

**Recuperación y valorización de los metales contenidos en baterías gastadas a través de la
síntesis electroquímica de recubrimientos anticorrosivos**

Darlyn Daniela Quiroz Fonseca

Johan Sebastián Pinto Gómez

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Sergio Ismael Blanco Vásquez

Doctor en Ingeniería

Codirector

Pedro Luis Delvasto Angarita

Doctor en Ciencia y Tecnología

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A mi tía, Delfina Fonseca, por brindarme un hogar y apoyarme de forma incondicional. Sin ella nada de esto habría sido posible.

A mis padres Erika Fonseca, César Quiroz y Yuranni Perez, por motivarme y apoyarme a seguir adelante.

A mis hermanas, Gabriela, Ana María, Sara e Isabella, por existir y darme alegría.

A Sergio Blanco, por su apoyo, colaboración, confianza, amistad y conocimiento.

Gran admiración y respeto a este ser humano.

A mis amigos, Pinto, Héctor, Sibó, Erika, Pedro, Kike y Juan David por todos los momentos compartidos..

Daniela Quiroz

Dedicatoria

A Dios en primer lugar por darme fortaleza y sabiduría para salir adelante cada día.

A mis padres por ser de apoyo incondicional en cada etapa de mi vida.

A mi hermano por darme esas palabras de motivación justo cuando las necesitaba.

A mi abuela por confiar y creer en mí.

A mis amigos Daniela, Mendez, Pedro y Hector, por brindarme su amistad.

A Sergio Blanco y Pedro Delvasto, por su amistad, confianza, tiempo y dedicación.

Johan Pinto

Agradecimientos

A los profesores Sergio Ismael Blanco Vásquez y Pedro Luis Delvasto Angarita, por todo su apoyo, confianza, colaboración, tiempo y dedicación en la realización de este proyecto.

Al M Sc. Carlos Alberto Chacón Ávila y al laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por la colaboración y disponibilidad de equipos, indispensables para la realización de pruebas en este proyecto de grado

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) por la colaboración y disponibilidad de equipos y reactivos, para la realización del presente trabajo de investigación.

A Ambrosio Carrillo, por su apoyo y colaboración en la realización de este proyecto de grado.

Contenido

	Pág.
Introducción	16
1. Objetivos	17
1.1 Objetivo General	17
1.2 Objetivos Específicos	17
2. Marco referencial	18
2.1 Pilas, funcionamiento y tipos	18
2.2 Procesamiento de desechos electrónicos	19
2.3 Electrodeposición potenciostática	20
2.4 Galvanizado electrolítico	21
2.5 Niquelado electrolítico	22
3. Metodología experimental	23
3.1 Extracción y lixiviación de los polvos electródicos contenidos en las baterías agotadas	23
3.2 Síntesis y evaluación de los recubrimientos	24
4. Resultados y análisis	25
4.1 Lixiviación de los polvos electródicos contenidos en las baterías agotadas	25
4.2 Síntesis de los recubrimientos de zinc	29
4.3 Síntesis de los recubrimientos de Ni y Zn/Ni	33
4.4 Morfología y composición de los recubrimientos	37

4.5 Evaluación electroquímica de los recubrimientos	39
5. Conclusiones	45
Referencias Bibliográficas	46
Apéndices.....	51

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Diagrama de especiación correspondiente a la solución obtenida de la lixiviación del polvo anódico de las pilas alcalinas agotadas., en la cual se utilizó como agentes lixiviantes NaOH + EDTA.	27
<i>Figura 2.</i> Diagrama de especiación correspondiente a la solución rica en iones de níquel obtenida de la lixiviación de los polvos electródicos de las pilas gastadas Ni-MH con 4M HCl y su posterior acondicionamiento en presencia de amoníaco y ácido cítrico.	28
<i>Figura 3.</i> Voltamperograma cíclico del acero desnudo sumergido en la solución rica en iones de zinc, sin agitación temperatura ambiente y a una velocidad de barrido de 10mVs^{-1}	30
<i>Figura 4.</i> Cronoamperogramas de las electrodeposiciones potencioestáticas de zinc sobre acero desnudo a -1,58 (a) y -1,6 V (b) vs Ag/AgCl durante 20 minutos (1200s), 30 minutos (1800s) y 40 minutos (2400s), con agitación constante de 720 r.p.m. y temperatura ambiente.	32
<i>Figura 5.</i> Imágenes de los recubrimientos de zinc sobre acero desnudo obtenidos a: -1,58 V vs Ag/AgCl durante (a) 20 minutos, (b) 30 minutos, (c) 40 minutos y a -1,6 V vs Ag/AgCl durante (d) 20 minutos, (e) 30 minutos y (f) 40 minutos.	33
<i>Figura 6.</i> (a) Voltamperograma cíclico del acero desnudo sumergido en el electrolito de níquel, velocidad de barrido de 10mVs^{-1} . (b) Cronoamperogramas de las electrodeposiciones potencioestáticas de níquel a -1,2 V vs Ag/AgCl sobre acero desnudo por 20 minutos (1200s, línea azul) y sobre zinc (Zn/Ni) durante 40 minutos (2400s, línea roja).	35

Figura 7. Recubrimiento de zinc sobre a acero: (a) 2000x, (b) 10000x y (c) espectro EDS.

Recubrimiento de níquel sobre acero: (a) 2000x, (b) 10000x y (c) espectro EDS. Recubrimiento de níquel sobre zinc: (a) 2000x, (b) 10000x y (c) espectro EDS..... 38

Figura 8. (a) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, (b). Curvas de polarización de los recubrimientos obtenidos y evaluados en solución al 3,5% de NaCl. 42

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Composición química (%masa) del material anódico de las pilas alcalinas y la mezcla de los dos polvos electródicos (ánodo más cátodo) de las pilas Ni-MH gastadas.</i>	18
Tabla 2. <i>Resultados del análisis químico por absorción atómica realizado a las soluciones obtenidas después del proceso hidrometalúrgico aplicado a los polvos electródicos provenientes de las baterías alcalinas y recargables Ni-MH agotadas.</i>	26
Tabla 3. <i>Parámetros electroquímicos y resistencia a la corrosión de las muestras evaluadas en solución al 3,5% de NaCl</i>	44

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A	51
Apéndice B.....	52
Apéndice C.....	53
Apéndice D	54
Apéndice E.....	55
Apéndice F	56

Resumen

TÍTULO: RECUPERACIÓN Y VALORIZACIÓN DE LOS METALES CONTENIDOS EN BATERÍAS GASTADAS A TRAVÉS DE LA SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS*

AUTORES: Pinto Gómez, Johan Sebastián y Quiroz Fonseca, Darlyn Daniela **

PALABRAS CLAVE: Electrodeposición, lixiviados, recubrimientos.

DESCRIPCIÓN: Las baterías domésticas gastadas contienen metales pesados en su composición y por ello se consideran como materia prima secundaria de diversos procesos industriales. Por tal razón, en el presente proyecto de investigación se estudió la obtención de recubrimientos de zinc (Fe/Zn), níquel (Fe/Ni) y bicapa zinc/níquel (Fe/Zn/Ni) sobre acero, a partir de la combinación de técnicas hidrometalúrgicas y electroquímicas en el tratamiento de las baterías alcalinas (65.48% en peso de Zn) y recargables de Ni-MH desechadas (72.49% en peso de Ni y 7.42% en peso de Co). El procedimiento comienza con la recolección y desmontaje de las baterías mencionadas para obtener sus materiales electródicos. Los cuales se lixiviaron para el caso del material obtenido de las pilas alcalinas, en una solución NaOH 6M y EDTA 0,25M y para el material proveniente de las pilas Ni-MH, se empleó una solución HCL 4M. El comportamiento electroquímico de las especies contenidas en solución después de los procesos de lixiviación respectivos se estudió mediante voltamperometrías cíclicas (CV), con las cuales se logró determinar el potencial de reducción adecuado para la síntesis por electrodeposición potenciostática de los recubrimientos mencionados (Zn, Ni y Zn/Ni). La morfología y composición de los recubrimientos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Finalmente, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se evaluó en solución 3,5% en peso de NaCl mediante las siguientes técnicas: potencial de circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría de barrido lineal (LSV). Los resultados muestran el comportamiento de sacrificio esperado para el recubrimiento Fe/Zn y el efecto barrero característico de los recubrimientos Fe/Ni. Por otro lado, la segunda capa de Ni desplaza el potencial de corrosión a valores más electropositivos y reduce la densidad de corriente de intercambio cuarenta veces en comparación con la capa de Zn.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD Sergio Ismael Blanco Vásquez. Codirector: PhD Pedro Luis Delvasto Angarita.

Abstract

TITLE: UPCYCLING OF THE METALS CONTAINED IN THE SPENT BATTERIES THROUGH THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF ANTI-CORROSIVE COATINGS*

AUTHORS: Pinto Gómez, Johan Sebastián y Quiroz Fonseca, Darlyn Daniela**

KEYWORDS: Electrodeposition, leaching, coatings.

DESCRIPTION: The spent household batteries contain heavy metals in their composition and are therefore considered as secondary raw material of various industrial processes. For this reason, in the present research project we studied the obtaining of coatings of zinc (Fe / Zn), nickel (Fe / Ni) and zinc / nickel bilayer (Fe / Zn / Ni) on steel, from the combination of hydrometallurgical and electrochemical techniques in the treatment of alkaline batteries (65.48% by weight of Zn) and rechargeable Ni-MH rechargeable (72.49% by weight of Ni and 7.42% by weight of Co). The procedure begins with the collection and disassembly of the mentioned batteries to obtain their electrode materials. Which were leached for the case of the material obtained from the alkaline batteries, in a 6M NaOH and 0.25M EDTA solution and for the material from the Ni-MH batteries, a 4M HCL solution was used. The electrochemical behavior of the species contained in solution after the respective leaching processes was studied by cyclic voltammetry (CV), with which it was possible to determine the appropriate reduction potential for the synthesis by potentiostatic electrodeposition of the mentioned coatings (Zn, Ni and Zn / Ni). The morphology and composition of the coatings was studied by scanning electron microscopy (SEM-EDS). Finally, the corrosion resistance of the coatings was evaluated in 3.5% solution by weight of NaCl using the following techniques: open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear scanning voltammetry (LSV). The results show the expected sacrificial behavior for the Fe / Zn coating and the characteristic sweeping effect of the Fe / Ni coatings. On the other hand, the second Ni layer displaces the corrosion potential to more electropositive values and reduces the exchange current density forty times compared to the Zn layer.

* Degree Project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: PhD Sergio Ismael Blanco Vásquez. Co-adviser: PhD Pedro Luis Delvasto Angarita.

Introducción

En Colombia se estima que, entre 2002 y 2008, más de 14000 toneladas de zinc y 100 toneladas de níquel se dispusieron en el medio ambiente, como resultado del procesamiento inapropiado de las baterías gastadas tipo alcalinas y Ni-MH (Ministerio de Ambiente vivienda y desarrollo territorial, 2010), lo cual representa un riesgo importante para la salud humana y para los ecosistemas. Esta problemática es consecuencia del hecho de que el país no cuenta con suficientes tecnologías ambientales operativas para procesar dichos residuos electrónicos. Por esta razón, en los últimos años, se han realizado estudios que promueven soluciones locales, de pequeña escala, para alcanzar la valorización de este tipo de residuos (P. Delvasto, Rodríguez, & Blanco, 2016). El reciclaje de los materiales valiosos contenidos en las baterías forma parte de un proceso denominado minería urbana, el cual no solo aporta beneficios ecológicos, al evitar la entrada de metales pesados al medio ambiente, sino que, al mismo tiempo, genera beneficios económicos, ya que los metales recuperados se pueden utilizar como materia prima secundaria en varios procesos industriales (Baldé et al., 2017). En este orden de ideas, el presente proyecto de investigación propone la recuperación y valorización de los metales contenidos en las baterías gastadas mediante el uso de procesos hidrometalúrgicos, seguidos por procesos de electrodeposición potencioestática, para recuperar los metales bajo la forma de recubrimientos de Zn y Ni sobre acero de bajo carbono y, de esta forma, dar un mayor valor agregado al producto recuperado. Adicionalmente, aunque el zinc como revestimiento de sacrificio proporciona un grado aceptable de protección contra la corrosión, múltiples investigaciones se han desarrollado para mejorar sus propiedades (Barceló,

García, Sarret, Müller, & Pregonas, 1994), por lo cual se implementó una segunda capa de níquel sobre zinc (Zn/Ni) con el fin de proporcionar un efecto de barrera y aislar el acero galvanizado del medio, evitando daños mecánicos prematuros gracias a la dureza y resistencia al desgaste de este metal (Rose & Whittington, 2014).

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Dar valor agregado a los residuos de baterías gastadas a través de la recuperación hidrometalúrgica de los metales contenidos en estas, con el fin de producir recubrimientos con propiedades anticorrosivas.

1.2 Objetivos Específicos

- Obtener disoluciones alcalinas ricas en Zn y Ni a partir de la lixiviación del material electródico extraído de pilas agotadas alcalinas y recargables Ni-MH.
- Obtener y caracterizar mediante técnicas electroquímicas recubrimientos anticorrosivos de zinc y níquel.
- Analizar la morfología y composición de recubrimientos anticorrosivos de zinc y níquel obtenidos en medios alcalinos a partir de las baterías gastadas.

2. Marco referencial

2.1 Pilas, funcionamiento y tipos

Las pilas son dispositivos que operan al convertir la energía química en energía eléctrica, gracias al intercambio de electrones producto de la interacción entre metales con diferente potencial electroquímico (Rosa, 2013). Donde el metal con el potencial más electronegativo es el ánodo y aporta los electrones al metal de potencial más noble que es el cátodo. Adicionalmente, estas se pueden clasificar en dos grandes grupos: primarias y secundarias. Las pilas alcalinas son primarias, deben ser reemplazadas una vez se consuman sus reactantes (materiales activos). Las pilas recargables de Ni-MH son secundarias, ya que requieren de una fuente de corriente directa para reestablecer sus materiales reactivos hasta su estado de carga completa. En la tabla 1, se muestra la composición química reportada para los electrodos de las pilas mencionadas (Pedro Delvasto, Niño-Avenida, & Moreno, 2015).

Tabla 1.

Composición química (%masa) del material anódico de las pilas alcalinas y la mezcla de los dos polvos electródicos (ánodo más cátodo) de las pilas Ni-MH gastadas.

Pilas	Electrodos	Elemento (%masa)							
		Zn	Mn	Ni	Fe	Co	La	Na	K
Alcalinas	Ánodo	69	0,1	-	-	-	-	-	2,83
Ni-MH	Ánodo más cátodo	1,7	1,4	57,1	0,002	5,3	4,1	2,6	1,4

2.2 Procesamiento de desechos electrónicos

El continuo avance tecnológico a nivel mundial ha incrementado el uso y desecho de dispositivos electrónicos, los cuales se consideran como materia prima secundaria de metales no ferrosos (Cu, Al, Ni, Zn), metales preciosos (Au, Ag) y tierras raras (Soare et al., 2016). Además, estos residuos electrónicos también contienen metales tóxicos que representan un riesgo inminente para la salud humana y para la conservación del medio ambiente, lo cual ha llamado la atención de organizaciones ambientales a nivel local (Ministerio de Ambiente vivienda y desarrollo territorial, 2010) e internacional (Baldé et al., 2017).

De manera general, el tratamiento de este tipo de desechos inició con el uso de técnicas pirometalúrgicas, en las cuales, los residuos electrónicos se funden en conjunto, y gracias a la diferencia entre sus densidades y temperaturas de fusión o vaporización, los metales contenidos se logran separar en la escoria, lingotes y material particulado (Kuo et al., 2016). Sin embargo, con el fin de reducir el consumo de combustible, reactivos y la emisión de gases contaminantes de dicho proceso, se ha hecho necesario la implementación de técnicas hidrometalúrgicas (Soare et al., 2016) (Dahn, Van, & Westminster, 1990). La hidrometalurgia facilita una mayor recuperación de metales, al implementar como agentes lixiviantes ácido sulfúrico (De Michelis, Ferella, Karakaya, Beolchini, & Vegliò, 2007), hidróxido de sodio (Shin et al., 2009), ácido clorhídrico (Tzanetakis & Scott, 2004), entre otros. De esta manera, se obtiene una solución rica en los iones metálicos de interés, la cual es susceptible de ser utilizada en un segundo proceso industrial, como por ejemplo en la síntesis electroquímica de recubrimientos (Sérgio, Sartori, Spinelli, & Raul, 2012) (Santos, Celante, Lelis, & Freitas, 2012). Con este segundo uso, se adopta el concepto de

economía circular, al lograr mantener, o incluso aumentar, el valor de los metales contenidos en los residuos electrónicos y disminuir los desechos depositados en el ambiente (Baldé et al., 2017).

2.3 Electrodeposición potencioestática

La electrodeposición potencioestática es una técnica electroquímica, ampliamente empleada para la obtención de recubrimientos anticorrosivos, decorativos o que permitan mejorar las propiedades mecánicas del sustrato (George & Di Bari, 2010). Los depósitos son obtenidos a partir de la reducción de especies iónicas sobre la superficie del sustrato. Por otro lado, para determinar los parámetros operativos (potencial, tiempo, composición de la solución, entre otros.) que permitan la obtención de recubrimientos protectores homogéneos, se hace necesario el estudio de los procesos de reducción involucrados. Dicho estudio se realiza mediante pruebas electroquímicas como, medición de potencial a circuito abierto, voltamperometrías cíclicas, entre otras. Los procesos de electrodeposición electroquímica pueden estar controlados por la cinética de la reacción de reducción o por el transporte de las especies involucradas. Cuando el control está dado por la cinética de reacción la densidad de corriente de reducción (i) se define según la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 1.), la cual se escribe de la siguiente manera:

$$i = F A k^0 [C_o(0, t) e^{-\alpha(E-E^0)}] \quad \text{Ecuación (1).}$$

Donde F , es la constante de Faraday, A es el área superficial del electrodo, k^0 es una medida de la facilidad cinética de una pareja óxido-reducción, α el coeficiente de transferencia, E es el voltaje aplicado, E^0 el potencial estándar o de equilibrio de un electrodo o una pareja y $E - E^0$ es el sobrepotencial aplicado (Bard & Faulkner, 2001). Esta ecuación es válida si se presenta un flujo constante de iones para suplirla. En el caso contrario donde el control está dado por el transporte

de las especies el flujo de masa J está definido según la ecuación Nernst-Planck y se escribe de la siguiente manera:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{Z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad \text{Ecuación (2).}$$

En la cual la densidad de flujo de masa (J_i) puede estar definido por difusión, migración y/o convección. El primer término relacionado con la difusión se expresa en función del coeficiente de difusión (D_i), y la diferencia de la concentración en el espacio $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$, el segundo término relacionado con la migración, el transporte depende de la carga de las especies (Z_i) iónicas en solución y el campo eléctrico aplicado $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$, y finalmente, el aporte proporcionado por la convección forzada o natural está definido en el tercer término donde (v) es la velocidad del fluido o de agitación en el sistema (Bard & Faulkner, 2001).

2.4 Galvanizado electrolítico

El zinc es ampliamente empleado en la síntesis de recubrimientos protectores contra la corrosión sobre acero, al comportarse como revestimiento de sacrificio ya que posee un potencial más electronegativo que el hierro. Estos recubrimientos son obtenidos principalmente por dos técnicas, galvanizado por inmersión en caliente y electrodeposición. El galvanizado por inmersión en caliente, consiste en sumergir las piezas a proteger en baños de zinc fundido, este mecanismo es utilizado para recubrir piezas de gran tamaño (Peißker & Maaß, 2011). Por otra parte, el galvanizado electroquímico permite un mayor control del espesor y rugosidad del recubrimiento, por lo cual puede ser utilizado para recubrir piezas pequeñas como tornillos, tuercas, entre otros, donde se requiera un buen acabado superficial y alta precisión dimensional (ASM International, 1994). Este proceso es llevado a cabo en baños ácidos con cianuro o baños alcalinos con y sin

cianuro (George & Di Bari, 2010). Estos últimos se destacan por ser menos contaminantes, y con la adición de un agente complejante logran desplazar el potencial de reducción del hidrógeno a valores más electronegativos, lo que disminuye su incorporación en el recubrimiento (George & Di Bari, 2010). Aunque, el zinc proporciona un grado aceptable de protección, la necesidad industrial de obtener un galvanizado electroquímico con mejores propiedades mecánicas y una mayor resistencia a la corrosión, ha motivado la síntesis de aleaciones Zn-Ni (Pushpavanam, Natarajan, Balakrishnan, & Sharma, 1991), Zn-Co (Fratesi, Roventi, Giuliani, & Tomachuk, 1997) e incluso la implementación de recubrimientos multicapas Zn / Zn-Ni (Fei, Liang, Xin, & Wang, 2006).

2.5 Niquelado electrolítico

En las últimas décadas la síntesis electroquímica de recubrimientos de níquel ha tenido grandes aplicaciones decorativas y funcionales gracias a su dureza, resistencia al desgaste y buenas propiedades anticorrosivas y magnéticas (George & Di Bari, 2010). La mayoría de estos recubrimientos se obtienen a partir de la solución desarrollado por el profesor Oliver P. Watts, la cual contiene en su composición sulfato de níquel, como fuente primaria de iones de níquel, cloruro de níquel, que cumple la función de incrementar la conductividad de la solución, y ácido bórico para controlar el pH de la solución (Rose & Whittington, 2014). Una alternativa al baño de Watts, desarrollada con el propósito de aumentar la estabilidad de las especies iónicas en solución, se encuentra en los baños amoniacales, donde se presentan complejos estables de níquel que disminuyen la posibilidad de su precipitación química durante su uso. Adicionalmente, se obtienen recubrimientos con mejor dureza y resistencia al desgaste y a la tracción (George & Di Bari, 2010).

Por tal razón, dichas propiedades han sido utilizadas para mejorar los recubrimientos de zinc mediante la síntesis y electrodeposición de aleaciones Zn-Ni en medio amoniacal (Bonino & Rousset, 1999).

3. Metodología experimental

3.1 Extracción y lixiviación de los polvos electródicos contenidos en las baterías agotadas

La recolección de las baterías agotadas se realizó con la ayuda de los depósitos dispuestos por el sistema de gestión ambiental de la Universidad Industrial de Santander en el campus universitario ubicado en la sede principal. Una vez recolectadas, se separaron las baterías alcalinas y las recargables de Ni-MH para proceder a su desensamblaje manual (Kuo et al., 2016). En las pilas alcalinas, el polvo anódico rico en zinc fue separado del polvo catódico rico en compuestos de manganeso. En cuanto a las pilas recargables de Ni-MH, los polvos anódicos y catódicos fueron mezclados y conservados. En ambos casos, los polvos electródicos obtenidos fueron secados a 100°C y posteriormente molidos con la ayuda de un mortero.

La lixiviación del polvo anódico de zinc, se realizó en un baño alcalino con 43,48 g/L de polvo anódico, 240 g/L de NaOH y 11,3 g/L de EDTA (George & Di Bari, 2010) a una temperatura de 80°C y con agitación constante de 720 rpm por 2 horas. La mezcla de polvo anódico y catódico, obtenida de las pilas recargables, se lixivió en una solución 145,84 g/L de HCl y 50 g/L de polvo electródico rico en níquel, a temperatura ambiente y con agitación de 220 rpm durante 2 horas

(Series, 2018). Las soluciones obtenidas fueron filtradas y posteriormente, se les hizo medición de pH y se analizaron las por medio de absorción atómica en un equipo Skyray Instrument AAS 6000. Finalmente, al momento de sintetizar la capa de níquel para el recubrimiento bicapa (Zn/Ni), se acondicionó la solución rica en níquel a un pH de 8 con la adición de amoníaco y ácido cítrico como agente complejante. La estabilidad termodinámica de las posibles especies que se encuentren en las soluciones obtenidas fue simulada mediante el software *Hydra-Medusa* y se generaron los diagramas de especiación correspondientes a cada sistema, para lo cual se requirieron los valores de concentración de las especies iónicas en solución y su fuerza iónica. Este último parámetro se calcula según la ecuación 3, la cual se escribe de la siguiente forma (David W. Ball, 2011):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i^2 Z_i^2 \quad \text{Ecuación (3).}$$

Donde C_i es la concentración molar de iones i y Z es la carga de cada ion.

3.2 Síntesis y evaluación de los recubrimientos

El comportamiento electroquímico de las especies contenidas en la solución rica en iones de zinc y en la solución rica en iones de níquel, obtenidas a partir del procesamiento hidrometalúrgico de las baterías alcalinas y recargables Ni-MH agotadas, respectivamente, se estudió por medio de voltamperometrías cíclicas, donde se observó la variación de la corriente en función de un barrido de potencial. La influencia del potencial aplicado en las características de los recubrimientos de zinc se evaluó mediante múltiples deposiciones potencioestáticas a -1,58 V y -1,6 V vs Ag/AgCl, durante 20 minutos (1200s), 30 minutos (1800s) y 40 minutos (2400s). La electrodeposición de níquel sobre las superficies del acero desnudo se llevó a cabo con un potencial aplicado de -1,2 V vs Ag/AgCl durante 20 min. Para la síntesis del recubrimiento bicapa (Zn/Ni), se sumergió el

electrodo de trabajo en la solución rica en iones de zinc durante 20 min y se aplicó un potencial de -1,58V vs Ag/AgCl. Una vez finalizada la prueba el electrodo de trabajo fue lavado, con agua destilada y etanol, y secado para ser sumergido en la solución rica en iones de níquel y depositar la segunda capa de este metal, para lo cual se aplicó un potencial de -1,2 V vs Ag/AgCl durante 30 min. Todas las pruebas mencionadas anteriormente se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos, con un electrodo de Ag/AgCl como referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y de electrodo de trabajo un disco de 1,27 cm de diámetro de acero AISI SAE 1020. Específicamente, en las deposiciones se agitó la solución de forma mecánica a una velocidad constante de 720 r.p.m. La morfología y composición química de los recubrimientos fue estudiada mediante SEM y EDS con un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650.

Finalmente, la estabilidad electroquímica de los recubrimientos se evaluó mediante la medición de Potencial a Circuito Abierto (OCP), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV), con un potencióstato/galvanostato Gamry 750 y en una solución al 3,5% en peso de NaCl.

4. Resultados y análisis

4.1 Lixiviación de los polvos electródicos contenidos en las baterías agotadas

En la tabla 2, se pueden observar los resultados obtenidos al realizar el análisis químico por absorción atómica de las soluciones producto de la lixiviación de los polvos electródicos

correspondientes a las pilas alcalinas y recargables Ni-MH gastadas. Los resultados confirman que fue posible la lixiviación del zinc metálico contenido en el polvo electrodico proveniente de las pilas alcalinas agotadas, con un porcentaje de recuperación del 60%. En el caso del polvo electrodico extraído de las pilas Ni-MH, se analizó el porcentaje de níquel y cobalto presente en la solución preñada, debido a que son los principales elementos constituyentes de los electrodos en este tipo de baterías (tabla 1). Los porcentajes de recuperación de dichos elementos fueron, 94,26%Ni y 71,7%Co. Todos los porcentajes de recuperación fueron calculados en base al porcentaje de cada elemento en el polvo electrodico de cada pila, descrito en la tabla 1. El ejemplo de cálculo se presenta en los anexos A y B.

Tabla 2.

Resultados del análisis químico por absorción atómica realizado a las soluciones obtenidas después del proceso hidrometalúrgico aplicado a los polvos electrodicos provenientes de las baterías alcalinas y recargables Ni-MH agotadas.

Lixiviado de las pilas alcalinas	Lixiviado de las pilas recargables Ni-MH	
Zn (g/L)	Ni (g/L)	Co (g/L)
18,22	26,91	1,90

Es importante mencionar que los porcentajes de recuperación obtenidos son menores al 90%, que es el porcentaje recuperación metalúrgica que los autores Nogueira y Margarido (Nogueira & Margarido, 2012) reportan como típicos en procesos hidrometalúrgicos de reciclaje de diversos tipos de baterías desechadas. Sin embargo, conviene resaltar que la optimización del procedimiento hidrometalúrgico de obtención de la solución estaba por fuera del alcance del presente trabajo y, por tanto, se emplearon las soluciones obtenidas en la etapa subsiguiente de electrodeposición de los recubrimientos sobre acero.

Con las concentraciones de los reactantes implementados en la lixiviación del polvo electródico de las pilas alcalinas gastadas (43,48 g/L de polvo anódico, 240 g/L de NaOH y 11,3 g/L de EDTA) y considerando el porcentaje de zinc en el polvo anódico mostrado en la tabla 1, se realizó el diagrama de especiación, mediante el software *HydraMedusa*, mostrado en la figura 1. Se puede apreciar que a partir de valores de pH por encima de 14,6 las especies termodinámicamente estables son $Zn(OH)_4^{2-}$ y ZnO , donde la concentración de la especie iónica aumenta y la concentración del óxido sólido disminuye en consecuencia del aumento de pH.

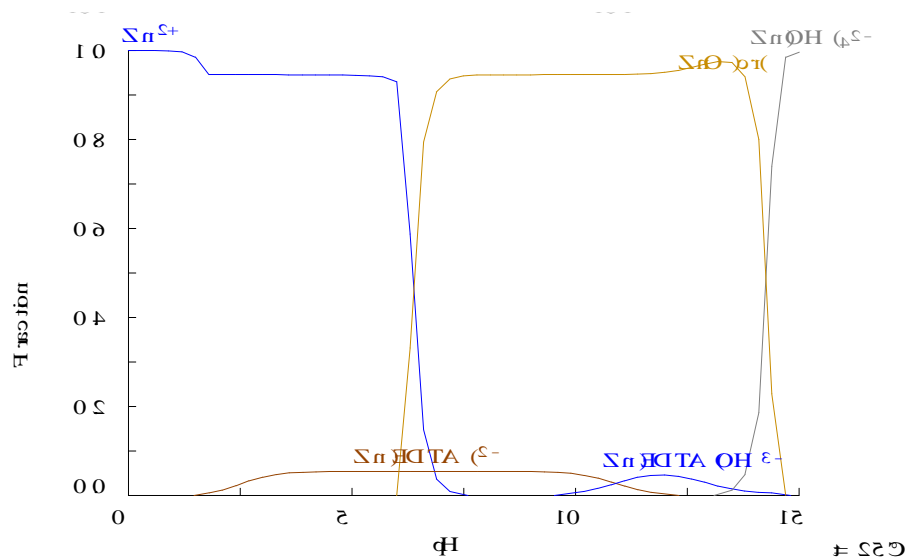


Figura 1. Diagrama de especiación correspondiente a la solución obtenida de la lixiviación del polvo anódico de las pilas alcalinas agotadas., en la cual se utilizó como agentes lixiviantes NaOH + EDTA.

Además, la medición de pH realizada a la solución obtenida de la lixiviación del polvo anódico de las pilas alcalinas agotadas, dio como resultado un pH igual a 14,77, en el cual, según el diagrama de especiación, la única especie termodinámicamente estable y eficiente en solución para el posterior proceso de electrodeposición es $(Zn(OH)_4)^{2-}$ (George & Di Bari, 2010).

Adicionalmente, cabe resaltar que el EDTA a valores de pH por encima de 14,6 no forma complejos iónicos termodinámicamente estables en solución con el Zn, por ende, a pH de 14,77 solo se comporta como un aditivo que sirve de abrillantador en la síntesis del recubrimiento, al adsorberse preferencialmente en la superficie del electrodo y limitar el crecimiento de los cristales zinc (George & Di Bari, 2010).

En la figura 2, se ilustra el diagrama de especiación correspondiente al acondicionamiento de la solución rica en níquel desde el pH obtenido después del proceso de lixiviación con HCl (pH = 0,6) hasta un pH de 8 con la adición de amoníaco y ácido cítrico como agente complejante. Es importante mencionar que a dicho pH se obtienen diferentes complejos iónicos de níquel termodinámicamente estables en solución: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{cit})_2^{4-}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (los complejos se presentan en orden de predominancia en la solución), y a su vez se evita la presencia de precipitados como $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ y NiCl_2 .

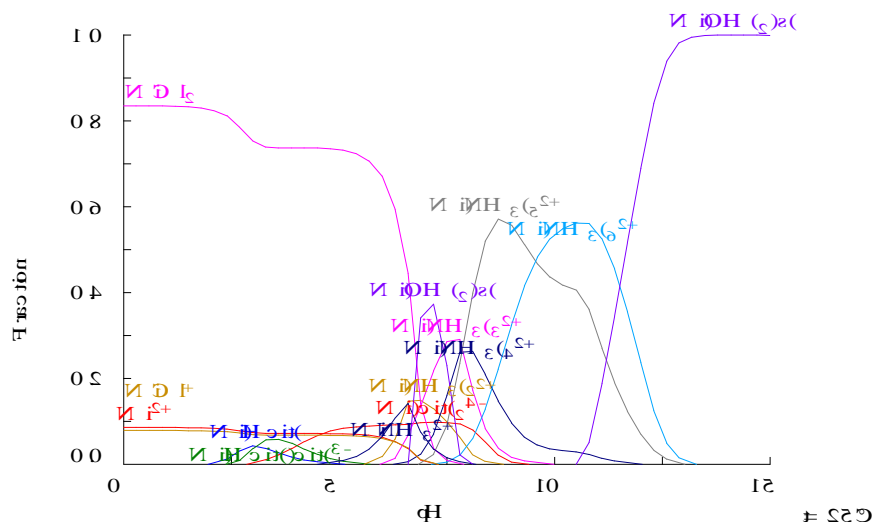


Figura 2. Diagrama de especiación correspondiente a la solución rica en iones de níquel obtenida de la lixiviación de los polvos electródicos de las pilas gastadas Ni-MH con 4M HCl y su posterior acondicionamiento en presencia de amoníaco y ácido cítrico.

Por otra parte, al considerar que estas soluciones serán utilizadas como baño electroquímico o electrolito para la deposición de los recubrimientos, es necesario destacar que, en la solución de zinc, el electrodo de acero se mantiene estable. Además, el acondicionamiento de la solución rica en iones de níquel a pH alcalino en medio amoniacal, garantiza la estabilidad del zinc metálico durante la síntesis del recubrimiento bicapa Zn/Ni (Science, 2005).

4.2 Síntesis de los recubrimientos de zinc

La curva mostrada en la Figura 3 representa la respuesta electroquímica del electrolito de zinc con la variación del potencial, donde las flechas rojas indican la dirección en la cual se realizó dicha variación o barrido de potencial. Se aprecia que desde el potencial inicial (-1,1 V vs Ag/AgCl) hasta -1,5 V vs Ag/AgCl (punto A), la densidad corriente de reducción es despreciable en comparación con la evidenciada a potenciales más electronegativos, con máximo a -1,58V vs Ag / AgCl (E_{pc}) (punto B) donde la corriente de pico catódico (i_{pc}) es igual a $-39,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, estas corrientes están relacionadas con la reducción y deposición de especies iónicas que contienen zinc. Al continuar con el barrido de potencial a valores más electronegativos se presenta una disminución en la corriente hasta -1,62 V vs Ag/AgCl (punto C), debido al agotamiento de iones de zinc circundantes en la superficie del electrodo, por lo cual la señal registrada está limitada por el transporte de las especies desde el seno del electrolito hasta la superficie del electrodo, según lo establecido en la ecuación Nernst-Planck (ecuación 2) (Wang, 2006). La aparente estabilización de la densidad de corriente de reducción al continuar el barrido de potencial en sentido negativo (inserto figura 3) corresponde al aporte de la reacción de evolución del hidrógeno (Wang, 2006), lo que se pudo confirmar al realizar barridos a potenciales más negativos donde se apreciaba la

formación de burbujas en la superficie del electrodo. Al realizar el barrido en el sentido positivo, se observa que el proceso de oxidación comienza a $-1,5\text{ V vs Ag/Cl}$, con máximo a $-1,4\text{ V vs Ag/AgCl}$ (E_{pa}) donde la corriente alcanza un pico anódico (i_{pa}) de $68,9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La separación de los picos es de $0,14\text{ V}$, valor superior al esperado para un proceso reversible ($0,059\text{ V}$) por lo tanto se podría decir que el proceso de oxido-reducción de las especies de zinc es cuasi-reversible (Wang, 2006).

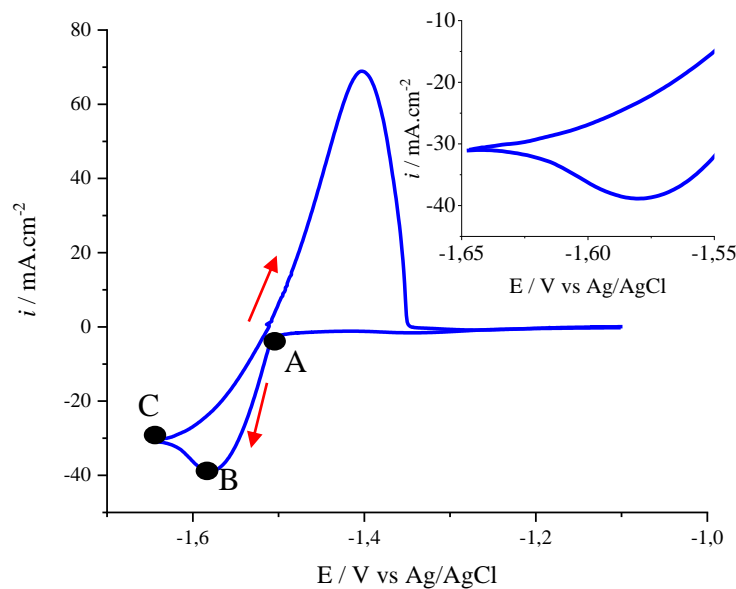


Figura 3. Voltamperograma cíclico del acero desnudo sumergido en la solución rica en iones de zinc, sin agitación temperatura ambiente y a una velocidad de barrido de 10mVs^{-1} .

Una vez identificada la zona de reducción y limitada la reacción de evolución de hidrógeno, se estudió la electrodeposición potenciostática del zinc a potenciales de $-1,58\text{V}$ y $-1,6\text{V vs Ag/AgCl}$ por 20, 30 y 40 minutos con una agitación de 720 rpm. En la Figura 4, se puede apreciar la respuesta cronoamperométrica de cada condición de deposición para el zinc, la cual ilustra la variación de la corriente en función del tiempo al aplicar un voltaje constante. Adicionalmente, se

puede evidenciar que tanto a -1,58V (Figura 4.a) como a -1,6V (Figura 4.b) vs Ag/AgCl, se obtiene un proceso de electrodeposición continuo, ya que la corriente no decae en el tiempo, gracias a que la agitación causa que las especies iónicas de zinc se acerquen a la superficie, lo cual promueve un control por transporte en el que predomina la convección forzada según la ecuación de Nernst – Planck (ecuación 2) (Bard & Faulkner, 2001).

En la figura 4.a se observa que para los tres tiempos estudiados, la corriente permanece estable a $-30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aproximadamente, con una variación inferior a $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo cual se puede relacionar con un flujo continuo de los iones desde el seno del electrolito (Winand, 1994). Se identificó una mayor densidad de corriente durante las pruebas realizadas a -1,6V vs Ag/AgCl (figura 4.b), ya que, al aplicar un mayor sobrepotencial, se incrementa la velocidad de la reacción de reducción, lo que acelera el agotamiento de los iones cercanos a la superficie del electrodo y se excede el flujo de la densidad de corriente limitante de difusión (Winand, 1994), dichos iones consumidos son más de los que podría aportar la solución si se mantuviera un frente difusional plano, es decir, el aumento del potencial genera una distorsión en el frente difusional, lo que promueve la deposición localizada de los cristales de zinc en las esquinas del electrodo con un crecimiento tridimensional proyectado hacia la solución en forma dendrítica (Winand, 1994).

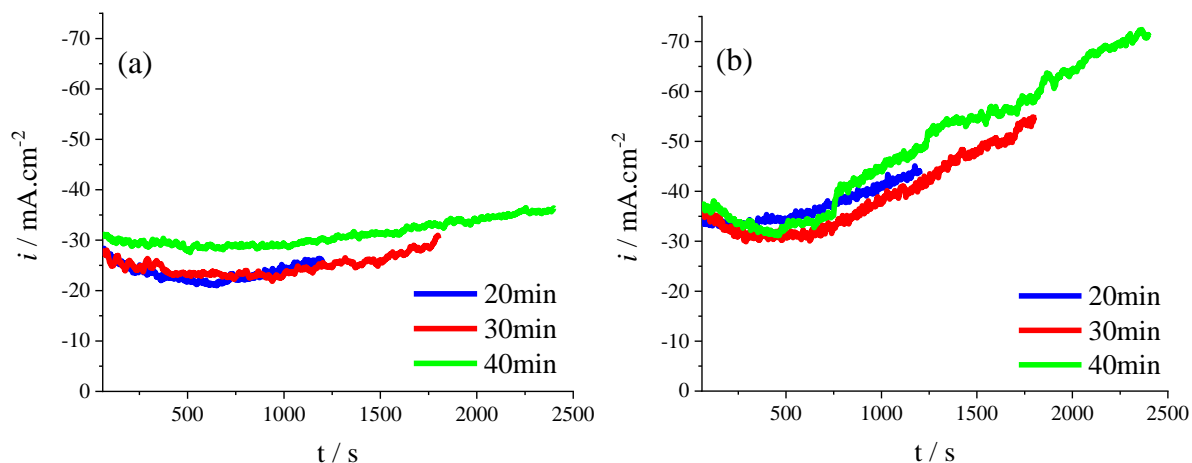


Figura 4. Cronoamperogramas de las electrodeposiciones potencioestáticas de zinc sobre acero desnudo a -1,58 (a) y -1,6 V (b) vs Ag/AgCl durante 20 minutos (1200s), 30 minutos (1800s) y 40 minutos (2400s), con agitación constante de 720 r.p.m. y temperatura ambiente.

Además, durante dichas pruebas la densidad de corriente se incrementó a una mayor tasa en comparación con las deposiciones realizadas a -1,58V vs Ag/AgCl, donde se alcanza una densidad de corriente de $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aproximadamente al finalizar la prueba. Este fenómeno está relacionado con el aumento progresivo del área electroquímicamente activa en función del tiempo, provocado por las proyecciones tridimensionales de zinc y por la competencia entre la nucleación progresiva y el crecimiento de las partículas de zinc (Winand, 1994). En la Figura 5, se puede apreciar los recubrimientos obtenidos con las condiciones evaluadas, lo que confirma que, a mayor potencial y tiempo de reducción, se genera un crecimiento con proyecciones tridimensionales sobre la superficie del sustrato.

Una vez analizados los recubrimientos obtenidos (Figura 5), se establecieron como parámetros de electrodeposición de zinc sobre acero un potencial de reducción a -1,58V vs Ag/AgCl durante 20 minutos y con agitación constante de 720 rpm, ya que bajo estas condiciones se obtuvo un

depósito con mejores características superficiales, compacto, homogéneo y sin proyecciones tridimensionales que comprometan la estabilidad del recubrimiento.

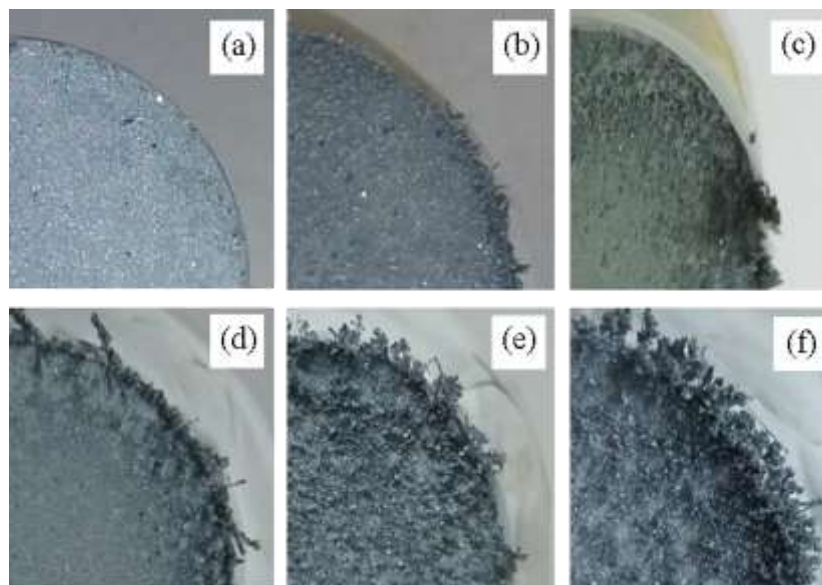


Figura 5. Imágenes de los recubrimientos de zinc sobre acero desnudo obtenidos a: -1,58 V vs Ag/AgCl durante (a) 20 minutos, (b) 30 minutos, (c) 40 minutos y a -1,6 V vs Ag/AgCl durante (d) 20 minutos, (e) 30 minutos y (f) 40 minutos

4.3 Síntesis de los recubrimientos de Ni y Zn/Ni

En la figura 6.a, se evidencia el voltamperograma cíclico del electrolito de níquel, sobre la superficie de acero. La respuesta de la corriente en función de la variación del potencial indica que el proceso de reducción inicia a potenciales mayores (valores absolutos de potencial) a -0,56 V vs Ag/AgCl. Sin embargo, no es posible apreciar un punto máximo de densidad corriente de reducción a lo largo de la zona catódica evaluada debido al solapamiento de las reacciones de reducción de las especies iónicas en solución con la reacción de evolución de hidrógeno. Lo anterior puede comprobarse al estudiar las líneas del agua en el diagrama de Pourbaix a

temperatura ambiente y presión atmosférica (Roberge, 2008) (Science, 2005) (Anexo C), las cuales evidencian que la reacción de evolución de hidrógeno a pH 8 comienza teóricamente a potenciales más electronegativos a $-0,644 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Con base en el anterior análisis, se podría decir que el potencial necesario para comenzar la reacción de evolución de hidrógeno es más negativo que el potencial requerido para la reducción de las especies iónicas, por lo tanto, a pesar de que las reacciones ocurran de manera paralela, el sobrepotencial ($E-E^0$) de la reducción de las especies iónicas es mayor que el de la reacción de evolución de hidrógeno, por ende, según la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 1) la corriente aumenta exponencialmente con el incremento del sobrepotencial, lo que indica una mayor cinética de reacción. Esto genera una ventaja en comparación con los electrolitos ácidos, en los cuales según el diagrama de Pourbaix, el sobrepotencial de la reacción de hidrógeno siempre es mayor al de la reducción de las especies de níquel en solución (Science, 2005).

Adicionalmente, al realizar el barrido en sentido positivo, no se evidencia corrientes de oxidación, por lo cual no se presenta la reversibilidad de la reacción de reducción y señala la estabilidad electroquímica del recubrimiento en la ventana de potencial evaluada. Esto se comprobó mediante inspección visual al apreciar que el sustrato estaba recubierto por la capa de níquel al finalizar la prueba. Al considerar los resultados obtenidos y las observaciones realizadas durante el transcurso de los experimentos, se decidió aplicar un potencial de reducción de $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$, debido a que, a potenciales más negativos se evidenció la formación de múltiples burbujas en la superficie del sustrato, y a potenciales más positivos no se obtenían recubrimientos homogéneos.

La figura 6.b ilustra la variación de la corriente a lo largo del tiempo, correspondiente a la reducción potencioestática de las especies iónicas contenidas en el baño electroquímico de níquel

obtenido de la lixiviación del polvo electródico de las pilas gastadas Ni-MH, sobre la superficie de acero desnudo (curva azul) al aplicar un potencial de $-1,2\text{ V vs Ag/AgCl}$.

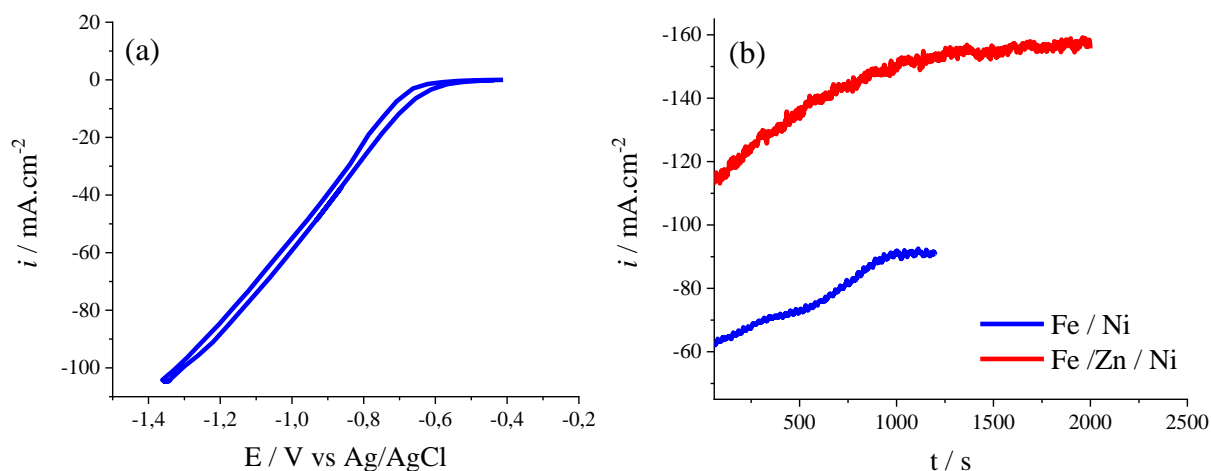


Figura 6. (a) Voltamperograma cíclico del acero desnudo sumergido en el electrolito de níquel, velocidad de barrido de 10mVs^{-1} . (b) Cronoamperogramas de las electrodeposiciones potenciostáticas de níquel a $-1,2\text{ V vs Ag/AgCl}$ sobre acero desnudo por 20 minutos (1200s, línea azul) y sobre zinc (Zn/Ni) durante 40 minutos (2400s, línea roja).

Así como en el proceso de electrodeposición del zinc, se mantuvo una agitación constante de 720 r.p.m. la cual induce un mecanismo de control de reducción de las especies por transporte donde predomina la convección forzada (Bard & Faulkner, 2001). En este caso, se puede evidenciar una mayor densidad de corriente en comparación con la obtenida por la reducción de las especies de zinc (figura 4), ya que la concentración de especies metálicas en el electrolito de níquel es mayor en comparación con la concentración de especies metálicas en el electrolito de zinc, lo cual afecta directamente la densidad del flujo difusional según lo descrito en la ecuación 2, en la que los tres modos de transporte dependen de la concentración de las especies iónicas en el seno del baño electroquímico.

Adicionalmente, la Figura 6.b muestra la respuesta crono-amperométrica de la reducción de los iones de níquel bajo control potencioestático sobre el recubrimiento de zinc previamente sintetizado para la formación del recubrimiento bicapa Zn/Ni (curva roja). Al igual que las electrodeposiciones realizadas anteriormente, el control de reducción de las especies es por transporte por convección forzada (ecuación 2.), ocasionado por la agitación constante (Bard & Faulkner, 2001). La diferencia en la respuesta de la magnitud de la densidad de corriente de cada sistema mostrado en la figura 6.b está relacionada con el proceso superficial y el área disponible, en el electrodo de trabajo. Por lo tanto, el área superficial electroquímicamente activa para la síntesis de la capa de níquel sobre la capa de zinc, es mayor que el área geométrica del electrodo (sin recubrimientos), debido a la morfología del recubrimiento de zinc previamente sintetizado. En consecuencia, la corriente de reducción de níquel sobre el acero galvanizado es mayor que la de níquel sobre acero desnudo y se requiere más tiempo para obtener una cobertura completa de la superficie. Por otro lado, en la línea roja de la figura 6.b se evidencia en la respuesta de la corriente, que, a partir de los 1000 segundos de la prueba, la corriente se estabiliza, al variar menos de 10 mA.cm^{-2} desde ese momento hasta el final del ensayo. Lo anterior podría estar relacionado a la gran área electroquímicamente activa que se obtiene después los 1000 segundos de prueba, la cual demanda una mayor concentración de especies iónicas en la solución, por ende, la meseta observada en la curva podría ilustrar que el control por convección forzada de la electrodeposición de níquel sobre zinc llega a un estado estacionario en el cual el flujo de las especies se mantiene constante limitado por el transporte de las mismas hasta la superficie del electrodo.

4.4 Morfología y composición de los recubrimientos

En la figura 7, se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y el resultado de los espectros EDS correspondientes a los recubrimientos sintetizados: zinc sobre acero, níquel sobre acero y el recubrimiento bicapa. La Figura 7.a y 7.b, muestra una cobertura homogénea y compacta del acero con zinc, que también puede ser confirmada por el resultado del espectro EDS que indica una composición de 99,23% en peso de Zn (figura 7.c). La morfología de este recubrimiento se caracteriza por una serie de cristales de zinc euhédricos que cubren uniformemente la superficie del acero. Microestructuras muy similares han sido descritas por otros autores (Tuaweri, Adigio, & Jombo, 2013). Adicionalmente, en la figura 7.d y 7.e, se evidencia la cobertura total del acero con una aleación Ni – Co, la cual tiene un porcentaje en masa de 77,14% Ni y 4,37% Co, según el espectro EDS mostrado en la figura 6.f. La presencia de cobalto en este recubrimiento obedece al hecho de que las pilas Ni-MH gastadas presentan este metal dentro de su formulación, tal como se mostró en la tabla 1. Además, la incorporación de Co está relacionada con la deposición anómala de ambos metales en las condiciones de voltaje implementadas, el cual es un fenómeno que ha sido descrito por varios autores (Brenner, 1963). La morfología de este recubrimiento, presenta puntos brillantes, figura 7.d, característicos de los depósitos de aleaciones de níquel con contenido de cobalto (Hagarová, Jakubéczyová, & Cervová, 2015).

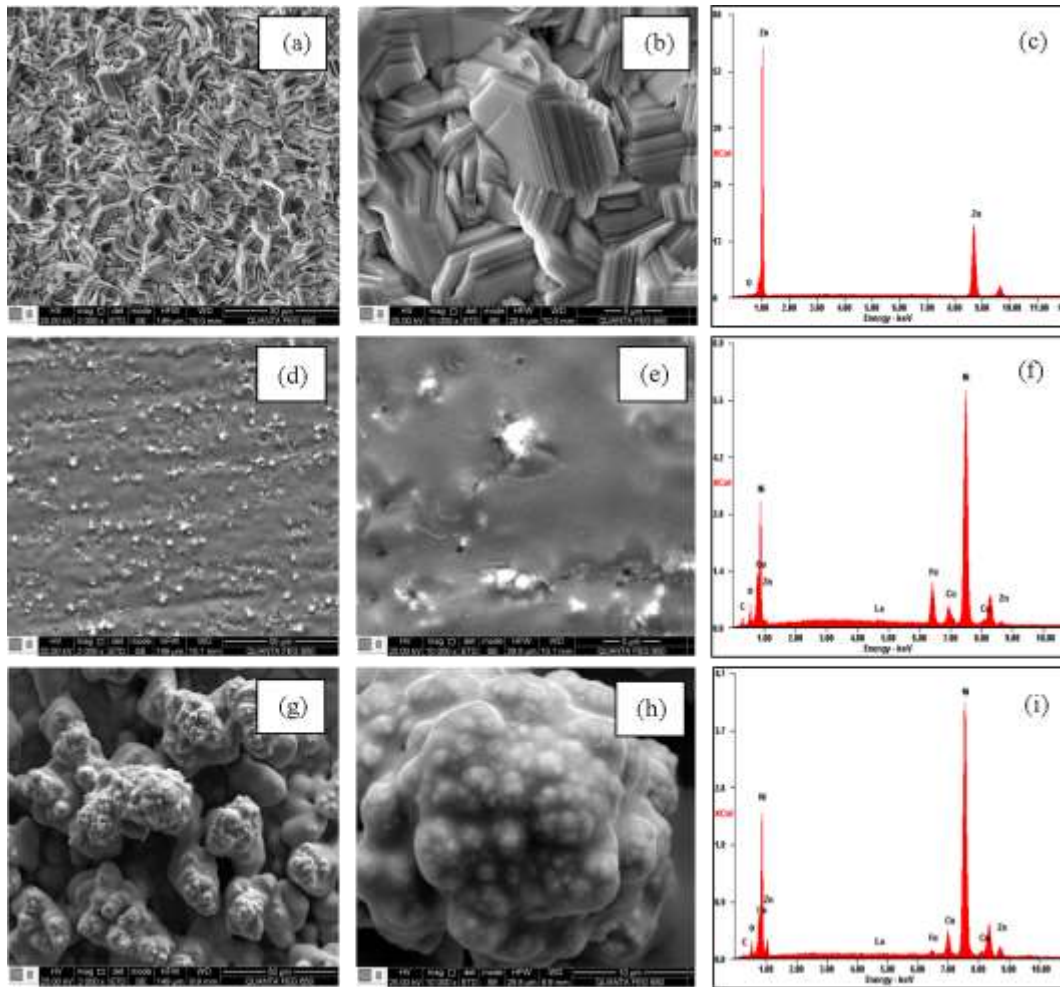


Figura 7. Recubrimiento de zinc sobre a acero: (a) 2000x, (b) 10000x y (c) espectro EDS. Recubrimiento de níquel sobre acero: (a) 2000x, (b) 10000x y (c) espectro EDS. Recubrimiento de níquel sobre zinc: (a) 2000x, (b) 10000x y (c) espectro EDS.

Finalmente, el cambio en la morfología observado en las figuras 7.g y 7.h, en comparación con la obtenida para el zinc sobre acero, figuras 7.a y 7.b, evidencia la deposición de la aleación de níquel-cobalto sobre los cristales de Zn. Los resultados de EDS mostraron que esta segunda capa contiene 81,4% en peso de Ni y 6,5% en peso de Co. Además, se puede observar una cobertura completa del galvanizado con la aleación de níquel-cobalto, ya que la estructura

euédrica correspondiente a la primera capa de Zn ya no es visible y se pueden evidenciar los nódulos esféricos característicos del cobalto.

4.5 Evaluación electroquímica de los recubrimientos

El valor de potencial a circuito abierto para cada recubrimiento se observa en la tabla 3. Estos valores representan el potencial de equilibrio de los principales elementos para cada capa del sistema (hierro del sustrato de acero, zinc y níquel-cobalto de los recubrimientos sintetizados). Para el acero se obtuvo el valor típico esperado (-0,55 vs Ag/AgCl) (Roberge, 2008), en el cual se encuentran en equilibrio la reacción de oxidación del hierro y la reacción de reducción del oxígeno. El valor obtenido para el acero galvanizado (-1 V vs Ag/AgCl) confirma la cobertura del electrodo (Lee, Kim, Lim, Lee, & Moon, 2013), y el desplazamiento observado para el niquelado (-0,45 vs Ag/AgCl) y el recubrimiento bicapa (-0,53 V vs Ag/AgCl) se puede relacionar como una respuesta mixta de los diferentes elementos que los conforman.

El diagrama de Nyquist en la figura 8.a muestra la respuesta del acero desnudo y recubierto obtenida en la evaluación de espectroscopia de impedancia electroquímica. Se evidencia que para los sistemas estudiados la respuesta registrada comienza en aproximadamente $5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, lo cual está relacionado con la resistencia de la solución (R_{sol}). La respuesta del acero desnudo (puntos rojos) evidencia su comportamiento típico (Roberge, 2008), el cual exhibe un semicírculo capacitivo y una resistencia a la transferencia de carga proyectada sobre el eje real (Z') de $780 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, la cual está relacionada con la oxidación del hierro. Donde el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{Ct} es igual a $R_{\text{T}} - R_{\text{sol}}$). El acero galvanizado (puntos grises) experimentó una drástica reducción en la resistencia total proyectada, cercana a los $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Este cambio

puede ser apreciado en el inserto de la figura 8.a y está relacionado con la transferencia de cargas en la superficie de cada sustrato, la cual tiene una mayor velocidad en el recubrimiento de zinc que en el acero desnudo, ya que, como es esperado el zinc actúa como un material de sacrificio para proteger el acero (Yadav, 2009). En el espectro de impedancia de un acero galvanizado no se logra evidenciar la respuesta correspondiente a la disolución del hierro debido a que está protegido de forma catódica por el recubrimiento de zinc, el cual, por tener un potencial más electronegativo, su rapidez en la transferencia de cargas siempre es mayor y se ve reflejada en la respuesta a altas frecuencias (anexo D) (Yadav, 2009). Por ende, la respuesta de la disolución del hierro se comenzaría a observar cuando el área de acero expuesta sea lo suficientemente grande para que el zinc deje de protegerla. Adicionalmente, el espectro está caracterizado por dos semicírculos capacitivos, que se expanden hacia las frecuencias más bajas, lo que es un comportamiento común para los materiales de sacrificio empleados en recubrimientos protectores (Yadav, 2009).

Por otro lado, el acero niquelado (puntos azules) muestra la mayor resistencia total a la transferencia de cargas, donde su valor total proyectado sobre el eje Z' es cercano a $1220 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. La forma de la respuesta puede estar relacionada con la presencia de dos semicírculos capacitivos sobrepuestos, donde el círculo formado a altas frecuencias corresponde al acero desnudo y el semicírculo formado en bajas frecuencias corresponde a la respuesta del recubrimiento de níquel, relacionada con el transporte en los poros del recubrimiento (R_{poro}), (anexo E). Finalmente, se exhibe la respuesta del recubrimiento bicapa, como se puede ver en el diagrama de Nyquist, la resistencia total a la transferencia de cargas de la superficie de este electrodo es mayor a la del acero desnudo y el acero galvanizado, pero es menor a la del acero niquelado ($989 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$). Esto puede estar relacionado con el hecho de que la resistencia a la transferencia de cargas del acero es mayor a la del zinc, por ende, la respuesta evidenciada en la capa de níquel sobre zinc es una

respuesta mixta entre la cinética de disolución del zinc a través de los poros del recubrimiento de níquel (anexo E).

En la figura 8.b, se pueden apreciar las curvas de polarización de los tres recubrimientos y del acero desnudo, evaluados según la norma ASTM G3 (ASTM Standars, 2012) y ASTM G5 (Standars, 2014). Cabe resaltar que a los recubrimientos de Ni y bicapa Zn/Ni, no se les evaluó la rama catódica debido a que se puede esperar su pasivación (Hummel, Smith, & Verink, 1987), y su evaluación es similar a la que se les realiza a los aceros inoxidables de acuerdo con la norma ASTM G5 [37]. La rama catódica del acero desnudo (línea roja) representa la respuesta de la reducción de oxígeno bajo control mixto, debido a que su pendiente de Tafel (β_c), igual a 347 (mV.dec^{-1}), no se ajusta a la ecuación de Butler-Volmer (Anexo D) dada para la polarización controlada por activación, ya que es mayor a lo reportado para un electrón ($-118,27 \text{ mV.dec}^{-1}$) (Roberge, 2008). La rama anódica describe la oxidación del hierro metálico para producir iones Fe^{2+} , con una pendiente anódica de Tafel (β_a) de 76 mV.dec^{-1} , ajustándose a la ecuación de Butler-Volmer, es decir que la reacción de oxidación del hierro está controlada por activación, lo que confirma la transferencia de dos electrones [30].

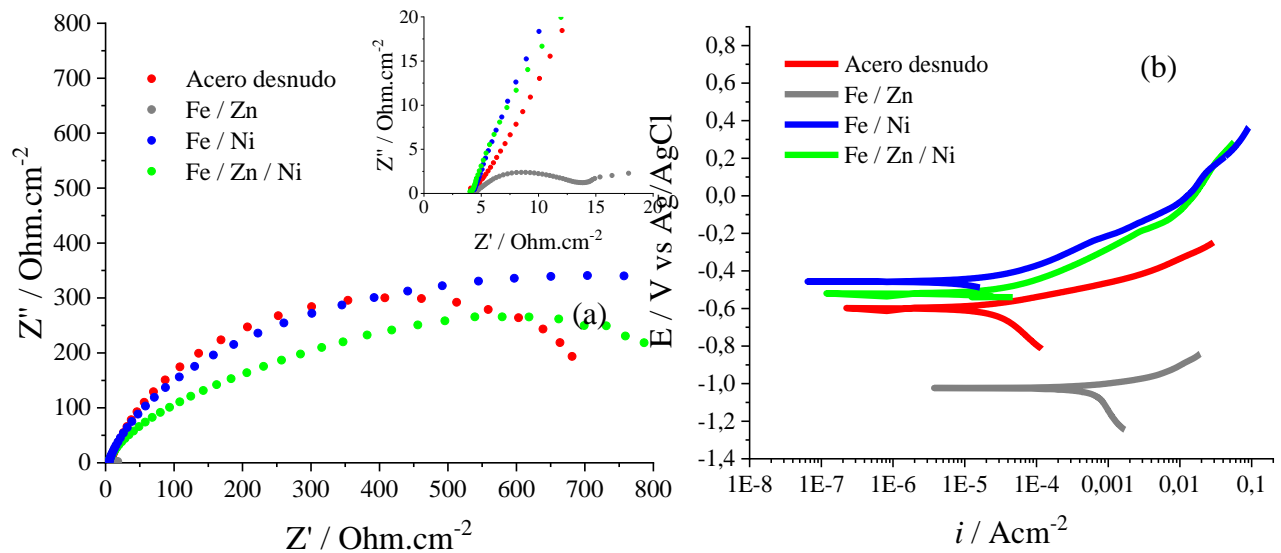


Figura 8. (a) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, (b). Curvas de polarización de los recubrimientos obtenidos y evaluados en solución al 3,5% de NaCl.

La línea gris representa la respuesta del acero galvanizado, donde la rama catódica al igual que la del acero desnudo, presenta un control mixto, ya que su pendiente de Tafel catódica ($531 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) es mayor a lo reportado para un electrón ($118,27 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) y no se ajusta a la ecuación de Butler-Volmer. El cambio más significativo en esta curva es la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) de -0.58 V a -1.1 V vs Ag / AgCl aproximadamente, este cambio confirma la cobertura del acero con el recubrimiento de zinc y concuerda con la medición del potencial a circuito abierto (tabla 3). La rama anódica corresponde a la oxidación del zinc, donde, el valor experimental de la pendiente de Tafel ($193 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) es mayor que el teórico esperado utilizando la ecuación de Butler-Volmer para la transferencia de dos electrones ($59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$). Esta diferencia se puede atribuir a un aumento en la resistencia a la transferencia de carga en la superficie del zinc debido a la posible formación de hidróxidos en la superficie del electrodo (Yadav, 2009). Adicionalmente, el i_{corr} y el E_{corr} obtenidos concuerdan con el mecanismo de protección, como material de sacrificio, proporcionado por el zinc al acero. La respuesta a la polarización de los

recubrimientos de Ni y bicapa Zn/Ni, representados por la línea azul y verde, respectivamente, muestra una similitud con la respuesta obtenida por el acero desnudo en la rama anódica, pero, en estos casos, la oxidación está relacionada con la reacción anódica del níquel, la cual está controlada por la cinética de dicha reacción. Esta similitud proviene del hecho de que ambas reacciones anódicas involucran 2 electrones, pero las pendientes de Tafel anódicas, de los recubrimientos de Ni y bicapa Zn/Ni son mayores a la del acero, por aproximadamente 40 mV.dec^{-1} , lo cual puede estar relacionado con la formación de productos de corrosión estables en la superficie del níquel y se ve reflejado en la disminución en la corriente de corrosión (Hummel et al., 1987). Por otro lado, se puede apreciar que, el potencial de corrosión (E_{corr}) del niquelado es menor (valores absolutos) que el del recubrimiento bicapa, por 0,07 V, al igual que la corriente de corrosión (i_{corr}), con un valor de $2,76 \mu\text{A.cm}^{-2}$ de diferencia. Estas diferencias mencionadas se podrían relacionar con la presencia de microporos en el recubrimiento de níquel sobre el acero galvanizado, lo cual aportaría una respuesta mixta entre los dos elementos (zinc y níquel), y el zinc al tener una menor resistencia a la transferencia de carga, mayor cinética de disolución y ser más reactivo que el níquel, hace que aumente la corriente de corrosión y el potencial de corrosión (valores absolutos). Sin embargo, a pesar de la presencia de microporos en el recubrimiento de níquel, el acero se mantiene protegido por la primera capa de zinc. Los valores característicos de todos estos procesos se resumen en la tabla 3.

Tabla 3.

Parámetros electroquímicos y resistencia a la corrosión de las muestras evaluadas en solución al 3,5% de NaCl

Muestra	OCP (V)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	βa (mV dec ⁻¹)	βc (mV dec ⁻¹)	R_{tot} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
Acero desnudo	-0,55	26,11	-0,58	76	347	780
Fe / Zn	-1,00	889	-1,11	193	531	20
Fe / Ni	-0,45	18,6	-0,45	107	-	1220
Fe / Zn / Ni	-0,53	21.36	-0,52	112	-	989

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que fue posible la síntesis de los recubrimientos propuestos en los objetivos del presente proyecto de investigación, y que además las propiedades electroquímicas de dichos recubrimientos son las esperadas. En el caso de los recubrimientos de zinc, se demostró a lo largo de toda la discusión de resultados, que estos concuerdan con las características del mecanismo de protección como material de sacrificio. Por otro lado, en el caso de los recubrimientos de níquel, se evidenció que el i_{corr} y E_{corr} son los esperados, ya que el níquel es más noble que el hierro (George & Di Bari, 2010), y lo protege contra la corrosión (Hummel et al., 1987). En este orden de ideas, la obtención de recubrimientos protectores contra la corrosión de Zn, Ni y bicapa Zn/Ni, a partir del procesamiento hidrometalúrgico de los metales contenidos en las baterías gastadas alcalinas y Ni-MH, se acopla y forma parte del concepto de economía circular, al recuperar y dar valor agregado a estos residuos. De esta manera se promueve el inicio de futuras investigaciones encaminadas a la valorización de estos metales en diferentes campos industriales, como por ejemplo la síntesis de aleaciones Zn-Ni, las cuales presentan mejores propiedades mecánicas que el galvanizado tradicional (Barceló et al., 1994).

5. Conclusiones

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales empleadas en la presente investigación, se encontró que fue posible obtener soluciones ricas en zinc y níquel, a partir del proceso hidrometalúrgico de baterías alcalinas y Ni-MH gastadas. La obtención de dichas soluciones preñadas fue posible, en el caso de las pilas alcalinas, en medio alcalino empleando una solución de NaOH 6M + E.D.T.A 0,25M y para las pilas Ni-MH, en medio ácido empleando una solución de HCl 4M con un posterior acondicionamiento de pH con amoníaco. Adicionalmente, los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten vislumbrar la aplicación de las baterías gastadas como materiales precursores o como materias primas secundarias en procesos complejos de electrodeposición, lo cual podría considerarse como una forma prometedora para alcanzar la valorización a este tipo de desechos en procesos de pequeña escala, ya que al recuperar los metales contenidos en estas baterías, se lograron producir recubrimientos protectores de zinc (galvanizados electroquímicos), niquelados, y recubrimientos bicapa Zn / Ni-Co, sobre acero AISI SAE 1020, lo cuales resultaron ser adherentes, compactos y homogéneos, con propiedades electroquímicas que demuestran que los mismos ejercen protección de sacrificio y, al propio tiempo, una barrera efectiva a las superficies de acero, en presencia de ambientes hostiles.

Referencias Bibliográficas

ASM International. (1994). *ASM Handbook: Surface Engineering* (Vol. 5).

ASTM Standars. (2012). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements. *ASTM Standards*, i(Reapproved 2010), 1–9. <https://doi.org/10.1520/G0003-89R10.2>

Baldé, C.P, Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). The global e-waste monitor 2017. In *United Nations University*. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.148>

Barceló, G., García, J., Sarret, M., Müller, C., & Pregonas, J. (1994). Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(12), 1249–1255. <https://doi.org/10.1007/BF00249889>

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications* (D. Harris, E. Swain, C. Robey, & E. Aiello, Eds.). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>

Bonino, J. P., & Rousset, a. (1999). Structure of zinc – nickel alloyelectrodeposits. *Structure*, 4, 881–886.

Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9807-1.50001-5>

Dahn, I. J. R., Van, T., & Westminster, N. (1990). *United States Patent [191 [11] Patent Number : 2(19), 1–7*.

David W. Ball. (2011). *Physical Chemistry* (A. McDonald, K. Tuovinen, E. Yeoman, J. Conover, M. Weltmer, S. Purviance, ... R. L. Productions, Eds.). Cleveland: Thomson Brooks/Cole.

- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., & Vegliò, F. (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172(2), 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.092>
- Delvasto, P., Rodríguez, R. O., & Blanco, S. (2016). Processing of spent Ni-MH batteries for the recovery of cobalt, nickel and rare earth elements bearing materials by means of a chemical and electrochemical sequential process. *Journal of Physics: Conference Series*, 687(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/687/1/012107>
- Delvasto, Pedro, Niño-Avendaño, C., & Moreno, I. (2015). Urban mining : spent batteries as a metalliferous resource. In D. C. TÉLLEZ & D. Y. P. TRIANA (Eds.), *Proceedings of the VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES (CIM 2015). 28 - 30 October* (p. 1459). Retrieved from <http://virtual.uptc.edu.co/memorias/index.php/cim/cim/paper/view/1459>
- FEI, J. yin, LIANG, G. zheng, XIN, W. li, & WANG, W. kang. (2006). Surface Modification With Zinc and Zn-Ni Alloy Compositionally Modulated Multilayer Coatings. *Journal of Iron and Steel Research International*, 13(4), 61–67. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(06\)60080-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(06)60080-0)
- Fratesi, R., Roventi, G., Giuliani, G., & Tomachuk, C. R. (1997). Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(9), 1088–1094. <https://doi.org/10.1023/A:1018494828198>
- George, A., & Di Bari. (2010). *Modern Electroplating* (M. SCHLESINGER & M. P. IBM, Eds.). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Hagarová, M., Jakubéczyová, D., & Cervová, J. (2015). Microstructure and properties of electroplated Ni-Co alloy coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(12), 9968–9974.
- Hummel, R. E., Smith, R. J., & Verink, E. D. (1987). The passivation of nickel in aqueous solutions-I. The identification of insoluble corrosion products on nickel electrodes using optical and ESCA techniques. *Corrosion Science*, 27(8), 803–813. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90038-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90038-2)
- Kuo, Y. M., Lin, C., Wang, J. W., Huang, K. L., Tsai, C. H., & Wang, C. T. (2016). Characterization of the products attained from a thermal treatment of a mix of zinc-carbon

- and alkaline batteries. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(12), 1490–1500. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1119203>
- Lee, M. H., Kim, Y. W., Lim, K. M., Lee, S. H., & Moon, K. M. (2013). Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electrogalvanized steel by PVD. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(3), 876–880. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62542-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62542-X)
- Ministerio de Ambiente vivienda y desarrollo territorial. (2010). *Resolucion 1297 de 2010. Por la cual se establecen los sistemas de recoleccion selectiva y gestion ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones.* (p. 10). p. 10. Retrieved from <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/249-plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-sin-galeria-15#resoluci%20n>
- Nogueira, C. A., & Margarido, F. (2012). Battery Recycling by Hydrometallurgy: Evaluation of Simultaneous Treatment of Several Cell Systems. *Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies*, 227–234. <https://doi.org/10.1002/9781118365038.ch28>
- Peißker, P., & Maaß, P. (2011). *Handbook of Hot-dip Galvanization*. Wangen: John Wiley & Sons.
- Pushpavanam, M., Natarajan, S. R., Balakrishnan, K., & Sharma, L. R. (1991). Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(7), 642–645. <https://doi.org/10.1007/BF01024854>
- Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. <https://doi.org/10.1017/9781316451038.010>
- Rosa, A. da. (2013). Storage of Energy Storage Systems – Principles , Technolo- gies and Implementation. *Science Direct*.
- Rose, I., & Whittington, C. (2014). Nickel PLating Handbook. In *Surface Engineering*. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.a0001245>
- Santos, V. E. O., Celante, V. G., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2012). Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni-MH batteries from mobile phones. *Journal of Power Sources*, 218,

- 435–444. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.024>
- Science, A. I. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases*. (419).
- Sérgio, P., Sartori, E. P., Spinelli, A., & Raul, J. (2012). Electrodeposition of Zn and Zn – Mn alloy coatings from an electrolytic bath prepared by recovery of exhausted zinc – carbon batteries. *Journal of Power Sources*, 210, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.021>
- Series, C. (2018). *Electrolytic recovery of nickel and cobalt as multi-elemental coatings : an option for the recycling of spent Ni-MH batteries* *Electrolytic recovery of nickel and cobalt as multi-elemental coatings : an option for the recycling of spent Ni-MH batteries*.
- Shin, S. M., Senanayake, G., Sohn, J. soo, Kang, J. gu, Yang, D. hyo, & Kim, T. hyun. (2009). Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*, 96(4), 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.010>
- Soare, V., Burada, M., Dumitrescu, D. V., Constantin, I., Soare, V., Popescu, A. M. J., & Carcea, I. (2016). Innovative approach for the valorization of useful metals from waste electric and electronic equipment (WEEE). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 145(2). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/145/2/022039>
- Standars, A. (2014). *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. <https://doi.org/10.1520/G0005-13.2>
- Tuaweri, T. J., Adigio, *. E. M., & Jombo, P. P. (2013). A Study of Process Parameters for Zinc Electrodeposition from a Sulphate Bath. *International Journal of Engineering Science Invention ISSN (Online)*, 2(8), 2319–6734. <https://doi.org/10.1007/BF00346909>
- Tzanetakis, N., & Scott, K. (2004). *Recycling of nickel – metal hydride batteries . I : Dissolution and solvent extraction of metals*. 926(July), 919–926. <https://doi.org/10.1002/jctb.1081>
- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry* (3rd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons.

Winand, R. (1994). *Electrodeposition of Metals and Alloys-New*. 39(94).

Yadav, A. P. (2009). Electrochemical Impedance Response of Zn and Galvanized Steel Corroding under Marine Atmospheric Environments. *Journal of Nepal Chemical Society*, 23, 33–42. <https://doi.org/10.3126/jncs.v23i0.2094>

Apéndices

Apéndice A

Consideraciones al momento de calcular la eficiencia del proceso de lixiviación del polvo electrolítico rico en zinc proveniente de las pilas alcalinas agotadas.

% Masa de zinc en el polvo electrolítico	69
Masa de polvo electrolítico utilizada (g)	43,48
%Masa de zinc en el polvo electrolítico utilizado	30
%Masa de zinc en la solución producto de la lixiviación	18,22
%Recuperación	60,73

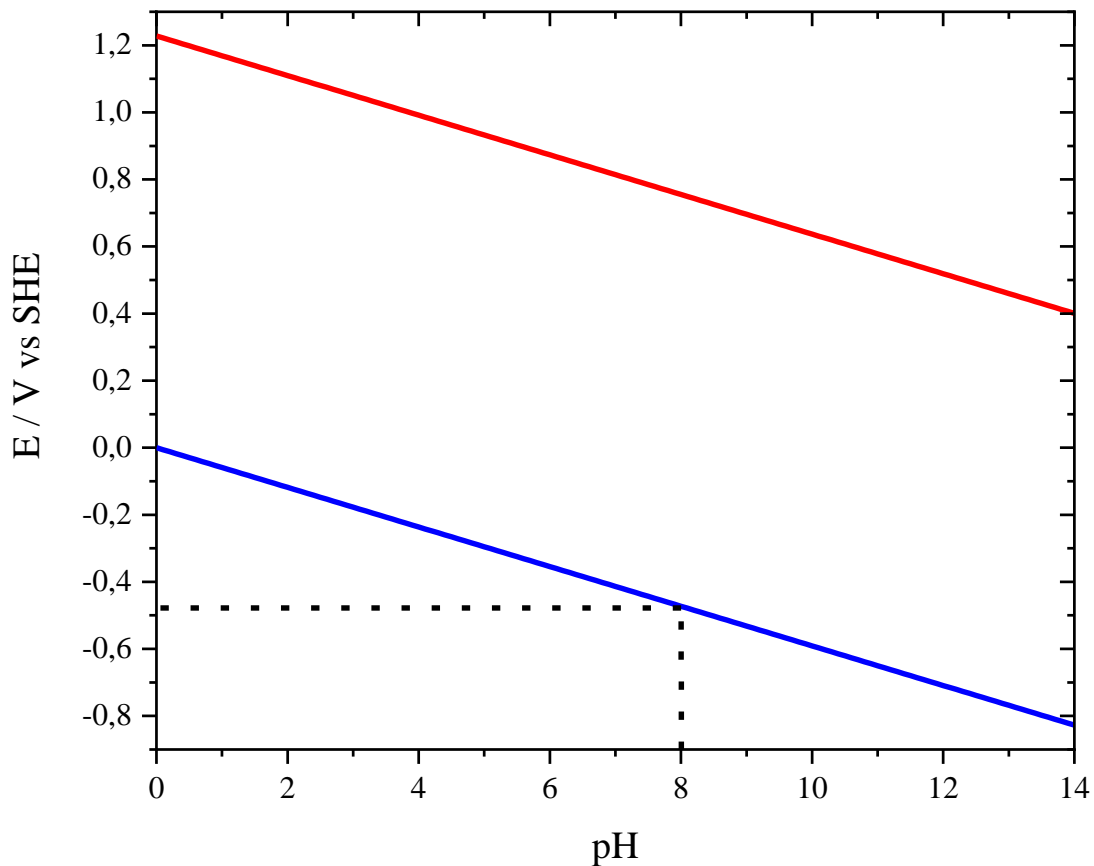
Apéndice B

Consideraciones al momento de calcular la eficiencia del proceso de lixiviación del polvo electrodico rico níquel y cobalto proveniente de las pilas recargables Ni-MH agotadas.

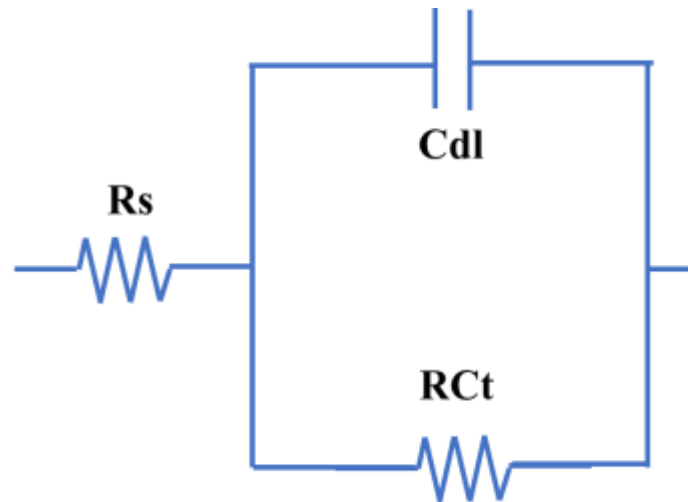
% Masa de níquel en el polvo electrodico	57,1
Masa de polvo electrodico utilizada (g)	50
%Masa de níquel en el polvo electrodico utilizado	28,55
%Masa de níquel en la solución producto de la lixiviación	26,91
%Recuperación	94,26
<hr/>	
% Masa de cobalto en el polvo electrodico	5,3
Masa de polvo electrodico utilizada (g)	50
%Masa de cobalto en el polvo electrodico utilizado	2,65
%Masa de cobalto en la solución producto de la lixiviación	1,9
%Recuperación	71,70

Apéndice C

Determinación del potencial al cual inicia la evolución de hidrógeno en el pH correspondiente a la solución obtenida después del acondicionamiento del producto de lixiviación del polvo electródico obtenido de las pilas recargables Ni-MH gastadas.

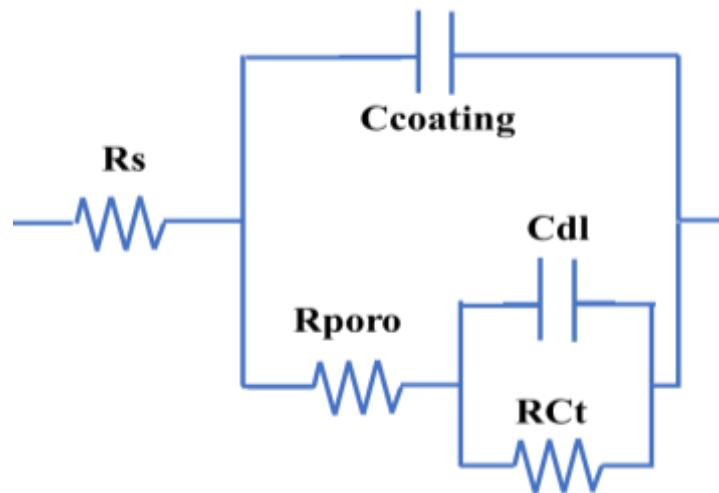


Según la línea de estabilidad del hidrógeno, representada por la línea azul en el diagrama de pourbaix mostrado, con un valor de pH igual a 8, la evolución de hidrógeno comienza a un potencial de $-0,447$ V vs SHE, que corresponde a $-0,644$ vs Ag/AgCl.

Apéndice D

Circuito equivalente utilizado para simular la respuesta del acero desnudo, donde se incluye la resistencia de la solución (R_s) la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y la resistencia a la transferencia de carga de las reacciones electroquímica en la superficie del electrodo. Adicionalmente este circuito fue utilizado para simular la respuesta del acero galvanizado ya que, este recubrimiento no actúa como barrera si no que, las reacciones ocurren directamente sobre él.

Apéndice E



Circuito equivalente utilizado para simular la respuesta de los recubrimientos Fe/Ni y Fe/Zn/Ni, donde se incluye la resistencia de la solución (R_s), la capacitancia del recubrimiento (C_{coating}), la resistencia a la movilidad iónica a través de los poros del recubrimiento, la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y la resistencia a la transferencia de carga de las reacciones electroquímica en la superficie del electrodo.

Apéndice F

Ecuación de Butler-Volmer

$$i_{Reacción} = i_0 \left\{ \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{Reacción}\right) - \exp\left((1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta_{Reacción}\right) \right\}$$

Donde $i_{Reacción}$ es la corriente anódica o catódica, β representa la barrera de transferencia de carga (coeficiente de simetría), usualmente cercano a 0,5, n es el número de electrones involucrados en la reacción, R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la temperatura absoluta (K), F la constante de Faraday ($96500 \text{ C/mol de electrones}$) y $\eta_{Reacción}$ el sobre potencial anódico o catódico.

Cuando el sobre potencial es catódico, es decir, negativo, el segundo término de la ecuación de Butler-Volmer es despreciable. Entonces la corriente catódica se puede expresar como:

$$i_{Reacción} = i_c = i_0 \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{Reacción}\right)$$

Y su logaritmo:

$$\eta_{Reacción} = \eta_c = b_c \log_{10}\left(\frac{i_c}{i_0}\right)$$

Donde b_c es la pendiente de Tafel catódica, la cual se puede obtener a partir de la pendiente del gráfico $\eta_{Reacción}$ vs $\log_{10}(i)$, entonces:

$$b_c = -2,303 \frac{RT}{\beta nF}$$

De esta manera se puede evidenciar que a mayor número de electrones involucrados en la reacción, el valor de la pendiente de Tafel será menor. El valor reportado para una reacción en la cual está involucrado un electrón sería:

$$b_c = -2,303 \frac{(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{(0,5)(1) \left(\frac{96500 \text{ C}}{\text{mol}} \right)} = -0,118$$

Caso contrario, cuando el sobre potencial es anódico, es decir, positivo, la pendiente de Tafel anódica quedará expresada como: $b_a = -2,303 \frac{RT}{\beta nF}$