

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE  
RESIDUOS DE BATERÍA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN  
COBRE

JULIO CÉSAR DÍAZ LÓPEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2020

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE  
RESIDUOS DE BATERÍA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN  
COBRE

JULIO CÉSAR DÍAZ LÓPEZ

Trabajo de Grado, modalidad proyecto de investigación para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico

Director

SERGIO ISMAEL BLANCO VÁSQUEZ

Doctor en Ingeniería

Codirector

PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA

Dr. Ciencia y Tecnología de Materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2020

## DEDICATORIA

A la vida por haberme brindado la oportunidad de llegar a este punto, por mostrarme que siempre nos sonríe y es necesario mirar el lado buenas de las cosas, que pese a todos los inconvenientes que se presentan siempre es posible lograr una soluci3n y lo más importante, enseñarme en cada una de las etapas del camino lo afortunado que soy.

A mi nonita Myriam Paredes (popocha) y mi mami María Eugenia que me han apoyado durante toda mi vida, que siempre buscan la forma de darme lo mejor así las cosas est n complicadas, por ayudarme cuando lo he necesito y darme una voz de aliento, por preocuparse cada día por mi y siempre recalcar que lo mas importante es la educaci3n. Infinitas gracias, por siempre agradecido.

Andrés por su apoyo incondicional y por esforzarse en darnos alegría y brindarnos lo mejor.

A mi hermanito Nicolas por enseñarme que se puede amar con el alma y sin medida.

A mi cielito lleno de estrellas por su apoyo y amor incondicional hizo que esta etapa fuera una de las mejores, por enseñarme como la vida te puede cambiar al coincidir con alguien en un parcial y lo bonito que es amar.

A cada una de las personas que a través de este camino me dieron su mano, a esas que estuvieron y compartieron su tiempo, que me enseñaron a ser mejor persona, que lucharon y siguen luchando por sus sueños.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al profesor Pedro Delvasto por su apoyo incondicional y su don de gente, por siempre estar dispuesto a ayudar y dar una voz de aliento, siempre agradecido.

Al profesor Sergio Blanco por su orientación a lo largo del proceso y su constante preocupación en la terminación de este proyecto.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) por la colaboración y disponibilidad de los equipos.

Al semillero de investigación de recubrimientos multifuncionales de la universidad industrial de Santander por su orientación.

Al M Sc. Carlos Alberto Chacón Ávila y al laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander por la disponibilidad de los equipos.

Al técnico Ambrosio Carrillo, por su constante apoyo y dar soluciones a los inconvenientes que se presentaron en algún momento.

A cada uno de los docentes que hicieron parte de este camino.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS .....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	18
2. MARCO TEORICO Y ANTECEDENTES .....	19
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
3.1 OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS .....	23
3.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS DE COBRE QUE SERÁN USADOS PARA DEPOSITAR RECUBRIMIENTOS.....	24
3.3 PRUEBAS ELECTROQUIMICAS A LAS SOLUCIONES CON EL PROPÓSITO DE ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO DE CADA UNA DE ESTAS BAJO CIERTOS PARÁMETROS.....	25
3.4 DEFINICIÓN DE PARAMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN MEDIANTE EL ESTUDIO DE LAS PRUEBAS DE VOLTAMPEROMETRÍAS CÍCLICAS REALIZADAS .....	25
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS REALIZADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CRONOAMPEROMETRÍA.....	26
3.5.1 Caracterización morfológica y composición de los recubrimientos realizados. ....	26
3.5.2 Caracterización electroquímica del depósito que presenta la mayor homogeneidad. ....	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	28
4.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS A LOS ELECTROLITOS .....	28
4.2 CARACTERIZACIÓN MOLFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	35
4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	37

5. CONCLUSIONES .....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	43
ANEXOS .....	48

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito la solución de batería con una velocidad de 25 mV (V vs Ag/AgCl) /s, como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C.	31
Figura 2. Cronopotencioamperogramas obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de batería con una velocidad de depósito de 25 mV (V vs Ag/AgCl) como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C, t: 20 minutos, a) Desde -600 hasta -800 mV (vs Ag/AgCl).	33
Figura 3. Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de estabilidad a 200, 600 y a 1000 s de las cronoamperometrías realizadas de -600 a -800 mV (V vs Ag/AgCl).	34
Figura 4. Imágenes SEM del recubrimiento obtenido por deposición potencioestática -700 mV (V vs Ag/AgCl) , T: 25 °C, t: 20 minutos. (a), 200 X ampliación original, (b) 10.000 X ampliación original, (c) espectros y porcentaje en peso de elemento EDS de la composición del recubrimiento en toda el área de (a).	36
Figura 5. Imágenes SEM del recubrimiento obtenido por deposición potencioestática -750 mV (V vs Ag/AgCl) , T: 25 °C, t: 20 minutos. (a), 200 X ampliación original, (b) 10.000 X ampliación original, (c) espectros y porcentaje en peso de elemento EDS de la composición del recubrimiento en toda el área de (a).	37
Figura 6. Curvas de voltametría de barrido lineal del recubrimiento de solución artificial de Ni-Co y solución de batería con un potencial de -300 mV hasta 300 mV con respecto al OCP a una velocidad de 1 mV.s <sup>-1</sup> .	38

Figura 7. Diagrama de Nyquist del recubrimiento de solución artificial de Ni-Co y recubrimiento de solución de batería desde 10 KHz hasta 0,01 Hz. ....	40
Figura 8. Diagrama de Bode de los recubrimientos de Ni-Co y Batería realizados mediante la técnica de cronoamperometría utilizando un potencial de -750 mV (V vs Ag/AgCl) durante 20 minutos. a) Log f (Hz) vs Log Z ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) y b) Log f (Hz) vs Fase ( $^{\circ}$ ).....	41
Figura 9. Compuestos utilizados en la preparación de soluciones artificiales, a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	59
Figura 10. Soluciones artificiales, a) Níquel, b) Cobalto y c) Níquel-Cobalto.....	59
Figura 11. Montaje experimental utilizado en las pruebas electroquímicas y caracterización electroquímica, a) electrodo auxiliar de grafito, b) electrodo de trabajo de cobre, c) electrodo de referencia de Ag/AgCl. ....	60
Figura 12. Fotografía de los recubrimientos realizados mediante electrodeposición potencioestática sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de batería con velocidades de 25 mV (V vs Ag/AgCl) /s. como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 $^{\circ}\text{C}$ . a) deposito a -700 mV (V vs Ag/AgCl) b) deposito a -750 mV (V vs Ag/AgCl) y c) deposito a -800 mV (V vs Ag/AgCl). ....	61
Figura 13. Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de batería con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 $^{\circ}\text{C}$ .....	62
Figura 14. Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de Ni con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 $^{\circ}\text{C}$ . ....	63

Figura 15. Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de Co con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C. ....63

Figura 16. Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de Ni-Co con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C.....64

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Carga total de los depósitos realizados mediante la técnica de cronoamperometría utilizando diferentes potenciales, desde -600 hasta -800 mV (V vs Ag/AgCl) con una variación de -50 mV (V vs Ag/AgCl) entre cada uno durante 20 minutos. ....	33
Tabla 2. Parámetros electroquímicos de corrosión obtenidos mediante las curvas de voltametría de barrido lineal realizadas a los recubrimientos de Ni-Co y recubrimiento de batería. ....	39
Tabla 3. Composición de licor de batería mediante el análisis por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Co, Fe, Mn, Zn y tierras raras. ....	48

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Tabla de concentración de los elementos presentes en la solución de batería. ....	48
Anexo B. Balance para la preparación de soluciones artificiales. ....	49
Anexo C. Fotos tomadas a las superficies de los recubrimientos realizados mediante cronoamperometría utilizando microscopio óptico invertido Olympus GX71 con un aumento de 50 x. ....	61
Anexo D. Voltamperogramas obtenidos de las voltamperometrías cíclicas realizadas a las soluciones utilizadas como electrolito de análisis... ..	62
Anexo E . Ecuación de Butler-Volmer. ....	65

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS A PARTIR DE RESIDUOS DE BATERÍA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN COBRE\*

**AUTORES:** Díaz López Julio César\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Electroquímica, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, depósitos.

### DESCRIPCIÓN:

La necesidad constante de buscar alternativas que permitan la disminución de costos en la obtención de recubrimientos metálicos conlleva a la investigación de fuentes secundarias que permitan obtener los insumos requeridos, una de estas alternativas es la implementación de elementos reciclados tales como baterías gastadas, las cuales pueden llegar a presentar los requerimientos necesarios y así generar un costo de producción menor. Conociendo esta necesidad, el objetivo de este proyecto fue la obtención de un recubrimiento metálico de Ni-Co mediante técnicas electroquímicas utilizando lixiviados de baterías gastadas de Ni-HM como electrolito de trabajo, el cual fue obtenido de procesos hidrometalúrgicos. Con el fin de estudiar la electrodeposición de los metales presentes en la disolución, se evaluó el rango de potenciales de reducción mediante voltamperometría cíclica la cual permitió establecer los potenciales donde se presentan la reducción de Ni-Co y posterior a esto, la deposición potencioestática, los depósitos que presentaron las condiciones más adecuadas se les realizó caracterización morfológica y composición mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) .Como etapa final, se realizó la caracterización electroquímica al recubrimiento que presento el mayor contenido de elementos de interés mediante la técnica de circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría de barrido lineal (LSV) utilizando como electrolito una solución de NaCl de 3,5% en peso.

---

\* Proyecto de grado de investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.  
Director: Ph.D. Sergio Ismael Blanco Vásquez. Codirector: Ph.D. Pedro Luis Delvasto Angarita

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COATINGS FROM BATTERY WASTE BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES IN COPPER\*

**AUTHORS:** Díaz López Julio César\*\*

**KEYWORDS:** Electrochemistry, cyclic voltammetry, chronoamperometry, deposits.

### DESCRIPTION:

The constant need to seek alternatives that allow the reduction of costs in obtaining metallic coatings leads to the investigation of secondary sources that allow obtaining the required inputs, one of these alternatives is the implementation of recycled elements such as spent batteries, which can get to present the necessary requirements and thus generate a lower production cost. Knowing this need, the objective of this project was to obtain a metallic Ni-Co coating using electrochemical techniques using leachate from spent Ni-HM batteries as a working electrolyte, which was obtained from hydrometallurgical processes. In order to study the electrodeposition of the metals present in the solution, the range of reduction potentials was evaluated by cyclic voltammetry which allowed establishing the potentials where the Ni-Co reduction occurs and after this, the potentiostatic deposition, the deposits that presented the most suitable conditions were made morphological characterization and composition by scanning electron microscopy (SEM-EDS). As a final stage, the electrochemical characterization was performed to the coating that presented the highest content of elements of interest through the technique of Open circuit (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear scanning voltammetry (LSV) using as an electrolyte a NaCl solution of 3.5% by weight

---

\* Degree project

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Ph.D. Sergio Ismael Blanco Vásquez. Coadviser: Ph.D. Pedro Luis Delvasto Angarita.

## INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos electrolíticos con aleaciones base níquel son ampliamente utilizados para la protección contra la corrosión del acero <sup>1</sup>. Estos recubrimientos se pueden obtener a partir de baños ácidos o alcalinos, los cuales se suelen confeccionar a partir de sales y otros compuestos químicos de elevada pureza <sup>2</sup>, estos compuestos suelen ser obtenidos mediante el procesamiento de yacimientos mineros los cuales contienen los principales elementos que permiten la preparación de estas <sup>3</sup>, sin embargo, realizar esta obtención tiene consecuencias ambientales que generan impactos desfavorables si no se lleva un control adecuado en el procesamiento <sup>4</sup>, por ende, se han buscado alternativas que involucren fuentes secundarias que ayuden a mitigar el impacto de este proceso cambiando la forma tradicional como se logra la obtención de la materia prima y el generado por la inadecuada disposición final de los residuos electrónicos, especialmente las baterías, las cuales pueden llegar a afectar el ecosistema y la salud de los seres humanos <sup>5</sup>. Una forma de evitar esto y lograr una solución a estas dos problemáticas es la implementación de procesos hidrometalúrgicos que permitan obtener licores

---

<sup>1</sup> ROSE. I. & WHITTINGTON. C. Nickel Plating Handbook. In Surface Engineering. 2014 <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.a0001245>

<sup>2</sup> GEORGE. A.. & DI BARRI Modern Electroplating (M. SCHLESINGER & M.P. IBM. Eds). New Jersey: John Wiley & Sons 2010

<sup>3</sup> RAMÍREZ RAMÍREZ Calixto Minerales industriales: su importancia económica. México, D.F., 20 de septiembre 2007 [en línea] disponible en: <http://www.ai.org.mx/ai/archivos/coloquios/3/Minerales%20Industriales%20su%20Importancia%20Económica.pdf>

<sup>4</sup> DÍAZ ROJAS, Yury Mayerli. Impacto ambiental de las actividades extractivas en Colombia 2017 [en línea] disponible en: <https://repository.ucatolica.edu.co/handle/10983/14627>

<sup>5</sup> BURBURE C, BUCHET J. (). Renal and Neurologic Effects of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic in Children: Evidence of Early Effects and Multiple Interactions at Environmental Exposure Levels, de Environ Health Perspect 2006 [en línea] disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1440785/>

ricos en los elementos que componen dichas baterías <sup>6</sup> y utilizar estas como fuente secundaria en los procesos que demande la explotación de minerales.

Al presentar esta como una alternativa que conlleve a una solución, se han realizado estudios en las baterías de Ni-MH mediante el procesamiento hidrometalúrgico de los metales que conforman estas y así obtener licores ricos en elementos valiosos tales como níquel, cobalto, manganeso, hierro, zinc y algunas tierras raras <sup>7</sup> que pueden ser los que contengan los recubrimientos anticorrosivos que se llevarán a cabo en este proyecto de grado mediante técnicas electroquímicas y de esta forma mostrar que es posible darle una solución a las problemáticas mencionadas anteriormente mediante este procesamiento.

---

<sup>6</sup> DELVASTO, Pedro, NIÑO-AVENDAÑO. C., & MORENO, I. Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. In D.C. TÉLLEZ & D. Y.P. TRIANA(Eds.), Proceedings of the VII Congreso Internacional de Materiales (CIM 2015). 28-30 October (p.1459). 2015

<sup>7</sup> COLMENARES A, ROMERO C, MOCCIA A ORTEGA R, LÓPEZ J, DELVASTO P. Valorización hidrometalúrgica de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables gastadas de tipo Ni-MH.2015

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar recubrimientos de Ni-Co a partir de un licor obtenido de un proceso de lixiviación de residuos de batería de Ni-MH.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Obtener mediante técnicas electroquímicas recubrimientos de Ni-Co a partir de un licor ácido procedente de la lixiviación de residuos de baterías de Ni-MH.
- Establecer las características físicas y electroquímicas más relevantes de los depósitos de Ni-Co a obtener.

## 2. MARCO TEORICO Y ANTECEDENTES

En Colombia a partir del 2018 se han venido desarrollando alternativas que incentiven la participación de las diferentes cadenas de producción y de consumo a la incorporación de una economía circular <sup>8</sup>, la cual se basa en el principio de darle valor a todos los productos, componentes y recursos durante el mayor tiempo de vida útil <sup>9</sup> y así lograr generar cero residuos que conllevaría a la implementación de nuevos modelos de negocio que se basarían en aplicar esta iniciativa como parte de su principio organizacional.

Como primera instancia en la incorporación de este tipo de economía, sería el desarrollo de un modelo que permita mitigar la falta de control en la disposición final de los residuos electrónicos y especialmente en las baterías debido a que estas pueden llegar a ser un activo valioso si se logra dar uso a sus componentes <sup>10</sup>, un claro ejemplo de la necesidad de establecer modelos de negocios que tengan como objetivo la implementación de métodos que lleven a darle un segundo uso a los compuestos que se consideran desechos, fue la falta de aprovechamiento de alrededor de 100 toneladas de níquel, los cuales fueron desechados entre los años 2002 y 2008 en Colombia <sup>11</sup> por la falta de mecanismos que permitieran darle un

---

<sup>8</sup> MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE Colombia le apuesta a las 9R en economía circular Retrieved January 25, 2020, [en línea] disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/index.php/noticias/4225-colombia-le-apuesta-a-las-9r-en-economia-circular>

<sup>9</sup> NOTICIAS ONU. ¿Qué es la economía circular y cómo cuida del medio ambiente? Retrieved January 25, 2020, from [en línea] disponible en: <https://news.un.org/es/interview/2018/12/1447801>

<sup>10</sup> MÜLLER, T., & FRIEDRICH, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *Journal Of Power Sources*, 158(2), 2006 1498-1509

<sup>11</sup> MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión Ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. p. 10. 2010 [en línea] disponible en: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/249-plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-sin-galeria-15#resoluci%ED%AF%83%ED%B3%A6n>

tratamiento adecuado a este y otros elementos que se encuentran en los componentes de las baterías que contienen níquel como elemento base.

Como un primer acercamiento a la implementación de procesos que logren el desarrollo de esta misma, se han venido realizando investigaciones que buscan darle un procesamiento a las baterías de Ni-MH mediante técnicas hidrometalúrgicas que permiten obtener soluciones ricas en los elementos que conforman estas <sup>12</sup>, este procesamiento se ha realizado mediante la implementación de diferentes lixiviantes como el ácido sulfúrico 3M con una temperatura de 95 °C donde lograron obtener una solución rica en tierras raras, níquel y cobalto <sup>13</sup>, otro agente utilizado fue el ácido acético con una concentración de 5 % v/v dando como resultado una recuperación aceptable <sup>14</sup>, sin embargo, el ácido clorhídrico con concentraciones de 4M es el lixivante que evidencia un porcentaje de recuperación mayor a la implementación de otros químicos <sup>15</sup>, otras investigaciones estudiaron la influencia de los elementos disueltos en la solución y su incidencia en la posible formación de recubrimientos mediante técnicas electroquímicas <sup>16</sup>.

La utilización de técnicas electroquímicas permite conocer los procesos de reducción y oxidación que se llevan a cabo al generar una variación en los potenciales o en la corriente eléctrica que en este circula y así generar ciertos fenómenos que pueden generar el aprovechamiento de estos mismos <sup>17</sup>. Una de

---

<sup>12</sup> DELVASTO, Pedro, NIÑO-AVENDAÑO. C., & MORENO, I. Op. Cit.

<sup>13</sup> LI, L, XU, S, JU, Z. & WU, F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni (OH)<sub>2</sub>. Hydrometallurgy. 100(1-2), 2009 pp,41-46.

<sup>14</sup> ZAMBRANO COLMENARES Antonio, DIAZ SALAVERRIA Jeaniscar & DELVASTO Pedro Caracterización de los compuestos químicos obtenidos al emplear ácido acético como agente lixivante en el tratamiento hidrometalúrgico de pilas Ni-MH desechada...: Universidad Industrial de Santander. Retrieved January 26, 2018, [en línea] disponible en: <http://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2095/eds/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=b0caa778-3231-4e11-b9bf-e8afa3bf3a0e%40pdc-v-sessmgr03>

<sup>15</sup> ANGARITA MANZANO Jesús Alberto Determinación de la composición química de los lixiviados provenientes en el tratamiento Hidrometalúrgicos de los polvos eléctricos de baterías desechadas NI- MH. 2017

<sup>16</sup> BLANCO S, RODRIGUEZ R, DELVASTO P. Influence of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions on the electrodeposition of Ni-Co alloys: Implications for the recycling of Ni-MH batteries.2017

<sup>17</sup> WANG,J. Analytical Electrochemistry(3rd ed.).New Jersey:John Wiley & Sons. 2006

estas técnicas que permiten el estudio es la cronoamperometría, la cual consiste en la imposición de un potencial durante cierto intervalo de tiempo sin realizar ninguna modificación y se obtendrá como respuesta una variación de corriente en función de esta misma, si en este proceso no se le adiciona ninguna agitación, el transporte de masa estará condicionada a la difusión y la representación de los datos obtenidos de corrientes en función del tiempo mostrará la variación de los analitos cerca del electrodo <sup>18</sup>. Este tipo de ensayos bajo diferentes potenciales permite determinar cuál de estos logra el mayor gradiente de concentración en el electrodo de trabajo.

Otra técnica utilizada en estos procesos es la voltamperometría cíclica la cual es una de las más utilizadas cuando se necesitan realizar análisis rápidos acerca del comportamiento redox de los analitos presentes en la solución que se desea analizar. El principio de esta prueba se basa en la corriente obtenida al realizar modificaciones de potenciales en la celda durante cierto tiempo, esta se inicia imponiendo un potencial inicial y llevarlo hasta uno final de manera lineal, cuando se logra llegar a este se procede a regresar al valor original y se repite el ciclo si es necesario, esto se hace con el propósito de estudiar los potenciales a los que procede un cambio o una variación y así determinar sobre que intervalos se presenta la oxidación o reducción de los elementos, además involucra las reacciones de las especies electroactivas y los mecanismos de transferencia de masa, los cuales pueden ser por migración (movimiento de especies por cargas involucradas), convección (movimiento de material por cambios físicos) y difusión (movimiento de especies por gradientes de concentración) <sup>19</sup>.

---

<sup>18</sup> BAEZA REYES Alejandro y GARCIA MENDOZA Arturo de Jesús Principios de electroquímica analítica Colección de documentos de apoyo. UNAM 6/1/2011

<sup>19</sup> ORTIZ R. Reynaldo, MARTINEZ Yris HERNANDEZ Ricardo Técnicas electro analíticas Parte II Voltamperometría Mérida: Universidad de Los Andes Facultad de Ciencias Departamento de química Laboratorio de Análisis instrumental. 2006

Al plantear estos métodos que permitan generar procesos de recuperación de los elementos valiosos, como una forma de lograr un acercamiento a un proceso que lleve al desarrollo de industrias que tengan como fin el tratamiento de baterías y posterior a esto mitiguen el impacto ambiental generado por la contaminación de estas mismas al no tratarse adecuadamente cuando finaliza su ciclo de vida convencional, este es el propósito de las investigaciones realizadas y contribuir además al desarrollo de la minería urbana la cual tiene el mismo propósito.<sup>20</sup>.

---

<sup>20</sup> DELVASTO P, NIÑO-AVENDAÑO C, MORENO I Minería urbana de Pedro Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. Retrieved January 29, 2020, [en línea] disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/309035141\\_Urban\\_mining\\_spent\\_batteries\\_as\\_a\\_metalliferous\\_resource](https://www.researchgate.net/publication/309035141_Urban_mining_spent_batteries_as_a_metalliferous_resource)

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El procedimiento experimental se realizó en cinco etapas fundamentales, estas fueron: i) Obtención de licor de lixiviados de batería el cual se usó como electrolito de trabajo y preparación de soluciones artificiales con las cuales se estudiaron el comportamiento de los analitos de mayor concentración presente en la solución de batería , ii) preparación de probetas de trabajo de cobre que serán usadas como sustrato de depósito ,iii) pruebas electroquímicas a las soluciones con el fin de estudiar el comportamiento de los analitos presentes bajo ciertos parámetros y definir cuál de estos lograría un recubrimiento adecuado , iv) electrodeposición bajo parámetros establecidos mediante la técnica de cronoamperometría y v) caracterización de los recubrimientos que presentaron las mejores condiciones al realizar las pruebas electroquímicas mediante la utilización de microscopia electrónica de barrido (SEM) y composición mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), caracterización electroquímica del recubrimiento mediante potencial de circuito abierto (OCP), voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

#### **3.1 OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS**

En esta primera etapa se inició con la obtención de un licor de lixiviados de batería el cual se utilizó como solución electrolítica en la electrodeposición de recubrimientos anticorrosivos. Esta fue adquirida mediante el procesamiento hidrometalúrgico de los polvos electródicos de las baterías gastadas de Ni HM, usando como agente lixivante HCl 4M con la presencia de una agitación mecánica

a 270 rpm durante un tiempo de 50 min <sup>21</sup>, al tener esta solución como electrolito de interés se procede a preparar tres soluciones artificiales cuyo pH presenta la misma concordancia con el licor de batería, sin embargo cada una de estas presenta una composición diferente entre sí, la primera tiene la misma concentración molar de Ni, la segunda la misma concentración molar Co y la tercera la misma concentración molar de Ni-Co que el licor de batería. (Ver anexo B)

### **3.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS DE COBRE QUE SERÁN USADOS PARA DEPOSITAR RECUBRIMIENTOS**

Se utilizo como sustrato de depósito probetas de alambre de cobre calibre 12 AWG con un aislamiento de PVC, se procede a pulir la superficie mediante la norma ASTM E 3-01, iniciando con lija # 80, pasando por la # 120, # 180, # 240, # 320, # 400 y # 600 como lija final con el propósito de obtener una superficie homogénea, se sumergieron las probetas en una solución de 25 ml etanol comercial y posterior a esto se utiliza un baño ultrasónico durante 5 minutos con el fin de eliminar posibles residuos de material desbastado, se elimina la humedad de la superficie con un secador durante 1 min, como siguiente paso se aísla la superficie que no se desea recubrir mediante teflón en politetrafluoroetileno (PTFE) de alta densidad, dejando descubierta la cara frontal del alambre el cual fue el lugar donde se realizó el respectivo depósito.

---

<sup>21</sup> BURBURE C, BUCHET J. Op. Cit.

### **3.3 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS A LAS SOLUCIONES CON EL PROPÓSITO DE ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO DE CADA UNA DE ESTAS BAJO CIERTOS PARÁMETROS**

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un matraz de tres bocas usada como celda. Como electrodo auxiliar se empleó una barra de grafito, como electrodo de trabajo un alambre de cobre, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl y como equipo de trabajo un potencióstato/galvanostato Gamry 750.

En esta etapa del procedimiento se evaluó el comportamiento de las diferentes soluciones mediante la técnica electroquímica voltamperometría cíclica, la cual consiste en la imposición de una serie de potenciales en un rango determinado y bajo una serie de velocidades de barrido con el propósito de evaluar el comportamiento de los elementos presentes en la solución bajo estos, se inicia con dos barridos en cada una de las soluciones desde -300 mV (V vs Ag/AgCl) como potencial inicial hasta -900 mV (V vs Ag/AgCl) como potencial final y variación de velocidades de barridos, las cuales fueron 25, 50, 75 y 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s con el propósito de estudiar el comportamiento de las reacciones en la solución y fenómenos que pudieran afectar la homogeneidad del recubrimiento tal como la evolución de hidrógeno.

### **3.4 DEFINICIÓN DE PARAMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN MEDIANTE EL ESTUDIO DE LAS PRUEBAS DE VOLTAMPEROMETRÍAS CÍCLICAS REALIZADAS**

Tras realizar el procedimiento anterior se asignan 5 potenciales para realizar el depósito, estos se establecen según el comportamiento estudiado de las soluciones al imponer el rango de potenciales y la perturbación que se presenta, los valores

escogidos fueron -600,-650,-700, -750,-800 mV (V vs Ag/AgCl) con una velocidad de depósito de 25 mV (V vs Ag/AgCl) /s durante 20 minutos.

### **3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS REALIZADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CRONOAMPEROMETRÍA**

**3.5.1 Caracterización morfológica y composición de los recubrimientos realizados.** Con el propósito de evaluar como primera instancia la homogeneidad de las superficies de los recubrimientos se procede a utilizar el microscopio óptico invertido Olympus GX71 con un aumento de 50 x y mediante esto poder visualizar el estado del recubrimiento y establecer la relación del depósito con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas y mediante esto proceder a realizar la primera caracterización de los parámetros que favorezcan un recubrimiento ideal. (ver anexo C)

Al evaluar los respectivos recubrimientos y establecer que los que presentaban una superficie más homogénea son los depósitos de -700 y -750 mV (V vs Ag/AgCl) se realiza la respectiva caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y composición elemental mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), en el equipo FEI Quanta 650 FEG, realizado en el Laboratorio de Microscopía, Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG).

**3.5.2 Caracterización electroquímica del depósito que presenta la mayor homogeneidad.** La caracterización electroquímica se realizó mediante las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), la cual se realizó durante una hora, después de esta se hizo espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con la imposición de un potencial periódico de  $\pm 10$  mV con referencia al potencial obtenido de la prueba de OCP con una frecuencia de 100000 Hz hasta 0,01 Hz con la medición de 10 puntos por década y como prueba final, voltametría de barrido lineal

(LSV) con un potencial de -300 mV hasta 300 mV con respecto al OCP. Las respectivas pruebas se llevaron a cabo en un matraz de tres bocas como celda, como electrodo auxiliar una barra de grafito, como electrodos de trabajo el sustrato de cobre recubierto con el depósito proveniente de la solución de baterías, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, como equipo de trabajo un potenciostato/galvanostato Gamry 750 y como electrolito una solución de NaCl 3.5 % porcentaje en peso.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

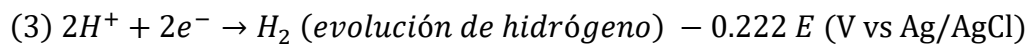
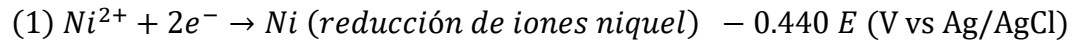
A continuación, se presentan los resultados obtenidos, el cual lo componen las pruebas electroquímicas realizadas a las soluciones artificiales y al licor preñado con el fin de establecer los potenciales más favorables donde el depósito presento las mejores condiciones de homogeneidad y estabilidad, posterior a esto la respectiva caracterización morfológica y electroquímica del recubrimiento escogido.

### 4.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS A LOS ELECTROLITOS

Con el objetivo de estudiar los potenciales de reducción de las especies iónicas presentes en la solución se realizaron voltametría cíclicas de barrido, utilizando un electrodo de cobre como electrodo de trabajo. Se inicio con la realización de dos barridos de potenciales, como potencial de partida -300 mV (V vs Ag/AgCl) hasta un potencial final de -900 mV (V vs Ag/AgCl) y se procede a repetir una vez más, estos barridos se le hicieron a cada una de las soluciones utilizando diferentes velocidades, las cuales fueron a 25, 50, 75 y 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (ver Anexo D) con el propósito de estudiar si se podía observar los valores máximos de los picos cuando en el sistema ocurre un control difusional, pero en este caso la evolución de hidrógeno solapa con cualquier condición limitante y por ende no es posible determinar esta tendencia.

Además, se busca establecer cuál de estas velocidades permiten desarrollar de mejor forma las reacciones y también evitar la mayor cantidad de evolución de hidrógeno, por consiguiente, tras evaluar cada una de las velocidades anteriormente dichas, se establece que la velocidad más adecuada es la de 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  porque en ésta se logra obtener un desplazamiento de la respuesta de las reacciones,

logrando que se comiencen a presentar en potenciales mayores donde se podrían lograr una menor presencia de burbujas y posterior a esto reacciones más prolongadas debido a que esta permitiría que se desarrollaran por más tiempo y así lograr la mayor presencia de elementos en la superficie del sustrato mediante la reducción de los analitos presente a través de las siguientes posibles reacciones:



En la figura 1 se puede evidenciar el desplazamiento de la curva cuando se realiza el segundo barrido, esto ocurre debido a que los elementos depositados forman una superficie tridimensional cuya área es mayor al del electrodo de trabajo inicial, ocasionando como efecto un desplazamiento hacia corrientes más negativas, además, al depositarse elementos cuya afinidad eléctrica mejora la conductividad permiten un desplazamiento de los potenciales hacia niveles más positivos, de igual modo los elementos depositados tales como el níquel y el cobalto <sup>22</sup> presentan una mayor afinidad con ciertos fenómenos como es la evolución de hidrógeno.

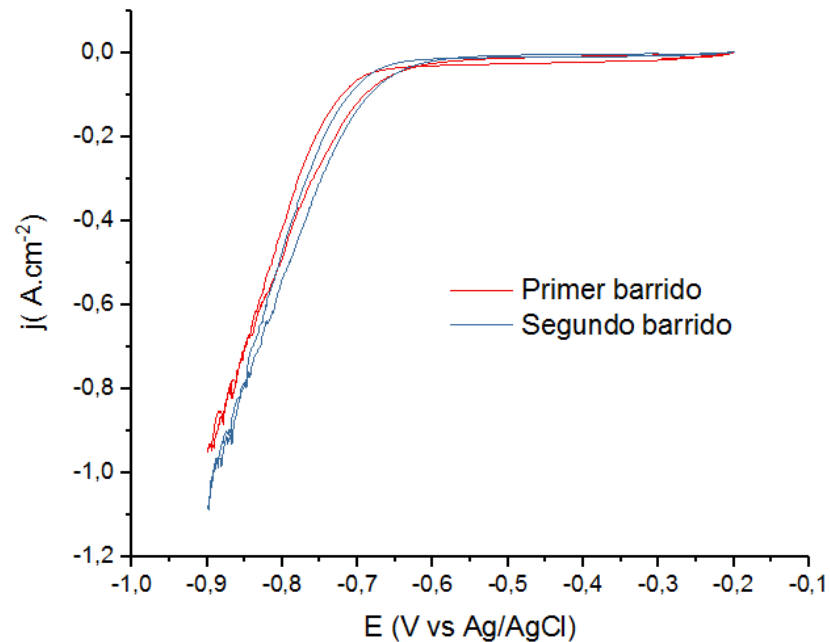
La evolución de hidrógeno en la superficie del electrodo afecta la respuesta obtenida por parte de la corriente, por ende es posible apreciar este efecto sobre los datos obtenidos y la variación de la continuidad de las líneas que hacen parte de los voltamperogramas, estos cambios en la linealidad comienzan a disminuir cuando el barrido de potenciales es menor de los -800 mV (V vs Ag/AgCl) y se pronuncia con mayor evidencia al imponerse potenciales más negativos, por consiguiente, se estableció un rango de potenciales donde se comienzan a evidenciar la presencia

---

<sup>22</sup> AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Handbook committee; metals handbook / COORDINATOR William G. Wood 9 edición

de mayor cantidad de reducción de elementos y una baja perturbación de la linealidad de la curva debido a la evolución de hidrógeno, siendo -600 mV (V vs Ag/AgCl) el potencial inicial y como potencial final se estableció -800 mV (V vs Ag/AgCl), este se impuso debido a la gran presencia de la inestabilidad de las curvas producto de la evolución de hidrógeno al disminuir los potenciales hacia valores más negativos, por ende a partir de potenciales más decrecientes afecta de manera significativa los datos obtenidos y se determina que la gran presencia de burbujas en la superficie del electrodo conllevaría a tener un recubrimiento sin homogeneidad y con presencia de espacio sin recubrir por acumulación de estas en la superficie, tras realizar esta observación, se determinan cinco potenciales de deposición, los cuales fueron -600,-650,-700,-750 y -800 mV (V vs Ag/AgCl), se procede a evitar potenciales menores por la posible cantidad de hidrogeno que se llegue a presentar.

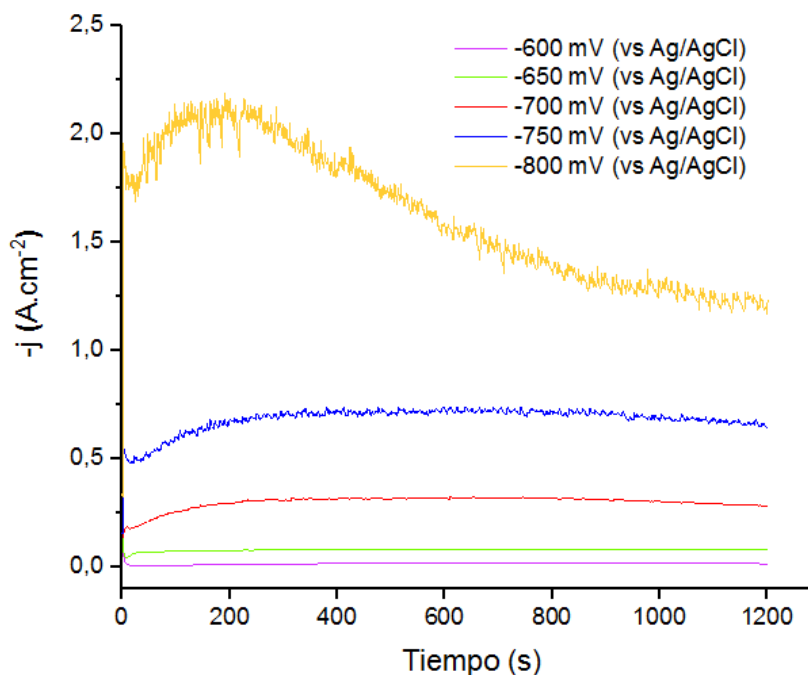
**Figura 1. Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito la solución de batería con una velocidad de 25 mV/s, como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C.**



En la figura 2 se presentan los cronoamperogramas obtenidos al realizar electrodeposición potenciostática aplicando diferentes potenciales, desde -600 hasta -800 mV (V vs Ag/AgCl) con una variación de -50 mV (V vs Ag/AgCl) entre cada uno. Donde se permite visualizar el comportamiento de cada uno de estos a lo largo de su deposición, en la primera curva a -600 mV (V vs Ag/AgCl) se evidencia un leve incremento de corriente, esto se debe a que en este punto las reacciones se comienzan a presentar, en -650 mV (V vs Ag/AgCl) se observa un leve incremento en comparación con la anterior, lo que permite inducir que en este punto se comienzan a presentar una mejor activación del sistema y por consiguiente mayor cantidad de especies reducidas, a partir de -700 mV (V vs Ag/AgCl) se visualiza un incremento considerable de la respuesta del sistema lo que permite saber que en este punto las reacciones ocurren en una mayor cantidad y se logra

presentar un recubrimiento más grueso en la superficie del electrodo de trabajo, sin embargo, se evidencia los primeros inicios de la falta de linealidad del trazo, lo cual permite confirmar también el aumento de la evolución de hidrogeno, en la prueba a -750 mV (V vs Ag/AgCl) se logra obtener una corriente alrededor del doble de la anterior, lo que nos indica que se llevan a cabo más reacciones y por consiguiente el recubrimiento presenta una mayor cantidad de elementos en comparación con el anterior, al realizar el ultimo deposito a -800 mV (V vs Ag/AgCl) y comparar con los anteriores se concluye que este presenta la mayor actividad de elementos debido a su gran pico de corriente, sin embargo, al transcurrir la prueba se observa una disminución considerable de esta cuando transcurren 200 segundos, lo que se podría establecer que esto se debe a que los elementos se consumen de manera rápida o la reacción de hidrogeno produce una gran cantidad de burbujas lo que generaría una falta de homogeneidad en el recubrimiento debido a que estas se adhieren en la superficie y obstaculizan la presencia de elementos en ciertas zonas, por consiguiente, se determina que los recubrimientos que tendrán mayor homogeneidad y presencia de elementos valiosos serán los realizados a -700 y -750 mV (V vs Ag/AgCl) .

**Figura 2. Cronopotencioamperogramas obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de batería con una velocidad de depósito de 25 mV/s, como electrodo auxiliar una barra de grafito como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C, t: 20 minutos. Desde -600 hasta -800 mV (V vs Ag/AgCl).**



**Tabla 1. Carga total de los depósitos realizados mediante la técnica de cronoamperometría utilizando diferentes potenciales, desde -600 hasta -800 mV (V vs Ag/AgCl) con una variación de -50 mV (V vs Ag/AgCl) entre cada uno durante 20 minutos.**

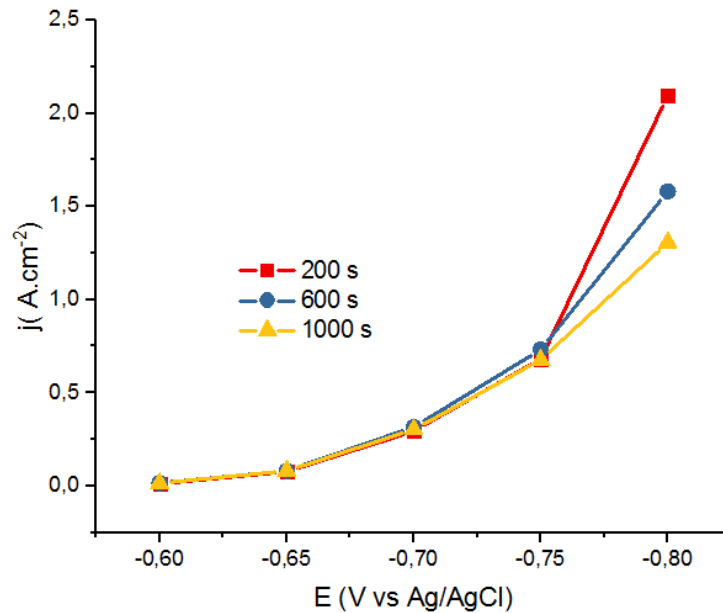
Potencial de depósito (mV vs Ag/AgCl)	-600	-650	-700	-750	-800
Carga total del depósito (C)	16,55	95,72	358,08	819,06	1945,90

Con el propósito de establecer la relación del tipo de control que se presenta y en qué momento ocurre el cambio de este, se procede a graficar la densidad de corriente versus el potencial utilizado para realizar los recubrimientos, se toma como

referencia tres periodos de tiempo donde se producen cambios en el comportamiento del cronoamperograma de la figura 2 y se determina el posible comportamiento. En la figura 3 se observa la tendencia que presentan los recubrimientos a lo largo de su deposición, una tendencia exponencial generalizada en los tres tiempos, un comportamiento ligado a un control cinético, el cual está dominado por la transferencia de electrones en las reacciones que se desarrollan en el sistema, en el último potencial utilizado se evidencia una disminución de los potenciales, un comportamiento relacionado a un control difusional.

Otro aspecto que es posible observar es la linealidad entre ellos durante los primeros 1000 segundos en los recubrimientos de -600 hasta -750 mV (V vs Ag/AgCl), lo que indica que en esos momentos se presenta un comportamiento parecido entre ellos y el control que gobierna la reacción es el mismo, el cual es un control cinético. En -800 mV (V vs Ag/AgCl) se visualiza una disminución de la corriente en cada uno de los tiempos, esto se debe a que posiblemente se está presentando un bloqueo de la superficie por la adherencia de burbujas y la reducción de analitos no logra llegar a la superficie ocasionando esto y a su vez un cambio del tipo de control que gobierna la reacción, en este caso un control difusional.

**Figura 3. Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de estabilidad a 200, 600 y a 1000 s de las cronoamperometrías realizadas de -600 a -800 mV (V vs Ag/AgCl).**



## 4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

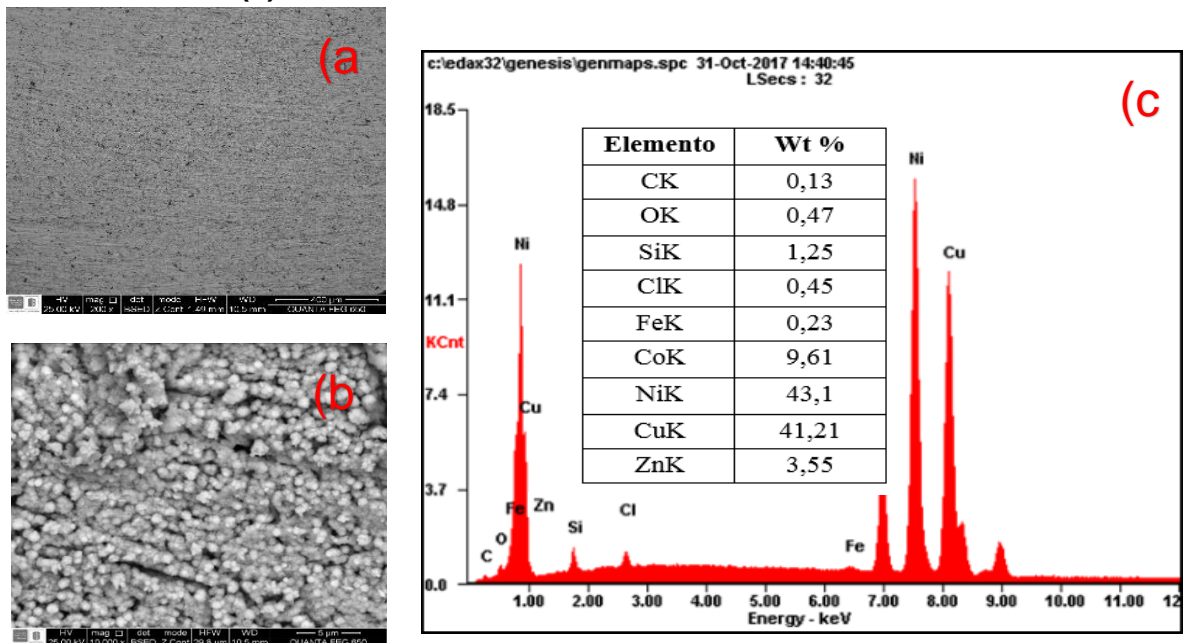
A los recubrimientos seleccionados se les realizó la caracterización morfológica en la cual se pudo evidenciar los efectos de las burbujas generadas en el proceso, en la figura 4 y figura 5 se aprecian los resultados obtenidos tras realizar estas pruebas, la cual nos muestra pequeños puntos negros (ver figura 4 a y figura 5 a) en diferentes zonas a lo largo del depósito de forma circular y amorfos, esto indica que los recubrimientos poseen zonas donde las burbujas no permitieron un depósito adecuado.

Se aprecian en la morfología de los recubrimientos una formación de nódulos esféricos uniformes de grano fino (ver figura 4 b y figura 5 b) los cuales son característicos en la formación de depósitos de Ni-Co<sup>23</sup>, además, el tamaño de estos infiere según el tipo de voltaje suministrado, en la formación de los nódulos del recubrimiento donde se presenta un menor voltaje, el tamaño es mayor.

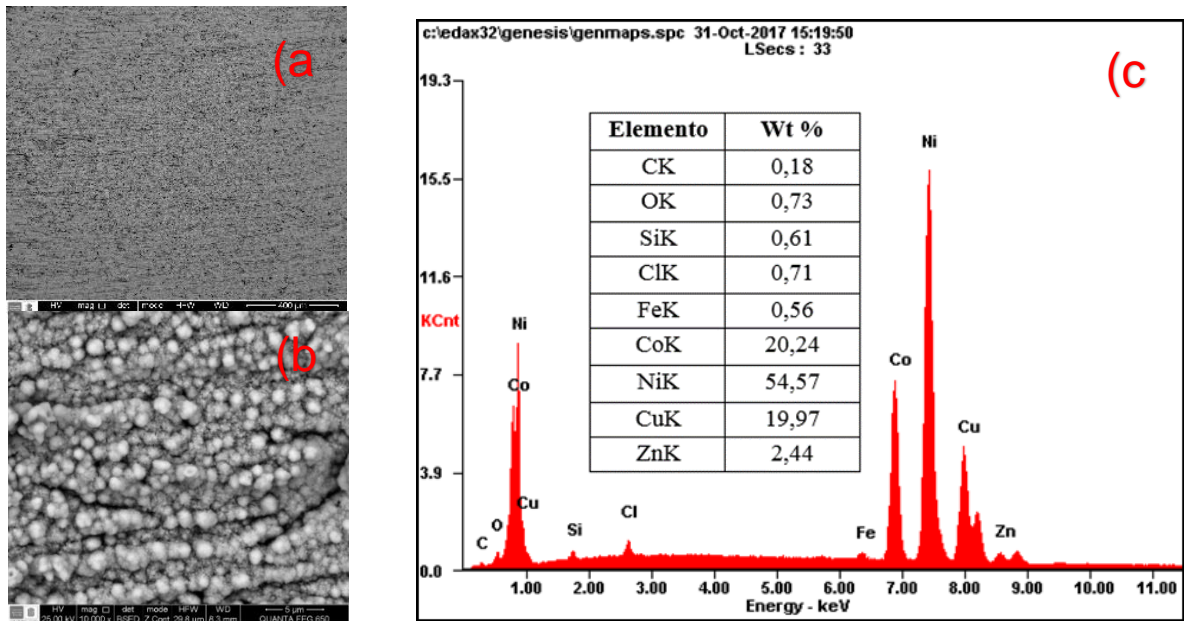
<sup>23</sup> HAGAROVA Maria, JAKUBECZYOVA Dagmar & CERVOVA Jana. Microstructure and properties of electroplated Ni-Co alloy coatings. 2015

Al observar los resultados de la cantidad de elementos presentes en los recubrimientos se evidencia una disminución significativa en la cantidad de Cu detectado en el electrodo recubierto a -750 mV (V vs Ag/AgCl) (ver Figura 5 c), esto se debe a que posiblemente el haz de electrones de la prueba detecto menor cantidad de sustrato debido al espesor del recubrimiento, lo que indicaría que este presenta mayor espesor en comparación con el realizado bajo la condición de -700 mV (V vs Ag/AgCl), adicional a esto, también se observa el incremento de 110.40% Co y 26.61% Ni, lo que nos procede a establecer que este presenta las mejores condiciones y por eso este será el recubrimiento seleccionado para realizar la caracterización electroquímica.

**Figura 4. Imágenes SEM del recubrimiento obtenido por deposición potencioestática -700 mV (V vs Ag/AgCl), T: 25 °C, t: 20 minutos. (a), 200 X ampliación original, (b) 10.000 X ampliación original, (c) espectros y porcentaje en peso de elemento EDS de la composición del recubrimiento en toda el área de (a).**



**Figura 5. Imágenes SEM del recubrimiento obtenido por deposición potencioestática -750 mV (V vs Ag/AgCl), T: 25 °C, t: 20 minutos. (a), 200 X ampliación original, (b) 10.000 X ampliación original, (c) espectros y porcentaje en peso de elemento EDS de la composición del recubrimiento en toda el área de (a).**

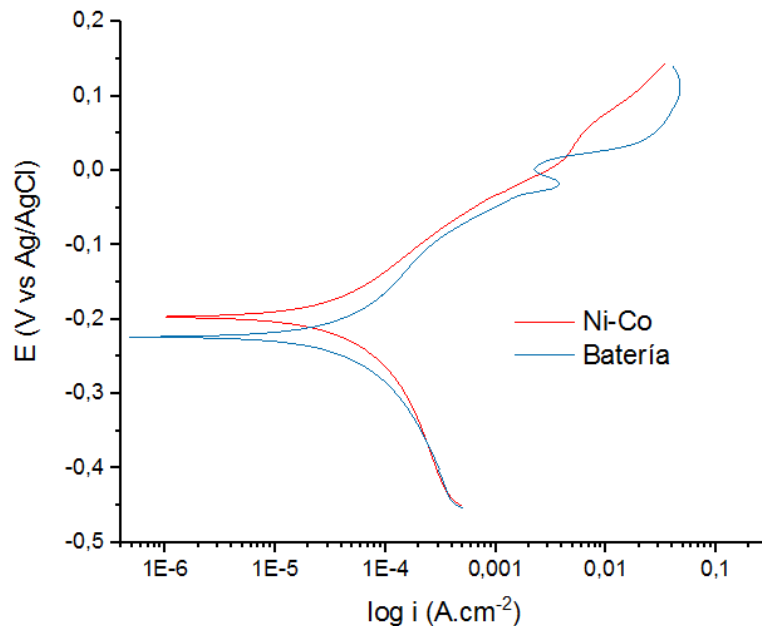


### 4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización se le realizó al recubrimiento seleccionado anteriormente y se hizo uno adicional utilizando las mismas condiciones del anterior pero se utilizó como electrolito la solución artificial de Ni-Co, esto se realizó con el fin de comparar los dos, se comenzó con la prueba de circuito abierto (OCP), con esta se buscó conocer el potencial donde se encuentran en equilibrio los elementos que conforman cada uno, el potencial del recubrimiento de batería es de -159 mV (V vs Ag/AgCl) y el de Ni-Co -155 mV (V vs Ag/AgCl), se puede apreciar que los valores son muy parecidos pese a que el recubrimiento de batería contiene mayor cantidad de elementos.

En la figura 6 se puede apreciar las curvas de polarización de los dos recubrimientos, la línea azul representa los resultados obtenidos al realizar las pruebas al recubrimiento de batería, en estas se puede apreciar un comportamiento de pasivación en la rama anódica una tendencia que no se observa en los resultados del recubrimiento de Ni-Co, los cuales son los representados en la línea roja, esto quizás se debe a los elementos adicionales presentes en el primero, los cuales permiten que se lleve a cabo este fenómeno y por ende genere una menor tendencia a corroerse, además, se evidencia un valor menor del  $i_{corr}$  del recubrimiento de batería (ver tabla 1), lo que nos indica que este presenta una menor tendencia a la corrosión, el menor valor de  $e_{corr}$  y pendientes de tafel lo obtuvo el recubrimiento de Ni-Co, posiblemente esto se debe a la formación de un óxido estable en la superficie, lo que generaría la disminución de la transferencia de electrones y por ende estos resultados.

**Figura 6. Curvas de voltametría de barrido lineal del recubrimiento de solución artificial de Ni-Co y solución de lixiviados de residuos de batería con un potencial de -300 mV hasta 300 mV con respecto al OCP a una velocidad de 1  $mV.s^{-1}$ .**



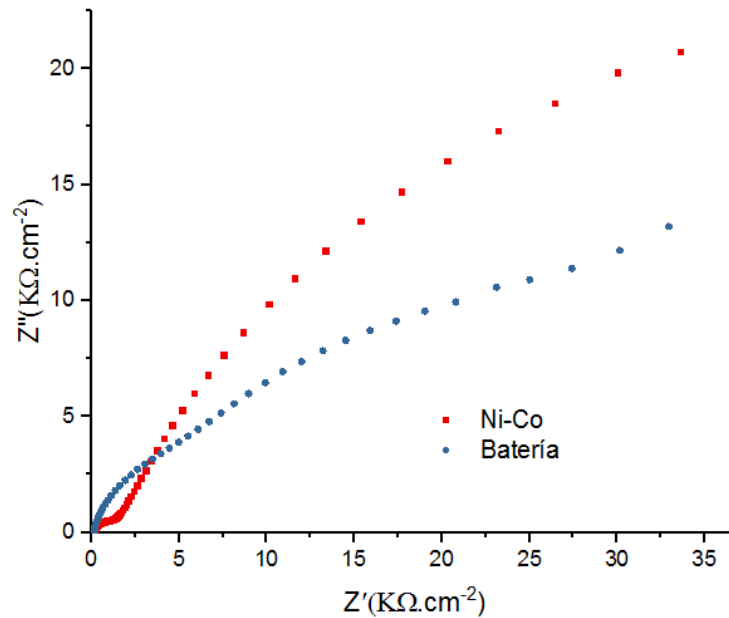
**Tabla 2. Parámetros electroquímicos de corrosión obtenidos mediante las curvas de voltametría de barrido lineal realizadas a los recubrimientos de Ni-Co y recubrimiento de batería.**

<b>Muestra</b>	<b>OCP (V) Ag/AgCl</b>	<b>I corr (A cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>E corr (V)Ag/AgCl</b>	<b>β<sub>α</sub> (mVdec<sup>-1</sup>)</b>	<b>β<sub>c</sub> (mVdec<sup>-1</sup>)</b>
<b>Ni-Co</b>	-0.155	2.69x10 <sup>-5</sup>	-0.190	93	-121
<b>Batería</b>	-0.159	1.94x10 <sup>-5</sup>	-0.220	66	-84

En la figura 7 se observa el diagrama de Nyquist de los dos recubrimientos realizados, en el eje horizontal se ubican los valores de impedancia real los cuales se relacionan con los procesos resistivos, en los valores obtenidos a frecuencias bajas se deben a la resistencia de transferencia de carga y en frecuencias más altas se atribuyen a la resistencia presentada por el electrolito empleado, en el eje vertical se ubican los valores de la impedancia imaginaria, estos hacen referencia a los procesos capacitivos, los resultados obtenidos del recubrimiento de batería representan los valores más altos, llegando al alrededor de 35 mil  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

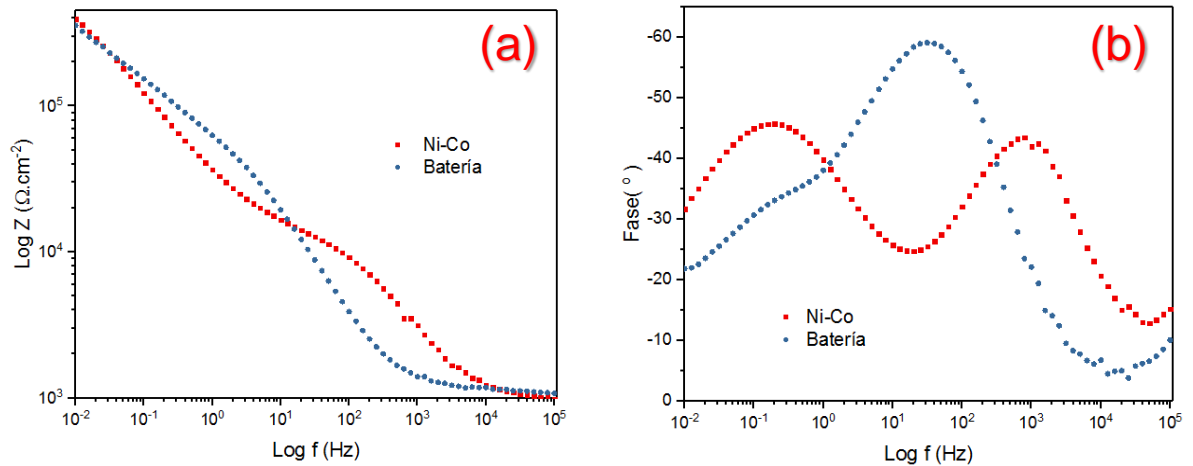
El recubrimiento realizado con la solución artificial de níquel cobalto se observan la tendencia a la formación de dos capas que conforman el trazo del diagrama, siendo la primera y el de la batería una sola capa compacta.

**Figura 7. Diagrama de Nyquist del recubrimiento de solución artificial de Ni-Co y recubrimiento de solución de batería desde 10 KHz hasta 0,01 Hz.**



En la figura 8 es posible observar los diagramas de Bode de las pruebas de corrosión realizadas a los recubrimientos de Ni-Co y de batería. La línea azul representa los datos obtenidos en las pruebas realizadas al recubrimiento con solución de batería y la línea roja los datos del recubrimiento de solución artificial de Ni-Co. En la figura 8 a), se observa una resistencia total muy parecidas, pero en el trazo de los datos se observa un retraso alrededor de  $10^1 \log f$  (Hz) por parte del recubrimiento de batería, lo que indicaría que este presenta una mejor protección del material y mayor homogeneidad que en el de Ni-Co y en la figura 8 b) se observa la representación de una constante de tiempo en la línea azul, la cual presenta su máximo alrededor de los  $-60^\circ$  y se sostiene durante un largo periodo de frecuencias, lo que indica que este presentara mayor resistencia a la corrosión en tiempos largos, también tiene relación con un comportamiento capacitivo y al realizar el estudio de las líneas rojas nos indica la respuesta del recubrimiento de Ni-Co, la cual la conforman dos constantes de tiempo, lo que confirmaría la presencia de dos posibles semicírculos en la figura 7, pese a que estos dos picos máximos no se comparan con el obtenido en el otro, siguen siendo considerablemente altos.

**Figura 8. Diagrama de Bode de los recubrimientos de Ni-Co y Batería realizados mediante la técnica de cronoamperometría utilizando un potencial de -750 mV (V vs Ag/AgCl) durante 20 minutos. a) Log f (Hz) vs Log Z ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) y b) Log f (Hz) vs Fase ( $^{\circ}$ ).**



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta investigación, se puede establecer que es posible darle un uso a los residuos de baterías de Ni-MH mediante el procesamiento de los lixiviados obtenidos, en este caso en la realización de recubrimientos anticorrosivos, que lograría darle un valor añadido en su uso y con esto incentivar a las diferentes industrias a implementar este tipo materia prima en sus diferentes procesos que permitirían disminuir costos en la elaboración de sus productos y adicional a esto mitigar el impacto ambiental que se ha venido presentando en los últimos años al no tratarse adecuadamente estos.

## 5. CONCLUSIONES

Se logró obtener recubrimientos de níquel y cobalto mediante técnicas electroquímicas a partir de un licor de batería proveniente de un proceso hidrometalúrgico realizado a un conjunto de residuos de baterías de Ni-MH, este fue posible realizarlo mediante la técnica de cronoamperometría utilizando como potencial de depósito  $-750\text{ mV}$  (V vs Ag/AgCl) durante 20 minutos, esta condición presentó un incremento de 110.40% Co y 26.61% Ni en comparación con otras condiciones estudiadas y una morfología de nodos circulares con la presencia de puntos brillantes, una característica física común de los recubrimientos de níquel-cobalto con presencia de otros elementos.

Los resultados obtenidos mediante las pruebas de corrosión, indica que este presenta una protección anticorrosiva mayor a los obtenidos en recubrimientos que solo presentan níquel y cobalto, lo que conllevaría a establecer que la incorporación de otros elementos ayudarían al aumento de esto y no generaría afectación en su función.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Handbook committee; metals handbook / COORDINATOR William G. Wood 9 edición

ANGARITA MANZANO Jesús Alberto Determinación de la composición química de los lixiviados provenientes en el tratamiento Hidrometalúrgicos de los polvos eléctricos de baterías desechadas NI- MH 2017

BAEZA REYES Alejandro y GARCIA MENDOZA Arturo de Jesús Principios de electroquímica analítica Colección de documentos de apoyo. UNAM 6/1/2011

BESENHARD, J. Handbook of Battery Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 1999

BLANCO S, RODRIGUEZ R, DELVASTO P. Influence of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions on the electrodeposition of Ni-Co alloys: Implications for the recycling of Ni-MH batteries. 2017

BURBURE C, BUCHET J. (). Renal and Neurologic Effects of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic in Children: Evidence of Early Effects and Multiple Interactions at Environmental Exposure Levels, de Environ Health Perspect 2006 [en línea] disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1440785/>

CHI, B., LI, J., YANG, X., GONG, Y., & WANG, N. Deposition of Ni-Co by cyclic voltammetry method and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction.

*International Journal of Hydrogen Energy*, 30(1), 29–34. 2005  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.032>

COLMENARES A, ROMERO C, MOCCIA A ORTEGA R, LÓPEZ J, DELVASTO P. Valorización hidrometalurgia de los materiales catódicos y anódicos de baterías recargables gastadas de tipo Ni-MH.2015

DELVASTO P, NIÑO-AVENDAÑO C , MORENO I Minería urbana de Pedro Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. Retrieved January 29, 2020, [en línea] disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/309035141\\_Urban\\_mining\\_spent\\_batteries\\_as\\_a\\_metalliferous\\_resource](https://www.researchgate.net/publication/309035141_Urban_mining_spent_batteries_as_a_metalliferous_resource)

DELVASTO, Pedro, NIÑO-AVENDAÑO. C., & MORENO, I. Urban mining : spent batteries as a metalliferous resource. In D.C. TÉLLEZ & D. Y.P. TRIANA(Eds.), Proceedings of the VII Congreso Internacional de Materiales (CIM 2015). 28-30 October (p.1459). 2015

DÍAZ ROJAS, Yury Mayerli. Impacto ambiental de las actividades extractivas en Colombia 2017 [en línea] disponible en: <https://repository.ucatolica.edu.co/handle/10983/14627>

FAULKNER ,L.R.Fundamentals and Applications. 2004

GEORGE. A. & DI BARRI Modern Electroplating (M. SCHLESINGER & M.P. IBM. Eds).New Jersey:John Wiley & Sons 2010

HAGAROVA Maria, JAKUBECZYOVA Dagmar & CERVOVA Jana. Microstructure and properties of electroplated Ni-Co alloy coatings. 2015

LI, L., XU, S., JU, Z. & WU, F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy*. 100(1-2), 2009 pp, 41-46.

LINDEN, D. & REDDY, T. *Handbook of Batteries* (Third ed.). New York, United States of America: The McGraw-Hill Companies. 2002

LOWENHEIM F. A. *Modern Electroplating*. vol, 111. 1964

MINISTERIO DE AMBIENTE VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297. Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión Ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. p. 10. 2010 [en línea] disponible en: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/249-plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-sin-galeria-15#resoluci%ED%AF%83%ED%B3%A6n>

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE Colombia le apuesta a las 9R en economía circular Retrieved January 25, 2020, [en línea] disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/index.php/noticias/4225-colombia-le-apuesta-a-las-9r-en-economia-circular>

MÜLLER, T., & FRIEDRICH, B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *Journal Of Power Sources*, 158(2), 2006 1498-1509

NOGUEIRA, C. & MARGARIDO, F. Battery Recycling by Hydrometallurgy: Evaluation of Simultaneous Treatment of Several Cell Systems. En M. Salazar-Villalpando, N. Neelameggham, D. Guillen, S. Pati, & G. Krumdick (Edits.), *Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies* (pp. 227-234). The Minerals, Metals, & Materials Society

NOTICIAS ONU. ¿Qué es la economía circular y cómo cuida del medio ambiente? Retrieved January 25, 2020, from [en línea] disponible en: <https://news.un.org/es/interview/2018/12/1447801>

ORTIZ R. Reynaldo, MARTINEZ Yris HERNANDEZ Ricardo Técnicas electro analíticas Parte II Voltamperometría Mérida: Universidad de Los Andes Facultad de Ciencias Departamento de química Laboratorio de Análisis instrumental. 2006

PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D. & MONTEREALI, M. Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals. Waste Management, 25(2), 2005 221-226

RAMÍREZ RAMÍREZ Calixto Minerales industriales: su importancia económica. México, D.F., 20 de septiembre 2007 [en línea] disponible en: <http://www.ai.org.mx/ai/archivos/coloquios/3/Minerales%20Industriales%20su%20Importancia%20Economica.pdf>

ROSE. I. & WHITTINGTON. C. Nickel Plating Handbook. In Surface Engineering. 2014 <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.a0001245>

ROSE. I.. & WHITTINGTON. C. (). Nickel Plating Handbook. In Surface Engineering. 2014 [en línea] disponible en: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.a0001245>

SCOTT, K. Nickel-Metal Hydride batteries. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (pp. 199-208). Elsevier B.V. 2009

VINCENT, C. & SCROSATI, B. Modern Batteries - An Introduction to Electrochemical Power Sources (Second ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann. 1997

WANG, J. Analytical Electrochemistry (3rd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons. 2006

WU, F., XU, S., LI, L., CHEN, S., XU, G. & XU, J. Recovery of valuable metals from anode material of hydrogen-nickel battery . Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19(2), 468-473 2009

ZAMBRANO COLMENARES Antonio, DIAZ SALAVERRIA Jeaniscar & DELVASTO Pedro Caracterización de los compuestos químicos obtenidos al emplear ácido acético como agente lixivante en el tratamiento hidrometalúrgico de pilas Ni-MH desechada...: Universidad Industrial de Santander. Retrieved January 26, 2018, [en línea] disponible en: <http://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2095/eds/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=b0caa778-3231-4e11-b9bf-e8afa3bf3a0e%40pdc-v-sessmgr03>

## ANEXOS

### Anexo A. Tabla de concentración de los elementos presentes en la solución de batería.

**Tabla 3.** Composición de licor de batería mediante el análisis por espectroscopia de absorción atómica (AA) para los elementos Ni, Co, Fe, Mn, Zn y tierras raras.

Elemento	Concentración [g/L]	Concentración [M]
Níquel (Ni)	26,912	0,458
Manganeso (Mn)	0,700	0,028
Hierro (Fe)	1,905	0,0341
Zinc (Zn)	$0,698 \times 10^{-3}$	$1,067 \times 10^{-5}$
Cobalto (Co)	1,905	0,032
Lantano (La)	1,407	0,010
Cerio (Ce)	0,418	2,988
Praseodimio (Pr)	0,089	$6,316 \times 10^{-3}$
Samarium (Sm)	0,177	$1,177 \times 10^3$
Neodimio (Nd)	0,392	$2,720 \times 10^3$

## **Anexo B. Balance para la preparación de soluciones artificiales.**

A partir de la concentración de ácido clorhídrico es posible determinar el pH del licor preñado.

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$$

Sabiendo que la relación del ácido es 1:1 entre sus componentes, se establece que la concentración de iones de  $\text{H}^+$  es 4M.

$$\text{pH} = -\text{Log} [4] = -0,602$$

### **ANEXO B.1. Balance de solución artificial base Ni.**

Se procede establecer la relación de la cantidad de Ni necesario en la preparación de una solución artificial cuya concentración sea la misma pero su volumen sea una cuarta parte.

$$26,912 \text{ g Ni} \rightarrow 1 \text{ L}$$

$$X \rightarrow 0,250 \text{ L}$$

$$X = \frac{26,921 \text{ g} \times 0,250 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 6,729 \text{ g Ni}$$

X= cantidad de Ni en g necesario para la preparación de la solución artificial base Ni.

Al establecer que la cantidad necesaria de Ni (6,729 g) se procede a establecer la cantidad de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que se necesita para esta solución, por consiguiente, se establece la cantidad de g que contiene un mol de este compuesto.

$$1 \text{ mol NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 58,693 + (35,453 \times 2) + (6 \times 2) + (16 \times 2)$$

$$1 \text{ mol NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,599 \text{ g NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Al encontrar la cantidad de g que contiene el  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se estableció la relación entre los g de Ni y los g de este compuesto y así la cantidad necesaria de este compuesto en la preparación de la solución artificial base Ni.

$$58,693 \text{ g Ni} \rightarrow 237,599 \text{ g NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$6,729 \text{ g Ni} \rightarrow X_1$$

$X_1$  = cantidad de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  necesario para la preparación de la solución artificial base Ni.

$$X_1 = \frac{6,729 \text{ g Ni} \times 237,599 \text{ g NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}}{58,693 \text{ g Ni}} = 27,243 \text{ g NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Después de conocer la cantidad de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  necesario se debe también saber la cantidad de Cl presente en este compuesto y con esto poder conocer la cantidad de HCl que se debe adicionar para completar una solución con 4M HCl y con esto tener el mismo pH.

Conociendo la relación  $M = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  y partiendo que es necesario 4M HCl y el volumen de la solución artificial es 0,250 L se calcula:

$$4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{HCl} = \frac{Y}{0,250 \text{ L}}$$

$$X2 = 4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{HCl} * 0,250 \text{ L}$$

$$X2 = 1 \text{ mol}$$

X2= cantidad de moles de HCl necesarias para la preparación de la solución artificial de Ni.

Se conoce la cantidad de moles de HCl, ahora se establece la cantidad de g de HCl necesarias.

$$1 \text{ mol HCl} = 1 \text{ g H} + 35,453 \text{ g Cl}$$

$$1 \text{ mol HCl} = 36,453 \text{ g HCl}$$

Tras saber los g de HCl se tuvo que tener en cuenta que a esta solución se le agregaron g de Cl al adicionar  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

$$70,906 \text{ g Cl} \rightarrow 237,599 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$X3 \text{ g Cl} \rightarrow 27,243 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$X3 = \frac{70,906 \text{ g Cl} \times 27,243 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{237,599 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 8,129 \text{ g Cl}$$

X3= cantidad de Cl en g presentes en 27,243 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Como se conoció el valor de X3 y 1 mol HCl contiene 35,453 g Cl se necesitaría conocer cuántos g de Cl se tendría que agregar mediante la adición de HCl.

$$X4 = 35,453 \text{ g Cl} - 8,129 \text{ g Cl}$$

$$X4 = 27,323 \text{ g Cl}$$

X4= cantidad necesaria de Cl en g.

$$35,453 \text{ g Cl} \rightarrow 36,453 \text{ g HCl}$$

$$27,323 \text{ g Cl} \rightarrow X5$$

$$X5 = \frac{27,323 \text{ g Cl} \times 36,453 \text{ g HCl}}{35,453 \text{ g HCl}} = 28,093 \text{ g HCl}$$

X5= cantidad de g HCl faltante.

Se utilizo HCl de laboratorio con una pureza del 37% p/p con una densidad de 1,184 g/mL por consiguiente es necesario conocer la cantidad necesaria de este.

Debido a la pureza del HCl y conociendo la información de esta por la ficha técnica se establece una relación entre la densidad y la pureza y con esto hallar la cantidad de g del ácido en 1 mL.

$$X6 = 1,184 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 37\% \text{ p/p} = 0,4380 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

X6= cantidad de g HCl en 1 mL de esta misma.

Después de conocer X5 y saber X6 se procede a calcular X7.

$$0,438 \text{ g HCl} \rightarrow 1 \text{ mL}$$

$$28,094 \text{ g HCl} \rightarrow Y3 \text{ mL}$$

$$X7 = \frac{28,094 \text{ g HCl} \times 1 \text{ mL}}{0,438 \text{ g HCl}} = 64,141 \text{ mL HCl}$$

X7=cantidad de HCl de laboratorio al 37% p/p necesario para completar la solución.

### **ANEXO B.2. Balance de solución artificial base Co.**

Se procede establecer la relación de la cantidad de Co necesario en la preparación de una solución artificial cuya concentración sea la misma pero su volumen sea una cuarta parte.

$$1,905 \text{ g Co} \rightarrow 1 \text{ L}$$

$$Z \rightarrow 0,250 \text{ L}$$

$$Z = \frac{1,905 \text{ g} \times 0,250 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 0,476 \text{ g Co}$$

Z= cantidad de Co en g necesario para la preparación de la solución artificial base Co.

Al establecer que la cantidad necesaria de Co (0,476 g) se procede a establecer la cantidad de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que se necesita para esta solución, por consiguiente, se establece la cantidad de g que contiene un mol de este compuesto.

$$1 \text{ mol CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 58,933 + (35,453 \times 2) + (6 \times 2) + (16 \times 2)$$

$$1 \text{ mol CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,839 \text{ g CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Al encontrar la cantidad de g que contiene el  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se estableció la relación entre los g de Co y los g de este compuesto y así la cantidad necesaria de este compuesto en la preparación de la solución artificial base Co.

$$58,933 \text{ g Co} \rightarrow 237,839 \text{ g CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0,4763 \text{ g Co} \rightarrow Z_1$$

$Z_1$  = cantidad de  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  necesario para la preparación de la solución artificial base Co.

$$Z_1 = \frac{0,4763 \text{ g Co} \times 237,839 \text{ g CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}}{58,933 \text{ g Co}} = 1,922 \text{ g CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Después de conocer la cantidad de  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  necesario se debe también saber la cantidad de Cl presente en este compuesto y con esto poder conocer la cantidad de HCl que se debe adicionar para completar una solución con 4M HCl y con esto tener el mismo pH.

Conociendo la relación  $M = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  y partiendo que es necesario 4M HCl y el volumen de la solución artificial es 0,250 L se calcula:

$$4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{HCl} = \frac{Z_2}{0,250 \text{ L}}$$

$$Z2 = 4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{HCl} * 0,250 \text{ L}$$

$$P = 1 \text{ mol}$$

Z2= cantidad de moles de HCl necesarias para la preparación de la solución artificial de Co.

Se conoce la cantidad de moles de HCl, ahora se establece la cantidad de g de HCl necesarias.

$$1 \text{ mol HCl} = 1 \text{ g H} + 35,453 \text{ g Cl}$$

$$1 \text{ mol HCl} = 36,453 \text{ g HCl}$$

Tras saber los g de HCl se tuvo que tener en cuenta que a esta solución se le agregaron g de Cl al adicionar  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

$$70,906 \text{ g Cl} \rightarrow 237,839 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$Z3 \text{ g Cl} \rightarrow 1,922 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$Z3 = \frac{70,906 \text{ g Cl} \times 1,922 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{237,839 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,573 \text{ g Cl}$$

Z3= cantidad de Cl en g presentes en 0,573 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Como se conoció el valor de Z3 y 1 mol HCl contiene 35,453 g Cl se necesitaría conocer cuántos g de Cl se tendría que agregar mediante la adición de HCl.

$$Z4 = 35,453 \text{ g Cl} - 0,573 \text{ g Cl}$$

$$Z4 = 34,88 \text{ g Cl}$$

Z4= cantidad necesaria de Cl en g.

$$35,453 \text{ g Cl} \rightarrow 36,453 \text{ g HCl}$$

$$34,88 \text{ g Cl} \rightarrow Z5$$

$$Z5 = \frac{34,88 \text{ g Cl} \times 36,453 \text{ g HCl}}{35,453 \text{ g HCl}} = 35,864 \text{ g HCl}$$

Z5= cantidad de g HCl faltante.

Se utilizo HCl de laboratorio con una pureza del 37% p/p con una densidad de 1,184 g/mL por consiguiente es necesario conocer la cantidad necesaria de este.

Debido a la pureza del HCl y conociendo la información de esta por la ficha técnica se establece una relación entre la densidad y la pureza y con esto hallar la cantidad de g del ácido en 1 mL.

$$Z6 = 1,184 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 37\% \text{ p/p} = 0,4380 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Z6= cantidad de g HCl en 1 mL de esta misma.

Después de conocer Z5 y saber Z6 se procede a calcular Z7.

$$0,438 \text{ g HCl} \rightarrow 1 \text{ mL}$$

$$35,864 \text{ g HCl} \rightarrow Z7 \text{ mL}$$

$$Z7 = \frac{35,864 \text{ g HCl} \times 1 \text{ mL}}{0,438 \text{ g HCl}} = 81,881 \text{ mL HCl}$$

Z7=cantidad de HCl de laboratorio al 37% p/p necesario para completar la solución.

### **ANEXO B.3. Balance de solución artificial base Ni Co.**

Al realizar el respectivo balance de compuestos necesarios para calcular las soluciones artificiales de Ni y Co se tomaron como referencia las cantidades X1 y Z1 para la preparación de esta.

Después de establecer que estas serán las cantidades necesarias se calcula la cantidad de Cl que contienen dichos elementos, los cuales son la suma de X3 y Z3.

$$Y = X3 + Z3$$

$$Y = 8,129 \text{ g Cl} + 0,573 \text{ g Cl}$$

$$Y = 8,703 \text{ g Cl}$$

Y= cantidad de g de Cl agregados a la solución mediante los compuesto  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Cuando se conoce la cantidad de g de Cl agregados se calcula la cantidad de g de Cl necesarios para la preparación.

$$Y1 = 35.453 \text{ g Cl} - Y$$

$$Y1 = 35.453 \text{ g Cl} - 8,703 \text{ g Cl}$$

$$Y1 = 26,750 \text{ g Cl}$$

Y1=cantidad de g de Cl necesarios

$$35,453 \text{ g Cl} \rightarrow 36,453 \text{ g HCl}$$

$$26,750 \text{ g Cl} \rightarrow Y2$$

$$Y2 = \frac{26,750 \text{ g Cl} \times 36,453 \text{ g HCl}}{35,453 \text{ g HCl}} = 27,505 \text{ g HCl}$$

Y2= cantidad de g HCl faltante.

Se utilizo HCl de laboratorio con una pureza del 37% p/p con una densidad de 1,184 g/mL por consiguiente es necesario conocer la cantidad necesaria de este.

Debido a la pureza del HCl y conociendo la información de esta por la ficha técnica se establece una relación entre la densidad y la pureza y con esto hallar la cantidad de g del ácido en 1 mL.

$$Y3 = 1,184 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 37\% \text{ p/p} = 0,4380 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Y3= cantidad de g HCl en 1 mL de esta misma.

Después de conocer Y2 y saber Y3 se procede a calcular Y4.

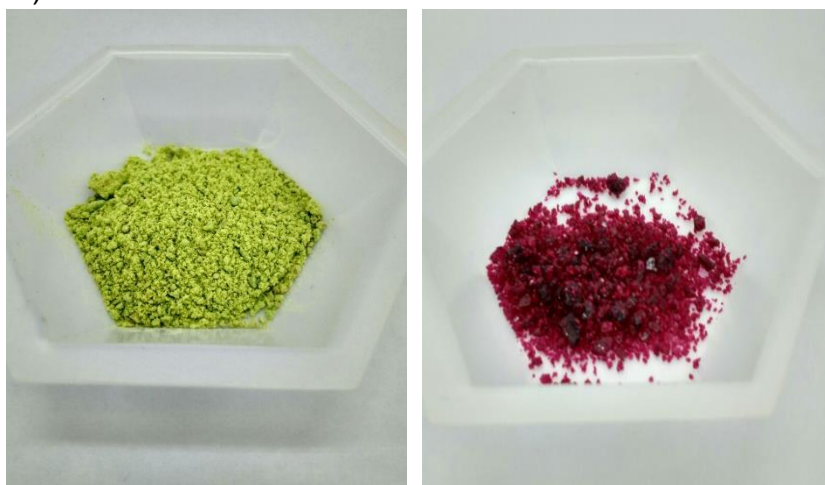
$$0,438 \text{ g HCl} \rightarrow 1 \text{ mL}$$

27,505 g HCl → Y4 mL

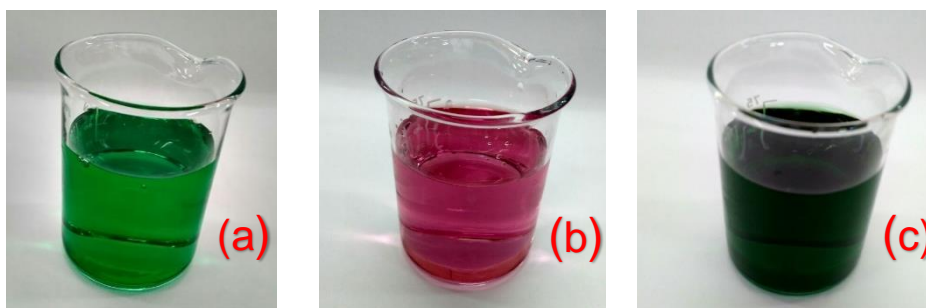
$$Y4 = \frac{27,505 \text{ g HCl} \times 1 \text{ mL}}{0,438 \text{ g HCl}} = 62,796 \text{ mL HCl}$$

Y4=cantidad de HCl de laboratorio al 37% p/p necesario para completar la solución.

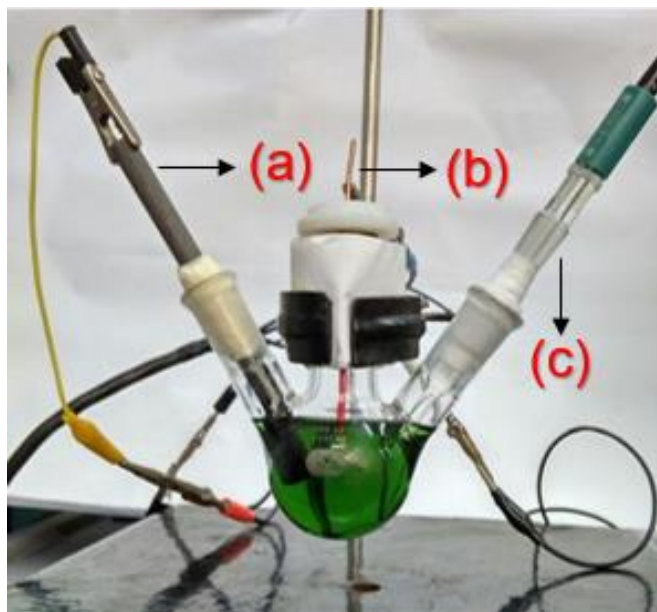
**Figura 9.** Compuestos utilizados en la preparación de soluciones artificiales, a)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y b)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



**Figura 10.** Soluciones artificiales, a) Níquel, b) Cobalto y c) Níquel-Cobalto.

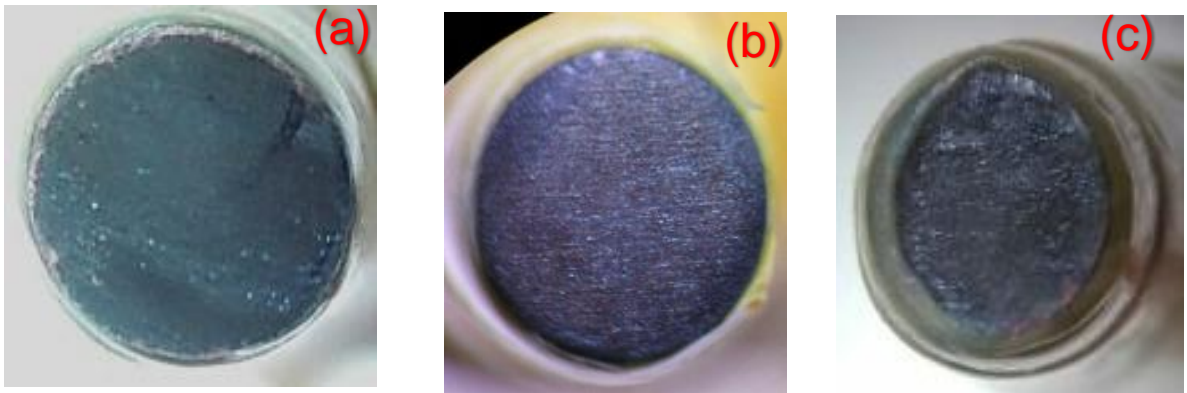


**Figura 11.** Montaje experimental utilizado en las pruebas electroquímicas y caracterización electroquímica, a) electrodo auxiliar de grafito, b) electrodo de trabajo de cobre, c) electrodo de referencia de Ag/AgCl y d) polo a tierra.



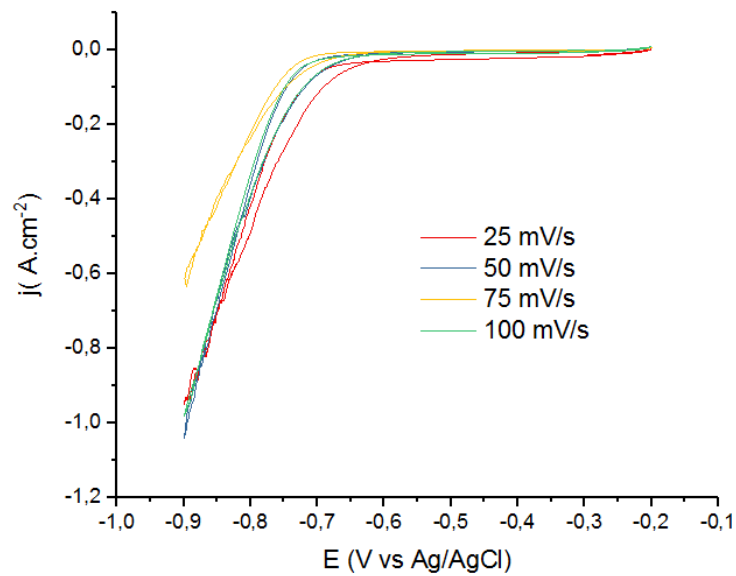
**Anexo C. Fotos tomadas a las superficies de los recubrimientos realizados mediante cronoamperometría utilizando microscopio óptico invertido Olympus GX71 con un aumento de 50 x.**

**Figura 12.** Fotografía de los recubrimientos realizados mediante electrodeposición potencioestática sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de batería con velocidades de 25 mV (V vs Ag/AgCl) /s. como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C. a) deposito a -700 mV (V vs Ag/AgCl) b) deposito a -750 mV (V vs Ag/AgCl) y c) deposito a -800 mV (V vs Ag/AgCl).

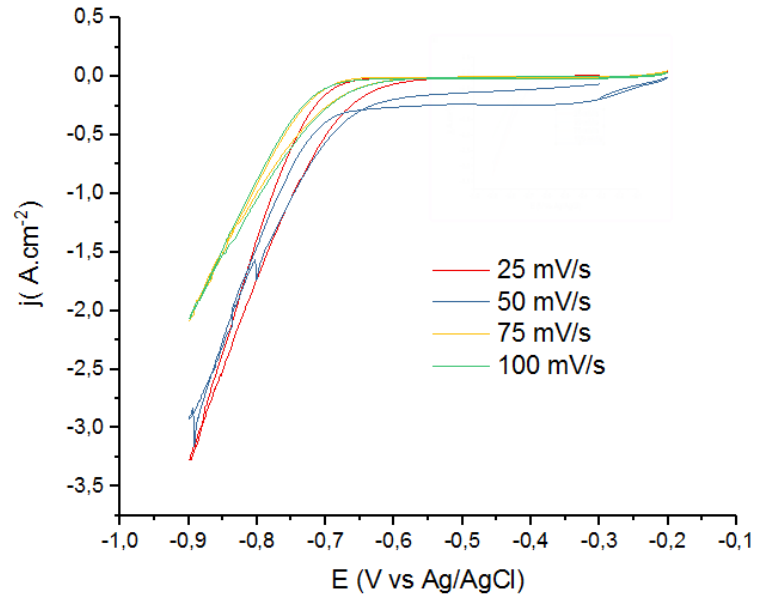


**Anexo D. Voltamperogramas obtenidos de las voltamperometrías cíclicas realizadas a las soluciones utilizadas como electrolito de análisis.**

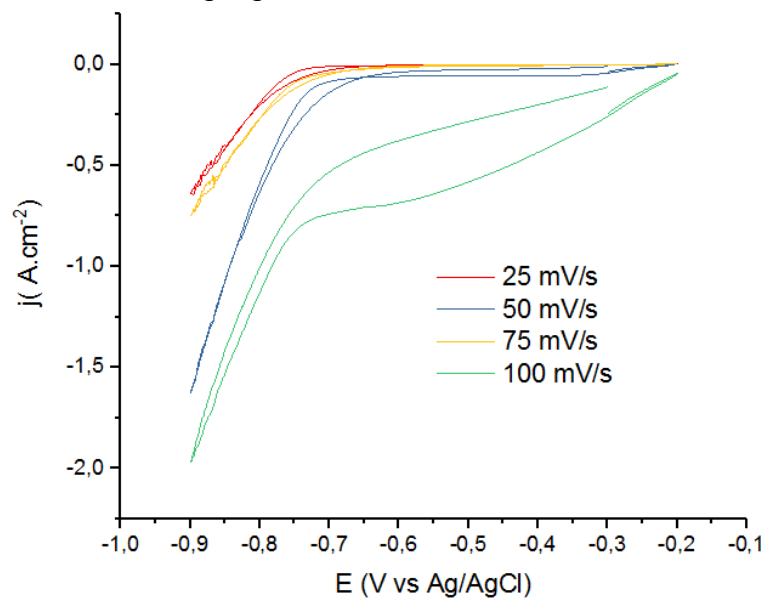
**Figura 13.** Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de batería con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C.



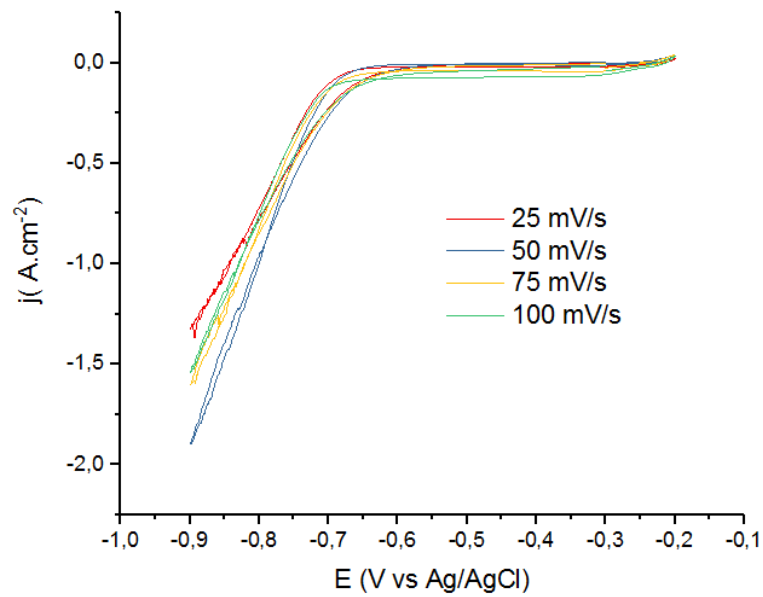
**Figura 14.** Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de Ni con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C.



**Figura 15.** Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de Co con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C.



**Figura 16.** Voltamperograma cíclico obtenidos sobre un electrodo de cobre utilizando como electrolito una solución de Ni-Co con velocidades de 25 a 100 mV (V vs Ag/AgCl) /s como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado en una solución 3M de KCl, T: 25 °C



## Anexo E . Ecuación de Butler-Volmer.

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

Donde  $i_{Reacción}$  es la corriente anódica o catódica,  $i_o$  representa la corriente de corrosión,  $\beta$  es el coeficiente de simetría o la barrera de transferencia de carga, esta se le suele dar el valor de 0,5,  $n$  es el numero de electrones involucrados en la reacción,  $R$  es la constante de los gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura del sistema (K),  $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C/ mol de electrones}$ ) y  $\eta_{Reacción}$  el sobre potencial anódico o catódico.

Cuando se desea realizar los cálculos en las diferente ramas anódicas o catódicas, se desprecia el lado contrario que representa este comportamiento y quedaría de la siguiente manera:

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

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

Al desarrollar la ecuación y dejar los términos en función de logaritmo, las ecuaciones quedan de la siguiente forma:

$$\eta_{Reacción} = \eta_{anódica} = b_a \log_{10} \left( \frac{i_a}{i_o} \right)$$

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

Donde  $b_a$  y  $b_c$  representa la pendiente de Tafel anódica y catódica, la cual se obtiene al determinar la pendiente del gráfico  $\eta_{Reacción}$  vs  $\log_{10}(i)$  de cada una de las ramas.

$$b_a = 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \quad b_c = -2.303 \frac{RT}{\beta n F}$$