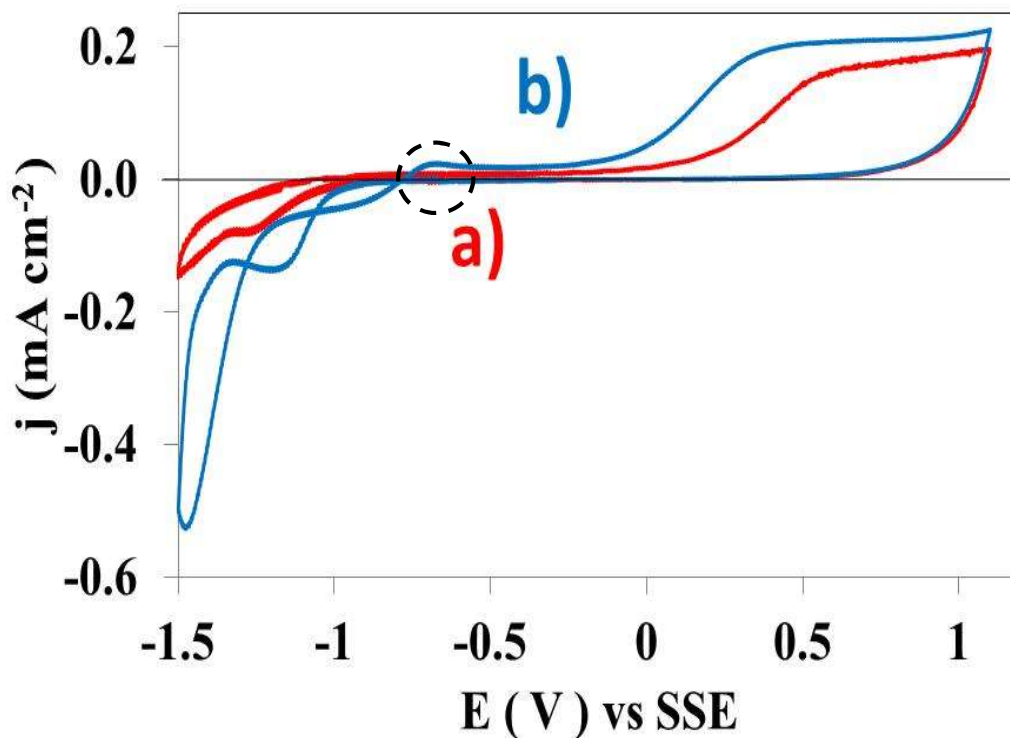
potenciales más negativos [16]. Para potenciales más negativos que -1.3 V, el proceso de reducción genera una mayor corriente, hasta alcanzar el mayor valor al invertir el barrido de potencial a -1.5 V, los valores de corriente son diferente durante el barrido inverso que los del barrido directo debido a la disminución de sitios electroactivos. Al hacer menos negativo el potencial durante el barrido inverso, la corriente es nula, posteriormente se inicia un proceso de oxidación a partir de -0.2 V, la densidad de corriente de oxidación, aumenta hasta alcanzar en el límite anódico. Al invertir el barrido, el valor de la corriente disminuye rápidamente con el potencial aplicado y es prácticamente nula hasta terminar el OCP el ciclo del voltamperograma.

En el barrido en dirección positiva (Figura 2.6b) se tiene una pequeña diferencia que es el desfase del proceso de oxidación que se presenta antes a un potencial de -0.3V; sin embargo, tanto el barrido en dirección negativa como el barrido en dirección positiva son similares en cuanto a sus procesos de reducción y oxidación del medio. El pico de oxidación observado corresponde a la oxidación de titanio para formar una capa pasiva de óxido de titanio. Es importante mencionar que en sustratos utilizados comúnmente para el electrodeposición (p.ej. acero inoxidable, aluminio y titanio) se forman capas de óxido, que son reducidas cuando el barrido de potencial se inicia en dirección negativa; mientras que cuando el barrido de potencial se inicia en dirección positiva, las capas de óxido son formadas con propiedades ligeramente diferentes que cuando se inicia el barrido de potencial en dirección negativa (Figura 2.6). Las propiedades electroquímicas de las películas de óxido son diferentes para el caso del acero inoxidable (Figuras 2.2) y para el titanio (Figura 2.6). Este comportamiento de los óxidos superficiales se observa en otros electrolitos libres de ácido bórico, por lo que se descarta la reducción y oxidación de este compuesto, sólo influiría en las propiedades de los óxidos superficiales.



**Figura 2.6.** Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y ausencia de níquel sobre electrodo de titanio. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección: (a) negativa y (b) positiva.

En presencia de níquel en el electrolito, (figura 2.7b), en el barrido directo de potencial, aparece un pico de reducción, a un potencial en -1.15 V vs SSE. Este pico de reducción está asociado a la reducción del Ni(II), mientras que a un potencial de -1.31 V la corriente aumenta con una pendiente muy negativa asociado al incremento de la reducción del agua, que es favorecida a una mayor cantidad de depósito de níquel. Al invertir el barrido a un potencial de -1.5 V la corriente de inversión es mayor, consecuencia del incremento del área por el depósito de níquel. Se muestra un pico de oxidación muy pequeño en el barrido inverso de potencial, que está asociado efectivamente a la oxidación de níquel previamente depositado en el electrodo.



**Figura 2.7.** Voltamperogramas típicos ( $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 350 ppm  $\text{Cl}^-$ , 6183 ppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sobre electrodo de titanio. El barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa: a) ausencia de níquel, b) presencia de níquel(1000 ppm Ni (II)).

Así mismo, se realizaron estudios voltamperométricos de potencial de inversión ( $E_{-i}$ ) para el titanio. Los resultados de estas pruebas se presentan en la figura 2.4. La dirección del barrido fue invertida para cada experimento en diferentes potenciales negativos en el intervalo de  $-1.3 \text{ V} \geq E_{-i} \geq -1.8 \text{ V}$ , manteniendo constante el límite de potencial anódico (-0.2V). Para intervalos de  $E_{-i}$ , donde la corriente de reducción es baja (Figura 2.8a) aparece un ligero pico de oxidación en el barrido inverso de potencial, a -0.7 V que es claramente la oxidación de níquel, que se depositó en el barrido directo de potencial.

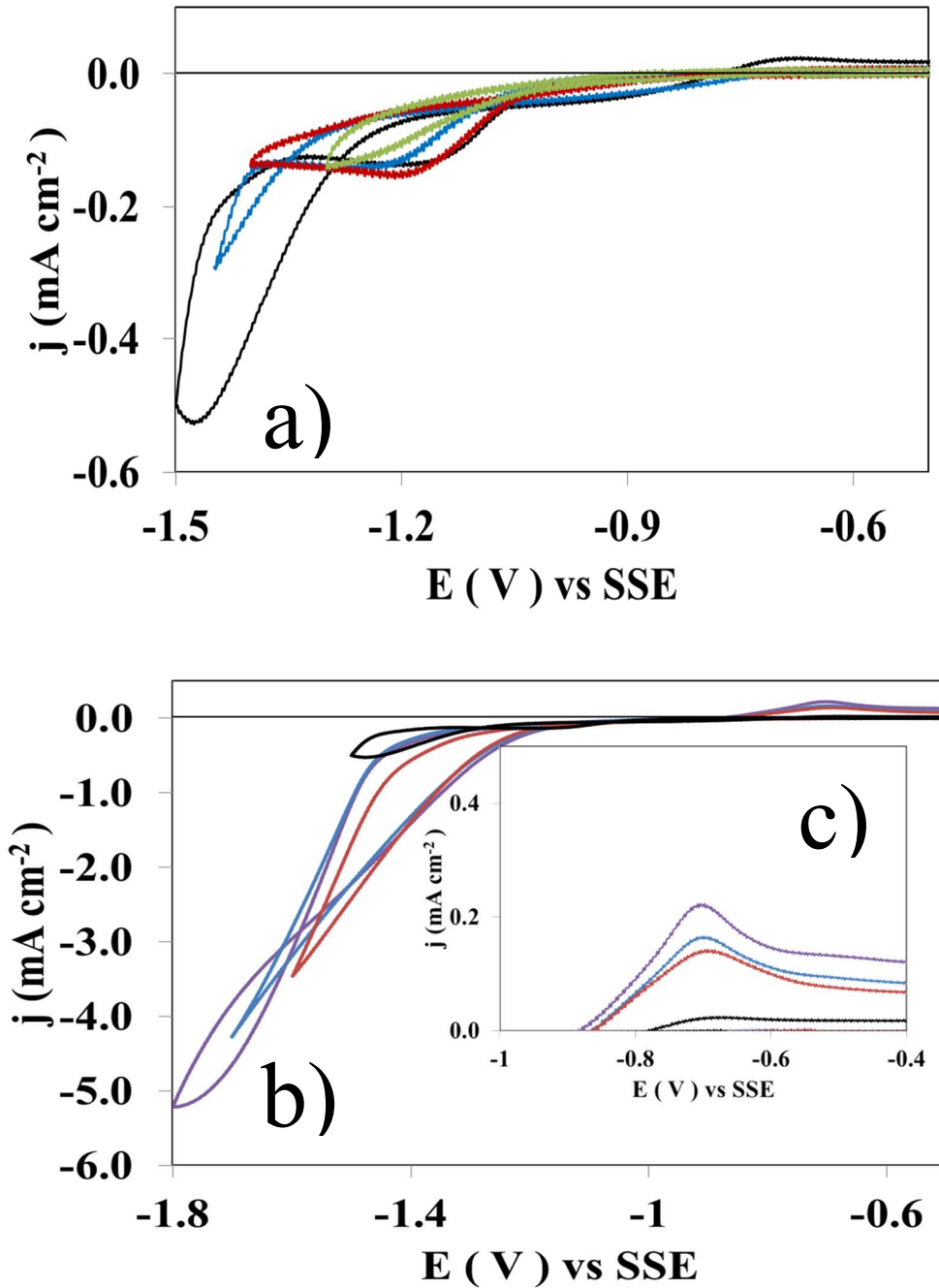


Figura 2.8. Voltamperogramas cíclicos ( $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos sobre titanio para diferentes potenciales de inversión. Electrolito 1200 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  350 ppm,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  6183 ppm, 1000 ppm Ni (II),  $\text{pH}=4$ . Inicio de barrido en dirección negativa a) potenciales de -1.3, -1.4, -1.45, -1.5 V, b) potenciales de -1.5, -1.6, -1.7 y -1.8 V.

Para potenciales mayores a -1.5 V (Figura 2.8b), sucede lo mismo que en el acero 316, donde los primeros núcleos depositados de níquel catalizan la reducción de  $H^+$  y la reducción del medio, reducción que se lleva a cabo a potenciales menos negativos, que el potencial donde el níquel se empieza a depositar sobre el titanio, consecuencia de esas dos contribuciones, se observan las altas corrientes de reducción donde la contribución de la reducción de níquel es mínima. Es importante hacer notar que el intervalo de potencial para este estudio es más negativo que el que se consideró para el caso del acero 316, indicando que es necesario un mayor sobrepotencial para depositar el níquel sobre el titanio; y una vez que esto ocurre, la reducción del medio es más importante por el valor más negativo en donde esto ocurre; esto influye en las bajas eficiencias obtenidas para el depósito de níquel (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2. Relación de carga catódica y carga anódica calculada a partir de los voltamperogramas a diferentes  $E_i$  de la Figura 2.4.**

$E_i$ (V)	$-Q_c$ (mC)	$Q_a$ (mC)	$(Q_a/Q_c)$
-1.30	0.0166	0.0014	0.084
-1.40	0.0318	0.0018	0.055
-1.45	0.0426	0.0020	0.047
-1.50	0.0729	0.0043	0.059
-1.60	0.4458	0.0197	0.044
-1.70	0.6858	0.0221	0.032
-1.80	1.0900	0.0214	0.020

Los valores de  $(Q_a/Q_c)$ , son más pequeños que los correspondientes obtenidos en el acero inoxidable, indicando que en este caso la contribución de la reducción de protones en la carga de reducción es más importante que para el caso del acero inoxidable.

## CONCLUSIONES

Estos estudios muestran (utilizando, como ejemplo, un potencial de depósito de -1.5 V) que el depósito de níquel, sobre en el acero 316, presenta una mejor eficiencia de corriente (0.145), que sobre el titanio (0.059); comportamiento asociado al mayor sobrepotencial requerido para el depósito de níquel sobre el titanio. De esta manera, se determinó que el acero 316 es el mejor sustrato para la elaboración del cátodo de cilindro rotatorio para la recuperación masiva del Ni (II) de un efluente simulado del níquelado.

# **CAPÍTULO III**

## **(Caracterización electroquímica)**



## INTRODUCCIÓN

Este capítulo presenta un estudio electroquímico a nivel microelectrólisis para determinar el intervalo de potenciales de la electrodeposición de níquel contenido en soluciones que simulan los efluentes de la industria de la galvanoplastia (enjuagues) sobre un electrodo de acero 316. En este tipo de efluentes de níquel de los baños tipo Watts de la industria de la galvanoplastia, se presenta una variación en la concentración de níquel, que puede ir de 100 ppm hasta por arriba de 2000 ppm. En trabajos anteriores dentro del grupo de electroquímica han tratado efluentes similares, con concentraciones de níquel por arriba de 1200 ppm [16]. Este trabajo se centra en concentraciones por debajo de 1000 ppm de níquel (200, 500 y 1000 ppm Ni(II)) y en ausencia de electrolito soporte, ya que estas soluciones representan las condiciones de efluentes provenientes de los lavados finales del proceso de lavado. La ausencia de electrolito soporte en la solución utilizada en este trabajo, en donde el número de transporte del Ni(II) es muy importante, provoca que las especies de Ni(II) no sólo se transporten por transferencia de masa, como se considera en los modelos para estudiar la microelectrólisis, sino que también por migración, complicando la descripción fenomenológica del proceso de reducción.

### 3.1 ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA

#### 3.1.1 Estudio General

Inicialmente se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica con el fin de evaluar el comportamiento del sistema en un intervalo de 200 a 1000 ppm Ni(II), utilizando tres diferentes concentraciones de Ni(II) mostradas en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Soluciones sintéticas (sin electrolito soporte) que simulan los efluentes de enjuagues generados a partir de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, el baño de tipo Watts para la deposición de níquel, a partir de sales de NiSO<sub>4</sub> y NiCl<sub>2</sub>).**

Baño No.	[Ni <sup>2+</sup> ] (ppm)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (ppm)	[Cl <sup>-</sup> ] (ppm)	Conductivity (μS cm <sup>-1</sup> )	pH
1	200	240	70	635	4
2	500	600	175	1515	4
3	1000	1200	350	2488	4

Las microelectrólisis se llevaran a cabo sobre un electrodo de acero inoxidable 316, en donde el barrido de potencial fue iniciado en dirección catódica en todos los casos, a partir del (OCP). El intervalo de potencial fue de  $-1.5 < \text{OCP} < 0$  V vs SSE a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la figura 3.1 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las diferentes concentraciones de níquel (200, 500 y 1000 ppm Ni (II)). Al inicio de los voltamperogramas se observa una zona de sobrepotencial donde la corriente es muy pequeña, posteriormente la corriente aumenta a un valor máximo en cada concentración antes de presentar el potencial de inversión, sin mostrar algún pico característico de reducción de níquel limitado por difusión en el barrido directo en los tres diferentes casos. Al hacer la inversión de potencial, se tiene una densidad de corriente mayor en el barrido inverso, para los mismos potenciales, que la correspondiente al barrido directo. Este comportamiento se atribuye a que la reducción de níquel se está llevando a cabo ahora sobre una superficie de níquel recién depositado en el barrido directo, hasta un punto en el que la corriente de barrido directo e inverso son iguales. A este punto se le conoce potencial de sobre-cruce ( $E_{\text{cruce}}$ ) [65-67], posteriormente aparece el pico de oxidación (I) debido al níquel previamente depositado, esto se observa en las tres diferentes concentraciones. Es importante mencionar que el pico (I) asociado a la oxidación

del níquel recién depositado aumenta conforme la concentración de níquel aumenta en el electrolito.

Así mismo se observa que a la concentración mayor (1000 ppm Ni, Figura 3.1c), aparece un segundo pico de oxidación (II), estos picos se pueden asociar tanto con la disolución de níquel del electrodo a la disolución en forma de diferentes especies iónicas (óxidos o hidróxidos) o con la disolución de diferentes fases de Ni (0), previamente formadas durante el barrido catódico.

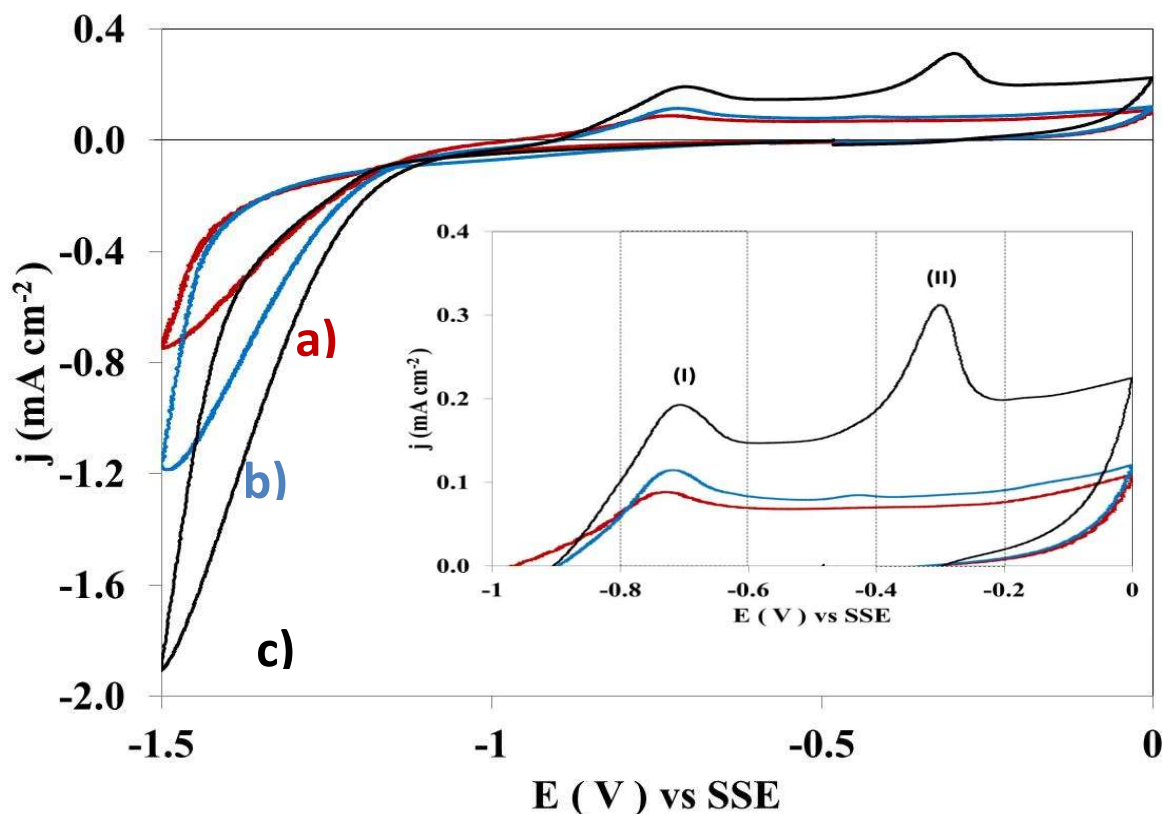


Figura 3.1. Voltamperogramas obtenido ( $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a  $\text{pH} = 4$  y un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 < \text{OCP} > 0 \text{ V vs SSE}$ ) para diferentes concentraciones de níquel a) 200ppm, b) 500ppm y c) 1000ppm tabla 3.1.

Los voltamperogramas observados en la figura 3.1, muestran evidencias de que hay una reducción de níquel, debido a que los valores de la densidad de corriente en el barrido inverso son mayores que en el barrido directo, en la parte catódica; indicando el crecimiento de área ocasionado por el depósito de níquel, así como el potencial de cruce que indica la formación de una nueva fase y, la aparición del pico en la parte de oxidación que está atribuido a la

oxidación del níquel recién formado en el barrido catódico. Por lo tanto un estudio  $E_{\lambda}$ , para cada concentración propuesta en este trabajo establecería el intervalo de potencial donde se origina la electrodeposición de níquel sobre acero inoxidable 316, de manera indirecta a través de las variables ya identificadas como el potencial de cruce y el pico de oxidación.

### 3.1.2. Estudio voltamperométrico del control cinético de la electrodeposición.

Para observar el intervalo de potencial donde se generan los primeros indicios de la electrodeposición de níquel se realizó un estudio voltamperométrico en la dirección negativa cambiando el potencial de inversión negativo,  $E_{\lambda-}$ . El intervalo de estudio estuvo comprendido entre  $-1.5 < OCP < 0$  V vs SSE partiendo del OCP determinado en el Cap. 2 con un valor aproximado de  $-0.57$  V, y la velocidad de barrido en los voltamperogramas fue de  $50\text{mV s}^{-1}$  sobre un electrodo de acero inoxidable 316 para las tres diferentes concentraciones de Ni(II) propuestas (Tabla 3.1).

En la figura 3.2 se muestran los voltamperogramas obtenidos a una concentración de 200 ppm de níquel a potenciales de inversión dentro del intervalo de potencial de  $-1.5 < OCP < 0$  V vs. SSE. En esta familia de voltamperogramas (figura 3.2), se observa claramente que por debajo de un potencial de  $-1.4$  V no aparece un pico en la parte de oxidación, denotando que aún no se tiene un proceso de reducción de níquel; este fenómeno se corrobora ya que al invertir el barrido no se muestra un potencial de cruce característico de la formación de una nueva fase (depósito) sobre el electrodo de acero 316. Mientras que para potenciales más negativos a  $-1.4$  V (figura 3.2), surgen los primeros indicios del electrodepósito de níquel, debido a que aparece un pico (I) en la parte de oxidación en un intervalo de potencial de  $-0.8$  a  $-0.6$  V y, conforme el potencial de  $E_{\lambda-}$  se hace más negativo, el pico (I) incrementa su tamaño reflejado en la densidad de corriente. Además de que a partir del potencial de  $-1.4$  V, se presentan potenciales de cruce que se asocian con la formación de nuevos núcleos en la interface metálica. Es importante mencionar que además se muestran los indicios de un segundo pico (II) ligeramente entre un potencial de  $-0.4$  a  $-0.2$  V como se muestra en el la ampliación de la figura 3.2.

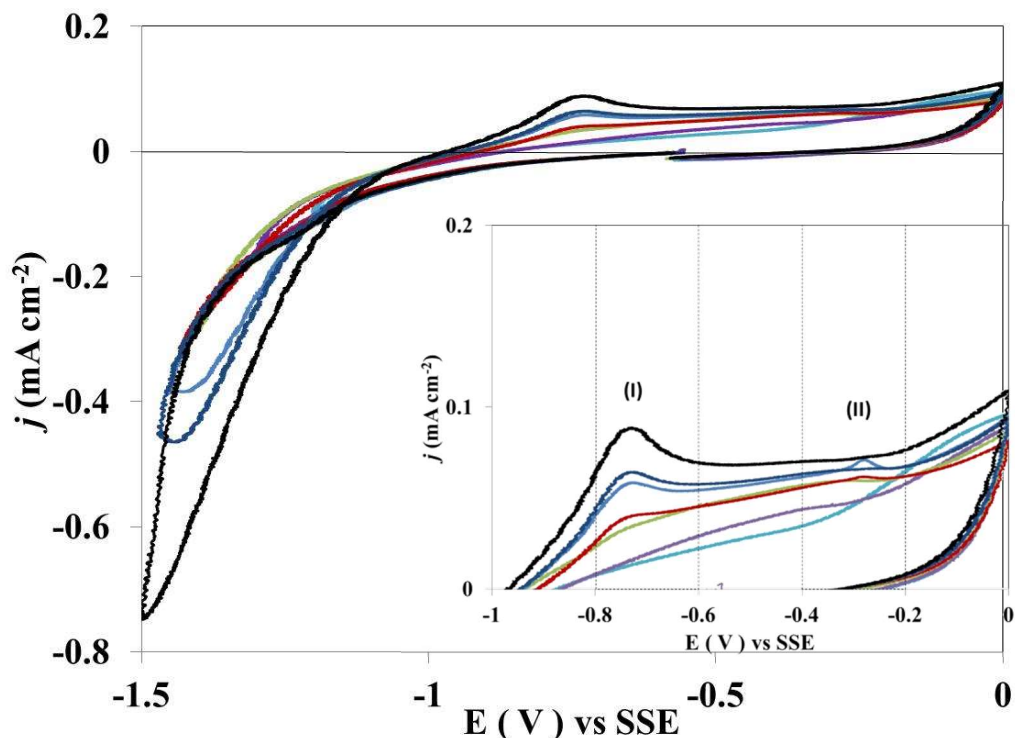


Figura.3.2. Voltamperogramas obtenidos ( $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a  $\text{pH} = 4$ , con  $E_c$  de (1.3, 1.4, 1.42, -1.44, -1.46, -1.48, -1.5 V), a una concentración de níquel de 200 ppm Ni(II) tabla 3.1, en un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 < \text{OCP} < 0 \text{ V vs SSE}$ ).

Cuando se realizaron voltamperogramas a una concentración de 500 ppm de níquel como se muestra en la figura 3.3 se observó un comportamiento similar al ya descrito para una concentración de 200 ppm de níquel (figura 3.2), confirmando la aparición del pico (I) de oxidación a partir de un potencial de -1.4 V vs SSE. Lo relevante para estas condiciones de concentración es la aparición del segundo pico (II) de oxidación en todos los voltamperogramas a partir de un potencial de -1.4 hasta -1.47 V vs SSE mientras que para un potencial de -1.5 V el pico (I) crece notoriamente, minimizando el pico (II) de oxidación nuevamente. Esto como se mencionó anteriormente se pueden asociar tanto con la disolución del Ni(0) en forma de diferentes especies iónicas o con la disolución de diferentes fases de Ni (0), previamente formadas durante el barrido catódico.

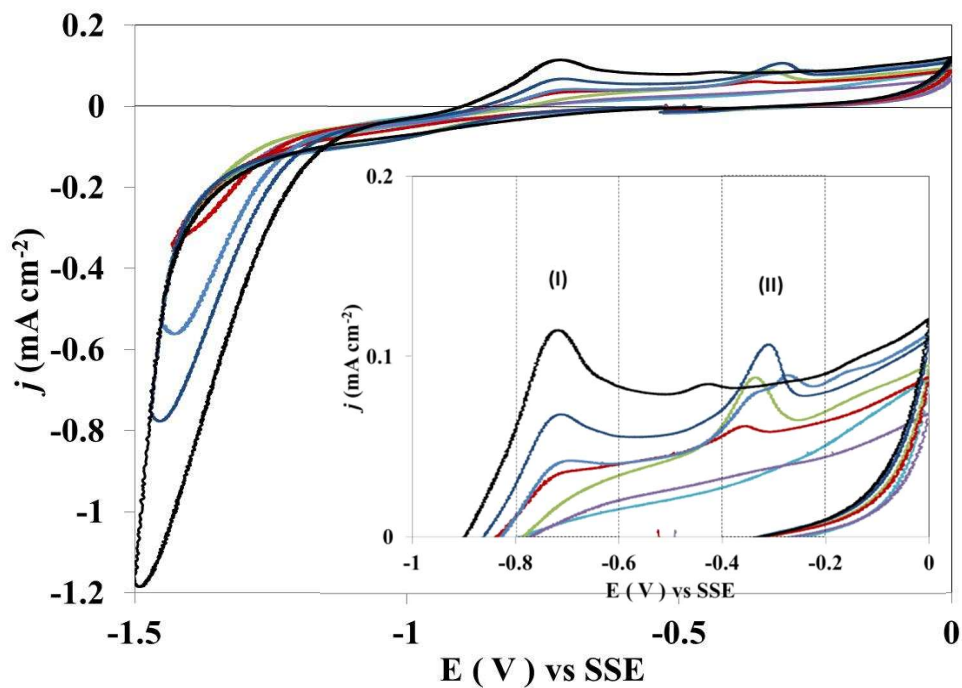


Figura.3.3. Voltamperogramas obtenido ( $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a  $\text{pH} = 4$ , con  $E_{\lambda}$  de (1.3, 1.4, 1.42, -1.44, -1.46, -1.48, -1.5 V), a una concentración de níquel de 500 ppm de Ni(II) tabla 3.1, en un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 < \text{OCP} > 0 \text{ V}$  vs SSE).

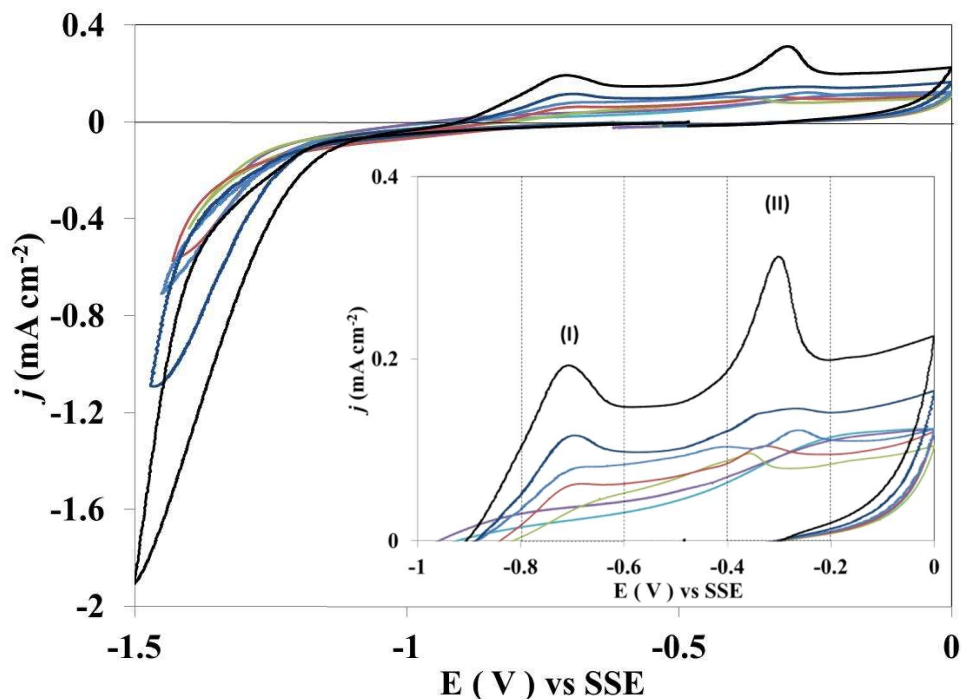


Figura.3.4. Voltamperogramas obtenidos ( $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ ), sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a  $\text{pH}=4$ , con  $E_{\lambda}$  de (1.3, 1.4, 1.42, -1.44, -1.46, -1.48, -1.5 V), a una concentración de níquel de 1000 ppm de Ni(II) tabla 3.1, en un intervalo de potenciales de inversión ( $-1.5 < \text{OCP} < 0 \text{ V}$  vs SSE).

Finalmente para una concentración de 1000 ppm Ni(II), los voltamperogramas muestran el mismo comportamiento que en las dos concentraciones anteriores (figura 3.2 y 3.3) donde nuevamente los picos de oxidación aparecen a partir de un potencial de -1.4V vs SSE, que en este tipo de técnica la variación de la concentración no influye en el potencial del electrodepósito de Ni(II); sin embargo a esta concentración (1000 ppm Ni(II)) tanto el pico (I) como el pico (II) muestran una misma proporción en sus crecimientos en función del potencial, mostrando un aparente colapso para formar un solo pico más ancho, en un intervalo de -1.4 a -1.48 V; mientras que a un potencial de -1.5 V el área del pico (II) es mayor que la del pico (I), como se observa en la ampliación de la figura 3.4.

Es importante mencionar que en ningún caso de las tres diferentes concentraciones propuestas en este estudio (200 ppm, 500ppm y 1000ppm de níquel) se observó un pico característico de la reducción de níquel limitado por difusión en los voltamperogramas, esto muestra que el proceso de reducción es más complejo y que hay procesos asociados que podrían estar ocurriendo en forma simultánea, enmascarando la reducción de níquel o limitando la reducción de níquel. Además se mostró a partir de estas pruebas que la variación de la concentración no modifica el potencial donde se presentan los primeros indicios del depósito de níquel sobre acero 316, para este tipo de soluciones (-1.4 V vs SSE) que representan la variación de la concentración en los efluentes de la industria de la galvanoplastia. El estudio de la eficiencia del depósito se presenta en la sección 3.2 para el depósito a potencial constante.

### **3.2. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO PARA LA REDUCCIÓN DE Ni (II)/Ni (0) SOBRE UN ELECTRODO DE ACERO 316.**

A partir del estudio voltamperométrico fue sólo posible hacer una evaluación cualitativa del depósito de níquel e identificar el intervalo de operación para la reducción de níquel. Por lo tanto, se propuso un estudio cronoamperométrico para realizar una descripción cuantitativa del proceso de electrodeposición de níquel, debido a que se estudia el crecimiento del depósito con una fuerza directora constante, que es el potencial. Así la magnitud del potencial impuesto al electrodo, muestra las limitaciones en el proceso de electrodeposición, ya sea por la transferencia de carga o bien por la transferencia de masa de la especie electroactiva.

### 3.2.1. Cronoamperometría (CA)

Con la finalidad de conocer las etapas del proceso de electrodeposición de Ni (II) sobre un sustrato de acero inoxidable 316 a partir de electrolitos mostradas en la tabla 3.1, se realizaron estudios de cronoamperometría de doble pulso en el intervalo de potencial comprendido entre  $-1.3 \geq E \geq -1.8$  V vs. SSE, el cual se seleccionó a partir de los estudios de voltamperometría cíclica sobre un electrodo de acero inoxidable 316 donde se mostró que la formación de la nueva fase metálica (níquel). El programa de perturbación consistió en un pulso directo de potencial de 10 s para favorecer el depósito de níquel y un pulso inverso de potencial, que se mantuvo constante en 0.3 V vs. SSE por 10 segundos, para asegurar la oxidación de toda la fase metálica recién depositada.

La familia de transitorios potenciostáticos observados en la figura 3.5, correspondientes a las diferentes concentraciones de Ni presentadas en la Tabla 3.1, obtenidos a diferentes pulsos de potencial en el intervalo de -1.3 a -1.8 V vs SSE para los tres casos; de forma general la tendencia para las tres diferentes concentraciones (200, 500, y 1000ppm de Ni(II)), mostraron un drástico incremento y una disminución de la corriente debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica en la interfase de acero inoxidable 316. Posteriormente, la corriente vuelve a incrementarse por el aumento del área provocada por el crecimiento de los núcleos de níquel en la superficie del electrodo; llevando a la formación de un máximo; finalmente, la corriente disminuyó debido a la superposición de las zonas de difusión creadas alrededor de los núcleos formados [68-72].

Es importante mencionar que a medida que el potencial impuesto para la formación del depósito se hace más negativo, las corrientes registradas se incrementan continuamente, llevando a la formación de un máximo de corriente, que se presenta cada vez a tiempos menores, hasta que se alcanza un potencial de -1.8 V vs SSE. Para el pulso inverso (0.3 V para todos los casos) en las tres diferentes concentraciones, el área bajo la curva se incrementa conforme el potencial aplicado en el pulso directo se hace más negativo, y en todos los casos, la corriente se hace cero a tiempos largos de pulso, esto indica la total electrodisolución del níquel recién depositado.



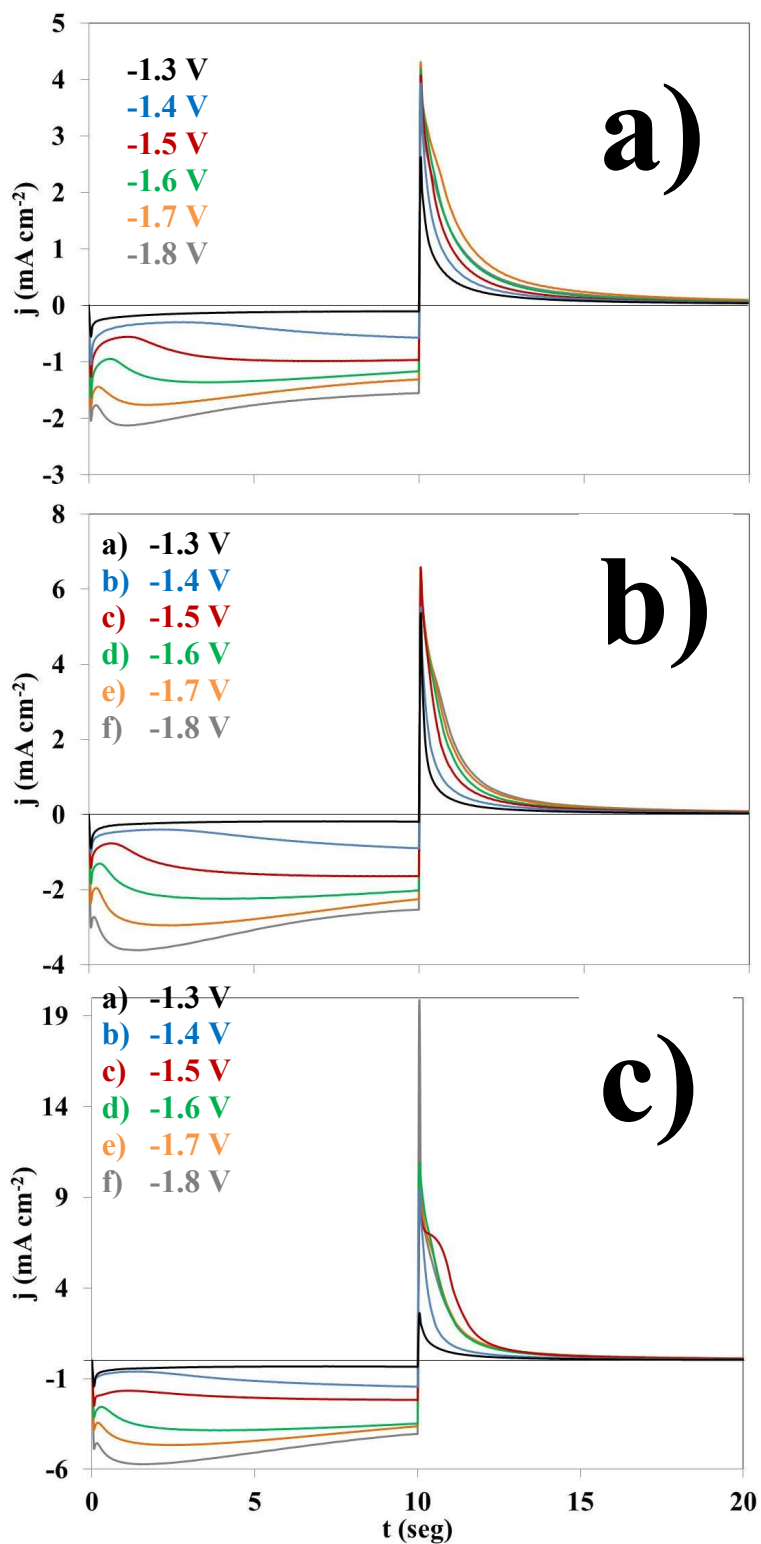


Figura 3.5. Familia de transitorios de corriente de doble pulso para el sistema de acero 316 en las 3 soluciones mostradas en la tabla 3.1, a  $\text{pH} = 4$ , para el pulso inverso fijo de 0.3 V, y potenciales del pulso directo variable: (-1.3, -1.4, -1.5, -1.6, -1.7 y -1.8 V), a concentración de níquel de: a) 200 ppm, b) 500 ppm y c) 1000 ppm.

La figura 3.5a (200ppm de Ni(II)) se observa que entre los potenciales de -1.3 V y -1.4 V vs SSE, los cronamperogramas muestran un incremento en la densidad de corriente hasta obtener una meseta en el cronoamperograma obtenido a un potencial de -1.5 V vs SSE y, la formación de una onda, a partir de un potencial impuesto por arriba de -1.6 V vs SSE; y hasta un potencial de -1.8 V vs SSE, donde ya se observa la onda más definida, mostrando un máximo en la densidad de corriente. Posteriormente se observa que los cronamperogramas obtenidos a partir de -1.6 V presentan un decaimiento hasta llegar a una meseta que no se alcanza en su totalidad debido al tiempo de experimentación, este incremento en la densidad de corriente se debe a la formación de nuevos núcleos de níquel sobre el acero, incrementando el área y a su vez la densidad de corriente, al colapsar los recientes núcleos formados, el área nuevamente se observa un decaimiento en la corriente formando una meseta que representa que el depósito se está haciendo ahora sobre el níquel recién depositado junto con reacciones parásitas como la reducción de protones y agua.

La ausencia de electrolito soporte en la solución utilizada en este trabajo, en donde el número de transporte del Ni(II) no es despreciable, provoca que las especies de Ni(II) se transporten por migración y difusión; haciendo más complicado el estudio del proceso de nucleación y crecimiento, ya que los modelos comunes [21,73] consideran sólo el transporte de masa de la especie electroactiva. Esto abre una línea de investigación para considerar el efecto de la migración en los modelos de de nucleación y crecimiento, que no es el propósito de este trabajo.

La figura 3.5b (500ppm de Ni(II)) y 3.5c (1000ppm Ni(II)), muestran un comportamiento similar al ya descrito en la figura 3.5a (200 ppm Ni(II)), donde el incremento en la densidad de corriente, es debido al aumento de la concentración de especie electroactiva (Ni(II)), y que en los tres casos se presenta en los cronamperogramas obtenidos para potenciales a partir de un potencial de -1.3 V vs SSE. La modificación que presentan estos transitorios con respecto a la concentración es que la onda de densidad de corriente máxima se ve más ancha tendiendo a formar una meseta esto se puede deber que a bajas concentraciones la especie se agota más rápido mostrando un pico limitado por difusión mientras que a concentraciones mayores (1000ppm Ni(II)) por el tiempo de pulso hay colapso de núcleos de níquel recién formados ocasionado una onda más achatada.

Considerando los transitorios de corriente de la figura 3.5(a, b, y c) se evaluó la eficiencia del proceso total, estimado las cargas asociadas con los procesos de reducción y oxidación:  $Q_c$  y  $Q_a$  respectivamente, de los diferentes transitorios de la figura 3.5. Posteriormente se obtuvo la razón  $Q_a/Q_c$ , que equivale a la eficiencia del proceso total. La tabla 3.2 muestra que para los transitorios de corriente obtenidos a un potencial de -1.3 V vs SSE, la eficiencia tiene un valor muy cercano a 1, esto es debido a que la velocidad de formación de núcleos de níquel es tan lenta (corrientes pequeñas de reducción) que la presencia de las reacciones de reducción de protones y agua sobre éstos es prácticamente despreciable; sin embargo, para los transitorios de corriente obtenidos a potenciales más negativos a -1.4 V, la razón de  $Q_a/Q_c$ , tiene una tendencia que disminuye conforme el potencial del pulso se hace más negativo. Esto se debe a que una parte de la densidad de corriente de reducción es consumida por otra reacción, que en este caso podría ser la reducción de iones  $H^+$  en solución o de las moléculas de agua; así como de la oxidación de  $H_2$  y que no se refleja en la corriente de oxidación, pues en el proceso anódico, sólo se oxida el níquel que pudo depositarse; así, al hacer más negativo el potencial aplicado, se reduce mayor cantidad de  $H^+$ , para formar  $H_2$  que se incorpora al seno de la solución, por tanto la carga de oxidación es más pequeña con respecto a la de reducción.

**Tabla 3.2. Relación de carga catódica y carga anódica calculada a partir de los cronoamperogramas a diferentes  $E_c$  de la Figura 3.5.**

	200 ppm Ni(II)	500 ppm Ni(II)	1000 ppm Ni(II)
$E$ (mV)	$(Q_a/Q_c)$	$(Q_a/Q_c)$	$Q_a/Q_c$
-1.3	0.9779	0.9882	0.9656
-1.4	0.6667	0.4851	0.4302
-1.5	0.4176	0.3267	0.3095
-1.6	0.3759	0.2641	0.2469
-1.7	0.3642	0.2372	0.2167
-1.8	0.2534	0.2188	0.1850

Además de que se muestra que inmediatamente que ocurre la reducción de níquel, a un potencial igual o mayor de -1.4 V vs SSE, se tiene ya una contribución de la reducción de protones, esto se debe a la propiedad del mismo níquel recién depositado, al ser un buen catalizador de reducción de protones; es por esto que es una reacción acoplada que se da simultáneamente con la electroreducción de níquel.

Claramente se distingue que a potenciales más negativos de -1.3 V vs SSE, se presenta ya la formación de la nueva fase debido al incremento de la corriente, en los cronoamperogramas, no importando la variación de la concentración de Ni (II). Es importante mencionar que mientras en el estudio voltamperométrico no fue posible observar el proceso de nucleación de níquel sobre acero inoxidable 316, en el estudio cronoamperométrico es posible hacerlo, ya que la diferencia de la perturbación de potencial-tiempo es diferente en cada técnica. En voltamperometría, al barrer el potencial a una velocidad fija, se está compitiendo entre la variación energética de la superficie y la velocidad de saturación de todos los núcleos posibles en cada potencial.

### **3.3. ESTUDIO CRONOPOTENCIOMETRÍA PARA LA REDUCCIÓN DE Ni (II)/Ni (0) SOBRE UN ELECTRODO DE ACERO 316.**

Se utiliza la técnica de cronopotenciometría de pulso inverso para establecer la naturaleza de las especies involucradas en el proceso de reducción así como la estabilidad de las especies formadas en el pulso directo de corriente. En esta técnica se impone un pulso de corriente catódico (se fija la velocidad del proceso de reducción) al electrodo durante un tiempo, después del cual, se impone un pulso de corriente anódica (generalmente de la misma magnitud del catódico). Esta técnica permite, en ciertos casos, utilizar tiempos ventana menores que los correspondientes al estudio voltamperométrico, por lo que permite detectar etapas del proceso de transferencia de carga con tiempos de relajación cortos.

#### **3.3.1. Cronopotenciometría**

En la figura 3.6 se muestran los transitorios característicos del potencial-tiempo al imponer una densidad de corriente al electrodo de acero inoxidable 316, utilizando las tres concentraciones de Ni(II) mostradas en la tabla 3.1 y diferentes pulsos de corriente. Se observa en los tres casos, un máximo de potencial en -1.4 V vs SSE, cuya magnitud depende del pulso de corriente impuesto. La presencia de este máximo es típico de un proceso de nucleación [74-80], y se debe a condiciones energéticas necesarias para poder crecer los primeros núcleos sobre la superficie del acero inoxidable 316, una vez que los núcleos han

crecido, las condiciones energéticas para la reducción son diferentes, debido a que se sigue reduciendo níquel, pero ahora sobre una superficie de níquel, por esta razón el potencial cambia a valores menos negativos de potencial hasta llegar a un valor constante. Esta descripción ha sido propuesta por varios autores en el estudio de cronopotenciometría de la electrocristalización de metales [78-80]. Mientras que para el pulso inverso se observa que conforme la magnitud del pulso de densidad de corriente aumenta, se define una meseta, para densidades de corriente mayores a  $-0.0472 \text{ mA cm}^{-2}$ . La presencia de la meseta de potencial (del orden de  $-0.8 \text{ V vs SSE}$ ) es correspondiente a la oxidación de níquel.

La figura 3.6a presenta los cronopotenciogramas de doble pulso para una concentración de 200 ppm de Ni(II) mostrando un comportamiento similar en la figura 3.6b para una concentración de 500 ppm de Ni(II), teniendo un máximo a un potencial de  $-1.4 \text{ V vs SSE}$  en el pulso directo; mientras que en la parte de oxidación, conforme la magnitud del pulso de corriente aumenta, en algunos casos aparece una segunda meseta, con un tiempo de transición pequeño, en el intervalo de  $-0.4$  a  $-0.2 \text{ V vs SSE}$ . Esta meseta está relacionada con el segundo pico de oxidación de níquel (detectado en el estudio voltamperométrico, Figuras 3.2b). Este comportamiento confirma que el níquel metálico, se está oxidando a especies químicas diferentes y la relación de esto es función de la concentración de níquel superficial. Los potenciales de meseta tanto en el pulso directo como inverso indican las condiciones energéticas en las que se lleva a cabo cada proceso.

Cuando la concentración de Ni (II) se incrementa hasta 1000ppm como se muestra en la figura 3.6c, la tendencia de los cronopotenciogramas sigue manteniendo el comportamiento similar a las dos concentraciones menores (200 y 500 ppm de Ni(II)) encontrando su máximo de potencial para la densidad de corriente más alta con un valor de  $-0.2830 \text{ mA cm}^{-2}$  mostrando un decaimiento en el potencial a tiempos más largos, debido al aumento de la concentración. Así en el pulso inverso se muestra la meseta a un valor de  $-0.8 \text{ V vs SSE}$  con una longitud mayor, confirmando que se obtuvo un mayor depósito. En todos los casos, la longitud de la meseta de reducción es mucho mayor que la de oxidación confirmando la presencia del proceso de reducción de protones y agua.

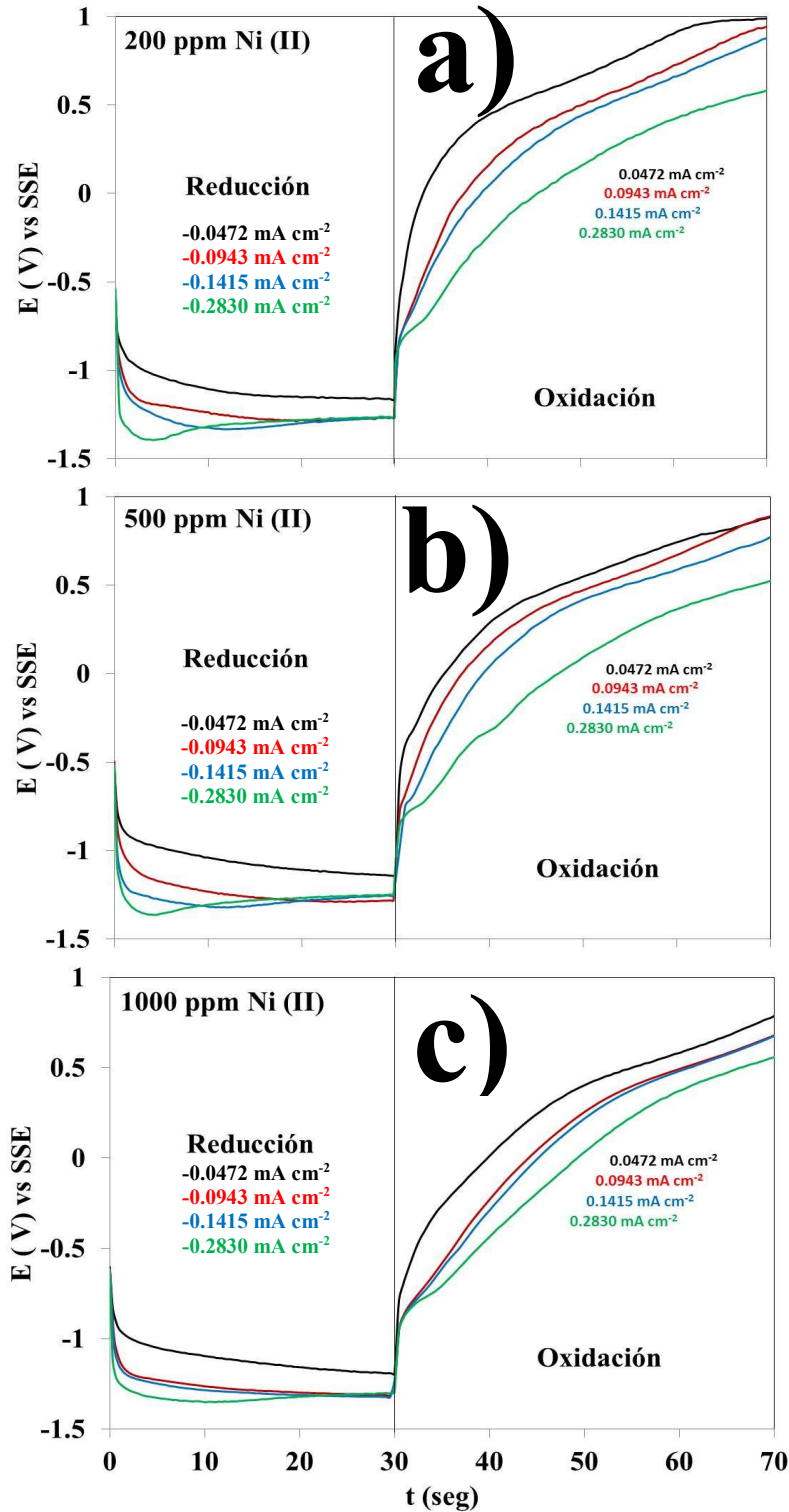


Figura 3.6. Transitorios característicos de potencial-tiempo, obtenidas en un electrodo de acero inoxidable 316, a pH = 4, para diferentes densidades de corriente ( $-0.0472$ ,  $-0.0943$ ,  $-0.1415$  y  $-0.2830$  mA cm<sup>-2</sup>) a un doble pulso de corriente de igual magnitud pero contrarias empezando por el pulso de reducción a diferentes concentraciones tabla 3.1: a) 200 ppm, b) 500ppm y c) 1000ppm de Ni(II).

El valor de potencial permite identificar los procesos electroquímicos involucrados, al compararlos con los potenciales condicionales de los procesos electroquímicos, ya que la reducción de Ni(II) se estabiliza en -1.26 V vs SSE mientras que al oxidación en -0.8.V vs SSE, esto considera la reacción de reducción de Ni(II) a Ni(0) y de oxidación de Ni(0) a Ni(II), por lo que los potenciales a un valor constante tanto para la oxidación como para la reducción, deben ser prácticamente iguales; sin embargo, se observa una diferencia de potencial de -0.46 V y aun considerando un sistemas reversibles y rápido, sin necesidad de dar un sobre potencial se observa que tenemos un sistema lento y complejo pareciendo tener un intermediario.

## **Conclusiones**

Este estudio muestra que dependiendo del tiempo ventana de la técnica electroquímica utilizada, se establecen diferentes zonas de potencial donde se lleva a cabo la reducción de níquel, observando que a partir de la voltamperometría cíclica se encuentra en -1.4 V vs SSE; sin embargo, cuando se modifica el tiempo ventana que es el caso de la cronoamperometría, el proceso de reducción se detecta a partir de un potencial de -1.3 V vs SSE; finalmente la cronopotenciometría muestra que efectivamente se requiere un sobrepotencial (-0.46 V) para depositar el níquel sobre acero inoxidable, determinando que el depósito de níquel sobre níquel se encuentra a un potencial de -1.26 V vs SSE. El sobrepotencial no se puede relacionar a la caída óhmica por lo que se asocia, entre otros, al proceso de electrocristalización, que para el caso del níquel es un proceso complejo; por lo que para estudiar la cinética de transferencia de carga de electrodepósito de níquel, y para minimizar el proceso de electrocristalización, en el capítulo siguiente se presenta el estudio cinético níquel sobre un sustrato de níquel.

# **CAPÍTULO IV**

## **(Modelo Cinético)**



## INTRODUCCIÓN

El modelado de los procesos de reducción de metales ofrece una alternativa rápida para analizar este tipo de mecanismos, proporcionando herramientas para evaluar diseños y modificaciones a los procesos de recuperación de metales en tiempos cortos. En esta dirección, se han llevado a cabo diferentes estudios para esclarecer los mecanismos de reacción de Ni(II) a través de modelación, involucrando contribuciones cinéticas y de transporte de masa [23, 24, 81]. Vázquez-Arenas y Pritzker han evaluado exhaustivamente el mecanismo de reacción de Ni(II) en diferentes condiciones experimentales, utilizando Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, voltamperometría de barrido lineal y curvas de polarización en estado estacionario [23, 82]. Sin embargo, los modelos anteriores desarrollados por estos autores [23, 24, 83] no son aplicables para la recuperación del Ni(II) contenido en soluciones de enjuague, proveniente de los efluentes de galvanoplastia (concentraciones bajas de electrolito soporte). Esta situación se debe a que esos modelos fueron desarrollados para soluciones con altas concentraciones de Ni(II) y de electrolito soporte, donde los efectos de la migración del Ni(II) son considerados despreciables. Así, el presente trabajo propone el desarrollo de un modelo para las condiciones observadas en los efluentes provenientes de la galvanoplastia, tomando como base inicialmente los modelos presentados previamente en la literatura [23, 24, 81] y considerando el efecto de las bajas concentraciones de Ni(II) y bajas conductividades. La comparación de los resultados provenientes del modelo inicialmente propuesto con resultados experimentales obtenidos de la caracterización voltamperométrica de la reacción de electrodeposición de Ni(II) sobre Níquel metálico, permite hacer modificaciones al modelo y así describir adecuadamente el depósito de Ni(II) a partir de soluciones sintéticas de efluentes industriales de la galvanoplastia.

## 4. MODELADO

### 4.1. CINÉTICA DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

Esta sección detalla la derivación del modelo propuesto en este estudio para analizar la electrodeposición de Ni(II) contenido en soluciones que simulan los efluentes de los enjuagues de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo la baja y variable conductividad electrolítica). Las aguas de enjuague que se consideran para este modelo se presentan en las tablas 4.1 y 4.2.

**Tabla 4.1. Soluciones sintéticas (sin electrolito soporte) que simulan los efluentes de enjuagues generados a partir de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, el baño de tipo Watts para la deposición de níquel).**

Baño No.	[Ni(II)] (ppm)	[NiSO <sub>4</sub> ] (ppm)	[NiCl <sub>2</sub> ] (ppm)	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ] (ppm)	pH	Conductividad (μS cm <sup>-1</sup> )
1	100	328	117	616	4	397
2	250	821	293	1546	4	1515
3	500	1641	587	3092	4	2041
4	750	2462	880	4637	4	2488
5	1000	3282	1174	6183	4	2994

**Tabla 4.2. Soluciones sintéticas (con electrolito soporte) que simulan los efluentes de enjuagues generados a partir de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, el baño de tipo Watts para la deposición de níquel).**

Baño No.	[Ni(II)] (ppm)	[NiSO <sub>4</sub> ] (ppm)	[NiCl <sub>2</sub> ] (ppm)	[NaSO <sub>4</sub> ] (ppm)	[NaCl] (ppm)	pH	Conductividad (μS cm <sup>-1</sup> )
7	100	821	293	2217	721	4	4717
8	250	1641	587	1774	577	4	4425
9	500	2462	880	1330	289	4	3953
10	1250	4103	1467	443	144	4	3817
11	1500	4923	1761	0	0	4	4202

La cinética de reducción de Ni(II) presenta dos etapas (ec. 1 y 2, Cap. 1),



Para el segundo paso de la reacción se tiene:



donde la segunda etapa de transferencia (la deposición de metal) es mucho más rápida en comparación con el primer paso mono electrónico, por lo que el mecanismo de reacción de níquel podría simplificarse a un paso de transferencia de carga bi-electrónica (ec. 5), en particular cuando se implementa a escala macroscópica, como un reactor electroquímico. Además se considera que la reducción de  $H^+$  y agua se produce en una etapa de transferencia de 2 electrones (ec. 6 y 7):



Las expresiones de densidad de corriente para las reacciones de reducción de Ni(II),  $H^+$  y del agua (reacciones 6 y 7) sin considerar la reacción inversa, se muestran a continuación:

$$\frac{j_{Ni}}{2F} = k_{Ni} \exp\left(-2\alpha_{Ni} \frac{F(E' - \phi_s)}{RT}\right) C_{Ni(II)}^s \quad (8)$$

$$\frac{j_H}{F} = k_H \exp\left(-\beta_H \frac{F(E' - \phi_s)}{RT}\right) C_H^s \quad (9)$$

$$\frac{j_W}{F} = k_W \exp\left(-\beta_W \frac{F(E' - \phi_s)}{RT}\right) \quad (10)$$

$C_{Ni(II)}^s$  y  $C_H^s$  representan las concentraciones superficiales de Ni(II) y  $H^+$ , respectivamente, mientras que  $k_{Ni}$ ,  $k_H$  y  $k_W$  son las constantes de velocidad generalizadas de reacción y  $\alpha_{Ni}$ ,  $\beta_H$  y  $\beta_W$  son los coeficientes de transferencia de carga para la reducción de Ni(II),  $H^+$  y la de agua, respectivamente.  $E'$  es el potencial impuesto al electrodo corregido para la caída óhmica asociada a la resistencia de la solución,  $R_s$  ( $E' = E - j_T R_s$ ) y  $\phi_s$  el potencial

eléctrico en el electrolito. La velocidad de una reacción electroquímica, puede escribirse de dos formas alternativas, una en términos de constantes de velocidad y el potencial impuesto al electrodo  $E'$  (caso presente) y; el otro, en términos de la densidad de corriente de intercambio y el sobrepotencial [84]. Cuando se utiliza la forma aquí considerada (ecuaciones 8-10), implicando el potencial impuesto al electrodo  $E'$ , los potenciales formales de cada reacción electroquímica están implícitos en la constante de velocidad generalizada correspondiente ( $k$ ). Esta estrategia ha sido utilizada para modelos electrocinéticos de reacciones de electrodeposición [90].

El modelo se utiliza para describir la respuesta del electrodo cuando el potencial es perturbado durante la voltamperometría lineal (LSV). En esta técnica, el potencial se varía linealmente con el tiempo desde el potencial de circuito abierto de la siguiente manera:

$$E = E_{OCP} - s_{rate}t \quad (11)$$

donde  $E_{OCP}$  es el potencial de circuito abierto (V) y  $s_{rate}$  es la velocidad de barrido en  $V s^{-1}$ . La densidad de corriente total medida durante el barrido de potencial se compone de la densidad de corriente faradaica ( $j_f$ ) y capacitiva ( $j_c$ ), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$j_T = j_f + j_c = j_{Ni} + j_H + j_w + C_{dl} \frac{dE'}{dt} \quad (12)$$

Donde  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa.

La ecuación 12 considera implícitamente que la corriente farádica está controlada por la transferencia de carga y masa. Con el fin de disminuir la contribución de los procesos de nucleación y crecimiento en la corriente farádica, el modelo se utiliza para describir la electrorreducción de Ni(II) sobre una superficie de níquel metálico.

## 4.2. ECUACIONES DE TRASPORTE

Las siguientes consideraciones se asumen en el desarrollo del modelo operando bajo régimen de difusión no estacionario:

- a) La distribución de corriente es uniforme sobre el electrodo de trabajo; se considera el transporte de masa sólo en la dirección normal a la superficie del electrodo.
- b) El fluido es newtoniano e incompresible, las constantes (por ejemplo, coeficiente de difusión) y los parámetros cinéticos son uniformes en todo el sistema.
- c) La solución es isotérmica a 298 ° K.
- d) El Ni(II) se agrega a la solución como NiSO<sub>4</sub> y NiCl<sub>2</sub>, sales que se disocian completamente y los iones correspondientes son considerados en la ecuación de Nernst-Planck.
- e) La especie H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> no se disocia, por lo cual tiene una contribución insignificante a la conductividad del electrolito.
- f) Las reacciones homogéneas se consideran más rápidas que las reacciones electroquímicas y el transporte de masa.
- g) En ausencia de flujo convectivo, la región de la capa de difusión transitoria crece a una velocidad igual a  $\delta(t)=2(D;t)^{1/2}$ [85], donde la condición frontera situada en el seno de la solución se considera en movimiento.

El balance de masa transitorio para las distintas especies solubles en el sistema es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i \quad (12)$$

donde el flujo difusivo y de migración  $N_i$  (y, t) de cada especie disuelta  $i$  (Ni(II), H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) se puede expresar como:

$$N_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} - \frac{z_i D_i F}{RT} C_j \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \quad (13)$$

$D_i$  es el coeficiente de difusión de cualquier especie que interviene en el transporte difusivo, y cuya dependencia de concentración está dada por la [85].

$$D_i = D_i^0 \left( 1 + C_i \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^i}{\partial y} \right) \quad (14)$$

donde  $D_i^0$  es el valor límite del coeficiente de difusión (véase Tabla 4.3) y  $\gamma_{\pm}^i$  es el coeficiente de actividad de la especie disuelta  $i$ . Con el fin de resolver la variable adicional (ejemplo  $\phi_s$ ) mostrada en la ecuación (16), la condición de electroneutralidad debe ser considerada en las ecuaciones de transporte. Esta condición establece que la carga neta en cualquier punto de la solución es cero:

$$\sum z_i C_i = 0 \quad (15)$$

Con el fin de separar e identificar el término de conductividad del electrolito en el modelo, es necesario sumar el flujo de todas las especies disueltas sometidas a gradientes químicos y eléctricos. Por lo tanto, los balances de masa expresados en la ecuación (12) para las especies disueltas  $i$  ( $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se pueden sumar y multiplicar por  $Fz_i$  en la ecuación (16):

$$F \sum_{i=1}^5 z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( -F \sum_{i=1}^5 z_i N_i \right) = \nabla \cdot \left( -F \sum_{i=1}^5 z_i \left[ -D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} - \frac{z_i D_i F}{RT} C_i \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right] \right) \quad (16)$$

donde el término en el lado derecho es cero como resultado de la condición de electroneutralidad (eq.15). Esto genera una de las ecuaciones que forman el sistema de ecuaciones diferenciales parciales (PDE), cuando la conductividad del electrolito es variable ( $\sigma$ ) como una función de los gradientes químicos:

$$\nabla \cdot \left( \sum_{i=1}^5 \left[ Fz_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{F^2 z_i^2 D_i}{RT} C_i \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right] \right) = \nabla \cdot \left( \sum_{i=1}^5 \left[ Fz_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right] + \sigma \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right) = 0 \quad (17)$$

Los enjuagues originados en la industria de la galvanoplastia presentan dos características principales, (Tablas 4.1 y 4.2): el electrolito soporte es relativamente bajo (o casi cero) en comparación con los iones electroactivos (Ni(II)), por lo que los efectos de la migración se vuelven más importantes en el flux de las especies electroactivas; además de que la concentración de las especies iónicas es variable, por lo que la conductividad también es variable.

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 u_i C_i \quad (18)$$

donde F es la constante de Faraday (96487 C), R es la constante de los gases, T es la temperatura en Kelvin,  $z_i$  es la carga de la especie i,  $u_i$  es la movilidad de la especie i y  $C_i$  es la concentración de la especie i. La ecuación. (18) podría ser sustituida por un valor constante (por ejemplo, medición del seno de la solución) cuando los gradientes químicos creados por la reacción electroquímica no afectan este valor, o por un valor calculado empíricamente, ajustando a diferentes composiciones del electrolito [86].

La concentración de cada especie i en  $y = \delta(t)$  es la concentración del seno de la disolución  $C_i^b$  ya que se está llevando a cabo una microelectrólisis, es decir,

$$C_i(\delta, t) = C_i^b \quad (19)$$

dado que la migración también se lleva a cabo en la superficie del electrodo  $y = 0$ , la primera condición de frontera resulta de la suma del flujo de todas las especies disueltas y multiplicadas por  $Fz_i$ :

$$\sum_{i=1}^5 \left[ D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{z_i D_i F}{RT} C_i \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right] \Big|_{y=0} = \frac{j_{Ni}}{2F} + \frac{j_H}{F} \quad (20)$$

Condiciones adicionales de frontera necesarias para resolver el modelo son:

$$D_{Ni(II)} \frac{\partial C_{Ni(II)}}{\partial y} + \frac{z_{Ni(II)} D_{Ni(II)} F}{RT} C_{Ni(II)} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{j_{Ni(II)}}{2F} \quad (21)$$

$$D_{H^+} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial y} + \frac{z_{H^+} D_{H^+} F}{RT} C_{H^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{j_H}{F} \quad (22)$$

$$D_{Na^+} \frac{\partial C_{Na^+}}{\partial y} + \frac{z_{Na^+} D_{Na^+} F}{RT} C_{Na^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad (23)$$

$$D_{Cl^-} \frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial y} + \frac{z_{Cl^-} D_{Cl^-} F}{RT} C_{Cl^-} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad (24)$$

$$D_{SO_4^{2-}} \frac{\partial C_{SO_4^{2-}}}{\partial y} + \frac{z_{SO_4^{2-}} D_{SO_4^{2-}} F}{RT} C_{SO_4^{2-}} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad (25)$$

La concentración de cada especie es inicialmente uniforme ( $t=0$ ) en cualquier parte del seno de la solución  $C_i^b$ ,

$$C_i(y,0) = C_i^b \quad (26)$$

Es importante hacer notar que los términos de migración de las ecuaciones (21 y 22) sólo se consideran cuando la fuerza iónica es pequeña (cuando la concentración de electrolitos es baja), lo cual justamente corresponde a las soluciones consideradas en este trabajo; haciendo diferente el modelo aquí propuesto, a otros modelos considerados anteriormente para este sistema, donde la fuerza iónica es más importante.

El presente modelo se desarrolló de forma general (con el mismo conjunto de parámetros), de manera que su utilización se pueda extender a otros sistemas o condiciones experimentales similares. Para esto, inicialmente se llevó a cabo el ajuste individual en el modelo modificado para cada curva voltamperométrica de la reducción de Ni(II), obtenida en diferentes condiciones experimentales (concentración de Ni(II), concentración de electrolito, velocidad de barrido de potencial), de este ajuste se obtiene un set de parámetros cinéticos para cada condición experimental, (voltamperometrías lineales). Es importante mencionar, que se consideraron 11 parámetros, para el ajuste del modelo, debido a que se tiene un sistema de control mixto (cinética y migración-difusión de especies electroactivas); para los ajustes individuales se parte de valores de los parámetros reportados en la literatura



y la variación se acota a un intervalo restringido para evitar que dejen de tener significado físico. De este conjunto de parámetros obtenidos con el ajuste, se lleva a cabo de manera simultánea el ajuste, con un sólo set de parámetros (parámetros globales), para todas las curvas voltamperométricas obtenidas para diferentes condiciones experimentales, utilizando un algoritmo parte del turbos de *MATLAB R2010b*, realizando una minimización restringida, tomando un valor ya determinado.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales, las expresiones algebraicas, las condiciones de frontera y las condiciones iniciales asociadas a las ecuaciones (8-26) fueron resueltas, usando el método de elemento finito contenido en el software COMSOL Multiphysics™4.2<sup>a</sup>.

### 4.3. MODELO DE AJUSTE Y DISCUSIÓN

Con el fin de identificar las modificaciones realizadas al modelo arriba descrito para describir el comportamiento voltamperométrico de la reducción de Ni(II), en la primera parte de esta sección sólo se discuten los ajustes utilizando los parámetros globales; una vez que se establece un modelo más completo, se discute la estrategia considerando primero los ajustes individuales y se muestra como se construye el ajuste global.

Se consideraron dos condiciones diferentes para evaluar las capacidades del modelo en la descripción y predicción del proceso de reducción de Ni(II), a partir de efluentes de la industria de la galvanoplastia (es decir, condiciones diluidas). El primero caso se considera el ajuste para un barrido lineal de los voltamperogramas, para un electrolito con conductividad variable (Tabla 4.1); en estos casos, no se considera el transporte de masa de la especie de  $\text{Na}^+$ , ya que sólo se agregaron las sales de  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NiCl}_2$  y el  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . En el segundo caso se utiliza para predecir la respuesta voltamperométrica usando los parámetros cinéticos determinados en el primer caso. Este segundo caso contempla el uso de soluciones con una conductividad constante relativa (por ejemplo, fijando el electrolito soporte). Este esquema ha sido considerado, ya que proporciona información suficiente para identificar la variación de los diferentes tiempos de relajación de fenómenos del proceso de reducción, cuando se varía la conductividad de la solución, y no es adicionado electrolito soporte.

Los efectos de la concentración de Ni(II) durante el barrido de potencial a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  y  $70 \text{ mV s}^{-1}$  son mostrados en la Figura 4.1a y 4.1b respectivamente, bajo una variación en

la conductividad del electrolito (caso 1). Estos voltamperogramas se obtuvieron a tres diferentes concentraciones de Ni(II), la composición de estas disoluciones se muestran en la Tabla 4.1 (baño 1-3). En estos voltamperogramas, el barrido se inició a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en la dirección negativa; los voltamperogramas construidos con los parámetros cinéticos globales obtenidos del ajuste de modelo con los datos experimentales (Tabla 4.3) se muestran como líneas continuas. Es importante hacer notar que durante el ajuste, se dejaron variar todos los parámetros de la tabla 4.3, ya que en la minimización restringida se asigna un valor de confianza, donde este valor no puede salir del intervalo asignado. Con eso se asegura que el modelo se comporte con respecto a lo ya reportado experimentalmente en la literatura además de que los parámetros tengan un soporte físico.

**Tabla 4.3. Parámetros globales obtenidos del ajuste del modelo modificado a todos los LSV experimentales de los baños con conductibilidad variable (Tabla 4.1).**

Parámetros	Valores
$D_{Ni}^0$	$4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_H^0$	$9.74 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{SO_4^{2-}}^0$	$3.57 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{Cl^-}^0$	$2.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\alpha_{Ni}$	0.14
$\beta_H$	0.5
$\beta_w$	0.5
$k_{Ni}$	$1.32 \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$
$k_H$	$1.04 \times 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$
$k_w$	$1.46 \times 10^{-18} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$C_{dl}$	$0.41 \text{ F m}^{-2}$

En general, el ajustes es aproximado sólo en potenciales menos negativos, hay desviaciones importantes a potenciales intermedios y más negativos, y aun mayor cuando la velocidades de barrido aumentan ( $70 \text{ mVs}^{-1}$ ). Las densidades de corrientes calculadas son

menores que las densidades de corrientes obtenidas en los experimentos (Figura 4.1); además, a baja velocidad de barrido ( $50 \text{ mVs}^{-1}$ ), el modelo predice un pico a potenciales más negativos, asociado normalmente con las limitaciones de transferencia de masa, que no aparece en las voltamperogramas experimentales. De esta manera, el modelo sólo se ajusta en la región de bajos sobrepotenciales (la parte cinética), y la discrepancia en sobrepotenciales más negativos podría deberse a lo siguiente: especies adsorbidas y la reducción de  $\text{H}^+$  (el cambio de pH por la reducción de  $\text{H}^+$ , podría ocasionar la formación de la especie  $\text{Ni(OH)}_2$  en la interfase) que ocurre a potenciales menos negativos que la deposición de níquel, ya que es termodinámicamente más noble que las especies de  $\text{Ni(II)}$  [87], mientras que a potenciales más negativos ocurre la reducción de agua. La reacción de la reducción del agua se favorece, en el caso aquí analizado, puesto que la concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{Ni(II)}$  se agotan cerca de la superficie del electrodo, como resultado de su consumo durante las primeras etapas de reducción.

Con el fin de evaluar, si el conjunto de parámetros cinéticos obtenidos del primer ajuste es adecuado para describir la reducción de  $\text{Ni(II)}$  en estos medios, sin la presencia del fenómeno de la baja concentración de  $\text{Ni(II)}$  y, la baja y variable conductividad, se construyen los LSV con los datos cinéticos de la tabla 4.3, para los baños 7 y 8 de la tabla 4.2 (con condiciones de alta conductividad). La Figura 4.2, muestra los LSV construidos y comparado con los obtenidos experimentalmente. Estas curvas construidas con el modelo muestran características similares a las obtenidas en la etapa de inicial del ajuste (Figuras 4.1a y b); a sobrepotenciales menos negativos, los LSV son similares a los experimentales, mientras que los potenciales intermedios y los más negativos presentan de alguna manera desviaciones que sugieren, la falta de información cinética que representa la respuesta electroquímica en esta región de potenciales. Estas diferencias podrían surgir de la formación de diferentes especies de níquel en solución, resultante de los equilibrios formadas con sulfatos y cloruros. Esto explicaría la presencia de ondas diferentes a lo largo de los voltamperogramas lineales. Con el fin de analizar la coexistencia de diferentes especies de níquel, se construyeron diagramas termodinámicos para estos sistemas.

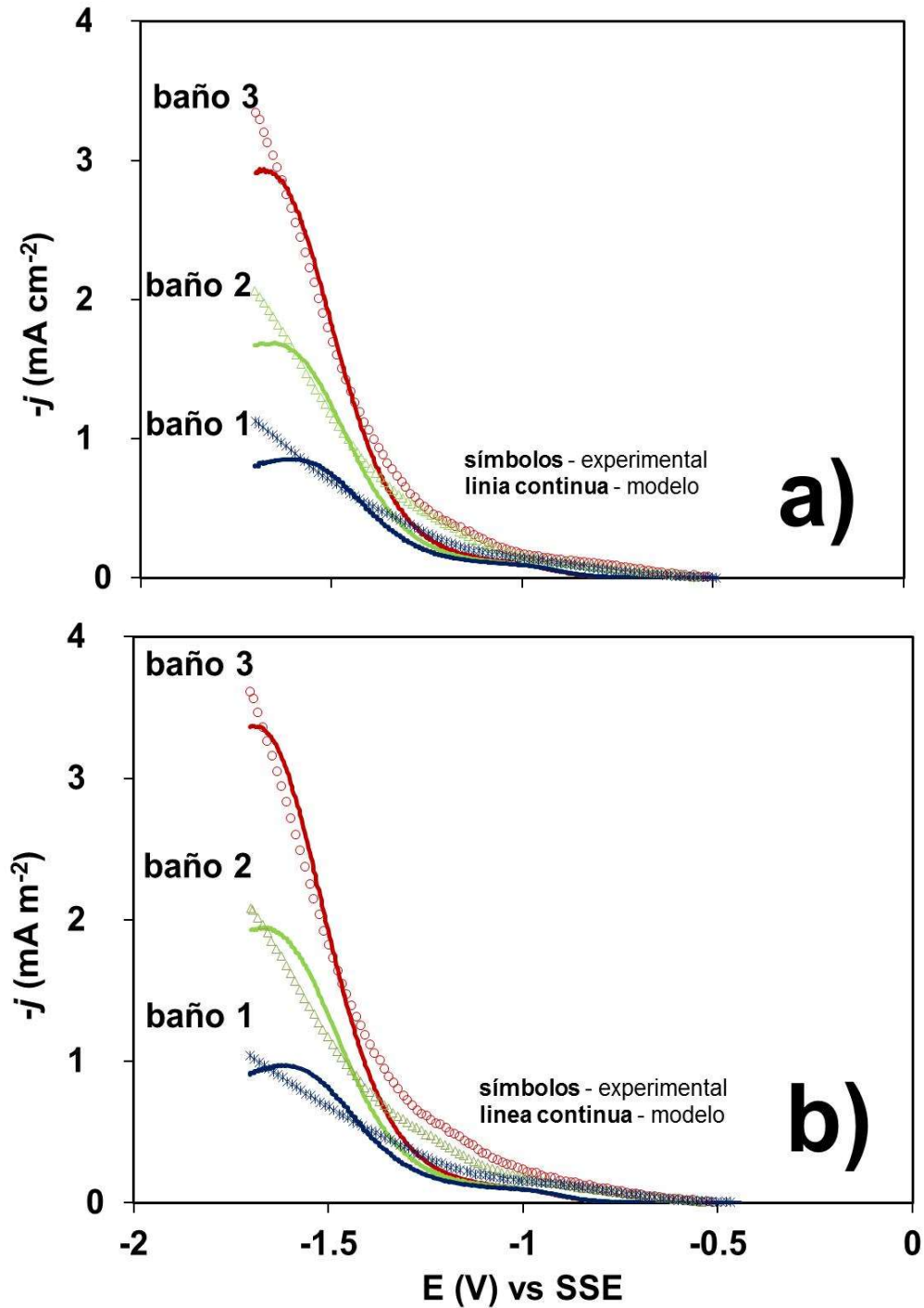


Figura 4.1. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni(II) (ppm) y conductividad variable ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) (baño 1 (100 y 397), baño 2 (250 y 909), baño 3 (500 y 1515)). La velocidad de barrido de potencial es variable: a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , b)  $70 \text{ mV s}^{-1}$  Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo utilizando parámetros globales (línea continua).

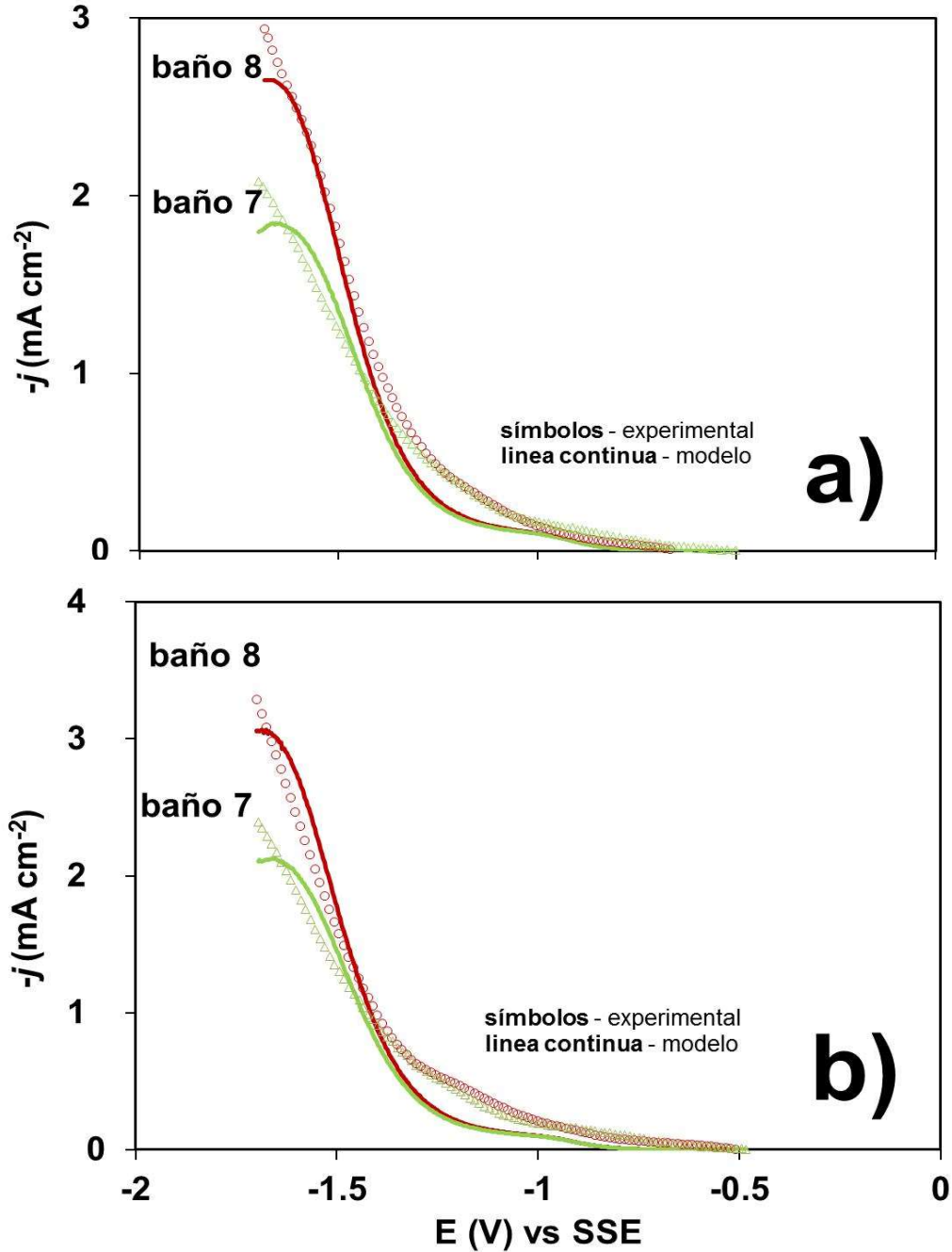


Figura 4.2. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni(II) (ppm) y conductividad constante (ppm y  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) (baño 7 (250 y 4717), baño 8 (500 y 4425)). La velocidad de barrido de potencial es variable: a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , b)  $70 \text{ mV s}^{-1}$  Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe la descarga de una sola especie  $\text{Ni}^{2+}$ . Los parámetros cinéticos globales (Tabla 4.3) utilizados en las simulaciones se obtuvieron de la ajuste del modelo a todos los voltamperogramas presentados en la figura 4.1.

La descripción de la química de la solución de los diferentes baños analizados en este trabajo es crucial, ya que permite establecer la estabilidad de las especies acuosas coexistentes en la solución y; de esta manera, hacer una predicción de las especies susceptibles a reaccionar en la superficie del electrodo. Diagramas de distribución de especies se construyeron con el propósito de evaluar la química de la solución del sistema de Ni(II). Estos diagramas muestran la fracción de Ni(II) que se utiliza para formar una especie determinada, en función del pH y de las interacciones con iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ . Las constantes de equilibrio utilizadas para construir estos diagramas de distribución se obtuvieron de la base de datos de programa de HYDRA [88]. La metodología para construir estos diagramas se basa en los algoritmos de minimización de la energía libre reportados por Eriksson [71] y ejecutados por el Chemical Equilibrium Software MEDUSA®.

Los diagramas de fracción de Ni(II) vs pH se muestran en la Figura 4.3 bajo las concentraciones del electrolito establecidas en las Tablas 4.1 y 4.2 : a) baño 1 , b) baño 6 , c ) baño 7 y d ) baño 11. La concentración total de Ni( II ),  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  contenida en los baños es determinante para la fracción de Ni (II) de cada especie química como una función del pH. Los complejos con cloruro no se forman dentro de la gama de concentraciones referida en las Tablas 4.1 y 4.2, probablemente debido a los bajos contenidos de cloruro en solución, en comparación con los de iones sulfato. Condiciones alcalinas se caracterizan por la aparición de  $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$  como resultado de la alta concentración de  $\text{OH}^-$ , que no puede ser contrarrestado por cualquier otro ligando.

Cuando la concentración del electrolito soporte y la conductividad son variables, se presentan cambios más drásticos entre las fracciones de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$  como se muestra en las figuras 4.3a y b. El hecho de que la carga de la especie electroactiva se modifique de  $2^+$  a cero, debe impactar en el flux del Ni(II) en estas condiciones, ya que la contribución migracional es importante. Este hallazgo hace resaltar la importancia del electrolito soporte en la conductividad del electrolito y el cambio de la fracción de las especies de Ni(II) con respecto a la concentración, lo que podría tener un profundo impacto en el mecanismo de reacción de la electrorecuperación de níquel.

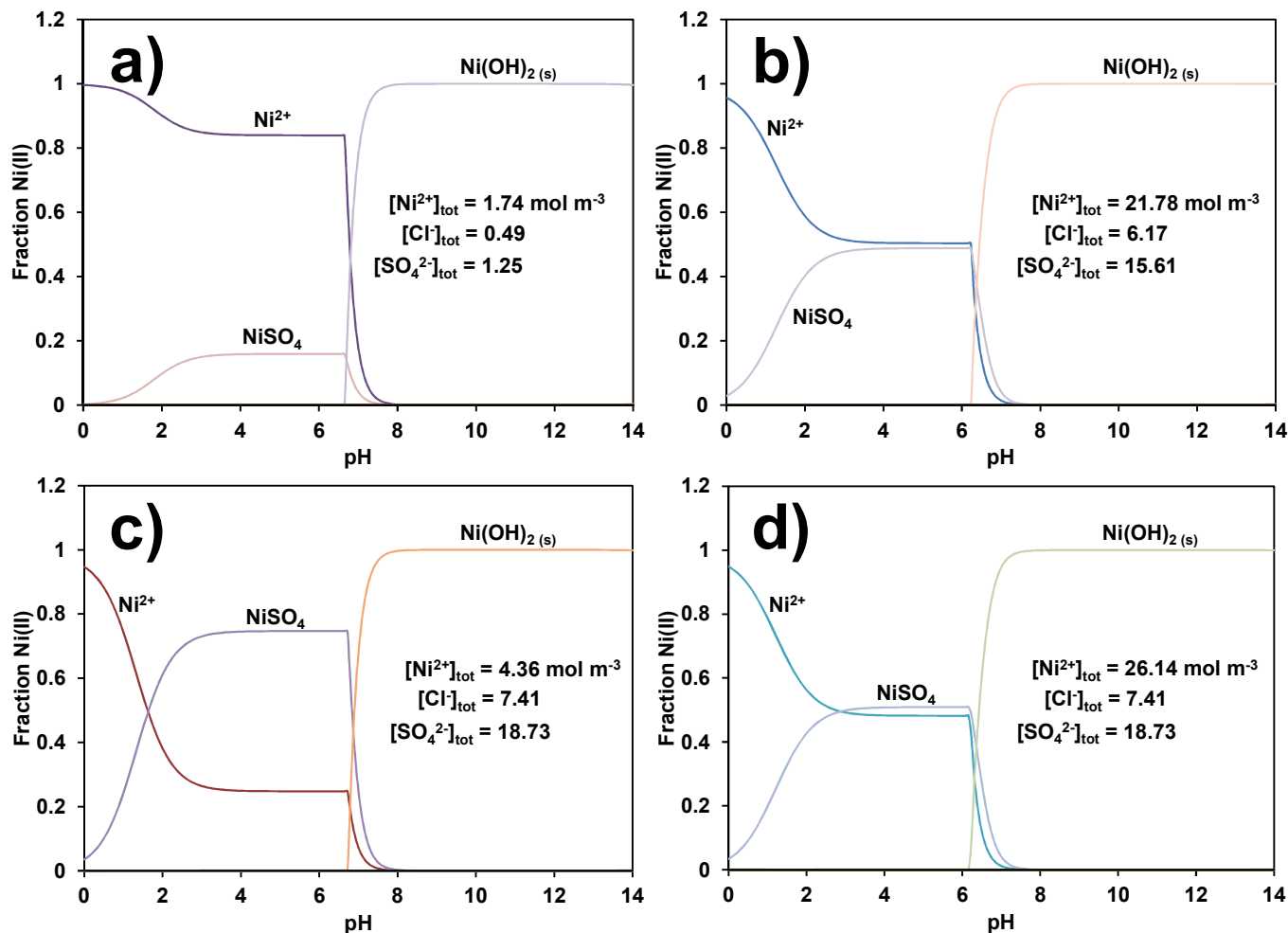


Figura 4.3. Diagramas Fracción de especies Ni (II) vs pH, calculadas para condiciones experimentales establecidas a través de: a) baño 1, b) baño 6, c) baño 7 y d) baño de 11.

Del mismo modo, cuando el electrolito soporte se fija en los electrolitos (por ejemplo, conductividad constante), las Figuras 3c y d muestran que la fracción de  $NiSO_4$  (ac) disminuye a medida que la concentración de Ni(II) aumenta. De hecho, estos cambios relacionados con la existencia de dos especies de níquel podrían ser reflejados en el comportamiento cinético analizado en los voltamperogramas del barrido lineal, y por lo tanto la generación de las desviaciones observadas en las Figuras 4.1 y 4.2, donde la reducción de Ni(II) se consideró que ocurre a partir de una sola especie.

Hessami y Tobias [90] fueron unos de los primeros investigadores en reconocer este tipo de mecanismos de reducción simultánea de iones de metales de transición, donde la descarga simultánea de los iones metálicos e hidróxido-metálicos se produce en la superficie del electrodo. Estos autores desarrollaron un modelo cinético donde estas reacciones fueron

incorporadas en el mecanismo, mediante la modificación de la ecuación de Butler-Volmer. Dado que la electrorecuperación de níquel de efluentes provenientes de la industria de la galvanoplastia implica la reducción simultánea de las dos posibles especies de níquel, como se muestra en la Figura 4.3, se ha adoptado el mismo enfoque considerado por estos autores. Se ha implementado un nuevo modelo apropiado para las condiciones experimentales (la conductividad eléctrica variable, composición baja del electrolito soporte). Esto implica que una nueva especie (por ejemplo  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ ) debe ser introducida en la ec.17 y el primer flujo reactivo de las especies de níquel (ec. 20) en la superficie del electrodo tiene que ser modificado para tener en cuenta la reducción de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ :

$$\sum_{i=1}^6 \left[ D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{z_i D_i F}{RT} C_i \frac{\partial \phi_s}{\partial y} \right] \Big|_{y=0} = \frac{j_{\text{Ni}^{2+}} + j_{\text{NiSO}_4} + j_H}{2F} = k_{\text{Ni}^{2+}} \left( -2\alpha_{\text{Ni}^{2+}} \frac{F(E' - \phi_s)}{RT} \right) C_{\text{Ni}^{2+}}^s + k_{\text{NiSO}_4} \left( -2\alpha_{\text{NiSO}_4} \frac{F(E' - \phi_s)}{RT} \right) C_{\text{NiSO}_4}^s + k_H \exp \left( -\beta_H \frac{F(E' - \phi_s)}{RT} \right) C_H^s \quad (27)$$

Condiciones a la frontera adicionales ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se requieren para resolver el modelo, mediante las ecuaciones (22-25), así como el balance de masa para el nuevo equilibrio, incorporando el flujo reactivo expresado por las ecuaciones asociadas en la ecuaciones (27) y (28).

$$K_{\text{NiSO}_4} = \frac{C_{\text{Ni}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}}}{C_{\text{NiSO}_4}} \quad (28)$$

El presente modelo considera dos especies de níquel en comparación con el modelo antes descrito (una solo especie de níquel), partiendo de un ajuste individual de cada curva voltamperométrica de la reducción de Ni(II), de soluciones sintéticas características de efluentes de la industria de la galvanoplastia (es decir, condiciones diluidas), obtenidas en diferentes condiciones experimentales (concentración de Ni(II), concentración de electrolito, velocidad de barrido de potencial), donde se obtiene un set de parámetros cinéticos para cada condición experimental, (voltamperometrías lineales), es importante mencionar, que se consideraron 11 parámetros, para el ajuste del modelo, debido a que se tiene un sistema de control mixto (cinética y masa) .



Los valores de los parámetros cinéticos calculados del ajuste de cada voltamperograma obtenido en diferentes condiciones experimentales presentan una pequeña variación (tabla 4.4); a excepción de los asociados a la reducción y difusión de los protones, indicando la presencia de otra etapas, que no se consideran en este modelo, como: procesos de transferencia monoeléctricos, reacciones en sentido inverso que son de gran importancia a bajo sobrepotencial, procesos de adsorción de especies no reactivas, entre otros.

**Tabla 4.4. Parámetros obtenidos del ajuste individual del modelo modificado (considerando dos especies de Ni (II)) a los LSV experimentales de los baños con conductibilidad variable (Tabla 4.1).**

Parametro	unidades	iniciales	50 mV s <sup>-1</sup>			70 mV s <sup>-1</sup>		
			baño 1	baño 2	baño 3	baño 1	baño 2	baño 3
$D_{Ni^{2+}}^0 = D_{NiSO_4}^0$	10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	5.50	5.25	5.61	5.54	5.29	5.39	5.72
$D_{H^+}^0$	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	9.78	9.73	9.96	10.09	10.24	9.65	9.86
$D_{Na^+}^0$	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	1.33	1.33	1.34	1.28	1.33	1.39	1.35
$D_{SO_4^{2-}}^0$	10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	6.60	6.78	6.59	6.28	6.82	6.44	6.48
$D_{Cl^-}^0$	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	1.32	1.32	1.37	1.33	1.26	1.32	1.37
$\alpha_{Ni^{2+}}$		0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
$\alpha_{NiSO_4}$		0.32	0.31	0.31	0.33	0.32	0.31	0.33
$\beta_H$		0.50	0.48	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49
$\beta_w$		0.50	0.49	0.48	0.50	0.50	0.49	0.50
$k_{Ni^{2+}}$	10 <sup>-14</sup> m s <sup>-1</sup>	6.60	6.28	6.45	6.66	6.48	6.36	6.42
$k_{NiSO_4}$	10 <sup>-12</sup> m s <sup>-1</sup>	2.26	2.36	2.26	2.24	2.36	2.19	2.21
$k_H$	10 <sup>-12</sup> m s <sup>-1</sup>	2.50	2.40	2.48	2.45	2.61	2.48	2.40
$k_w$	10 <sup>-18</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	1.22	1.17	1.25	1.25	1.22	1.26	1.17
$C_{dl}$	F m <sup>-2</sup>	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46

Como se muestra en la figura 4.4, los ajustes realizados de forma individual, para cada uno de los voltamperogramas lineales obtenidos a partir de los baños 1, 2 y 3 mostrados en la tabla 4.1, presentan un ajuste bastante adecuado a los datos experimentales, utilizando un set de parámetros cinéticos para cada condición individual, y que se muestran en la tabla 4.4.

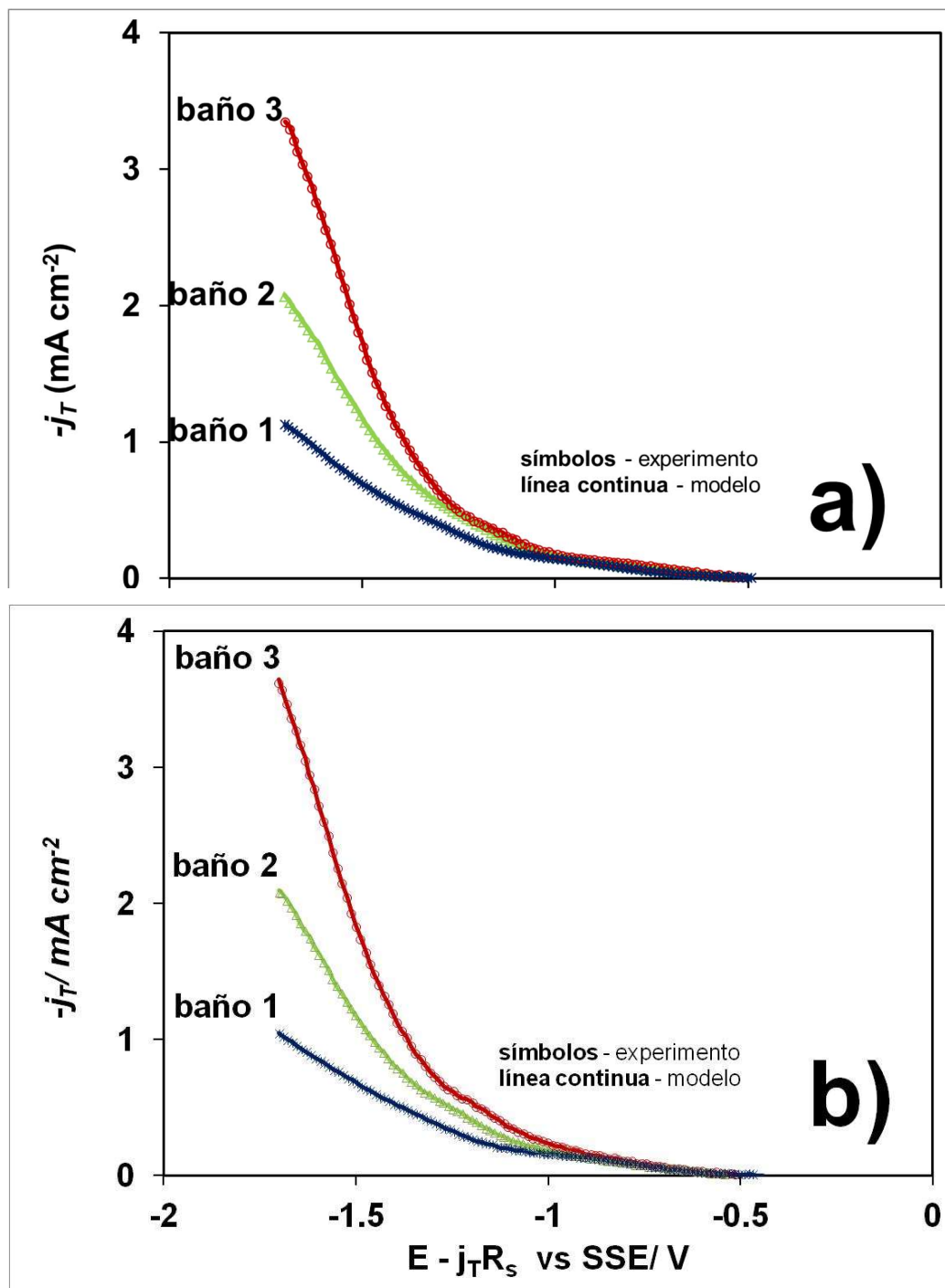


Figura 4.4. Voltamperogramas lineales experimentales y ajustados involucrando una condición experimental a la vez, obtenidos bajo condiciones de conductividad variable (baños 1–3, 397–1515  $\mu\text{S cm}^{-1}$ : (a) 50  $\text{mV s}^{-1}$ , (b) 70  $\text{mV s}^{-1}$ ; simulando efluentes de descargas generados de la industria de la galvanoplastia. Un modelo describiendo la descarga de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$  se utilizó para realizar los ajustes. Los parámetros cinéticos y constantes obtenidos del proceso de ajuste presentan ligeras variaciones para las seis condiciones de ajuste (Tabla 4.4).

Sin embargo, dado que los objetivos de este trabajo, están orientados a llevar a cabo una descripción de los procesos que controlan el funcionamiento de un reactor electroquímico para la recuperación de níquel, a partir de efluentes provenientes de la galvanoplastia, es virtualmente impráctico llevar a cabo la incorporación de todos estos fenómenos en el modelo propuesto en este trabajo o bien utilizar un set de parámetros cinéticos para cada condición experimental. De esta manera se propone, en este trabajo utilizar un modelo global que utilice sólo un set de parámetros cinéticos (tabla 4.5) para cualquier condición experimental, esto disminuye la calidad del ajuste de cada voltamperograma figura 4.5 y figura 4.6 (como se describe más bajo), para derivar el modelo a implementar a nivel macroelectrólisis.

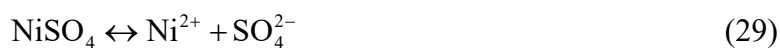
**Tabla 4.5. Parámetros obtenidos del ajuste del modelo modificado (considerando dos especies de Ni (II)) a los LSV experimentales de los baños con conductibilidad variable (Tabla 4.1).**

Parámetros	Valores
$D_{Ni^{2+}}^0 = D_{NiSO_4}^0$	$5.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{H^+}^0$	$9.78 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{Na^+}^0$	$1.33 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{SO_4^{2-}}^0$	$6.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{Cl^-}^0$	$1.32 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\alpha_{Ni^{2+}}$	0.19
$\alpha_{NiSO_4}$	0.32
$\beta_H$	0.5
$\beta_W$	0.5
$k_{Ni^{2+}}$	$6.6 \times 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$
$k_{NiSO_4}$	$2.26 \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$
$k_H$	$2.5 \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$
$k_W$	$1.22 \times 10^{-18} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}$
$C_{dl}$	$0.46 \text{ F m}^{-2}$

La tabla 4.5 muestra que la constante de velocidad asociada con la reducción de  $NiSO_{4(aq)}$  es dos órdenes de magnitud más rápida que para la reducción de  $Ni^{2+}$ ; además, el coeficiente de transferencia de carga es mayor para  $NiSO_{4(aq)}$ . Diferencias similares se han obtenido por Hessami y Tobias [90], para las constantes de velocidad y los coeficientes de transferencia de carga de la reducción de  $NiOH^+$  y  $Ni^{2+}$ . Del mismo modo, los coeficientes

de difusión para todas las especies son bastante similares a los reportados en otros estudios [23, 81, 82, 90, 92].

La figura 4.5 muestra las curvas construidas para los baños 1-3 usando dos diferentes velocidades de barrido (50 y 70 mV s<sup>-1</sup>): con las variaciones en el modelo propuesto en las ecs. (27-28), considerando dos especies de níquel antes mencionadas y los datos cinéticos globales (tabla 4.5) obtenidos del mejor ajuste de todos los voltamperogramas a diferentes condiciones experimentales (Tabla 4.1 y 4.2). En la comparación de los voltamperogramas lineales para este caso se considera la siguiente reacción homogénea con el fin de establecer las condiciones de equilibrio (ec.29) de las especies de Ni<sup>2+</sup> y NiSO<sub>4</sub>,



proporciona los flujos apropiados para la transferencia de masa de la especie de Ni(II) y NiSO<sub>4(aq)</sub> que originan el depósito en la superficie del electrodo, y por lo tanto, se obtienen mejores ajustes que en el modelo anterior, en todas las regiones de potencial medido; así mismo, el pico que predice el modelo utilizado anteriormente, donde solo se considera una especie de níquel (Figuras 4.1 y 4.2) ha desaparecido, y en su lugar la corriente se incrementa a potenciales más negativos (Figura 4.5).

Cualquier modelo teórico es inadecuado si no es capaz de predecir con precisión las variables de salida en diferentes condiciones para lo que fue diseñado o desarrollado. Por lo tanto, con el fin de examinar las capacidades de predicción del modelo, se construyeron los voltamperogramas de los baños 7 y 8 (tabla 4.2) utilizando los parámetros cinéticos (Tabla 4.5) obtenidos a partir de los ajustes de los datos de la figura 4.1 (electrolito de conductividad variable). Las figuras 4.5a y b muestran la construcción de estos voltamperogramas (línea continua) donde se observa que el modelo es capaz de aproximarse a las curvas experimentales obtenidas para un electrolito de conductividad constante.

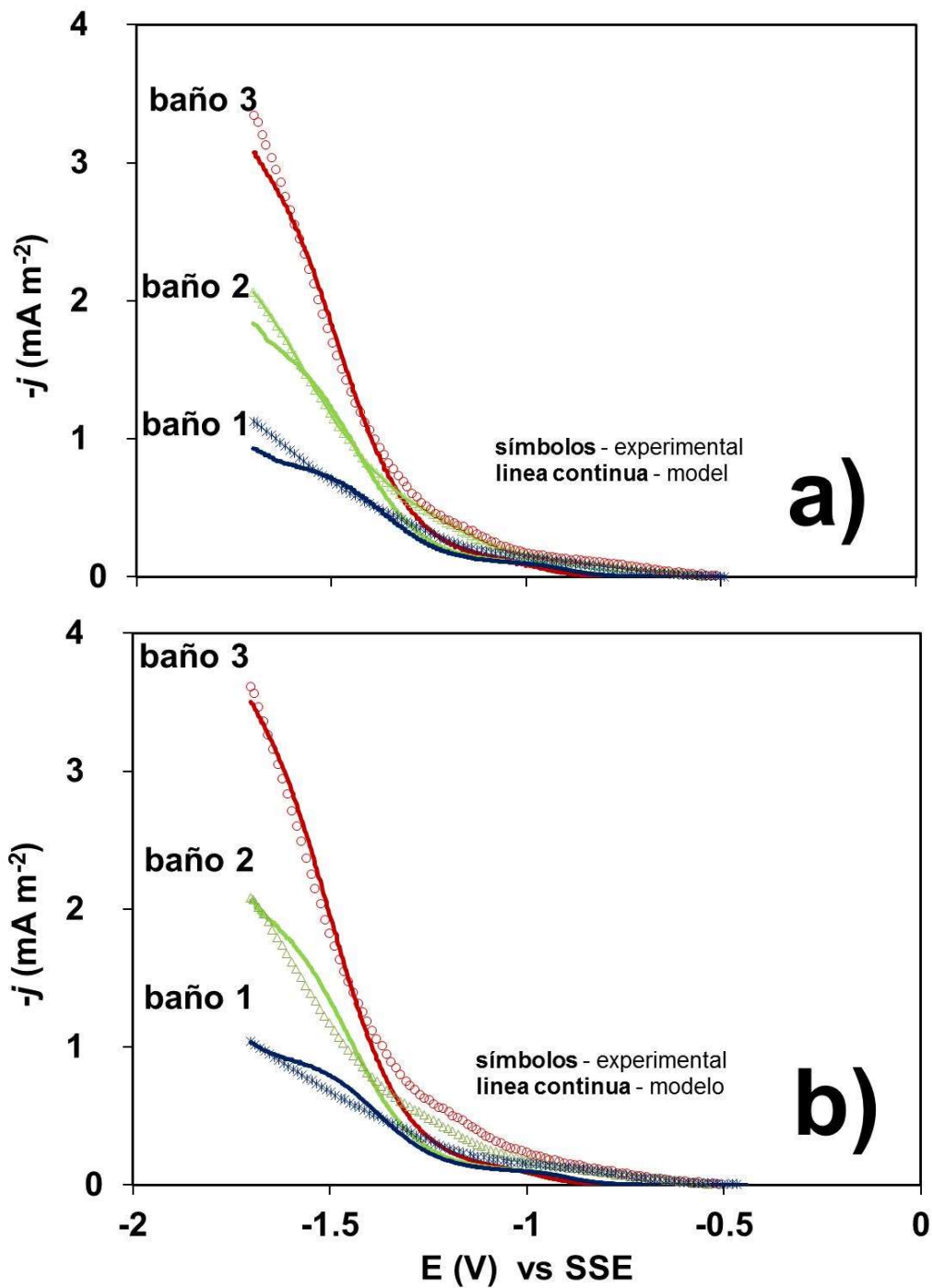


Figura 4.5. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni (II) y conductividad variable (ppm y  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) ((baño 1 (100 y 397), baño 2 (250 y 909), baño 3 (500 y 1515)). La velocidad de barrido de potencial es variable: a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , b)  $70 \text{ mV s}^{-1}$  Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe el flujo de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ . Los parámetros cinéticos y constantes obtenidas para el ajuste se presentan en la Tabla 4.5.

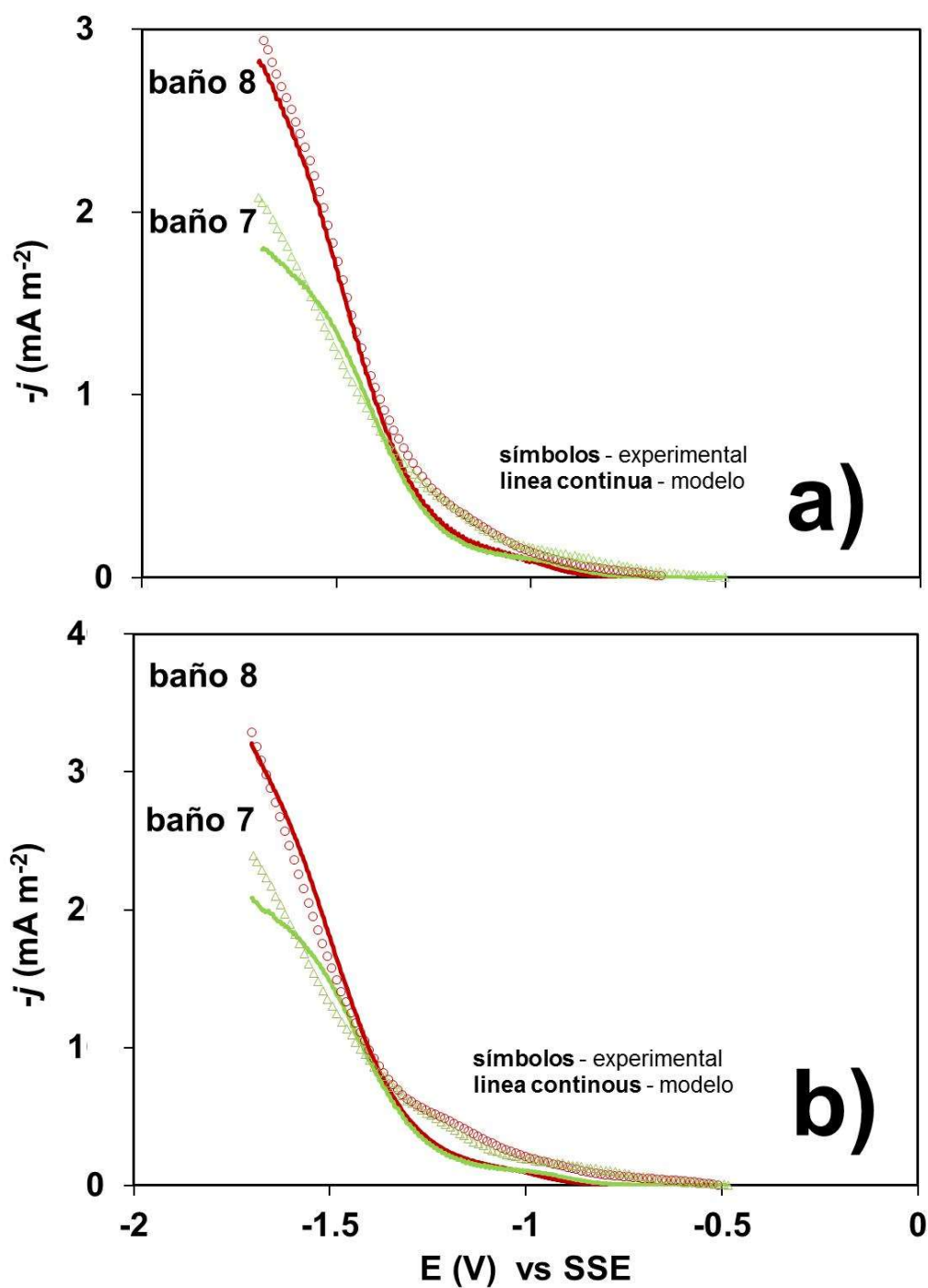


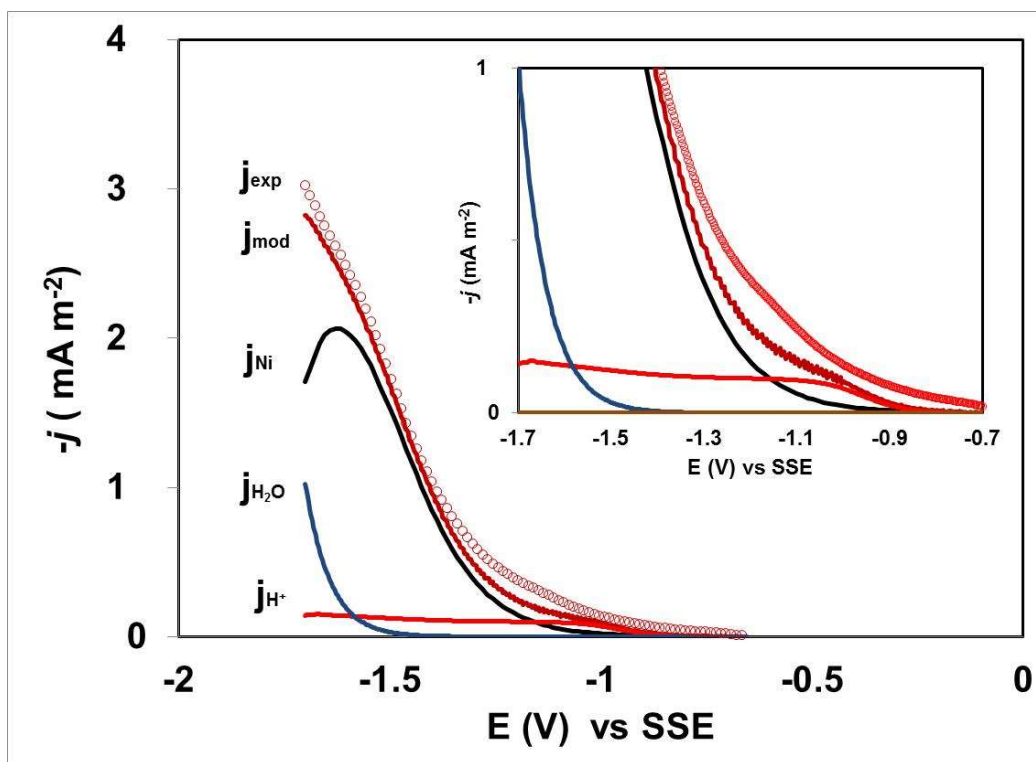
Figura 4.6. Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, en baños con concentración de Ni (II) y conductividad variable ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) ((baño 7 (250 y 4717), baño 8 (500 y 4425)). La velocidad de barrido de potencial es variable: a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , b)  $70 \text{ mV s}^{-1}$ . Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe el flujo de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ . Los parámetros cinéticos y constantes globales obtenidas para el ajuste se presentan en la Tabla 4.5.

Como se muestra en la figura 4.4, los ajustes realizados de forma individual, para cada uno de los voltamperogramas presentan un ajuste bastante adecuado a los datos experimentales, y de mejor calidad al que se realizó involucrando todos los datos experimentales (figura 4.5 y 4.6), para obtener solo un set de parámetros cinéticos, que describieran todas las condiciones experimentales bajo análisis. Desde el punto de vista de la estadística no lineal, el hecho de incluir una mayor cantidad de datos experimentales, particularmente diferentes condiciones experimentales, siempre generará una mayor desviación entre los datos experimentales y el ajuste, como resultado de la dificultad para realizar el proceso de minimización donde contribuyen una mayor cantidad de diferencias de mínimos cuadrados no lineal que deben ajustarse a un valor de cero. De mayor importancia, es el hecho de que los procesos electroquímicos que ocurren dentro de este rango de condiciones experimentales son complejos, y con escalas de relajación diversas.

Como se discutió anteriormente, diferentes procesos ocurren de manera simultánea, durante el barrido de potencial de los LSV mostrados en las Figuras 4.5 y 4.6. Estos procesos pueden relacionarse con las reacciones electroquímicas que ocurren en el cátodo, como resultado de la presencia de varias especies electroactivas en el electrolito. Aunque la naturaleza de estas reacciones electroquímicas que ocurren es difícil de analizar, dependen de varios factores, esto se puede lograr calculando las densidades de corriente parciales como una función del potencial aplicado. La figura 4.7 muestra estos cálculos para el análisis llevado a cabo para el baño 3, con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . La deconvolución de los procesos que ocurren de manera simultánea muestra que la reducción de  $\text{H}^+$  se produce a potenciales menos negativos, seguido por la deposición de níquel, y posteriormente la reducción de agua a potenciales más negativos. El inicio de la reducción de agua depende de las concentraciones de  $\text{H}^+$  y  $\text{Ni(II)}$ ; sin embargo, un valor aproximado de  $-1.5 \text{ V vs SSE}$  puede ser propuesto para esta reacción [16,90].

Otras observaciones en la figura 4.7, son el decaimiento de la densidad de corriente parcial para la reducción de  $\text{Ni(II)}$  en los potenciales de alrededor de  $-1.62 \text{ V vs SSE}$ , que denota el control del transporte de masa de esta reacción. Sin embargo, a diferencia de los cálculos obtenidos con el primer modelo (en donde la corriente se subestima), teniendo en cuenta una sola especie de níquel (Figura 4.1); las densidades de corriente del segundo

modelo son en general más altas, describiendo adecuadamente la corriente experimental a sobrepotenciales más negativos.



**Figura 4.7.** Curvas voltamperométricas de barrido lineal obtenidas sobre un disco de níquel, con una concentración de Ni (II) correspondiente al baño 3 (500ppm) y conductividad variable de  $2488 \mu\text{S cm}^{-1}$ , con una velocidad de barrido de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Experimental (símbolos) y el ajuste del modelo (línea continua). Se utilizó un modelo que describe el flujo de especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ . Los parámetros cinéticos y constantes obtenidas para el ajuste se presentan en la Tabla 4.5.

El caso de  $\text{H}^+$  es diferente que para el  $\text{Ni(II)}$ , tal vez porque su concentración se puede reponer rápidamente (por ejemplo, su más alta difusividad y conductividad iónica) y además por la presencia del  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , (que actúa como amortiguador del pH); de ahí su reducción al valor de potencial de  $-0.83 \text{ V vs SSE}$ , seguida de condiciones de pseudo estado estacionario. La reacción  $\text{H}^+$  está asociada con la deposición de níquel, en potenciales menos negativos; mientras que la reducción de agua acompaña el proceso de deposición níquel a potenciales más negativo. La reducción de agua se caracteriza por un fuerte aumento en la corriente una vez que su activación ha sido superada, ya que no depende de la transferencia de masa. Se encontraron tendencias similares para otras condiciones experimentales de estos sistemas.



## CONCLUSIONES

La electrorecuperación de níquel es una alternativa prometedora para el tratamiento de efluentes de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo soluciones de enjuague) y recuperación de níquel de forma metálica; sin embargo, a fin de superar los desafíos que representa tanto la tecnología, como los efluentes a tratar (baja concentración, reacciones parásitas, baja conductividad en los electrolitos), es necesario encontrar las condiciones óptimas de operación que capitalizan la rentabilidad del proceso. Este estudio propone la derivación de un modelo integral para comprender la cinética de electrodeposición del níquel de los efluentes de la industria de la galvanoplastia, que normalmente contienen sulfatos ( $1.25$  a  $18.73 \text{ mol m}^{-3}$ ), cloruro ( $0.49$  a  $7.41 \text{ mol m}^{-3}$ ) y concentración de boratos ( $616$  a  $7729 \text{ ppm}$ ) a pH 4. El modelo transitorio se desarrolla para una escala de microelectrólisis (en la voltamperometría de barrido lineal) teniendo en cuenta el transporte de masa (difusión y migración) de seis especies en solución bajo condiciones de régimen de difusión no estacionario:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_{4(\text{aq})}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , y teniendo en cuenta de las cinéticas de transferencia de carga de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_{4(\text{aq})}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el níquel metálico. El modelo es capaz de describir de manera general la respuesta electroquímica de diferentes baños con conductividad de electrolitos variables ( $397$ - $4202 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ) utilizando un único conjunto de parámetros cinéticos. Se encontró que cuando sólo se considera en el modelo una especie de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), se observaron grandes desviaciones entre el modelo y los datos experimentales a potenciales intermedios y más negativos. Por otra parte, cuando se consideraron en el modelo, la participación de las especies  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{NiSO}_{4(\text{aq})}$  se obtuvieron buenos ajustes. El modelo fue desarrollado en una forma general de tal manera que puede ser extendido por el análisis detallado de otros sistemas o condiciones experimentales. Este trabajo constituye la primera etapa de la optimización de un reactor electroquímico para la electrorecuperación de níquel de efluentes de la industria de la galvanoplastia (por ejemplo, soluciones de enjuague). Se dedicarán esfuerzos futuros para analizar los efectos de amortiguamiento derivados de la disociación de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , que debe implicar la incorporación de la hidrólisis del agua en el modelo; y la selección de las condiciones experimentales óptimas para la electrorecuperación de níquel en un reactor electroquímico (RCE).

# **CAPÍTULO V**

## **(Macroelectrólisis)**

## INTRODUCCIÓN

Para poder implementar un proceso de recuperación electrolítica de níquel en enjuagues provenientes de la industria de la galvanoplastia, es necesario contar con un reactor electroquímico, en donde, la eficiencia de corriente sea máxima en el depósito de níquel, y se disminuyan significativamente los consumos energéticos, ya que como se mostró en el estudio de microelectrólisis es común que venga acompañado de la reducción del medio.

Un punto de gran importancia en el diseño de procesos electroquímicos, son las variables de entrada u operación que impactan en el uso del reactor, ya que de estas dependen las condiciones en las que es posible obtener los mejores rendimientos. En el caso particular de las soluciones sintéticas de enjuagues de níquel provenientes de la industria de la galvanoplastia, los estudios termodinámicos y de microelectrólisis, ponen de manifiesto la alta sensibilidad que este sistema químico, presenta a los cambios de pH, la concentración de la especie electroactiva (Ni(II)) y la densidad de corriente.

Por lo anterior, el estudio de macroelectrólisis debe realizarse en un reactor electroquímico, que permita simultáneamente controlar el pH de la solución, y manipular la transferencia de masa a la interface del electrodo, debido a la variación de la concentración de la especie electroactiva (níquel), principalmente para las concentraciones bajas (< 500ppm). Por lo tanto el reactor de cilindro rotatorio (RCE por sus siglas en inglés) [75], podría presentar mejores resultados considerando las variables ya mencionadas, ya que su efectividad es comprobada en la recuperación de metales [76]. Por tales motivos, este trabajo propone el estudio de macroelectrólisis a corriente controlada de la recuperación de Ni(II) proveniente de los efluentes de la industria de la galvanoplastia, sobre un cilindro rotatorio de acero inoxidable (316), con el fin de estudiar las condiciones adecuadas para la recuperación selectiva de Ni(II).

## 5.1. ESTUDIO MACROELECTRÓLISIS

### 5.1.1. Determinación de la corriente límite dentro del reactor (RCE).

Con la información obtenida hasta el momento, es posible plantear un estudio electrocinético de la macroelectrólisis para la electrorecuperación de níquel proveniente de los enjuagues industriales de la galvanoplastia. La velocidad de rotación del cilindro se fijó a 300 rpm, tal y como se determinó previamente para estudios de recuperación de Ni (II) a partir de concentraciones de 1200 ppm [16].

Debido a la complejidad química del sistema aquí estudiado, no es factible construir curvas I vs E a nivel microelectrólisis, que puedan ser empleadas para la determinación de la corriente límite en el RCE, para cada caso particular de cada baño. De esta forma, la densidad de corriente límite para el RCE ( $j_L$ ) se calculó utilizando la ecuación (31) para cilindros concéntricos, planteada en [93], para las concentraciones de Ni (II) reportadas en la Tabla 5.1 :

$$j_L = 0.0487 z F C_{cyl}^{+0.4} (\mu / \rho)^{-0.334} D^{0.664} \omega^{0.7} \quad (31)$$

donde  $z$  es el número de electrones (2) transferidos en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday es igual a  $96,485.5 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $C_{\text{Ni(II)}}$  es la concentración inicial ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $d_{cyl}$  es el diámetro del cilindro rotatorio (cm),  $\rho$  es la densidad de la solución ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $\mu$  es la viscosidad absoluta de la solución ( $\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), y  $\omega$  es la velocidad de rotación del cilindro ( $\text{rad s}^{-1}$ ).

**Tabla 5.1. Soluciones sintéticas características que simulan efluentes de enjuague de galvanoplastia a un pH= 4. El ácido bórico se añadió en cada solución para alcanzar una relación Ni (II) / ácido bórico igual a 0.165 como en los baños tipo watts. La densidad de corriente límite ( $j_L$ ) para el RCE se determinó a 300 rpm utilizando ec. (31).**

Bath No.	[Ni <sup>2+</sup> ] (ppm)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (ppm)	[Cl <sup>-</sup> ] (ppm)	Conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	$j_L$ (mA cm <sup>-2</sup> )
1	100	120	35.0	397	-0.616
2	200	240	70.0	635	-1.23
3	500	600	175.0	1515	-3.08
4	750	900	262.5	2041	-4.62
5	1000	1200	350.0	2488	-6.16

### 5.1.2. Estudio a altas concentraciones de níquel dentro del reactor (RCE).

En una serie preliminar de experimentos se llevaron a cabo electrólisis para cada uno de los baños mostrados en la tabla 5.1, empleándose la densidad de corriente límite más negativa ( $-6.16\text{mA cm}^{-2}$ ), obtenida para concentraciones de níquel de 1000 ppm, de tal forma que se pudiera garantizar que la electrodeposición en todas estas condiciones procediera bajo control por transferencia de masa. La figura 5.1 muestra el perfil de decaimiento de la concentración de níquel con respecto al tiempo de electrólisis, para las diferentes concentraciones de níquel contenido en los baños. Debido a que la corriente suministrada es la misma en todos los casos, para las concentraciones más bajas (100, 200 y 500 ppm) se obtiene el 90 % de recuperación del níquel, en tiempos más cortos de electrólisis (40 a 50 min) debido a la baja concentración de níquel; mientras que para las concentraciones mayores (750 a 1000 ppm), el tiempo de la electrólisis para recuperar el 90% del níquel es mayor, (alrededor de 120 minutos).

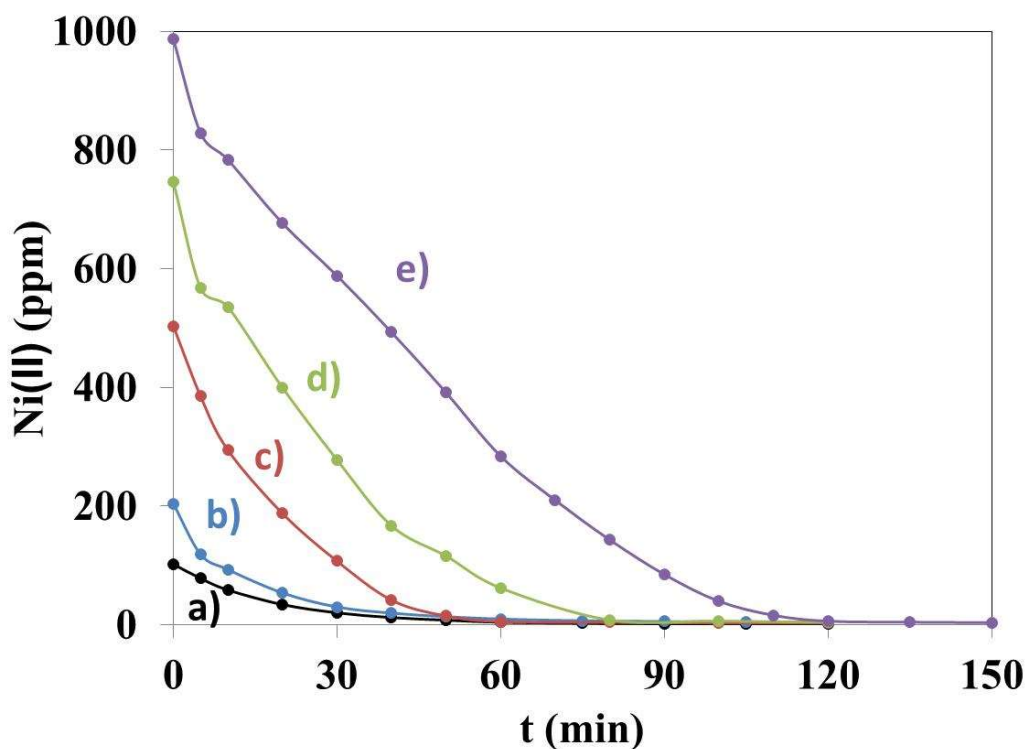


Figura 5.1. Decaimiento de la concentración de níquel en función del tiempo de electrólisis en el RCE con control de  $\text{pH}=4$ , para diferentes concentraciones de níquel en los baños mostrados en la tabla 5.1 (conductividad variable). La densidad de corriente aplicada fue de  $j = -6.16\text{mA cm}^{-2}$ ; las concentraciones de Ni (II) fueron: a) 100 ppm, b) 200 ppm, c) 500 ppm, d) 750 ppm, e) 1000 ppm.

Las eficiencias de corriente en la electrorecuperación de níquel de los enjuagues, se calcularon utilizando la ecuación (32):

$$\Phi_{Ni}^e = \frac{zF\Delta C V_r}{Q_t} \quad (32)$$

donde  $\Delta C = (C_{Ni(II)} - C_t)$  es la diferencia de concentración en mol  $cm^{-3}$  resultantes de la concentración inicial de Ni(II) ( $C_{Ni(II)}$ ) y en cualquier momento de la electrólisis ( $C_t$ ),  $V_r$  es el volumen de solución en  $cm^3$ , y  $Q_t$  es la carga total transcurrida durante la electrólisis a corriente constante ( $j \cdot t$ ).

Los rendimientos de la eficiencia de corriente vs el porcentaje de níquel recuperado para diferentes concentraciones iniciales de Ni (II) (100 a 1000 ppm) se muestran en la figura 5.2.

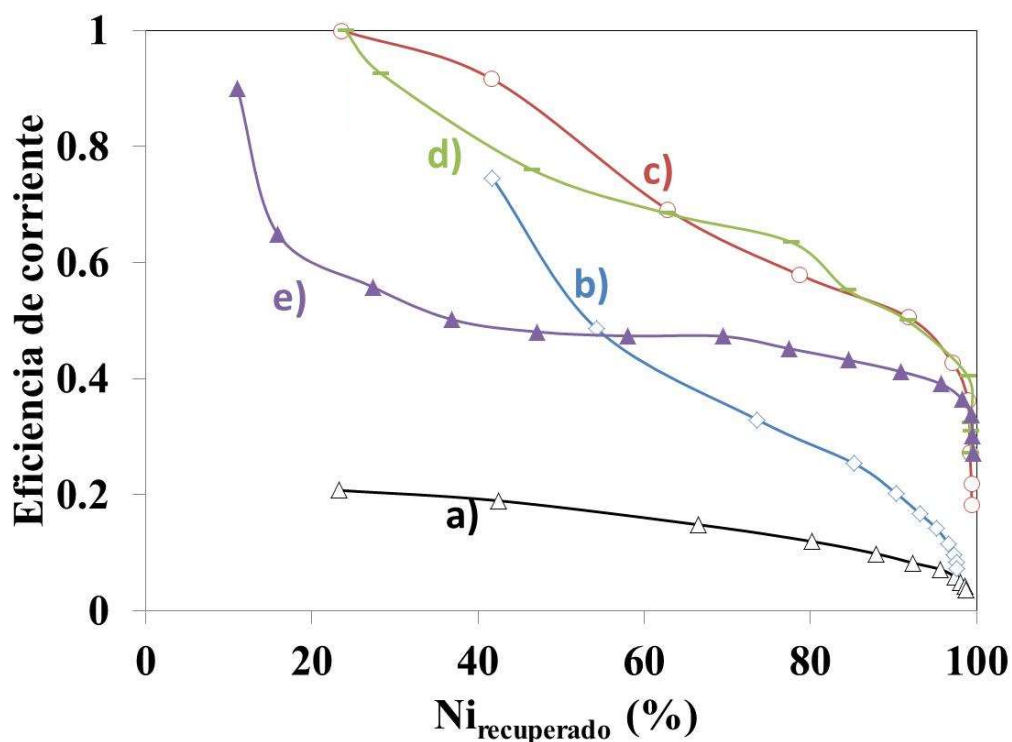
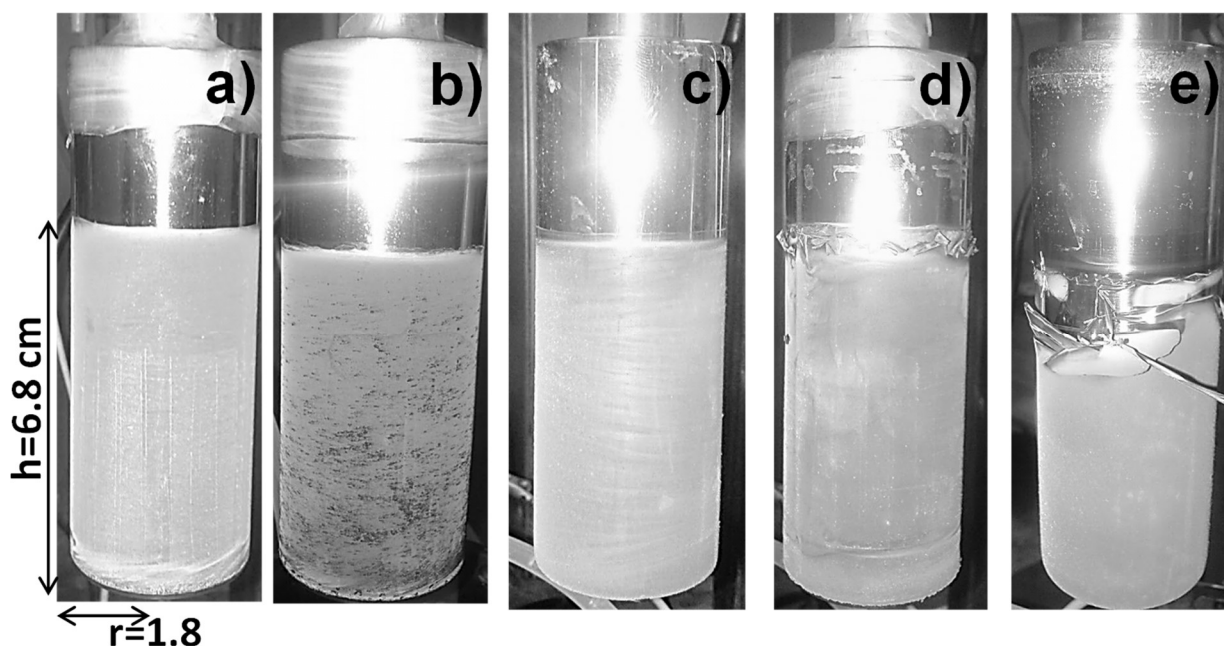


Figura 5.2. Eficiencia de corriente como una función del porcentaje de Ni recuperado. Los experimentos se realizaron en un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, aplicando una densidad de corriente de  $-6.16 \text{ mA cm}^{-2}$ , y controlando el  $\text{pH}=4$  durante la electrólisis. Soluciones sintéticas que simulan descargas de enjuague de la galvanoplastia (Tabla 5.1) con diferentes concentraciones iniciales de Ni (II) se muestran: a) 100, b) 200, c) 500, d) 750, e) 1000 ppm.

Estos análisis revelan que la eficiencia de corriente depende significativamente de la concentración de Ni (II); concentraciones bajas se caracterizan por bajos rendimientos a una densidad de corriente ( figuras 5.2a y 5.2b), mientras que las concentraciones altas presentan un comportamiento opuesto ( Figura 5.2e). Por otra parte, la inspección visual de la calidad de los depósitos de níquel (figura 5.3) muestra que para todas las condiciones experimentales (incluyendo 100 y 200 ppm), se recuperó el níquel en forma metálica, a diferencia de lo que se ha reportado en la literatura (óxidos de níquel, hidróxido y oxihidróxidos) [59].



**Figura 5.3.** Imágenes de los depósitos de níquel obtenidos después de dos horas de electrólisis. Los experimentos se realizaron en un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, aplicando una densidad de corriente de  $-6.16 \text{ mA cm}^{-2}$ , y controlando el  $\text{pH}=4$  durante la electrólisis. Se utilizaron soluciones sintéticas que simulan descargas de enjuague de la galvanoplastia (Tabla 5.1) con diferentes concentraciones iniciales de Ni (II): a) 100, b) 200, c) 500, d) 750, e) 1000 ppm.

Esta calidad de los depósitos se logró debido al control del pH (en el RCE se acoplo un controlador de pH on-off con soluciones de hidróxido de sodio concentrado en la parte básica y ácido sulfúrico por la parte ácida) de las soluciones de enjuague durante la electrólisis. De lo contrario, el consumo de especies de  $\text{H}^+$  generaría la formación de compuestos de hidróxido/óxido, disminuyendo la eficiencia de corriente y la calidad del níquel metálico. Cuando la concentración de Ni(II) se incrementó en la solución, el espesor

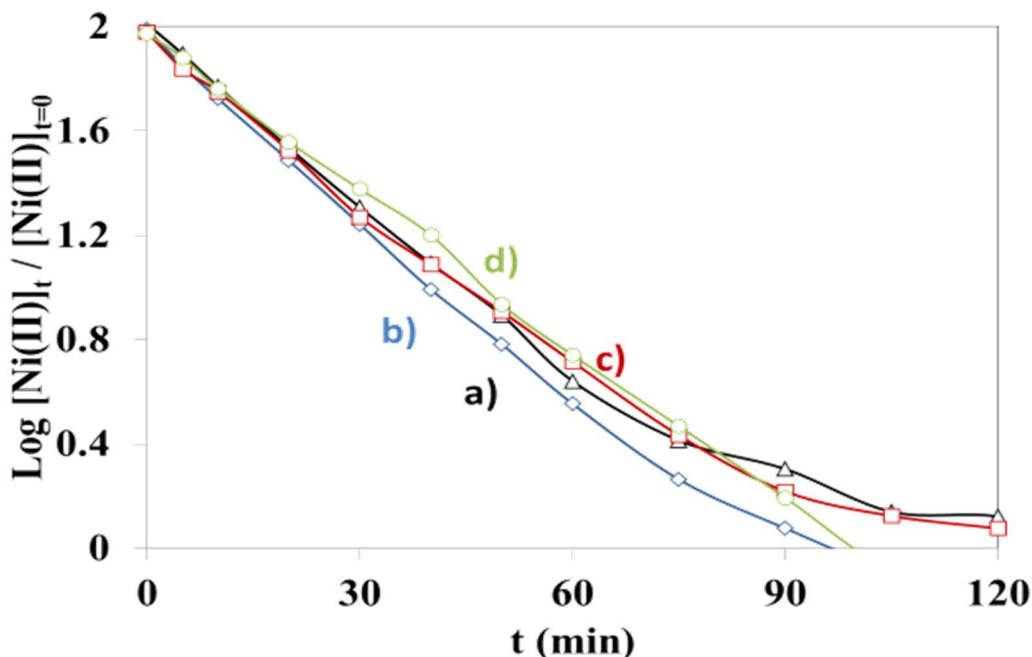
de los depósitos aumentó y el depósito se hizo más frágil ( Figura 5.3e); en consecuencia, el níquel se desprendía más fácilmente debido a los efectos de la rotación del RCE.

### 5.1.3. Estudio a bajas concentraciones de níquel.

Las bajas eficiencias obtenidas en el estudio preliminar, para los baños de Ni(II) (100 y 200 ppm) son consecuencia de la baja transferencia de masa de las especies de Ni (II) y la caída óhmica (debido a la baja conductividad del electrolito, Tabla 5.1 ) que opera dentro del reactor. Con el fin de establecer las condiciones de operación adecuadas para la recuperación de los baños de Ni(II) (100 y 200 ppm), se llevaron a cabo electrólisis a diferentes densidades de corriente (-6.16, -4.13, -3.08 y -1.85 mA cm<sup>-2</sup>, Tabla 5.1) analizando la eficiencia de corriente y el consumo de energía. Es importante mencionar que la corriente experimental menos negativa que se utilizó para estas bajas concentraciones es de -1.85 mA cm<sup>-2</sup>, esta densidad de corriente es más negativa que las corrientes límite calculadas para las concentraciones de 100 (-0.616 mA cm<sup>-2</sup> ) y 200 ppm (-1.23 mA cm<sup>-2</sup> ) utilizando la ecuación (31).

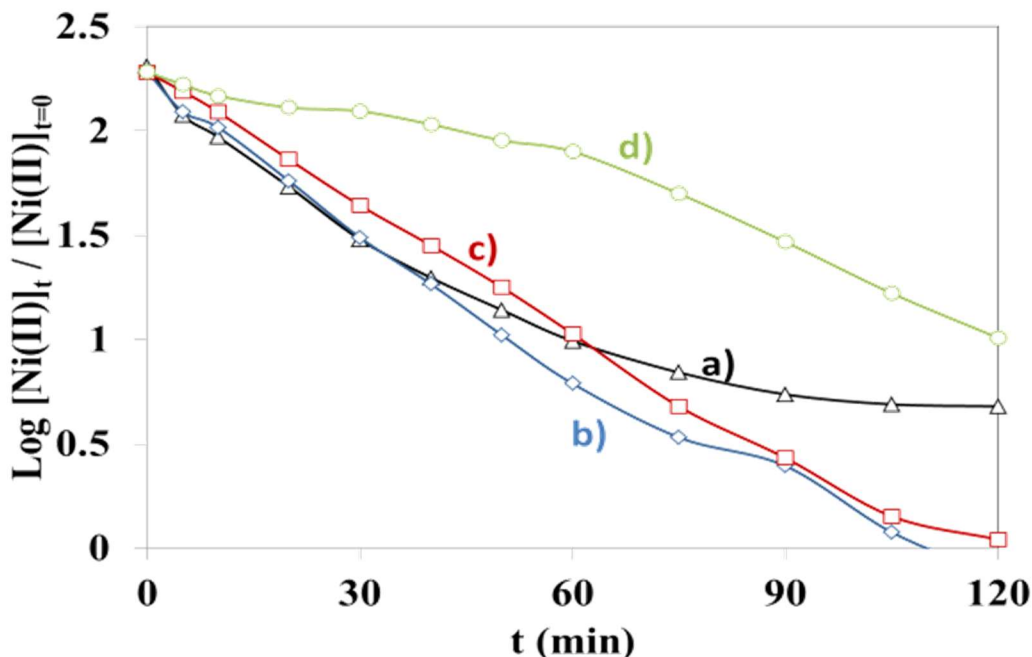
La Figura 5.4 muestra el decaimiento normalizado del logaritmo de la concentración de Ni(II) en función del tiempo ( $\log [Ni(II)]_t / [Ni(II)]_{t=0}$ ), para un baño con una concentración inicial de 100 ppm de níquel para las diferentes densidades de corriente durante la electrólisis. El decaimiento del logaritmo de la concentración es independiente de la densidad de corriente aplicada y es lineal con el tiempo, indicando una cinética de primer orden. Adicionalmente, se alcanza una recuperación de níquel del 94% en aproximadamente 60 min, para todos los experimentos. Un porcentaje similar de recuperación de níquel para estas concentraciones no ha sido reportado actualmente en cualquier otro estudio, esto se debe que en este trabajo se controla el pH de la solución durante la electrólisis.





Figuras 5.4. Decaimiento normalizado de concentración de Ni (II) ( $\log [Ni(II)]_t / [Ni(II)]_{t=0}$ ) como una función del tiempo de electrólisis obtenido a una concentración inicial de Ni (II) de 100. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el pH se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente que se aplican están por arriba de la corriente limite, son: a) -6.16, b) -4.31, c) -3.08 y d) -1.85 mA cm<sup>-2</sup>.

Cuando la concentración inicial de níquel se incrementó a 200 ppm (Figura 5.5), se observó un comportamiento similar a la figura 5.4 (100 ppm Ni (II)), para la mayoría de las densidades de corriente, excepto -1.85 mA cm<sup>-2</sup>, donde se muestra una caída de la concentración más lenta en comparación con los experimentos realizados con corrientes más negativas. La independencia de la velocidad de recuperación de níquel con la densidad de corriente impuesta indica que además de la reacción simultánea de reducción del agua (producción de hidrógeno, HER), la electroreducción de Ni (II) es compleja lo que explicaría la cinética más lenta del electrodeposición, a corriente menos negativa (-1.85 mA cm<sup>-2</sup>) en el baño de 200 ppm.

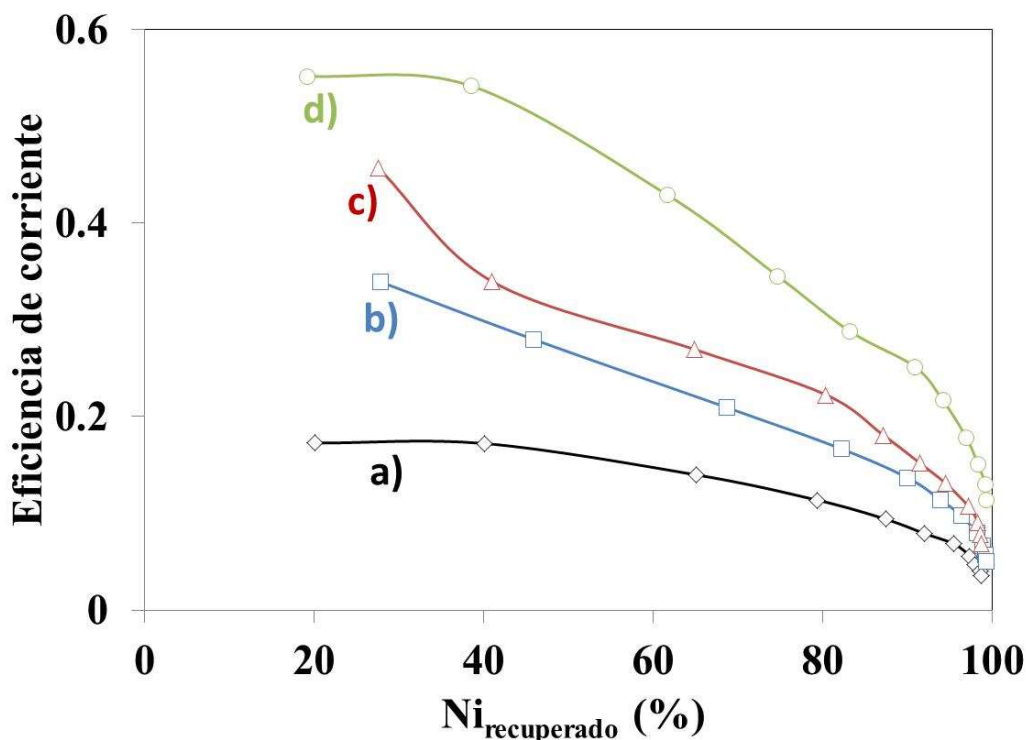


Figuras 5.5. Decaimiento normalizado de concentración de Ni (II) ( $\log [Ni(II)]_t / [Ni(II)]_{t=0}$ ) como una función del tiempo de electrólisis obtenido a una concentración inicial de Ni (II) de 200 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el pH se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente que se aplican están por arriba de las densidades de corriente límite: a) -6.16, b) -4.31, c) -3.08 y d)-1.85 mA cm<sup>-2</sup>.

#### 5.1.4. Eficiencias de corriente para cocentraciones bajas de níquel (100 y 200ppm).

La figura 5.6 muestra la eficiencia de corriente en función del porcentaje de níquel recuperado para los experimentos con una concentración inicial de 100 ppm de Ni (II) (Figura 4). Es importante mencionar que la eficiencia de corriente más alta obtenida para esta concentración se obtuvo con la corriente menos negativa (-1.85 mA cm<sup>-2</sup>). Sin embargo, ésta no rebasa el valor de 0.6 (figura 5.6d) debido a las bajas concentraciones. A medida que avanza la electrólisis, la concentración de níquel se agota y por consiguiente la eficiencia de corriente comienza a decaer; éste es un comportamiento característico cuando se electrodepositan metales, sin mantener una concentración de especie electroactiva constante (control por transferencia de masa en el RCE), dado a que conforme ésta disminuye, la influencia de la reacción parásita se incrementa. Vale la pena mencionar que se producen reacciones parásitas, incluso al inicio de la electrólisis. En este punto, la proporción de estas

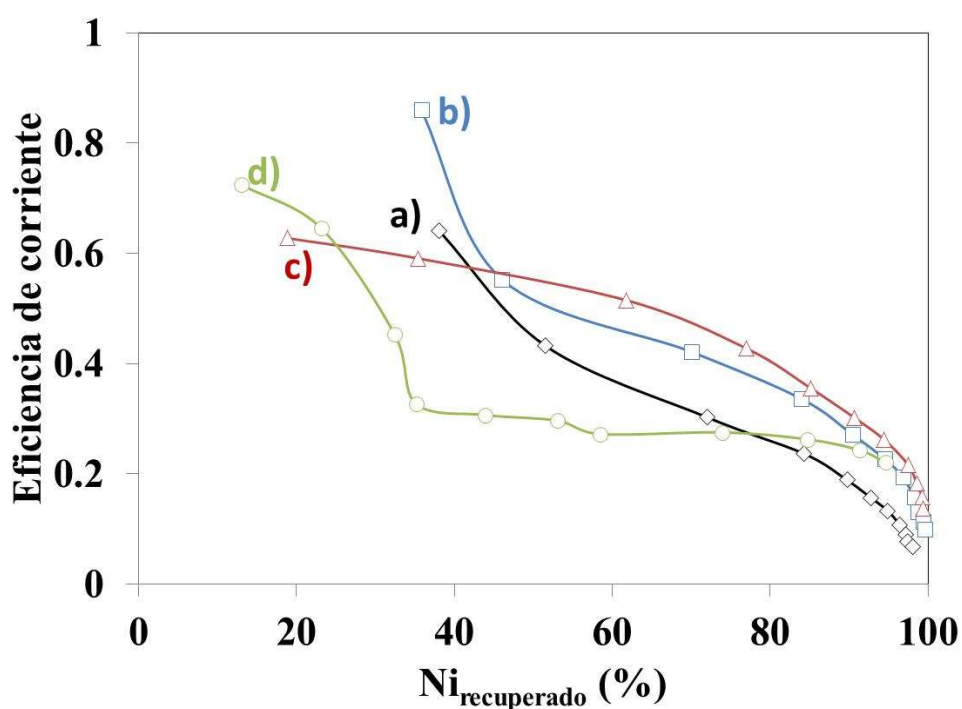
reacciones en comparación con la reducción de níquel está relacionada con la densidad de corriente aplicada, ya que este valor define la velocidad de reducción impuesta en el RCE, (ver Tabla 5.1 ). La electrólisis realizada a electrolitos de baja concentración difieren de las operaciones características de electroplating (altas concentraciones), ya que mientras que en estos casos, las electrólisis se llevan a cabo con densidades de corriente que van desde 30 a 35% de las densidades de corriente límites; en bajas concentraciones (es decir, efluentes de enjuague) las densidades de corriente son tales que el proceso está limitado por transporte de masa y las contribuciones de las reacciones secundarias siempre están presentes.



**Figuras 5.6.** Eficiencia de corriente como una función del porcentaje de Ni recuperado obtenido a partir de soluciones que contienen un concentración inicial de 100 ppm de Ni (II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el pH=4 se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se aplican: a) -6.16, b) -4.31, c)-3.08 y d)-1.85mA cm<sup>-2</sup>.

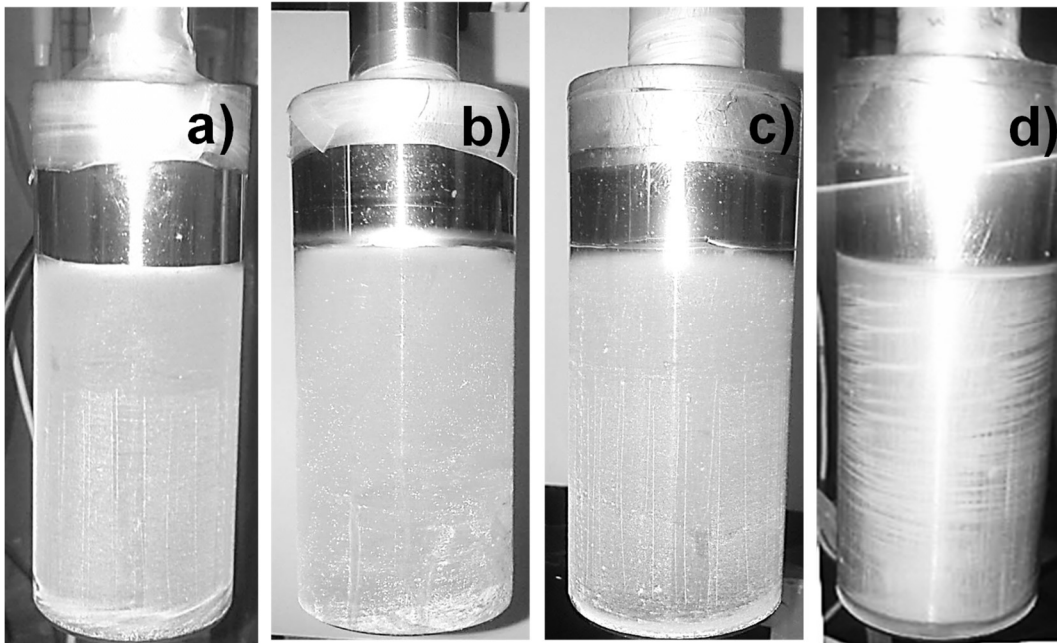
Una tendencia similar a 100 ppm (figura 5.6) se obtiene en las eficiencias de corriente cuando la [Ni(II)] inicial se incrementa a 200 ppm, como se muestra en la figura 5.7. Estas curvas obtenidas (Figura 5.7 a-d) a densidades de corriente de -6.16, -4.31, -3.08 y -1.85 mA cm<sup>-2</sup> presentan eficiencias de corriente de 0.75, 0.86, 0.63 y 0.73, respectivamente. Este comportamiento es diferente del cambio sistemático observado en la figura, en las primeras

etapas de la recuperación, y podría estar asociada con la influencia de diferentes especies predominantes de Ni(II) en la densidad de corriente impuesta, como resultado de una concentración más alta. Un valor de eficiencia en corriente similar (67%) se reportó para remover 250 ppm de Ni (II) a aproximadamente 59 ppm en 24 h para una operación por lotes (6 V, pH 4) [57]. Hasta donde se ha revisado, una eficiencia de corriente similar a la encontrada en este trabajo (Figura 5.7b) no se ha logrado en cualquier otro estudio bajo condiciones experimentales similares ( $[Ni(II)] = 200 \text{ ppm}$ ,  $25^\circ \text{C}$ ,  $4.31 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\text{pH}=4$ , tiempo de electrólisis = 2 h).

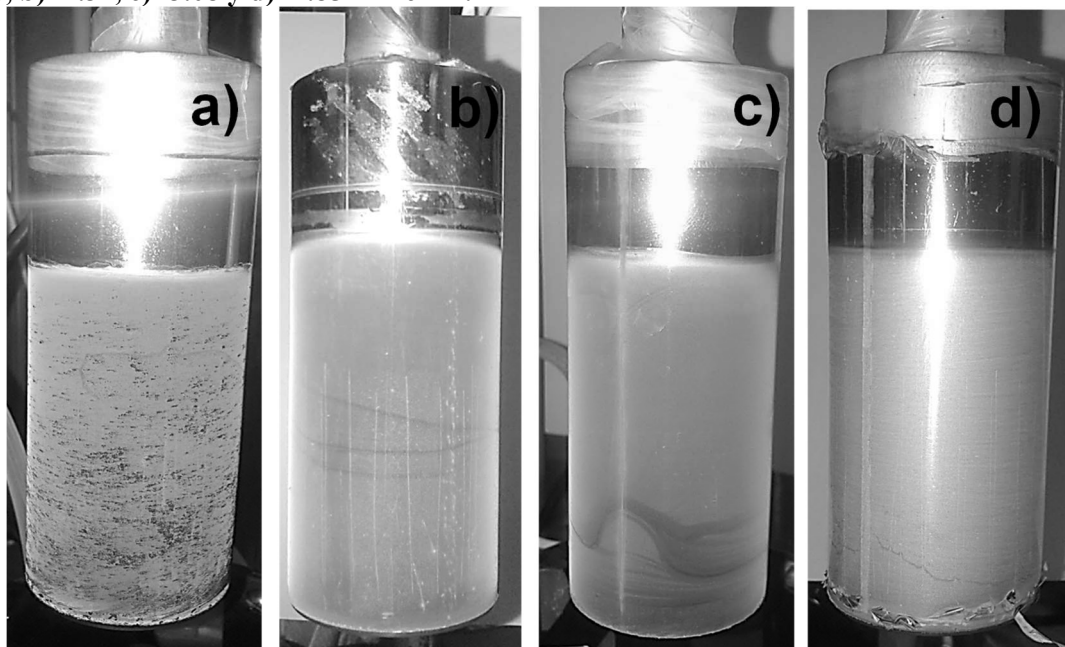


**Figuras 5.7. Eficiencia de corriente como una función del porcentaje de Ni recuperado obtenido a partir de soluciones que contienen un concentración inicial de 200 ppm de Ni (II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y el  $\text{pH}=4$  se controló durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se aplican: a) - 6.16, b) -4.31, c)-3.08 y d)-1.85 $\text{mA cm}^{-2}$ .**

Los efectos de la densidad de corriente aplicada en las características morfológicas de los depósitos de níquel recuperados con concentraciones de Ni (II) iniciales de 100 y 200 ppm (Tabla 5.1) se presentan en la figura 5.8 y 5.9 respectivamente. Todos los depósitos se obtuvieron de forma metálica y presentan diferentes morfologías sin tomar en cuenta que la cinética de recuperación era prácticamente la misma (figuras 5.4 y 5.5).



**Figuras 5.8.** Imágenes de los depósitos de níquel obtenidos después de 2 h de la electrólisis en una solución que contiene una concentración inicial de 100ppm de Ni (II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y se controló el pH (4) durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se impusieron en el cátodo: a) -6.16, b) -4.31, c) -3.08 y d) -1.85 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figuras 5.9.** Imágenes de los depósitos de níquel obtenidos después de 2 h de la electrólisis en una solución que contiene una concentración inicial de 200 ppm de Ni (II). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, y se controló el pH (4) durante la electrólisis. Las diferentes densidades de corriente se impusieron en el cátodo: a) -6.16, b) -4.31, c) -3.08 y d) -1.85 mA cm<sup>-2</sup>.

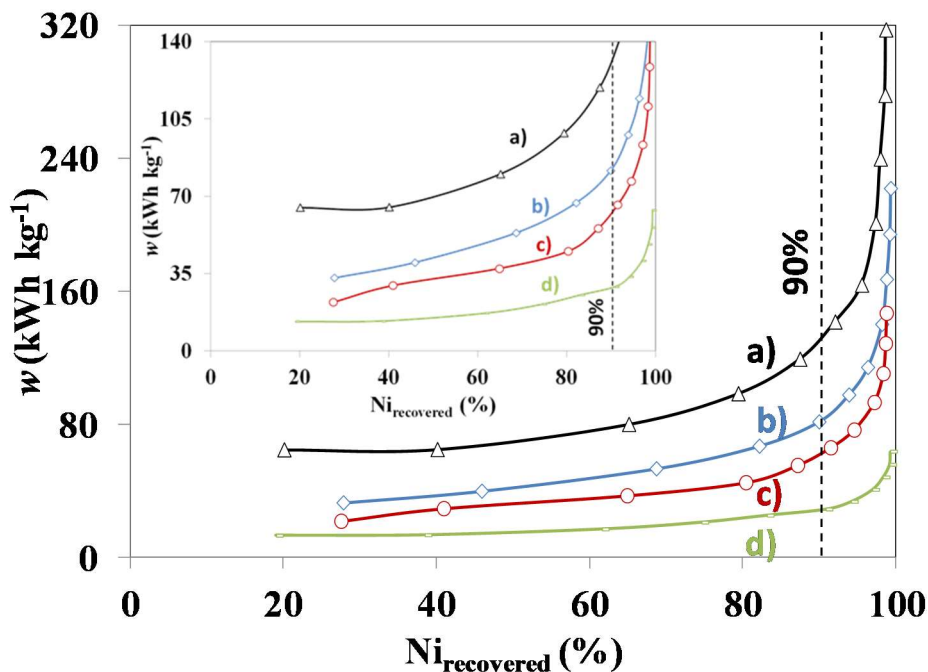
### 5.1.5. Consumo de energía específico

Con el fin de evaluar la rentabilidad de la recuperación electroquímica de níquel en condiciones diluidas ( Figura 4 y Figura 5 ), el consumo de energía específico ( $\text{kW h kg}^{-1}$ ) se calculó de la siguiente manera [94]:

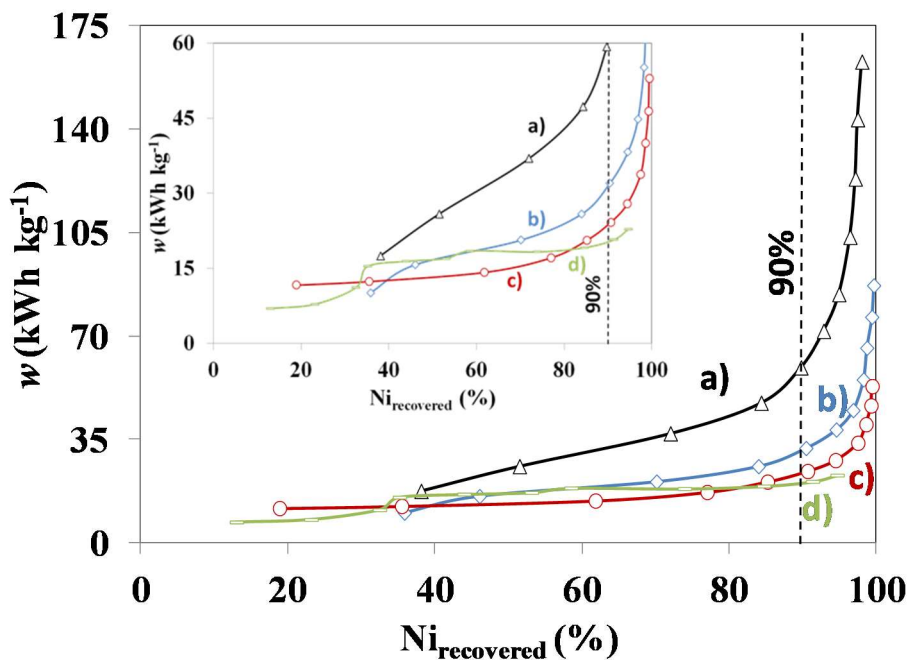
$$w_{Ni}^e = \frac{zFU_{cel}}{\phi_{Ni}^e M_{Ni}} \left( \frac{1}{3.6 \times 10^6} \right) \quad (33)$$

donde  $U_{cel}$  es el voltaje de la celda (V),  $\phi_{Ni}^e$  es la eficiencia de la corriente y  $M_{Ni}$  es la masa molar de níquel ( $0.0586934 \text{ kg mol}^{-1}$ ).

Las figuras 5.10 y 5.11 muestran el consumo energético en función del níquel recuperado para una  $[\text{Ni (II)}]$  inicial de 100 y 200 ppm ( Figuras 5.4 y 5.5 ), y la utilización de cuatro densidades de corriente ( $-6.16, -4.13, -3.08$  y  $-1.85 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Estas curvas presentan un aumento característico en el consumo de energía con respecto al incremento del níquel recuperado, de tal forma que la pendiente se hace más pronunciada en la última porción de las curvas ( más altas recuperaciones) como resultado de la disminución de la eficiencia de corriente (véase la figura 5.6 y 5.7), y a la caída óhmica relacionada con la baja conductividad de esta solución. Estos efectos están relacionados principalmente con el consumo de las especies electroactivos (por ejemplo,  $\text{Ni (II)}$ ,  $\text{H}^+$ ), que disminuyen la conductividad del electrolito y suprime el flujo de especies de  $\text{Ni (II)}$  en tiempos de residencia largos. Un hallazgo similar se ha descrito anteriormente [56].



Figuras 5.10. Consumos de energía como una función del porcentaje de Ni recuperado a partir de una solución que contiene una concentración inicial de Ni (II) de 100ppm. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, controlando el pH (4) durante la electrólisis y la aplicación de diferentes densidades de corriente: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85$   $\text{mA cm}^{-2}$ .



Figuras 5.11. Consumos de energía como una función del porcentaje de Ni recuperado a partir de una solución que contiene una concentración inicial de Ni (II) de 200 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrodo de cilindro rotatorio a 300 rpm, controlando el pH (4) durante la electrólisis y la aplicación de diferentes densidades de corriente: a)  $-6.16$ , b)  $-4.31$ , c)  $-3.08$  y d)  $-1.85$   $\text{mA cm}^{-2}$ .

La Tabla 5.2 muestra una comparación del consumo energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) para la recuperación de níquel de la figura 5.10 y de figura 5.11 en diferentes concentraciones de Ni (II) iniciales de 100 y 200 ppm (tercera y sexta columnas), respectivamente. Los costos de operación por kilogramo de níquel (columnas cuarta y séptima) generados como una función de la densidad de corriente aplicada, y los beneficios globales calculados a partir de restar los costos de operación por kilogramo de níquel y el precio para el níquel en mercado internacional (es decir,  $18 \text{ kg USD}^{-1}$ ) [17] se incluyen también (quinta y octava columna). Los valores tabulados en la Tabla 2 fueron calculados para dos condiciones diferentes: la recuperación del 90% de Ni de las descargas industriales de las galvanoplastia y por debajo de los niveles permisibles (4 ppm de Ni (II)) [95] de las descargas de enjuague.

Los consumos de energía específicos para concentraciones de 100 y 200 ppm de Ni (II) (tabla 2) fueron elevados en comparación con otros estudios, ya que éstos se llevaron a cabo a altas concentraciones de Ni (II) (superiores a 1000 ppm) [56,63]. Como se observa entre la comparación de la figura 5.10 y 5.11, una menor concentración de Ni(II) implicaría un notable aumento de  $U_{cel}$  (menor conductividad electrolítica), y disminución de  $\Phi_{Ni}^e$ . Esta situación puede aumentar fácilmente los consumos de energía (ecuación. (3)). Por lo tanto, una comparación válida sería comparar los valores obtenidos del  $w_{Ni}^e$  en condiciones similares de concentración de Ni (II). Un proceso electrolítico informado en la literatura, en el que se llevó a cabo la recuperación de níquel de 1000 a 116.66 ppm, en una sola celda durante 8 h (4V, pH 4) requiriendo un consumo de energía de aproximadamente  $25.7 \text{ kWh kg}^{-1}$  [63], por lo que este valor es significativamente mayor al mostrado en la tabla 2 ( $11.59 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) para una concentración igual a 1000 ppm de Ni (II).

En la tabla 5.2, se muestra que para los casos con 100 y 200 ppm Ni (II), los beneficios totales aumentan cuando la concentración inicial de Ni (II) es mayor en los efluentes (por ejemplo, 200 ppm). La tabla muestra que los procesos que se realizan en la recuperación de Ni al 90% producen beneficios económicos, que se incrementan cuando la densidad de corriente aplicada es menos negativa en el reactor.



**Tabla 5.2. Consumos energéticos calculados para un 90% de recuperación electroquímica de níquel, y para disposición industrial de descargas de enjuagues de la galvanoplastia por debajo de los niveles permisibles internacionales (4 ppm de Ni (II)). También se proporcionan los costos estimados para diferentes densidades de corriente aplicada.**

Inicial [Ni (II)] (ppm)	$j_{apli}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$w_{consumo}$ (kWh kg <sup>-1</sup> ) a	Costo de operación (US\$ kg <sup>-1</sup> ) a,c	Beneficio general (US\$ kg <sup>-1</sup> ) a,d	$w_{consumo}$ (kWh kg <sup>-1</sup> ) b	Costo de operación (US\$ kg <sup>-1</sup> ) b,c	Beneficio general (US\$ kg <sup>-1</sup> ) b,d
100	-6.16	102.30	14.94	3.06	191.70	26.24	-8.24
	-4.13	71.50	10.44	7.56	107.30	14.69	3.31
	-3.08	57.29	8.36	9.64	85.90	11.76	6.24
	-1.85	25.00	3.65	14.35	37.50	5.13	12.87
200	-6.16	51.15	7.47	10.53	153.00	20.51	-2.51
	-4.13	27.70	4.04	13.96	51.95	6.97	11.03
	-3.08	20.85	3.04	14.96	37.50	5.03	12.97
	-1.85	15.80	2.31	15.69	-	-	-
1000	-6.16	11.59	1.52	16.48	17.63	2.32	15.68

- a) El consumo de energía, el costo de operación o beneficio global estimado para la recuperación electroquímica de níquel del 90% en peso de Ni  
b) El consumo de energía, el costo de operación o beneficio global estimado para la recuperación electroquímica de níquel, llegando a un concentración final de Ni (II) igual a 4 ppm [95].  
c) Estos cálculos se basan en la tasa de consumo energético en México, \$ 0.1314 USD por kWh [96].  
d) el resultado global para la recuperación electroquímica de níquel estimada a partir del precio del mercado internacional del níquel, \$18 USD kg<sup>-1</sup> [17].

Los resultados de la tabla 5.2 muestran una excelente viabilidad para llevar a cabo este proceso a nivel industrial, y cumplir al mismo tiempo con las estrictas normas ambientales. Una situación ligeramente diferente se muestra para alcanzar una concentración de Ni(II) final de 4 ppm, en la recuperaciones electroquímicas de níquel. No es sorprendente, este proceso ya que exige un mayor consumo de energía (observar la última parte de las curvas que se muestran en la Figura 5.10 y la Figura 5.11 ) para recuperar el último 10% de Ni, por lo que los beneficios globales disminuyen. Sin embargo, el proceso no sería viable, sólo en una de las condiciones propuestas en este trabajo (la corriente más negativa -6,16 mA cm<sup>-2</sup> ). Por lo tanto, si la solución (4 ppm de Ni (II)) se recicla a la línea del proceso (las corrientes menos negativas producirían mayores beneficios en ambos casos).

## CONCLUSIONES

Se presentó un análisis para la recuperación electroquímica de níquel proveniente de enjuagues sintéticos de la industria de la galvanoplastia, con la finalidad de cumplir los requisitos impuestos por diversas políticas ambientales. Estas descargas contenían concentraciones de Ni (II) diluidas (100 y 200 ppm), sin electrolito soporte (397-4202  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). A continuación, se describen los resultados más sobresalientes de esta investigación:

- El uso de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (mayor transferencia de masa); así como un control de pH alrededor de 4, es decisivo para recuperar níquel de alta pureza, y así evitar la precipitación de hidróxidos y óxidos.
- La recuperación de níquel para los baños 100 y 200 ppm de Ni (II) es alrededor del 90%, utilizando una densidad de corriente igual a  $-3.08 \text{ mA cm}^{-2}$ , y con consumos específicos de energía de 57.29 (100 ppm) y 20.85 kWh kg<sup>-1</sup> (200 ppm). Estos consumos disminuyen drásticamente y el rendimiento de la corriente se incrementa, a medida que la [Ni (II)] inicial del efluente a tratar es mayor.
- Costos de operación de 8.36 (100 ppm) y 3.04 (200 ppm) USD kg<sup>-1</sup>, proporcionan una excelente viabilidad para el proceso, teniendo en cuenta que los beneficios globales de la recuperación electroquímica de níquel son de: 9.64 (100 ppm) y 14.69 (200 ppm) USD kg<sup>-1</sup> níquel producido. Estas estimaciones se basan en el precio internacional de mercado para el níquel (\$ 18 USD kg<sup>-1</sup>).
- Consumos de energía de 85.90 kWh kg<sup>-1</sup> (100 ppm Ni) y 37.50 kWh kg<sup>-1</sup> (200 ppm Ni), utilizando una densidad de corriente igual a  $-3.08 \text{ mA cm}^{-2}$ , representan beneficios globales de 6.24 y 12.97 \$ UDS. kg<sup>-1</sup> níquel, cuando la concentración de níquel se disminuye por debajo de los niveles internacionales permisibles, para el caso de la industria de la galvanoplastia (4 ppm de Ni (II)).
- El uso de otra técnica adecuada para eliminar la concentración residual de Ni (II) (10%), podría ser una buena opción para minimizar completamente los costos de operación.

## CONCLUSIONES GENERALES

La recuperación del níquel por electrodeposición, para efluentes provenientes de la industria de la galvanoplastia, es un gran desafío por la formación de intermediarios que generan dos procesos conjugados en el cátodo: la deposición de níquel y la evolución de hidrógeno; además de un agotamiento continuo en la concentración de Ni (II) debido al depósito durante la electrólisis. Avances notables han sido reportados en el empleo de nuevas tecnologías de diversa índole, para remover concentraciones altas de Ni (II) (ninguno de estos tratamientos es completamente efectivo); sin embargo, para concentraciones diluidas de níquel hay pocos trabajos reportados hasta ahora, debido a que a bajas concentraciones de níquel, se favorecen las reacciones parásitas, ocasionando bajas eficiencias de corriente, que impacta en los altos consumos de energía, y minimizando la viabilidad económica del proceso; por lo cual es necesario el estudio de otras estrategias que ayuden en la remoción eficiente del níquel.

Considerando la problemática planteada, se propuso un estudio basado en una metodología para identificar las variables que pudieran controlar el proceso electroquímico para la recuperación de níquel en soluciones con bajas concentraciones, a partir de un estudio de microelectrólisis y macroelectrólisis, que permitieran mostrar la viabilidad de proceso.

Si bien, en el estudio electroquímico a nivel microelectrólisis se estableció que el sustrato más apropiado para el depósito de níquel es el acero inoxidable 316, así como los efectos de la variación de la concentración en los baños de níquel (sin electrolito soporte) en la electrodeposición, lo cual mostró que la concentración es invariante del potencial de deposición sobre acero inoxidable 316, que se da a partir de un potencial de -1.4 V vs SSE; sin embargo se requiere de un sobre potencial de 0.46 V que se asocia a que el depósito de níquel sobre acero 316 es un proceso complejo. Por lo cual se propuso un estudio electrocinético sobre un electrodo de níquel.

El modelo cinético propuesto en este trabajo, en comparación con los ya reportados, es que se considera que la parte de migración tiene una contribución importante debido a la baja conductividad de los baños de diluidos de níquel. Así como la consideración de dos especies de níquel ( $\text{Ni}^+$ ,  $\text{NiSO}_4$ ) involucradas en el depósito, obteniendo un mejor ajuste en el modelo. El modelo permite predecir las corrientes parciales dentro del proceso electrorecuperación de níquel, permitiendo considerar variables de operación para el

proceso de macroelectrólisis, como con: el control de pH de la solución durante la electrólisis, para mitigar la reducción de protones; así como considerar la transferencia de las especies electroactivas (masa y carga) para satisfacer la concentración en la interface del electrodo.

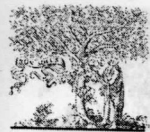
Debido a las consideraciones obtenidas del modelo cinético se propuso un reactor de cilindro rotatorio con control de pH para satisfacer los requerimientos necesarios para la electrodeposición de níquel en soluciones con bajas concentraciones 100 y 200 ppm de Ni (II) y en donde se carece de electrolito soporte. Resultados finales de las electrólisis muestran una excelente viabilidad para llevar a cabo este proceso a nivel industrial, donde la recuperación de níquel para los baños 100 y 200 ppm de Ni (II) es alrededor del 90%, utilizando una densidad de corriente igual a  $-3.08 \text{ mA cm}^{-2}$ , y con consumos específicos de energía de 57.29 (100 ppm) y 20.85 kWh kg<sup>-1</sup> (200 ppm). Estos consumos disminuyen drásticamente y el rendimiento de la corriente se incrementa, a medida que se alcanza una concentración de Ni (II) inicial del efluente a tratar es mayor. Se requiere un mayor consumo de energía para recuperar el último 10% de Ni (II), por lo que los beneficios globales disminuyen.

## REFERENCIAS

- [1] A. Agrawal, K. K. Sahu, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 299.
- [2] G. Ruiz, C. Rodríguez Tirado, V. Gomez Gil, B. Bioresour. Technol. 99 (2008) 3864.
- [3] H. Qdais, A. Moussa, H. Desalination. 164 (2004) 105.
- [4] N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen Technol. 89 (2003) 41.
- [5] N. Akhtar, J. Iqbal, M. Iqbal, *J. Hazard. Mater.* 108 (2004) 85.
- [6] I. Giannopoulou and D. Panias: *Minerals Engineering*, Vol. 20 (2007) 753.
- [7] M. Helen Kalavathy and Lima Rose Miranda: *Chemical Engineering Journal*. 158 (2010) 188.
- [8] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, S. Dinesh Kirupha, A. Murugesan, T. Vidhyadevi and S. Sivanesan: *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 122.
- [9] K. Dermentzis, *Journal of Hazardous Materials*, 173 (2010) 647.
- [10] F. Akbal and S. Camc, *Desalination*, 269 (2011) 214.
- [11] A.H. Elshazly, A.H. Konsowa, *Desalination*, 158(2003) 189.
- [12] O. Gyliene, J. Aikaite, O. Nivinskiene. *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 105.
- [13] F. F. Rivera, I. González, J. L. Nava. *Environ. Tech.* 29 (2008) 817.
- [14] F. C. Walsh. *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1819.
- [15] F. J. Almazán Ruiz. *Recuperación de cobre y níquel de un efluente proveniente de la industria de la galvanoplastia*. Tesis Maestría. Tecnológico de estudios superiores de Ecatepec (2002).
- [16] B. V. Tilak, A. S. Gendron, M. A. Mosoiu. *Journal of applied Electrochemistry*. 7 (1977) 495.
- [17] [www.lme.com](http://www.lme.com) (accessed June 2013).
- [18] R. Idhayachander, K. Palanivelu, *J. Chem.* 7 (2010) 1412.
- [19] M.E. Ossman, W. Sheta, Y. Eltaweel, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 3 (2010) 482.
- [20] A. T. Kuhn. 'Industrial electrochemical processes', Elsevier Publishing, Amsterdam (197t).
- [21] M. Miranda. *Técnicas electroquímicas para discriminar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de Plata en Disoluciones Acuósas de Etilamina y Amoniaco*. Tesis de Doctorado. UAM Iztapalapa, (1999).
- [22] S.C. Das, P. Singh y G.T. Hefter, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1245.
- [23] J. Vazquez-Arenas, M. Pritzker, *J. Electrochem. Soc.* 157(2010) D283.
- [24] I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, 119 (1981) 61.
- [25] I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983) 75.
- [26] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 669.
- [27] L. B. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1034.
- [28] J.P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 3102.
- [29] James E. Huheey, *Química inorgánica 2a ed.* Editorial Harla, México 1981, p:314-357.
- [30] Blum William, *Galvanotecnia y Galvanoplastia*, Compañía Editorial Continental, México 1979, p; 348,425
- [31] R. Orinacová and M. Streckova, *J. Electroanal. Chem.*, 594 (2006) 152.
- [32] A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 557.
- [33] I. Epelboin, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1577.
- [34] M. Fleischmann, A. Saraby-Reintjes, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 69.

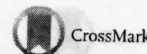
- [35]Chr. Bozhkov, Chr. Tzvetkova, St.Rashkov, A. Budniok, A. Budniok, J. Electroanal. Chem. 296 (1990) 453.
- [36]F. C. Walsh. Pure Applied Chemistry.2001 (1819) 73.
- [37]D. Pletcher, F. Walsh. Industrial Electrochemistry. 2nd Edition, Blackie Academia and Professional, UK, (1995).
- [38]S. Ehdai, M. Fleischmann, R. E. W. Jansson, A.E. Alghaoui. J. Appl.Electrochem. 12 (1982) 59.
- [39] F.F. Rivera, J.L. Nava, Electrochimica. Acta, 52 (2007) 5872
- [40]C.T.J. Low, C.P. De Leon, F.C. Walsh, Aust. J. Chem. 58 (2005) 246.
- [41]F.C. Walsh, A First Course in Electrochemical Engineering, Electrochemical Consultancy, New York, 1993.
- [42]D.R. Gabe, F.C. Walsh, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 3.
- [43]D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh, J. Appl. Electrochem. 28(1998) 759.
- [44]J.M. Grau, J.M. Bisang, J. Chem. Technol. Biotechnol.78 (2003) 1032.
- [45]F.C. Walsh, J.D. Genders, N.L. Weinberg (Eds.), Electrochemistry for a Cleaner Environment, The Electrosynthesis Company Inc., New York, 1992.
- [46]F.J. Almazán-Ruiz, F.V. Caballero, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, I. González, Electrochimica Acta, 77 (2012) 262.
- [47]E.P. Rivero, P. Granados, F.F. Rivera, M. Cruz, I. Gonzalez, Chemical Engineering Science, 65 (2010) 3042.
- [48]F.C. Walsh, Hydrometallurgy, 33 (1993) 367.
- [49]A.J.B. Dutra, A. Espinola, P.P. Borges, Minerals Engineering, 13 (2000) 1139.
- [50]V. Coman, B. Robotin, P. Ilea, Resour. Conserv. Recycl. 73 (2013) 229.
- [52]J. St-Pierre, N. Massé, É. Fréchette, M. Bergeron, J. Appl. Electrochem. 26 (1996)369.
- [53]D.R. Gabe, J. Appl. Electrochem. 4 (1974)91.
- [54]C.T.J. Low, C.P. De Leon, F.C. Walsh, Aust. J. Chem. 58 (2005)246.
- [55]D. R .Gabe, F. C. Walsh. J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 3.
- [56]G. Orhan, C. Arslan, H. Bombach, M. Stelter, Hydrometallurgy 65 (2002) 1.
- [57]P.T. Bolger, D.C. Szlag, Environ. Prog. 21 (2002) 203.
- [58]P. Fornari, C. Abbruzzese, Hydrometallurgy 52(1999) 209.
- [59]K.N. Njau, M.Vd. Woude, G.J. Visser, L.J.J. Janssen, Chem. Eng. J. 79 (2000) 187.
- [60]R. Idhayachander, K. Palanivelu, J. Chem. 7 (2010) 1412.
- [61]M.E. Ossman, W. Sheta, Y. Eltaweel, Am. J. Eng. Appl. Sci. 3 (2010)482.
- [62]G.H. Kelsall. A. Kovaleva, ECS Transactions, 28 (2010) 317.
- [63]R. Jin, C. Peng, A. Abou-Shady, K. Zhang, Appl. Mech. Mater. 164(2012) 263.
- [64]F.J. Almazán-Ruiz, P. I. Benítez-Ramoz, M .R. Cruz-Díaz, F. F. Rivera,I. González, E.P. Rivero, XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2010)
- [65]S. Fletcher, Electrochim. Acta, 28, 7 (1983) 917.
- [66]M. D. Pritzker, J. Electroanal Chem., 243 (1988) 57.
- [67]S. Fletcher and C. S. Halriday, J. Electroanal. Chem, 159(1983) 267.
- [68]J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, A. M. Meléndez, I. González. J Electrochem. Soc. 154 (2007) D473.
- [69]M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, I. González. J Electroanal. Chem. 443 (1998) 81.
- [70]B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González. J Electrochem. Soc. 146 (1999) 1005.

- [71]M. Palomar-Pardavé, I. González, N. Batina. *J Phys Chem B* 104 (2000) 3545.
- [72]M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina. *J Phys Chem B* 105 (2001) 4214.
- [73]B.R. Scharifker, J Mostany., *J. Electroanalytical Chemistry*. 177 (1984) 13.
- [74]E. D. Moorhead, N. H. Furman, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1507.
- [75]J. A. Schmidt, M. R. Prat and J. C. Bazán, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 577.
- [76]R. D. Armstrong, J. A. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 328.
- [77]C. W. Yeow and D. B. Hibbert, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 786.
- [78]G. Gunawardem, (3. Hills and 1. Montenegro. *Faraday Symp.Chem. Soc.* 12 (1977) 90.
- [79]S. V. Vashchenko, B. U. Adzhiev, and Z. A. Solov'eva, *Soviet Electrochem.* 23(1987) 492.
- [80]A. Milchev, E. Michailova, R. Lacmalm, B. Müller-Ziilow, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 535.
- [81]Cheng, C.C., West, A.C.. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3050
- [82]Zech, N., Podlaha, E.J., Landolt, D..*J. Electrochem. Soc.*146 (1999) 2892.
- [83]Vazquez-Arenas, J., Altamirano-Garcia, L., Treeratanaphitak, T., Pritzker, M., Luna-Sánchez,R., Cabrera-Sierra, R..*J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) D33-D41.
- [84]Bard, A.J., Faulkner, L.R.. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd ed, ed. J.W. Sons 2001, New York.
- [85]Robinson, R.A., Stokes. 1st ed1968, Oxford,New York: Pergamon Press
- [86]J. Vazquez-Arenas, M. Fowler, X. Mao, S.-K. Chen, *Journal of Power Sources.*215 (2012) 28.
- [87]J. Vazquez-Arenas, L. Altamirano-Garcia, T. Treeratanaphitak, M. Pritzker, R. Luna-Sánchez, R. Cabrera-Sierra, *Electrochimica Acta.* 65 (2012) 234.
- [88]I.I. Puigdomenech, SED, and PREDOM. *Computer Programs, Drawing Equilibrium Diagrams, TRITA-00K-3010*, Royal Institute of Technology, September (1983) 12.
- [89]G. Eriksson, *Analytica Chimica Acta.* 112 (1979) 375
- [90]S. Hessami, C.W. Tobias, *Journal of the Electrochemical Society.*136 (1989) 3611.
- [91]J. Vazquez-Arenas, M. Pritzker, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 8023.
- [92]J. Vazquez-Arenas, L. Altamirano-Garcia, M. Pritzker, R. Luna-Sánchez, R. Cabrera-Sierra, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) D33.
- [93]M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, *J. Electrochem. Soc.* 101 (1954) 306.
- [94]D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, second ed., Blackie Academic and Professional Publishers, Glasgow, UK, 1990.
- [95]Mexican Standard NOM-001-ECOL-1996 (Diario Oficial de la Federation 06/01/97 with corrections published 30/04/97) governing wastewater reuse, [www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx)
- [96][www.cfe.gob.mx](http://www.cfe.gob.mx) (accessed June 2013).



ELSEVIER

Journal of Electrochimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)

CrossMark

## Discussion

# A kinetic model to describe the nickel electro-recovery from industrial plating effluents under variable electrolyte conductivity

J.R. Hernández-Tapia, J. Vazquez-Arenas\*, I. González

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, San Rafael Atlixco 186, C.P. 09340, México, D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 March 2013

Received in revised form 23 April 2013

Accepted 23 April 2013

Available online 3 May 2013

## Keywords:

Nickel electrodeposition

Recovery

Modeling

Kinetics

Mass-transport

Electrolyte conductivity

## ABSTRACT

A comprehensive model is developed to account for the kinetics of nickel electro-recovery from industrial plating effluents, typically containing low sulfate ( $1.25\text{--}18.73\text{ mol m}^{-3}$ ), chloride ( $0.49\text{--}7.41\text{ mol m}^{-3}$ ) and borates concentrations ( $9.96\text{--}150\text{ mol m}^{-3}$ ) at pH 4. The model is developed for linear sweep voltammetry considering the mass-transport of six species in solution under stagnant conditions:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$ , and accounting for the kinetic discharges of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the substrate. Additionally, the challenges imposed for the analysis of different baths with variable electrolyte conductivities ( $397\text{--}4202\ \mu\text{S cm}^{-1}$ ), migration effects and diffusion coefficients depending on ionic strength (Nernst–Hartley equation), are incorporated into the model to simulate the real conditions of the plating effluents. When only one nickel species ( $\text{Ni}^{2+}$ ) is considered in the model, large deviations are observed between the model and the experimental data at intermediate and high overpotentials of the voltammograms. On the other hand, very good fits are obtained when two nickel species ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ ) are introduced in the model for the experiments conducted at variable electrolyte conductivity. The prediction capabilities of the model are clearly proven by simulating different experimental data generated at constant conductivities, using a single set of kinetic parameters calculated from the fitting stage. The model is developed in a general form such that it can be extended for the robust analysis of other systems or experimental conditions.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

In the last decades, the implementation of metal recovery programs has grown considerably for the treatment of industrial effluents. These programs are the result of stricter environmental policies, which attempt to mitigate the air and water pollutions. The electroplating industry has not been exempted to these changes, whereby it has been stimulated to develop new and more efficient technologies for the treatment of its discharges. Latest efforts have been oriented to improve the recovery efficiency of a large amount of heavy metals (e.g. nickel) at low-cost. These metals are generated from rinsing solutions, which use a large volume of water. Although these effluents can be processed with conventional methods such as coagulation [1] and electrocoagulation [2], high costs of operation due to the generation of large amounts of sludge detract their profitability. Thus, alternative methods need to be implemented in order to fulfill these demands.

Electro-recovery methods offer attractive and efficient alternatives in contrast with chemical methods (e.g. continuous

high volume treatment). Electro-recovery has been successful in the treatment of effluents containing copper, since sludge is not generated and the metal can be recovered with high purity [3]. These characteristics are of great economic benefit since they augment the profitability of the process. Additionally, sewage discharges containing nickel represent a high economic interest on account of its prize. However, its electro-recovery is a challenge because nickel ions are typically found in low concentration in the effluents [4]. This enhances the occurrence of parasitic reactions (e.g. proton reduction), which leads to the contamination of the recovered metal [5,6], and increases the energy consumption of the process since the electrolyte conductivity is low [7]. These factors affect the current efficiency of the process and generate the formation of nickel hydroxides which passivate the cathode [8,9]. Consequently, these parasitic reactions not only consume more energy for the process, but also diminish the purity of nickel. Hence, the optimum operation conditions for the nickel electro-recovery result complex to find. In general, they are evaluated empirically whereby can be time-consuming and do not necessary entails the best results.

Comprehensive kinetic modeling of the electrochemical reactions involved in this process offers a tractable and ideal alternative in order to tackle the design, development and optimization of

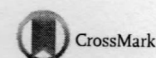
\* Corresponding author. Tel.: +55 58044600x2686; fax: +52 5558044611.

E-mail addresses: [jgva@xanum.uam.mx](mailto:jgva@xanum.uam.mx), [jorge-gva@hotmail.com](mailto:jorge-gva@hotmail.com) (J. Vazquez-Arenas).





## Electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for optimum electrochemical recovery of nickel from plating rinsing effluents



J.R. Hernández-Tapia, J. Vazquez-Arenas\*, I. González

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, San Rafael Atlixco 186, C.P. 09340, México, D.F., Mexico

### HIGHLIGHTS

- Rotating cylinder cathode enhanced mass transport rates of Ni(II) species.
- pH control around 4 is crucial to recover high purity nickel.
- Increasing cathodic currents increased energy consumptions for nickel recovery.
- Specific energy consumptions increase drastically at the end of electrolysis.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 May 2013  
Received in revised form 10 August 2013  
Accepted 12 September 2013  
Available online xxx

#### Keywords:

Plating  
Rinsing effluents  
Electrochemical recovery of nickel  
RCE

### ABSTRACT

This study is devoted to analyze the metallic electrochemical recovery of nickel from synthetic solutions simulating plating rinsing discharges, in order to meet the water recycling policies implemented in these industries. These effluents present dilute Ni(II) concentrations (100 and 200 ppm) in chloride and sulfate media without supporting electrolyte ( $397\text{--}4202\ \mu\text{S cm}^{-1}$ ), which stems poor current distribution, limited mass transfer, ohmic drops and enhancement of parasitic reactions. An electrochemical reactor with rotating cylinder electrode (RCE) and a pH controller were utilized to overcome these problems. The pH control around 4 was crucial to yield high purity nickel, and thus prevent the precipitation of hydroxides and oxides. Macroelectrolysis experiments were systematically conducted to analyze the impacts of the applied current density in the recovery efficiency and energy consumption, particularly for very diluted effluents (100 and 200 ppm Ni(II)), which present major recovery problems. Promising nickel recoveries in the order of 90% were found in the former baths using a current density of  $-3.08\ \text{mA cm}^{-2}$ , and with overall profits of 9.64 and 14.69 USD  $\text{kg}^{-1}$ , respectively. These estimations were based on the international market price for nickel (\$18 USD  $\text{kg}^{-1}$ )

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Major concerns have arisen as a result of environmental impacts generated by the sustained over-exploitation of surface and ground water from industry. This situation has not only consumed natural resources, but also promoted the contamination of natural reservoirs. The treatment of multiple industrial effluents has been particularly promoted by the establishment of strict environmental laws, which regulate and control the level (i.e. concentration, fraction) of these pollutants in the discharges. The electroplating industry has not been exempted from these regulations since it wastes large volumes of water, resulting from rinsing operations [1–4]. Thus, it has been spurred to optimize its processes (e.g. discharge minimization, recycling), and develop new technologies for

the treatment of these industrial effluents. Although these effluents can be processed with conventional methods such as coagulation [5,6] and electrocoagulation [7–9], high costs of operation due to the generation of large amounts of sludge detract from their profitability.

As in any industrial process, the treatment of these effluents relies on the possibility of reutilization and costs demanded for their treatment. Electrodeposition using rotating cylinder electrode reactors (RCE) has been successful in the treatment of diluted and concentrated effluents containing Cu, Zn, Ni, Cd from mining wastes, wastewater, plating and recycling operations [2,10–12]. The RCE is comprised of an inner cylinder (cathode) which is used to deposit the metal (large surface area) and promote turbulence to enhance mass transfer (high mass-transfer coefficient), and multiple anodes concentrically attached to the reactor walls and interconnected. This creates a uniform concentration profile in the inter-electrode gap, in order to attain satisfactory current and potential distributions to selectively recover [12–17]. The RCE can operate in continuous or batch mode, and can produce high

\* Corresponding author. Tel.: +55 5804 4600x2686.

E-mail addresses: [jgva@xanum.uam.mx](mailto:jgva@xanum.uam.mx),  
[jorge.gva@hotmail.com](mailto:jorge.gva@hotmail.com) (J. Vazquez-Arenas).