

**Producción de materiales base níquel para tratamientos de aguas residuales empleando  
materias primas secundarias**

Miguel Angel Arenas Villamizar

Trabajo de Grado para Optar por el título como Ingeniero Metalúrgico

Director

Sergio Ismael Blanco Vásquez

Doctor en Ingeniería de materiales

Co-director

Pedro Luis Delvasto Angaríta

Doctor en ciencia de materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica

Bucaramanga

2019

### **Dedicatoria**

Quiero personalmente dedicarle este trabajo de investigación a Dios, mi familia, amigos, maestros y colegas que estuvieron en pie de lucha apoyándome tanto de manera física, espiritual, emocional e intelectual; no solo en lo que conllevó a la realización de este proyecto de grado, sino en mi aprendizaje cotidiano y formación tanto en la parte profesional como en la humanitaria.

Me enorgullece realmente pertenecer a la sociedad de Ingenieros metalúrgicos y de procesos de la Universidad Industrial de Santander en Colombia, donde me fue posible alcanzar mis metas, expectativas y de esta forma enfocar mi trayectoria de vida hacia nuevos horizontes.

De esta forma dedico a todos aquellos que por medio de sus trabajos investigativos y su amplia experiencia y conocimiento en el área fueron fundamento para el desarrollo de este proyecto de grado.

Por último esto también va dedicado a todas aquellas personas que por su gusto, inclinación o vocación quieren seguir desarrollando y avanzando en investigación, en pro de alcanzar un ecosistema más limpio y sostenible.

### **Agradecimientos**

Quiero expresamente agradecerles a mis padres (Jairo Arenas E. y Martha Ligia Villamizar B.) y hermana (Sara Sofia Arenas Villamizar) por incondicionalmente haber contado con su apoyo económico y motivacional, ha sido gracias a ellos lo que me ha permitido llegar a muchos de los logros alcanzados a hoy día. Siendo no solo por esto, sino por su amor infinito y gran ejemplo que me dieron; que día a día busco superarme, aprender y llegar más lejos a pesar de la adversidad; con el fin de no solo mostrarme a mí mismo, sino a mi hermana y a todos los sucesores que: “querer es poder”.

En segunda medida a todos mis amigos, compañeros y colegas que me ayudaron a llevar a cabo en cierta medida este proyecto de grado, expresarles mis más sinceros agradecimientos no solo por haberme tendido una mano amiga, sino también por toda la ayuda prestada.

Por último y no menos importante, agradezco a Dios por todas las oportunidades y experiencias vividas, por todas las personas que conocí y principalmente por no permitirme nunca desfallecer durante mi trayectoria.

Sea ésta también la oportunidad para dar gracias a los servicios prestados por los Laboratorios de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, el Laboratorio de Microscopia Electrónica (UIS), Laboratorio de Absorción Atómica (Química–UIS) y al grupo de investigación en Bioquímica y Microbiología (GIBIM) quienes permitieron alcanzar y analizar los resultados esperados en éste proyecto de grado.

**Tabla de contenido**

<b>Introducción</b> .....	15
<b>1.Objetivos</b> .....	16
1.1.Objetivo general .....	16
1.2.Objetivos específicos .....	16
<b>2.Marco teórico y antecedentes</b> .....	<b>17</b>
2.1.Electro-oxidación de urea. ....	17
2.2.Recuperación electroquímica de materiales reciclados .....	19
<b>3.Procedimiento experimental</b> .....	<b>21</b>
3.1.Recolección y manejo de las baterías gastadas de Ni-MH .....	21
3.2.Procesamiento hidrometalúrgico de las baterías gastadas .....	21
3.3.Caracterización electroquímica de las soluciones mediante voltametrías cíclicas .....	22
3.4.Síntesis electroquímica de recubrimientos.....	22
3.5.Electro-oxidación de la urea .....	23
<b>4.Resultados</b> .....	<b>24</b>
4.1.Procesamiento hidrometalúrgico de las baterías Ni-MH .....	24
4.2.Análisis fisicoquímico solución lixiviada del polvo de pilas Ni-MH.....	25
4.3.Recubrimiento electrolítico.....	26
4.5.Electrólisis de la urea .....	29
<b>5.Discusión de los resultados</b> .....	<b>32</b>

<b>6.Conclusiones .....</b>	<b>37</b>
<b>7.Recomendaciones .....</b>	<b>38</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>39</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>43</b>

**Lista de abreviaturas**

Aguas residuales domesticas (ARD)

Aguas residuales No domesticas (ARND)

Electrones secundarios (SE)

Electrones retrodispersados (BSE)

**Lista de figuras**

**Figura 1.** Porcentaje de disolución másico del polvo NiMH en medio ácido y temperaturas  
variadas.....**24**

**Figura 2.** Voltamograma de electrodos de cobre en solución de lixiviado de pilas de Ni-MH. Eo:  
-200 mV vs Ag/AgCl, Ef: -1100 mV vs Ag/AgCl (negra) y -1350 mV vs Ag/AgCl (roja), T: 50  
°C, pH: 1,85, v: 20 mV.s-1.....**26**

**Figura 3.** Cronoamperograma de deposición en solución obtenida del lixiviado de polvo de pilas  
Ni-MH, aplicando diferentes potenciales de reducción. T: 50°C, pH: 1,85. Agitación: 400rpm..**27**

**Figura 4.** Imágenes SEM del recubrimiento electrolítico aleado base Ni, proveniente del polvo  
de pilas recicladas tipo Ni-MH. A partir de la recepción de electrones retrodispersados (BSE) y  
electrones secundarios (SE), a diversas magnificaciones, con tiempo de deposición de 30  
minutos. ....**28**

**Figura 5.** Análisis EDS por la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), para el  
catalizador electrolítico producido bajo los parámetros: T°baño solución de 50°C; 2) Agitación  
de 400 rpm; 3) tiempo de deposición de 30 min y 4) potencial de deposición de -1.1 V vs  
Ag/AgCl.....**29**

**Figura 6.** [a, d] Voltamogramas de los electrodos de Ni puro y Ni-aleación respectivamente.  
[b,e] relación entre la corriente de pico anódica y la velocidad de barrido y [c, f] relación entre la  
corriente de pico anódica y la raíz de la velocidad de barrido.....**30**

**Figura 7.** [a, d] Voltamogramas de los electrodos de Ni y Ni-aleación respectivamente, en KOH  
1M + Urea 0,33M. [b, e] Relación entre la corriente de pico anódica y la velocidad de barrido y  
[c, f] relación entre la corriente de pico anódica y la raíz de la velocidad de barrido.....**30**

**Figura 8.** Cronoamperograma de electrólisis de la urea con electrodos de Ni electrolítico y aleación de Ni obtenida de la lixiviación de pilas de Ni-MH, aplicando 450 y 500 mV vs

Ag/AgCl.....**31**

**Lista de tablas**

**Tabla 1.** Análisis puntual por la técnica “absorción atómica” de la solución lixiviada del polvo de pilas Ni-MH.....**24**

**Tabla 2.** Comparativo del desempeño de los recientes avances de catalizadores electrolíticos aleados base Ni, para la electrólisis de la urea en medios básicos a partir de voltametrías cíclicas obtenida..... **35**

**Lista de apéndices**

**Apendice A.** Lista de los procesos industriales y las patentes para el reciclaje de las pilas gastadas de Ni-MH..... **43**

**Apendice B.** Ecuaciones propuestas por Volmer-Heyrovsky-Tafel para las reacciones del H<sub>2</sub> en el proceso de electrolisis de la urea..... **43**

**Apendice C.** Imágenes SEM del recubrimiento aleado base Ni , a una T°<sub>baño</sub> :50°C; 2)V<sub>agitación</sub> :400 rpm; 3) t<sub>deposición</sub>: 20min y 4) E°deposición -1.1 mV vs Ag/AgCl.....**44**

**Apendice D.** Análisis EDS por la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), para el catalizador electrolítico producido bajo los parámetros: T°<sub>baño</sub> :50°C; 2) V<sub>agitación</sub> :400 rpm; 3) t<sub>deposición</sub>: 20min y 4) E°deposición -1.1 mV vs Ag/AgCl.....**44**

**Apendice E.** Análisis eds por la técnica d microscopia electrónica de barrido (sem), para el catalizador electrolítico producido bajo los parámetros: t°<sub>baño</sub>: 50°c; 2) v<sub>agitación</sub>:400 rpm; 3) t<sub>deposición</sub>: 1h y 4) e°deposición:-1.1 v vs ag/agcl.....**45**

**Apendice F.** Informe de resultados certificados por el laboratorio químico de consultas industriales (UIS).....**45**

## Resumen

**Resumen título:** Producción de recubrimientos base níquel para tratamientos de aguas residuales empleando materias primas secundarias. \*

**Autor:** Miguel Ángel Arenas Villamizar. \*\*

**Palabras clave:** Lixiviación, deposición y oxidación potenciostática, actividad electrolítica.

Este proyecto se realiza bajo la modalidad de trabajo de investigación. El cual considera trabajar una posible alternativa para el tratamiento de aguas residuales, en Colombia. Actualmente, para el procesamiento de aquellas especies disueltas que generan un alto riesgo de contaminación en los ríos y suelos, se cuenta con una reglamentación basada en las resoluciones obtenidas por el ministerio de ambiente y desarrollo de Colombia; en donde no se tiene algún control específico sobre aquellos compuestos orgánicos que al hidrolizarse forman especies que tienen el mismo efecto. Siguiendo dicho orden de ideas, este proyecto tiene la finalidad de tratar mediante procesos electroquímicos, compuestos orgánicos (como la urea) en medios alcalinos, a raíz de materias primas secundarias (reciclado de baterías gastadas tipo Ni-MH. Puesto que, al hidrolizarse en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales, forman compuestos nitrogenados (nitritos y nitratos), los cuales debido al ciclo natural del agua resultan ser altamente perjudicial para la salud humana. En complemento a ello, la disolución del polvo de pilas se realizará empleando agentes lixiviantes y complejantes orgánicos (ácido cítrico y peróxido de hidrógeno, respectivamente) altamente funcionales en la disolución de especies metálicas con el fin de suplir la necesidad de usar aquellos reactivos inorgánicos de alto costo y compleja obtención.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: PhD. Sergio Ismael Blanco V., PhD. Pedro Luis Delvasto A.

### Abstract

**Title:** Nickel recovery production for the wastewater treatment applying secondary raw materials. \*

**Author:** Miguel Ángel Arenas Villamizar. \*\*

**Keywords:** Leaching process, potentiostatic deposition, potentiostatic oxidation and electrocatalytic activity.

This project is carried out by a investigation modality, which propose an alternative for the sewage water treatment in Colombia. Now a days, the processing of all the species that cause a high risk of contamination throughout rivers and grounds, involves strict rules based in some normatives that are usually generated by the “Ministerio de Ambiente y desarrollo de Colombia”. However, the effect of the hydrolyzation of some organic components that could be dangerous is not taken into consideration. Moreover, the purpose of this project is to treat organic components (i.e. Urea) in alkaline solutions through electrochemical processes utilizing secondary raw material (i.e. spent Ni-MH batteries). When this organic component hydrolyzes, the big issue comes out because it forms nitrogenous components (i.e. nitrites and nitrates), of which by the natural water cycle, end up becoming highly hazardous for humans’ health. In addition, the powder batteries’ dissolution should be using a organic reagent (i.e. citric acid) and inhibitor (i.e. hydrogen peroxide liquor) highly functional for the dissolution of metallic species that allow avoid the using of those expensive inorganic reactivates.

---

\* Degree project

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: PhD. Sergio Ismael Blanco V., PhD. Pedro Luis Delvasto A.

## Introducción

La urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], es un compuesto orgánico, que surge ya sea naturalmente por los desechos fisiológicos generados por las personas o los animales y artificialmente por industrias manufactureras de fertilizantes. La urea, se hidroliza para formar amoníaco gaseoso, el cual se oxida dando lugar a especies emergentes (nitritos, nitratos y óxidos de nitrógeno) de alto riesgo para la salud humana, que pueden contaminar los suelos y las aguas (Ke Y., 2018). Por ello el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia (Ministerio de ambiente, 2015), refiere la vital importancia en el control de los compuestos fosforados ( $\text{PO}_x$ ), nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ), iones clorurados ( $\text{Cl}^-$ ) o sulfatados ( $\text{SO}_x^{2-}$ ), entre otros; en cuerpos de aguas residuales domésticas (ARD) procedentes de hogares e instalaciones que desarrollan actividades comerciales o de servicios y no domésticas (ARnD) producto de actividades industriales, ganadera, mineras e inclusive de agroindustria.

Existen diversos métodos tradicionales para tratar aguas contaminadas con urea, entre los más importantes incluyen procesos de hidrólisis, adsorción, degradación, catálisis, biodegradación y oxidación química (Urban´Czyk, Sowa, & Simka, 2016). De esta forma, la electro-oxidación se ha destacado científicamente no solo por su fácil uso y largos ciclos operacionales, sino por la obtención de productos gaseosos no tóxicos ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ ) en la electrolisis de componentes orgánicos como la urea (Ke Y., 2018).

Teniendo en cuenta la realidad anterior, el presente trabajo tiene como finalidad estudiar la extracción de Ni contenido en pilas gastadas tipo Ni-MH y la posterior recuperación, bajo la forma de recubrimiento, el cual puede usarse para producir electrodos que ayuden a la electro-oxidación de la urea en medios acuosos.

## **1. Objetivos**

### **1.1. Objetivo general**

Producir materiales base Ni, bajo la forma de recubrimientos en sustratos de cobre, que funcionen como electrodos para el tratamiento electroquímico de aguas residuales.

### **1.2. Objetivos específicos**

Obtener un licor rico en Ni a partir del proceso de lixiviación del polvo rico en Ni provenientes de las baterías desechadas Ni-MH.

Aplicar un proceso de electrólisis para transformar el lixiviado en un recubrimiento rico en Ni sobre un sustrato de cobre y caracterizar el recubrimiento mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Evaluar la capacidad de los electrodos para el tratamiento de una formulación de agua residual sintética que contiene especies disueltas de carbono y nitrógeno.

## 2. Marco teórico y antecedentes

Entre las fuentes de producción de urea más importantes, se encuentran: La orina humana con una concentración de 2-2.5%Wt (equivalente a 0.33M), abonos industriales de cultivo, aguas residuales en vertimientos puntuales y sistemas de alcantarillado público. Aquellos tipos de aguas residuales que contienen orina se conocen como las más difíciles de tratar debido a los complejos compuestos y otras sustancias orgánicas que la componen. Sin embargo, existen métodos muy versátiles para el tratamiento de la urea en medios acuosos, tales como: La neutralización química, la oxidación con  $O_2$  gaseoso o agentes portadores de oxígeno (ejemplo el hipoclorito ( $ClO^-$ )) y la electro-oxidación (Simk & J. Piotrowski, 2009).

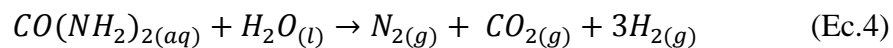
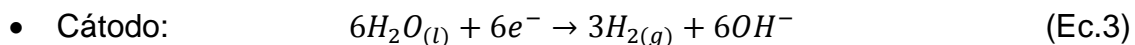
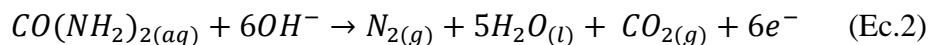
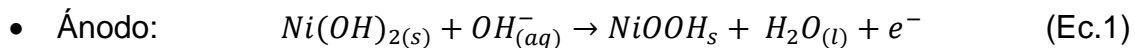
### 2.1. Electro-oxidación de urea.

La electro-oxidación es un proceso electroquímico, de alta eficiencia y baja contaminación, la cual se caracteriza por la necesidad de usar electrodos con ciertas características catalíticas que permitan la oxidación de compuestos en medios acuosos. Con el fin de promover el desarrollo de la electrólisis de especies orgánicas como la urea en medios acuosos, fue de gran importancia la implementación de materiales con diversos tratamientos térmicos (F, y otros, 2016), métodos de síntesis (Wu, Jao, Chuang, & Chen, 2017) y refuerzos nanoestructurales (K, y otros, 2015); lo que ha permitido identificar los catalizadores anódicos más prometedores para estos procesos.

Para realizar la electro-oxidación de urea, se han desarrollado diferentes tipos de electrodos catalíticos que han aportado valiosos resultados, entre los más destacados están: (1) aleaciones de metales preciosos (Ti-Pt, Ti-Pt-Ir, Ru-TiO<sub>2</sub>) (Simka, Piotrowski, Robak, & Nawrat, 2009), con una baja tasa de aplicabilidad por su alto costo de producción y (2) catalizadores base Ni, con alta

funcionalidad y bajo costo, puro (Guo, Ye, Cheng, Wang, & Cao, 2015) o aleados (metales nobles o de transición) (Yan, Wang, & Botte, 2012) (Rl & Gg, 2011), en forma de óxidos (NiO) o hidróxidos (NiOH) (Xu, y otros, 2017) y/o con agregados de compuestos-reforzados (base C) (Hameed & Medany, 2017).

De la realidad anterior, G. Botte en conjunto con V. Vedharathinam propusieron una aproximación a la electrólisis de la urea, mediante el uso de electrodos de Ni (ánodo) en medios alcalinos como el hidróxido de potasio (KOH) (Vedharathinam & Botte, 2013). Estudiando a partir de voltametrías cíclicas, las reacciones que experimentan las superficies de dichos electrodos, estableciendo así dos mecanismos por los que la urea puede ser electroquímicamente oxidada: Directa (transferencia de electrones a la molécula de la urea ya catalizada por los iones de Ni trivalentes sobre NiOOH) e indirecta (involucra la oxidación química de la urea [NiOOH] y la electro-regeneración catalítica). Dando lugar de esta manera, al nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub>) que es un producto no tóxico y a las siguientes reacciones (Zhang, Yin, LI, XU, & XIE, 2016):



A raíz de esto industrialmente en la actualidad, se ha convertido la urea en un recurso combustible importante y de alta facilidad de almacenamiento, puesto que por su rico contenido de hidrógeno (6,67% Wt) molecular, se ha considerado como una fuente alternativa de producción energética (Edrisi, Mansoori, & Dabir, 2016). Además, a las industrias de tratamientos de aguas

residuales, se les ha permitido ajustarse a las normatividades más estrictas para el procesamiento de la urea en medios acuosos; gracias a algunas de las posibles estrategias o tecnologías desarrolladas tales como: tratamientos biológicos, oxidación-electroquímica, electro-coagulación, oxidación Fenton, entre otros (Ranade & Bhandari, 2014).

## **2.2. Recuperación electroquímica de materiales reciclados.**

Normalmente estos electrodos se obtienen de materias primas vírgenes como soluciones puras de sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ ). Sin embargo, emplear medios que involucren la reutilización de materias primas secundarias, toman cada vez más auge en la actualidad, como por ejemplo: se reconoce que las baterías domésticas recargables del tipo Ni-MH pueden servir como fuentes secundarias de Ni, para procesos industriales, en la fabricación de recubrimientos electrolíticos funcionales que permitan aportar a otros materiales ferrosos o no ferrosos existentes, un valor agregado a sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y electrolíticas (Delvasto, 2016) (Blanco, 2017) (Díaz & López, 2018).

Hoy en día subsisten diversas técnicas de gran utilidad en la industria para el reciclaje de las baterías Ni-MH, las más sobresalientes son: (i) Químicas e hidrometalúrgicas (Petranikova, Herdzik-Koniecko, Steenari, & Ekberg, 2017), consiste en la lixiviación de los polvos extraídos de las pilas en medios ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico o clorhídrico) u orgánicos (ácido cítrico), los cuales con la ayuda de algunos compuestos químicos altamente polares que actúan como complejantes (peróxido de hidrógeno), se logra disolver en mayor proporción los metales de interés. En cuanto a las técnicas (ii) Físicas, mecánicas y pirometalúrgicas (Muller & Friedrich, 2006); el proceso inicia mediante la pulverización de las pilas, en las que luego en hornos de arco eléctrico con corriente continua pasan a ser fundidas, obteniendo de las escorias óxidos metálicos de interés para finalmente ser enviado a procesos de electrólisis en el que el Ni, Co, Cr, Fe y Cd

son recuperados. En el apéndice A, se muestra la lista de las patentes y los procesos industriales más importantes en el reciclado de las baterías gastadas Ni-MH (Innocenzi, y otros, 2017).

### 3. Procedimiento experimental

#### 3.1. Recolección y manejo de las baterías gastadas de Ni-MH

Se recolectaron baterías recargables del tipo Ni-MH, provenientes del depósito de almacenamiento, promovido por la campaña “Pilas con el ambiente”, ubicado en la universidad Industrial de Santander de Colombia. En la cual, de una muestra de 15 baterías destapadas se logró recuperar 170 g de polvo electrolítico.

#### 3.2. Procesamiento hidrometalúrgico de las baterías gastadas

El polvo electrolítico se disolvió en una mezcla de ácido cítrico (1,25M) y peróxido de hidrógeno (3%v/v) en un sistema de reacción por agitación magnética entre un rango de temperatura de los 0 y 70°C por un lapso 1 hora. Para calcular el porcentaje de disolución másico, fue necesario secar la muestra en una estufa y pesar la masa remanente obtenida de los papeles filtro posterior a su proceso de filtración; de las condiciones a evaluar en 1h de agitación: (1) Ácido cítrico (A.C.)@Tamb, (2) A.C+H2O2@Tamb, (3) A.C+H2O2 @50°C y (4) A.C+H2O2 @70°C. Bajo la siguiente ecuación:

$$\%Disolución_{(másico)} = \frac{W_0 - W_f}{W_0} * 100 \quad (i)$$

Dónde: -  $W_0$  = Masa inicial (mg)  
 -  $W_f$  = Masa final (mg)

Para la caracterización de la solución lixiviada de los polvos de pilas Ni-MH, fue necesario emplear una técnica fisicoquímica conocida como “Absorción atómica”. Para ello, en el laboratorio químico de consultas industriales de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se usó un equipo especializado modelo AA240FS (Agilent technologies), en el cual se requirió construir e implementar las curvas de calibración para cada elemento de interés a analizar (Ni, Co,

Mn y Zn) y finalmente, con una serie de muestras patrón de la solución analítica (mínimo 3) se sometió el lixiviado a dicho análisis.

### **3.3. Caracterización electroquímica de las soluciones mediante voltametrías cíclicas**

Se realizaron ensayos electroquímicos en una celda convencional de 3 electrodos, usando un electrodo Ag/AgCl de referencia, uno de grafito de contraelectrodo y como electrodos de trabajo sustratos de cobre con alta pureza (99.9%) de 2.05 mm de diámetro. Inicialmente cada una de las superficies de los electrodos de trabajo a usar, fueron preparadas adecuadamente, con lijas de diferente calibre desde la número 80 hasta la 1500 (80, 150, 240, 320, 400, 600, 1200 y 1500) y posteriormente limpiadas con etanol en un baño ultrasónico durante 5 minutos.

Las voltametrías cíclicas o CV's (por sus siglas en inglés) se realizaron en un equipo AUTOLAB potenciostato/galvanostato, en el cual la ventana de potenciales de reducción aplicados varió desde -700 mVvsAg/AgCl hasta -1350 mVvsAg/AgCl y entre 10-50 mV.s<sup>-1</sup>, respectivamente (bajo un potencial inicial fijo de -200 mVvsAg/AgCl). Este proceso se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura de baño ( $T^{\circ}_{\text{baño}}$ ) entre los 25-50°C y sin agitación.

### **3.4. Síntesis electroquímica de recubrimientos**

De acuerdo con los resultados obtenidos de las CV's al lixiviado de pilas NiMH, se realizaron diversas pruebas de deposición potenciostática con el fin de evaluar condiciones de trabajo que permitieran obtener un mejor resultado en el recubrimiento. Para ello inicialmente se evaluó la temperatura del baño, ensayos a 25°C y 50°C, bajo una misma ventana de potenciales fijos; posteriormente se valoraron los potenciales de deposición ( $E^{\circ}_{\text{dep}}$ ) sobre el sustrato de Cu, desde -0,7 V vs Ag/AgCl hasta -1,3 V vs Ag/AgCl; finalmente y no menos importante, el tiempo de deposición ( $t_{\text{dep}}$ ) y la velocidad de agitación ( $V_{\text{agit}}$ ), fue de 20-30 min y 400-600 rpm

respectivamente. De los análisis previamente alcanzados, se produjeron sobre sustratos de cobre, recubrimientos electrolíticos de aleación de Ni obtenidos del lixiviado del polvo de pilas Ni-MH, bajo los siguientes parámetros: 1)  $T^{\circ}_{\text{baño}}$  de  $50^{\circ}\text{C}$ ; 2)  $V_{\text{agit}}$  de 400 rpm; 3)  $t_{\text{dep}}$  de 30 min y 4)  $E^{\circ}_{\text{dep}}$   $-1.1\text{ V vs Ag/AgCl}$ .

Posteriormente a ello, con el fin de obtener información topográfica y composicional de la microestructura formada en el recubrimiento electrolítico, se realizó un análisis por medio de la técnica de Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). En este ensayo se induce un barrido de haz de electrones sobre la muestra a diversas magnificaciones (125X, 500X, 10000X y 50000X); en los cuales a través de electrones secundarios (SE), fue posible obtener imágenes de alta resolución y por otra parte con electrones retrodispersados (BSE), las imágenes obtenidas fueron de baja resolución, pero alto contraste. La práctica fue llevada a cabo en el laboratorio de microscopia de la Universidad Industrial de Santander (UIS), en un microscopio electrónico de barrido (QUANTA FEG 650) y bajo las siguientes características: al alto vacío, con un voltaje de aceleración de 25kV para la detección de imágenes y de 20kV en el análisis químico.

### **3.5. Electro-oxidación de la urea**

Para soluciones alcalinas con hidróxido de potasio (KOH) analítico (1M) con y sin presencia de urea (0.33M), se llevaron a cabo ensayos de oxidación potencioestática que permitieron evaluar las aptitudes del recubrimiento aleado base Ni, para la electrolisis de la urea. De acuerdo con este objetivo, se realizaron en primera medida, voltametrías cíclicas a potenciales de oxidación entre  $0.2\text{V vs Ag/AgCl}$  y  $0.55\text{V vs Ag/AgCl}$  a diferentes velocidades de barrido ( $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  -  $0.5\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ); En segunda medida y consecuente a ello, se implementaron pruebas cronoamperométricas, en la cual se buco evaluar dicha capacidad de electrolisis de la urea en medios alcalinos, entre los rangos de potenciales  $0.45\text{V vs Ag/AgCl}$  y  $0.5\text{V vs Ag/AgCl}$ , por periodos de tiempo de 1h y sin agitación.

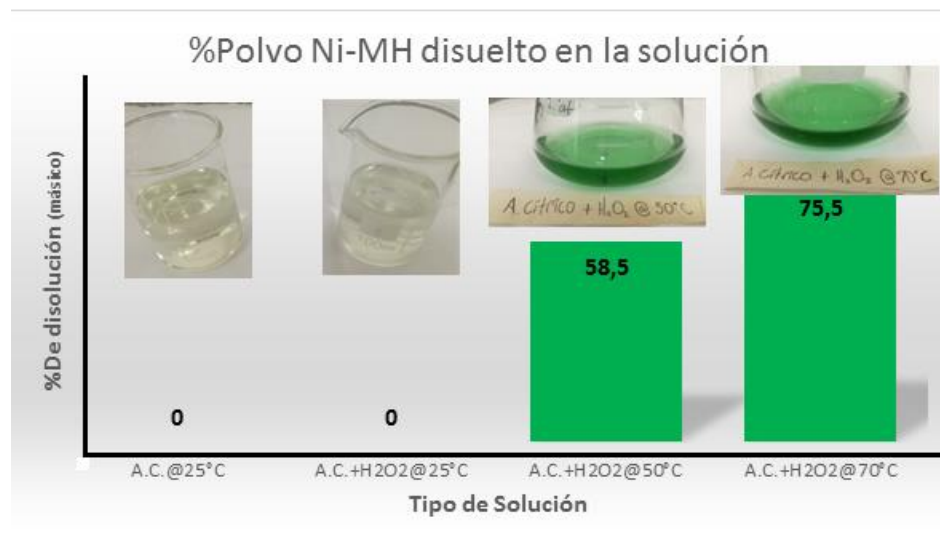
## 4. Resultados

### 4.1. Procesamiento hidrometalúrgico de las baterías Ni-MH

Bajo las diversas soluciones y condiciones de trabajo probadas en el proceso hidrometalúrgico del polvo de baterías Ni-MH, el criterio de selección para la solución ‘problema’ se basó principalmente en el porcentaje de disolución que se obtuvieron de dichas pruebas; el cual se representa en la figura 1.

De acuerdo con lo anterior y la ecuación (i) el porcentaje de disolución másico para la solución de ácido cítrico con peróxido de hidrogeno a 70°C, es:

$$Disolución_{(másico)} = \frac{2,0[g] - 0,49[g]}{2,0[g]} * 100\% = 75,5\%$$



**Figura 1.** Porcentaje de disolución másico del polvo NiMH en medio ácido y temperaturas variadas. (Fuente: Elaboración propia).

Por ende, la solución lixiviada escogida para electro-depositar sobre sustratos de cobre, es la muestra número (4), con un valor de disolución másico del 75,5% y un pH de 1,85.

#### 4.2. Análisis fisicoquímico solución lixiviada del polvo de pilas Ni-MH

Los análisis resultantes del ensayo de absorción atómica, presentados en la tabla 1, arrojaron que el elemento en mayor proporción disuelto en la solución, provenientes del procesamiento hidrometalúrgico de las baterías recargables Ni-MH (46,03%), es precisamente el Ni, sin embargo fue posible incluir otros elementos metálicos con alto interés investigativo para el mejoramiento de las actividades electrocatalíticas del recubrimiento y la oxidación de la urea, como lo fue el Co, Mn y el Zn (Basumatary, Konwar, & Yoon, 2018). Por lo tanto, el cálculo base para la determinación del %Ni disuelto en la solución lixiviada:

$$[polvo NiMH]_{disuelto} = \left( \frac{2,0[g] - 0,49[g]}{0,1L} \right) * \frac{1000[mg]}{1[g]} = 15100 [ppm]$$

$$Valor \%_{Ni_{disuelto}} = \frac{6950.35 * 100}{15100} = 46.0288080\%$$

Tabla 1.

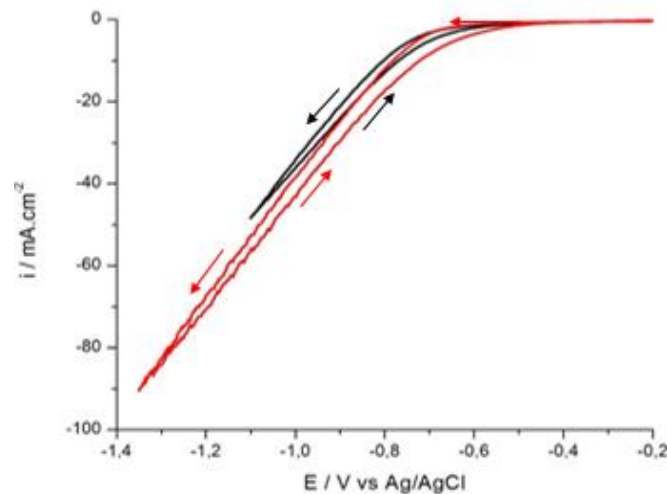
Análisis puntual por la técnica “absorción atómica” de la solución lixiviada del polvo de pilas Ni-MH. (Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio químico de consultas industriales de la Universidad Industrial de Santander).

PARAMETRO	RESULTADO	Valor %	METODO
<b>Zinc (mg Zn/L)</b>	277,27	1.84	Absorción atómica
<b>Manganeso (mg Mn/L)</b>	192,90	1.28	Absorción atómica
<b>Cobalto (mg Co/L)</b>	328,76	2.18	Absorción atómica
<b>Níquel (mg Ni/L)</b>	6950,35	46,03	Absorción atómica

Nota: Resultados obtenidos en el laboratorio químico de consultas industriales de la Universidad Industrial de Santander (apéndices IV).

### 4.3. Recubrimiento electrolítico

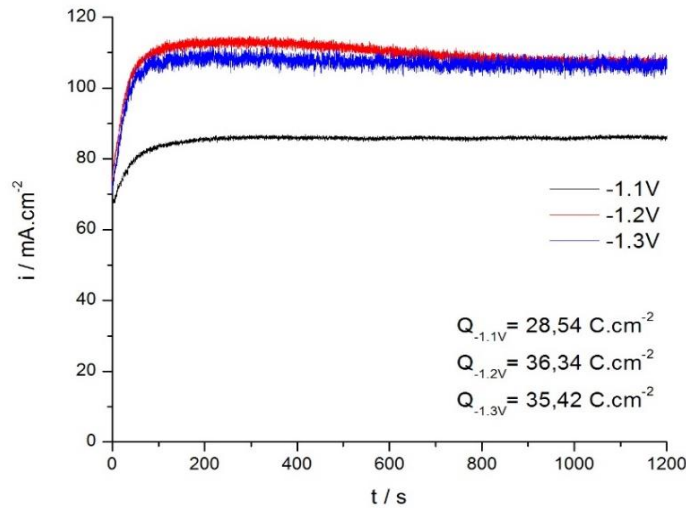
De las CV's practicadas al licor rico en Ni, se puede analizar que el proceso difusivo de la reacción sobre la superficie del sustrato de Cu, se ve afectada por la temperatura y la fase predominante (producción de H<sub>2</sub>). En la figura 2 se puede observar que, el H<sub>2</sub> comienza a producirse a un potencial aproximado de -700mV vs Ag/AgCl y se extiende hasta un potencial de -1300mV vs Ag/AgCl, en este punto existe una elevada distorsión de la señal puesto a la elevada producción del H<sub>2</sub>.



**Figura 2.** Voltamograma de electrodos de cobre en solución de lixiviado de pilas de Ni-MH. Eo: -200 mV vs Ag/AgCl, Ef: -1100 mV vs Ag/AgCl (negra) y -1350 mV vs Ag/AgCl (roja), T: 50 °C, pH: 1,85, v: 20 mV.s<sup>-1</sup>.  
(Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio, elaboración propia)

A partir de los resultados obtenidos de las cronoamperometrías de deposición potencioestática, se encontró que a valores de potencial inferiores a -1000 mVvs Ag/AgCl, no se forma depósito alguno; mientras que a valores superiores de -1100 mVvs Ag/AgCl los recubrimientos que se producen son significativos. Por otra parte, a pesar de que las cargas más altas de deposición se logran a potenciales mayores de -1200 mVvs Ag/AgCl como se observa en la figura 3, valores iguales o superiores ocasionan una gran producción de H<sub>2</sub> sobre la superficie del metal, impidiendo

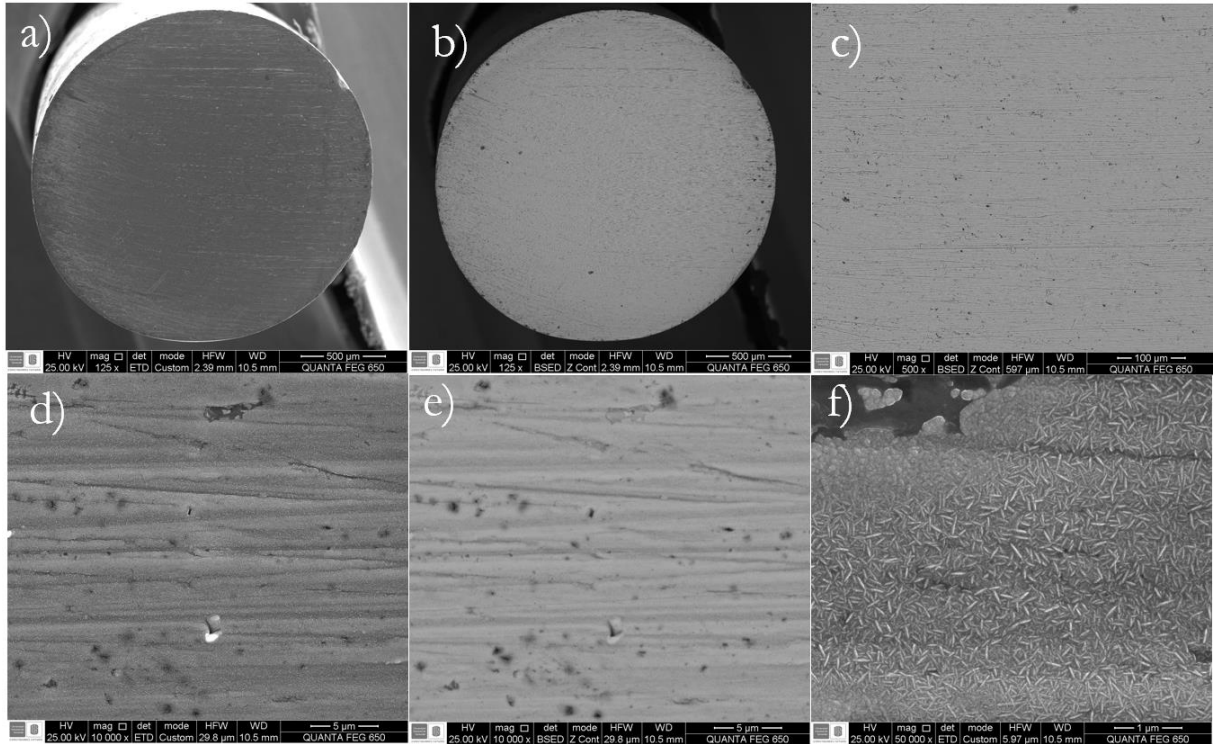
la formación de un depósito uniforme y completo; dejando en el recubrimiento (cavidades circulares). De esta forma se encontró que las mejores condiciones de depósito se dan a -1100 mVvs Ag/AgCl.



**Figura 3.** Cronoamperograma de deposición en solución obtenida del lixiviado de polvo de pilas Ni-MH, aplicando diferentes potenciales de reducción. T: 50°C, pH: 1,85. Agitación: 400 rpm. (Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio, elaboración propia).

#### 4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

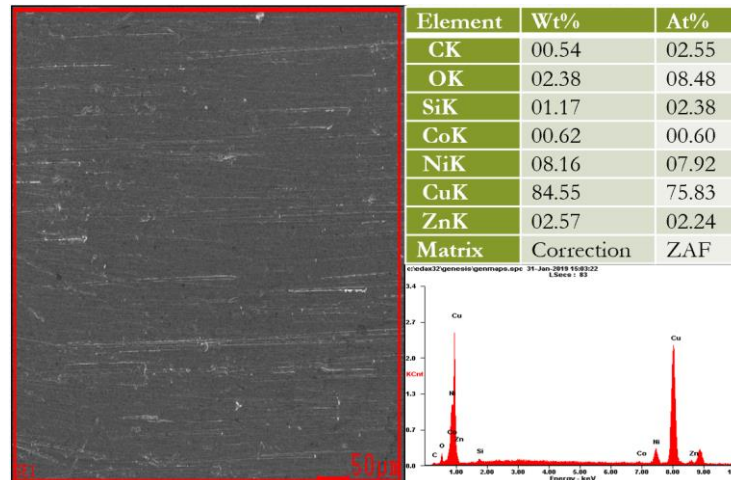
Una vez, obtenido el recubrimiento por deposición potenciostática bajo las condiciones previamente establecidas y posterior al registro de las tomas de imágenes por SEM, se observa en la figura 4 los resultados correspondientes al análisis microestructural. De acuerdo con esto, con los electrones retrodispersados fue posible identificar por contraste de colores una matriz homogénea y agregados de otros elementos en forma de óxidos (microestructura acicular) como se muestra en la figura 4(f). Así mismo con los electrones secundarios, se obtuvo un registro topográfico superficial de la muestra.



**Figura 4.** Imágenes SEM del recubrimiento electrolítico aleado base Ni, proveniente del polvo de pilas recicladas tipo Ni-MH. A partir de la recepción de electrones retrodispersados (BSE) y electrones secundarios (SE), a diversas magnificaciones, con  $t_{dep}$  de 30 minutos.

(Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Industrial de Santander)

Por otra parte, con el espectro de radiación X emitido por el recubrimiento electrolítico, se pudo obtener un análisis químico semicuantitativo de la microestructura y mediante EDX, en la que de acuerdo a la longitud de onda de la señal emitida, el cual la concentración de cada especie identificada es proporcional a la intensidad de señal emitida por su longitud de onda. Así a pesar de tener la matriz, un bajo porcentaje masico (deposito fino), indica que el Ni entre los otros elementos presentes es el metal base en la aleación. En función de 3 factores (ZAF): el número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F), es preciso hacer una corrección a la matriz antes de extraer los resultados.



**Figura 5.** Análisis EDS por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para el catalizador electrolítico producido bajo los parámetros: 1) baño solución de 50°C; 2) Agitación de 400 rpm; 3) tdeposición de 30 min y 4) E°deposición - 1.1 V vs Ag/AgCl.

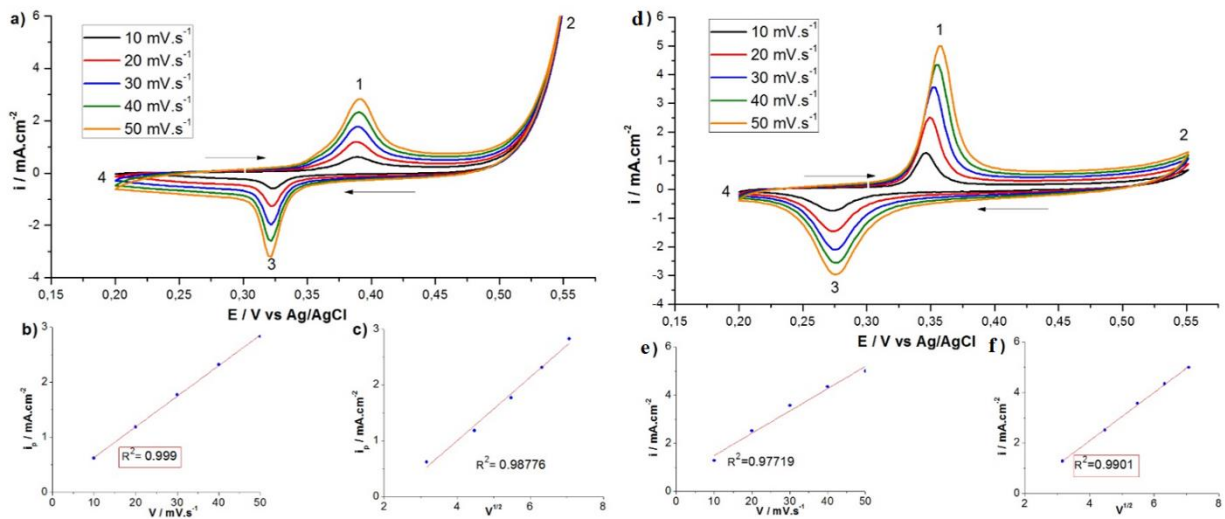
(Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Industrial de Santander)

#### 4.5. Electrólisis de la urea

El comportamiento electroquímico del recubrimiento obtenido de la solución lixiviante del polvo de pilas Ni-MH, fue en primera medida estudiado a partir de CV's y posteriormente con el fin de evaluar la actividad electrocatalítica del recubrimiento, ensayos de cronoamperometrías fueron llevadas a cabo; según lo anterior:

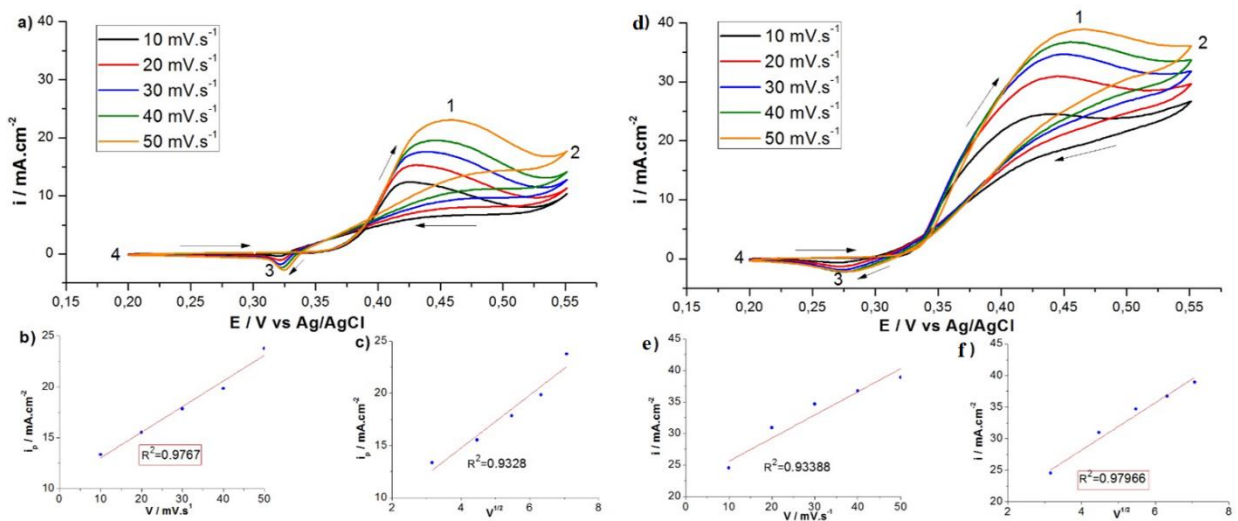
- **Voltametrías cíclicas**

Las voltametrías para el electrodo de referencia recubierto con Ni puro y el electrodo aleado base Ni en un medio alcalino KOH (1M), se observan en la figura 6 (a-c) y (d-e) respectivamente. El cual al comparar los dos electrodo se encontró que, el electrodo aleado base Ni obtiene no solamente un crecimiento de corriente en una proporción 1.6 veces mayor, sino también una reducción del potencial para la producción de hidrogeno en un rango entre 50 y 100mVvsAg/AgCl (traslación picos 1 y 3 a la izquierda), un incremento en el potencial de producción de oxígeno (traslación del pico 2 a la derecha) y un cambio de proceso difusivo del transporte de masas a uno convectivo.



**Figura 6.** [a, d] Voltamogramas de los electrodos de Ni puro y Ni-aleación respectivamente. [b, e] relación entre la corriente de pico anódica y la velocidad de barrido y [c, f] relación entre la corriente de pico anódica y la raíz de la velocidad de barrido.  
(Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio, elaboración propia).

Los resultados obtenidos para el caso de la solución alcalina KOH (1M) en presencia de urea (0.33M), para dichos electrodos, se observan en la figura 7.

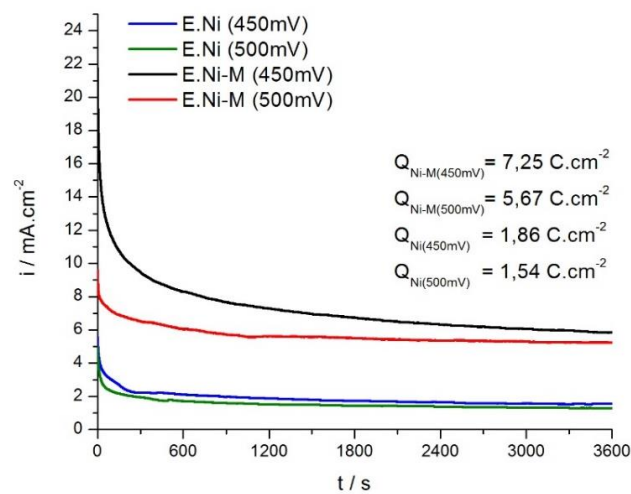


**Figura 7.** [a, d] Voltamogramas de los electrodos de Ni y Ni-aleación respectivamente, en KOH 1M + Urea 0,33M. [b, e] Relación entre la corriente de pico anódica y la velocidad de barrido y [c, f] relación entre la corriente de pico anódica y la raíz de la velocidad de barrido.  
(Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio, elaboración propia).

En presencia de urea (0.33M) los electrodos de Ni, presentan una drástica elevación en la densidad de corriente de oxidación, correspondiente a la electrolisis de la urea catalizada por la reacción rédox del oxi-hidróxido de Ni  $[\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH} (\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+})]$  (D, Yan, Vijapur, & Bote., (2012) ). El cual el electrodo aleado base Ni, por dichos componentes aleantes, alcanza en este proceso un incremento en la densidad de corriente en una proporción 2 veces mayor (aproximadamente). De igual manera hay una traslación de los potenciales máximos de oxidación y reducción (picos de oxidación y reducción), mediante un control del transporte por convección.

- **Cronoamperogramas**

De acuerdo con los resultados de la oxidación potencioestática, observados en la figura 8, bajo potenciales fijos cercanos al punto máximo para la oxidación de la urea según la figura 7 [a,d], se encontró que la densidad de corriente más alta alcanzada por ambos catalizadores fue de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. De este modo, al calcular se el área bajo la curva equivalente a la carga generada por el catalizador se evidencia que el electrodo aleado base Ni supera, en una proporción mayor a 3 veces, la actividad electrolítica del electrodo de Ni puro.



**Figura 8.** Cronoamperograma de electrólisis de la urea con electrodos de Ni electrolítico y aleación de Ni obtenida de la lixiviación de pilas de Ni-MH, aplicando 450 y 500 mV vs Ag/AgCl. (Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio, elaboración propia).

## 5. Discusión de los resultados

Del trabajo de investigación realizado, para el procesamiento hidrometalúrgico de las baterías gastadas de Ni-MH. Se puede inferir por la solución de coloración verdosa obtenida, que existe una alta concentración de la especie metálica de mayor interés (Ni) disuelta, en el cual el ácido cítrico como agente lixivante y el peróxido de hidrogeno como agente acomplejante, serían de gran utilidad para el procesamiento de materias primas secundarias por lixiviación, en comparación con aquellas especies inorgánicas (iones clorurados y/o sulfatados) que comúnmente son empleadas. Además, se ha encontrado que a temperaturas elevadas (50-70°C) ocurre una mayor deposición para la obtención de un electrolito rico en Ni (Vedharathinam & Botte, 2012), puesto que la cantidad de masa remanente obtenida es menor.

De las posibles soluciones lixiviantes ensayadas y bajo el criterio de selección según el porcentaje de disolución másico, aquella que alcanzo el valor porcentual más alto (**figura 1**), fue escogida como solución ‘problema’ para llevar a cabo el proceso de electrodeposición sobre sustratos de Cu. De esta forma la solución de polvo de pilas disuelto con ácido cítrico y peróxido de hidrogeno a una temperatura de 70°C, fue analizada fisicoquímicamente por la técnica de absorción atómica con el fin de obtener un resultado cualitativo-semicuantitativo de las especies disueltas. Según esto y como se puede observar en la **Tabla 1**, el Ni es el elemento cuya proporción predomina, lo cual principalmente nos indica que el licor obtenido es efectivamente rico en Ni. También y aunque en baja medida, fue posible disolver en la solución otros elementos metálicos secundarios (Co, Zn y Mn), pero a su vez de un inmenso interés para el trabajo investigativo.

Por lo que respecta de la deposición potencioestática, la temperatura en este proceso de igual manera es una variable que influye significativamente no solo en la cinética, sino también sobre la termodinámica de la reacción. De esta forma, teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius

(constante de equilibrio cinético) y la primera ley de Fick (coeficiente de difusión), se establece que la electrodeposición del Ni está controlada por un proceso difusivo, en el cual el espesor de la capa incrementa de acuerdo al flujo de las especies disueltas de Ni, hacia la superficie del electrodo de Cu; es por este motivo que factores como la agitación, la temperatura, el tiempo de deposición y la concentración de los elementos presentes en la solución, influyen profundamente en este proceso (Bakhit B., 2013).

Con el fin de evaluar el comportamiento de la señal medida por la evolución de  $H_2$  en la reacción, por medio de voltamogramas (**figura 2**), se encontró que por un lado a potenciales de reducción menores a 700 mVvsAg/AgCl, no ocurría reacción alguna; mientras que a potenciales mayores de 1300 mVvsAg/AgCl, a causa de una elevada producción de  $H_2$  se generaba una alta distorsión en la curva. De igual manera según lo propuesto por Volver-Heyrovsky-Tafel [18], se encontró que la secuencia de las reacciones presentadas por el  $H_2$  en la reacción de deposición, se encuentran dadas tal y como se presenta en el **Apéndice B**.

De tal forma con el objetivo de buscar un depósito uniforme, se evaluaron inicialmente mediante consideraciones previas, a temperatura ambiente y dentro del rango de parámetros permisibles para el equipo potenciostato/galvanostato (AUTOLAB); diversos potenciales de reducción, los cuales no mostraron resultado alguno en dicho proceso de deposición potenciostática. Por ello a una temperatura de baño elevada ( $50^\circ C$ ) (Guo F., 2015) y a potenciales superiores de los -1000 mVvsAg/AgCl (**figura 3**), se encontró que el depósito generado fue bastante significativo; sin embargo, aunque las cargas eléctricas ocasionadas por el potencial de -1200 mVvsAg/AgCl son las más altas, el  $H_2$  que se genera a partir de este potencial es tan relevante que afecta las condiciones físicas del recubrimiento dejando una superficie muy porosa y poco uniforme. De esta manera, el catalizador alcanzado bajo un potencial de reducción de 1100

mVvsAg/AgCl a un  $t_{dep}$  de 20 minutos, por inspección visual y con ayuda de un microscopio óptico, se determinó como el electrodo candidato más oprobado para evaluar sus capacidades electrocatalíticas para la oxidación de la urea.

Continuando con el estudio de la transformación del lixiviado del polvo de pilas, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) fue posible en una primera instancia examinar y corroborar las condiciones superficiales de los depósitos a los potenciales en los cuales se pudo obtener uno, tal y como se ilustra en el **Apéndice C**. De allí se comprobó que el recubrimiento producido por el potencial de -1100 mVvsAg/AgCl, presentaba superficialmente las mejores condiciones (uniformidad y menor densidad de poros o microporos). De igual forma y con un  $t_{dep}$  de 30 minutos, las micrográfias del recubrimiento aleado base Ni obtenido son presentadas en la **figura 4**, las cuales muestran en si un dominio del elemento base Ni (matriz) y la aparición de otras fases o elementos aleantes, tal cual como se puede corroborar realizando la comparación entre la **figura 5** y el **Apéndice D**.

Posteriormente a la obtención del catalizador electrolítico aleado base Ni con composición química deseada, se evaluó su capacidad catalítica para la electrolisis de la urea. Así mismo, en un medio alcalino KOH (1M), por medio de voltametrías cíclicas fue posible medir y conocer, no solo las densidades de corriente producidas por los electrodos evaluados, sino también el tipo de control por transporte que se tiene en cada sistema. De hecho, como se observa en la **figura 6**, el electrodo aleado base Ni en comparación con el de Ni puro consigue una mejor respuesta, dado que se aumenta la densidad de corriente, se disminuyen los potenciales de oxidación y reducción (traslación pico anódico y catódico a la izquierda) y por último se genera una prolongación del potencial en el que el O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> se producen en este proceso reversible.

Por otra parte, en una solución alcalina KOH (1M) y en presencia de urea (0,33M) se observa que de igual manera ocurre un par redox, por el cual el compuesto  $\text{Ni(OH)}_2 - (\text{Ni}^{2+})$  se oxida, para convertirse en su forma activa  $\text{NiOOH} - (\text{Ni}^{3+})$  y reaccionar electrolíticamente con la urea (Bote GG., 2011). Por este motivo el pico anódico continúa creciendo hasta el punto en el que la cantidad de especies cercanas a la superficie activa se agotan y la oxidación de la urea se detiene, tal como se observan en la **figura 7**, siguiendo una irreversibilidad en el proceso; debido a la difusividad del producto en el medio (Tao S., 2011), en otras palabras, la cantidad de especies reducidas no son equivalentes al número de especies oxidadas. Continuando la comparación entre estos electrodos, el electrodo aleado base Ni alcanzó una respuesta en la densidad de corriente muy cercana al doble a la generada por la del Ni puro, lo cual indica que la cantidad de energía requerida para electrolizar un equivalente en la concentración de urea será menor a la requerida por el electrodo de Ni puro. Así mismo al tener un potencial de oxidación y de reducción más bajo, es mayor la facilidad de alcanzar la electrolisis de la urea.

Por consiguiente y de acuerdo con estudios preliminares (Botte, Yang, Wang, Muller, entre otros) de los diversos tipos de catalizadores existentes, base Ni, para la electrolisis de la urea (**tabla 2**); se han logrado obtener aproximaciones en lo que respecta a las características electrocatalíticas de los diferentes elementos aleantes y principalmente de aquellos que estuvieron presentes en el proyecto de investigación. De esta forma se tiene que el Ni como elemento metálico base de un recubrimiento aleado, cumple con la función de ser el ente de activación bajo la forma de  $\text{NiOOH} - (\text{Ni}^{3+})$  para la electrolisis de la urea. El Co por su parte incrementa las zonas activas y disminuyen el potencial de oxidación de la urea, pero a su vez reducen la densidad de corriente y la capacidad electrocatalítica del recubrimiento. El Zn incrementa principalmente la densidad de corriente y la capacidad de electrolisis del recubrimiento. Mientras que por otro lado, emplear catalizadores de

Ni puro no es muy eficiente puesto a que la resistividad en dicho medio es muy baja, tienden a ser envenenados por la urea y por ende a ser propensos a desactivarse durante el proceso (Cao D., 2016; Botte G., 2014; Lyalin B., 2010; Wang D., 2015; Yan W., 2012)

**Tabla 2.** Comparativo del desempeño de los recientes avances de catalizadores electrolíticos aleados-base Ni, para la electrólisis de la urea en medios básicos a partir de voltametrías cíclicas obtenidas.

Fuente: Tabla traducida de "Recent advances in the electro-oxidation of urea for direct urea fuel cell and urea electrolysis – review" (table 5).

CATALIZADOR	ELECTROLITO	$I_p$ (mA cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V vs Ag/AgCl)
Ni (nanopartículas)	0.33M urea + 5M KOH	29	0,52
Ni (nanofibras)	0.33M urea + 1M KOH	95	0,65
Ni-Co (nanofibras) /Ti	0.33M urea + 1M KOH	55	0,60
Ni-Zn	0.33M urea + 5M KOH	67	0,52
Ni-Zn-Co	0.33M urea + 5M KOH	24	0,50

Finalmente, los resultados que se obtuvieron en la evaluación de la actividad catalítica, a partir de ensayos de oxidación potenciostática. La densidad de corriente generada en las cronoamperometrías, por el electrodo aleado base Ni en presencia de urea, como se muestra en la **figura 8**; es aproximadamente 3 veces más alta, dado a que el Ni al estar en combinación con dichos elementos aleantes se ve influenciado, generando un incremento en la actividad y la estabilidad del catalizador ante la oxidación de la urea. De esta forma, se dice que la corriente de oxidación decrece ligeramente con el tiempo, a medida en que se van consumiendo tanto las especies del compuesto orgánico en el electrolito cercanas a la superficie del catalizador, como el recubrimiento superficial por la reacciones intermedias o productos gaseosos (Cheng K., 2015).

## 6. Conclusiones

- De la lixiviación del polvo de pilas Ni-MH obtenido a partir de reactivos orgánicos (ácido cítrico) y altamente polares (peróxido de hidrógeno); se logró preparar una solución de coloración verdosa, con un alto porcentaje de disolución del Ni y otras especies presentes (Co, Zn, Mn).
- Bajo las condiciones de deposición potencioestática adecuadas, el depósito generado cumplió, contando con una buena condición superficial (uniformidad y baja densidad de poros), una composición química esperada (aleación Ni-Co-Zn) y una alta funcionalidad para la electrolisis de la urea.
- El catalizador aleado base Ni, obtenido del lixiviado de pilas, alcanzó una prominente respuesta al tratamiento de un agua residual sintética con especies disueltas de carbono y nitrógeno. Con una alta actividad catalítica y una carga generada aproximadamente 4 veces mayor a la del Ni puro. Razón por la cual conlleva a inferir que su capacidad para la electrólisis de la urea es aproximadamente 4 veces mayor referente a un catalizador de Ni puro.
- Comparando con resultados previos (Tabla 2) de catalizadores base Ni sintetizados con metales nobles y/o de transición, podemos encontrar que el recubrimiento electrolítico es altamente competente para el tratamiento de aguas residuales, tanto por la señal de densidad de corriente que recibe como por el potencial de oxidación anódico requerido, para llevar a cabo la electrólisis de la urea en medios alcalinos.

## 7. Recomendaciones

- Previamente a proceder realizar el desensamble manual de las baterías Ni-MH, se precisa obtener el lote totalmente descargado, puesto que de lo contrario al entrar en contacto el O<sub>2</sub> con el interior de la pila instantáneamente puede ocurrir un proceso de combustión y generar alguna especie de laceración permanente en la piel del individuo.
- El espesor de la capa y el porcentaje másico de especies disueltas en el recubrimiento, son fuertemente influenciadas por el tiempo de deposición potencioestática, es por este motivo que tiempos más extensos (**Apéndice E**) alcanza una mayor deposición del Ni como elemento base (matriz). De esta forma se propondría que futuros trabajos evaluaran la variable tiempo en relación espesor capa %Ni electrodepositado.
- A medida que el tiempo transcurre posterior a la deposición potencioestática, la actividad catalítica del recubrimiento se irá reduciendo paulatinamente, perdiendo dicha capacidad o propiedad, es por este motivo que las pruebas de oxidación potencioestática se deben realizar en plazos de tiempos cortos posteriores a la producción del recubrimiento electrolítico.

### Bibliografía

- Bakhit B., A. A. (2013). Nanocrystalline Ni-Co Alloy Coatings: Electrodeposition using horizontal electrodes and corrosión resistance. *Journal of Coatings Technology and Research*, 285-295.
- Basumatary, P., Konwar, D., & Yoon, Y. (2018). A novel ni-cu/zno@mwcnt anode employed in urea fuel cell to attain superior performnaces. *Electrochimica*, 78-85.
- Blanco, S. (2017). 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. *Conf. Ser. 786 012033*.
- Botte G.G., Y.W., W.D., D.L.A.,; Nickel nanowires as effective catalysts for urea electro-oxidation. *Electrochimica Acta* 134 (2014) 266–271.
- Cao D., G.F, D.M, Y.K., W.G., Z.W., G.Y., C.K.; Enhancement of direct urea-hydrogen peroxide fuel cell performance by three-dimensional porous nickel-cobalt anode. *Journal of Power Sources* 307 (2016) 697e704.
- D, W., Yan, W., Vijapur, S., & Bote., G. ((2012) ). Enhanced electrocatalytic oxidation of urea based on nickel hydroxide nanoribbons. *Journal of power sources* , 498-502.
- Delvasto, P. (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. *Conf. Ser. 687 012107*.
- Díaz, J., & López, C. (2018). Electrolytic recovery of nickel and cobalt as multi-elemental coatings: an option for the recycling of spent Ni-MH batteries. *Conf. Ser. 1119 012003*.

- Edrisi, A., Mansoori, Z., & Dabir, B. (2016). Urea synthesis using chemical looping process technoeconomic evaluation of a novel plant configuration for a green production. . *Int J Greenhouse Gas Control* , 42–51.
- F, G., D, C., M, D., K, Y., G, W., W, Z., . . . K, C. (2016). Enhancement of direct urea-hydrogen peroxide fuel cell performance by three-dimensional porous nickel-cobalt anode. *J Power Sources* , 697–704. .
- Guo, F., Ye, K., Cheng, G., Wang, D., & Cao. (2015). Preparation of Ni nanowire arrays electrode for urea electro-oxidation in alkaline medium. . *Journal of Power Sources* , 562-568.
- Guo, F., Ye, K., Cheng, K., Wang, G., & Cao, D. (2015). Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electro-oxidation in alkaline medium. *J Power Sources*, 562-568.
- Guo F., Y.K., C.K., W.G.G, D. CAO. Preparation of Ni nanowire arrays electrode for urea electro-oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources* 278 (2015) 562-568.
- Hameed, A. R., & Medany, S. (2017). NiO nanoparticles on graphene nanosheets at different calcination temperatures as effective electrocatalysts for urea electro-oxidation in alkaline medium. *J Colloid Interface Sci* , 291–302. .
- Innocenzi, V., Ippolito, N., Michelis, I., Prisciandaro, M., Medici, F., & Veglio, F. (2017). A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable nimh batteries. *Journal of power sources* , 202-218.
- K, Y., D, Z., F, G., K, C., G, W., & D, C. (2015). Highly porous nickel@carbon sponge as a novel type of three-dimensional anode with low cost for high catalytic performance of urea electro-oxidation in alkaline medium. . *J Power Sources*, 408–415.

- Ke Y., G. W. (2018). Recent advances in the electro-oxidation of urea for direct urea fuel cell and urea electrolysis . *Springer Nature*, 376-42.
- King R.L., Botte G.G. Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9579– 9584.
- Lyalin B.V, Petrosyan V.A.; Oxidation of Organic Compounds on NiOOH Electrode. *ISSN 1023\_1935, Russian Journal of Electrochemistry, 2010, Vol. 46, No. 11, pp. 1199–1214.*
- Ministerio de ambiente, v. y. (2015). Resolución 0631 del 17 de Marzo del 2015. 62.
- Muller, T., & Friedrich, B. (2006). Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *J. powder sources* , 1498-1509.
- Petranikova, M., Herdzik-Koniecko, I., Steenari, B., & Ekberg, C. (2017). Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car nimh batteries optimized in a pilot plant scale. *hydrometallurgy* .
- R. Lan, S. T. (2011). Preparation of nano-sized nickel as anode catalyst for direct urea and urine fuel cells. *Journal of power sources*, 5021–5026.
- Ranade, V., & Bhandari, V. (2014). Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. *IchemE advancing chemical engineering worldwide. Elsevier*, charapter 4.
- Simk, W., & J. Piotrowski, A. R. (2009). Electrochemical treatment of aqueous solutions containing urea. *J Appl Electrochem* , 1137–1143.
- Simka, W., Piotrowski, J., Robak, A., & Nawrat, G. (2009). Electrochemical treatment of aqueous solutions containing urea. *J Appl Electrochem*, 1137–1143.
- Urban´Czyk, E., Sowa, M., & Simka, W. (2016). Urea removal from aqueous solutions . *J appl electrochem*, 1011–1029.

Vedharathinam, V., & Botte, G. (2012). Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochim acta*, 292-300.

Vedharathinam, V., & Botte, G. (2013). Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)<sub>2</sub> catalyst in alkaline medium. *Electrochim Acta*, 108-660.

Wang D., Yan W., Botte G.G.; Template-assisted synthesis of Ni–Co bimetallic nanowires for urea electrocatalytic oxidation. *J Appl Electrochem* DOI 10.1007/s10800-015-0846-8.

Wu, M., Jao, C., Chuang, F., & Chen, F. (2017). Carbon-encapsulated nickel-iron nanoparticles supported on nickel foam as a catalyst electrode for urea electrolysis. *Electrochim*, 210–216.

Xu, W., D, D., Lan, R., J, H., Z, W., & S, T. (2017). Highly active Ni–Fe double hydroxides as anode catalysts for electrooxidation of urea. *New J Chem*, 4190–4196.

Yan, W., Wang, D., & Botte, G. (2012). Electrochemical decomposition of urea with Ni-based catalysts. *Appl Catal B*, 221–226.

Zhang, W., Yin, S., LI, Z., XU, G., & XIE, T. (2016). Impact of the alkali cation on the electrocatalytic oxidation of urea and benzyl alcohol on nickel electrode. *Electrochemistry Communications*, 1-4.

## Apéndices

### Apéndice A.

Lista de los procesos industriales y las patentes para el reciclaje de las pilas gastadas de Ni-MH.

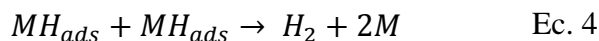
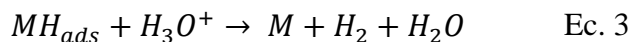
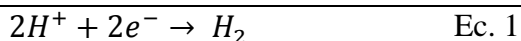
Fuente: Información extraída de "A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries" (Table 4).

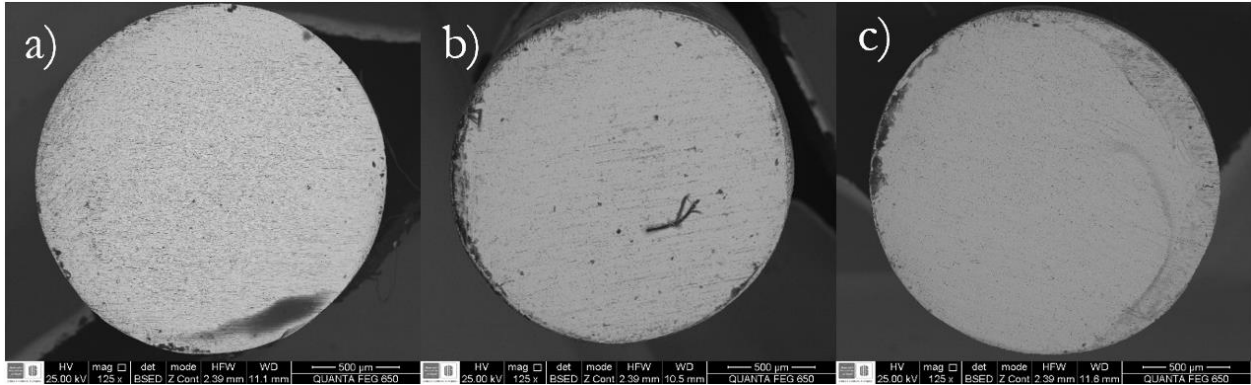
References	Industrial process/patent	Type of batteries	Type of process	Main final products
[55–57]	Inmetco	NiMH NiCd	Pyro	Metallic product (10% Ni, 14% Cr and 68% Fe) and slag further processed and sold for use in building roads, parking lots and commercial driveways.
[58,59]	Snam	NiCd NiMH Li-ion	Pyro	Final products: Cd metallic and Fe-Ni alloy
[60,61]	Umicore Rhodia	NiMH Li-ion	Pyro/Hydro	Alloy containing base metals (Ni, Co, Cu, Fe). Slag of a mixture of oxides (Ca, REEs,.)
[63]	Japan Metals & Chemical Co. and Honda Motor Co. Ltd	NiMH	Hydro	REE oxides
[64]	Mond Process	Several types of wastes that contain nickel as NiMH scraps	Pyro	
[65]	TNO			Cd and Ni as metals ferric hydroxide sludge
[65]	NIFE		Pyro	Cd as metal Residual materials sold to a steel maker
[66]	Patent 2011/113860A1		Mechanical process	Powders containing Co, Ni, Fe, Al, Cd and REEs
[67]	Patent US 8246717 B1	NiMH	Mechanical process	Ni(OH) <sub>2</sub> and the AB <sub>2</sub> and/or AB <sub>5</sub>
[68]	Patent US8696788	NiMH	Hydro	Ni as metal
[69]	Patent EP2444507 A1	NiMH	Hydro	REEs as sulfates
[70]	EP2788517 A2	NiMH batteries and zirconia waste	Hydro	REEs as oxides Zr as oxide
[71]	WO201414144463	NiMH	Hydro	REEs as oxides

### Apéndice B.

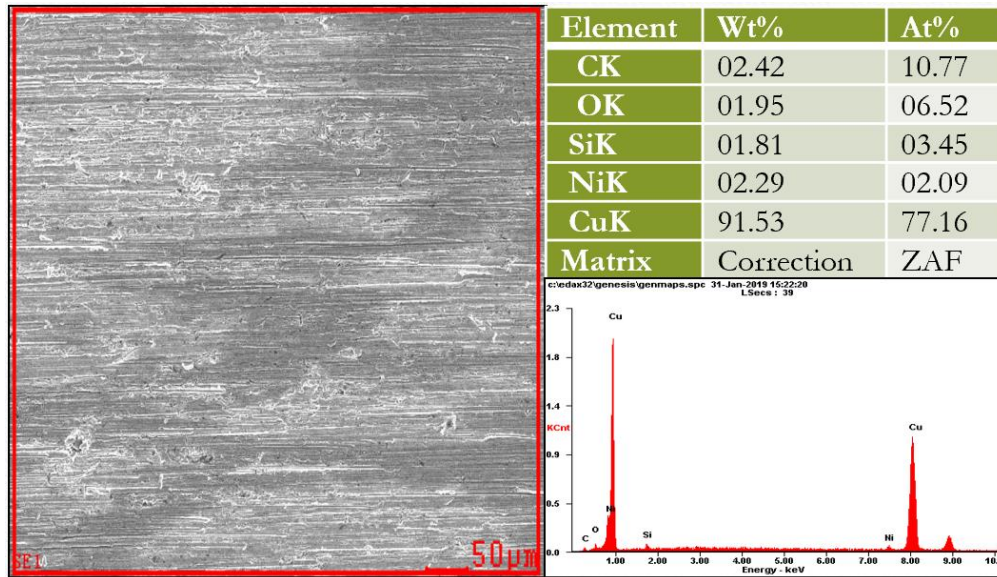
Ecuaciones propuestas por Volver-Heyrovsky-Tafel para las reacciones del H<sub>2</sub> en el proceso de electrolisis de la urea.

Fuente: Carbon-encapsulated nickel-iron nanoparticles supported on nickel foam as a catalyst electrode for urea electrolysis



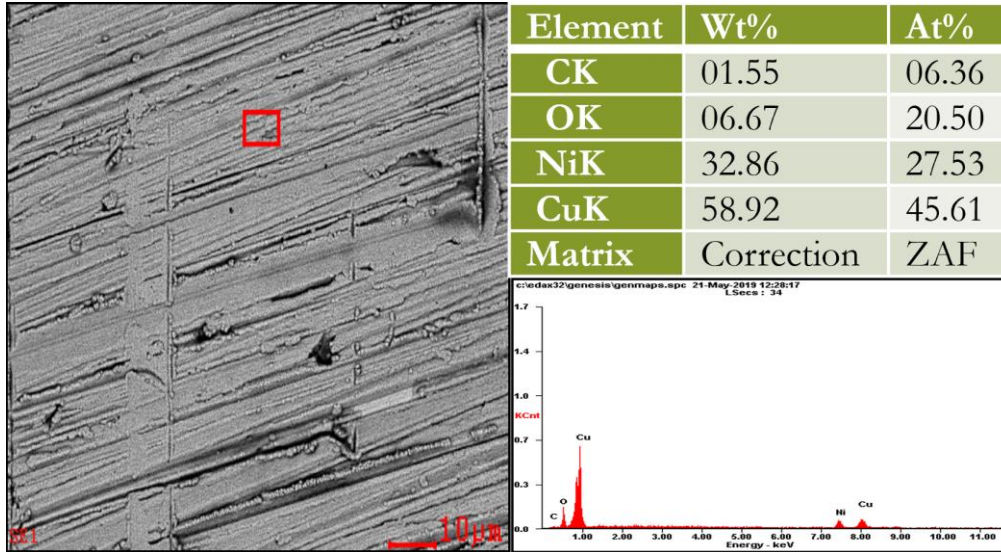


**Apéndice C.** Imágenes SEM del recubrimiento aleado base Ni, a una  $T^{\circ}_{\text{baño}}: 50^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{deposición}}: 20\text{min}$ ,  $V_{\text{agitación}}: 400\text{ rpm}$  bajo los siguientes potenciales: a)  $1100\text{mV}$  vs Ag/AgCl, b)  $1200\text{mV}$  vs Ag/AgCl y c)  $1300\text{mV}$  vs Ag/AgCl.  
Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Industrial de Santander.



**Apéndice D9.** Análisis EDS por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para el catalizador electrolítico producido bajo los parámetros:  $T^{\circ}_{\text{baño}}: 50^{\circ}\text{C}$ ; 2)  $V_{\text{agitación}}: 400\text{ rpm}$ ; 3)  $t_{\text{deposición}}: 20\text{min}$  y 4)  $E^{\circ}_{\text{deposición}}: -1.1\text{ mV}$  vs Ag/AgCl.  
Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Industrial de Santander

# PRODUCCIÓN DE MATERIALES BASE NÍQUEL PARA TRATAMIENTOS DE AGUAS 45



**Apéndice E.** Análisis EDS por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para el catalizador electrolítico producido bajo los parámetros: 1)  $T^{\circ}$  baño:  $50^{\circ}\text{C}$ ; 2)  $V_{\text{agitación}}$ : 400 rpm; 3)  $t_{\text{deposición}}$ : 1h y 4)  $E^{\circ}_{\text{deposición}}$ : -1.1 V vs Ag/AgCl. Fuente: Resultados obtenidos en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad Industrial de Santander.

<b>LABORATORIO QUÍMICO DE CONSULTAS INDUSTRIALES POST-ANALÍTICO</b> <b>INFORME DE RESULTADOS</b>		Código: F-PA-02 Versión: 08 Fecha: 2019/05/06 Página 1 de 2
*Autorización por el ICAE según la Resolución No. 0450 de 2015, en sus parámetros de acreditación. Campos: Química, Metales, Alúminos, Plásticos, Hierro, Textil, DPA, DCA, S22, S24, S25, Plásticos, metales líquidos y sólidos en agua, pH y metales líquidos en agua. TCSP en residuos peligrosos y otros de muestras particulares y complejas.		
Informe de resultados No. <b>I-19-393</b> Fecha de emisión: <b>Junio 14 de 2019</b> Cliente: <b>MIGUEL ANGEL ARENAS VILLAMIZAR</b> Dirección del cliente: <b>Facultad de Fisicoquímica – Escuela Ingeniería Metalúrgica</b> Solicitud de servicio No. <b>19-269</b> No. de muestras: <b>01</b> Fecha de recepción de las muestras: <b>Mayo 28 de 2019</b> Muestras recibidas por: <b>Amparo López G</b> Fecha de análisis: <b>Mayo 28 de 2019 – Junio 13 de 2019</b>		
<b>1. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO</b>		
Codificación de la Muestra: <b>19-269-01</b> Tipo de muestra: <b>Puntual</b> Identificación de la muestra: <b>SOLUCION POLVO DE PILAS</b> Matriz de la muestra: <b>Solución</b> Muestreo realizado por: <b>El Cliente</b> Lugar y punto de muestreo: <b>Laboratorio de Hidrometalurgia / UIS</b> Fecha del muestreo: <b>Mayo 13 de 2019</b>		
PARAMETRO	RESULTADO	METODO
Zinc (mg Zn/L)	277,27	Absorción Atómica
Manganeso (mg Mn/L)	192,90	Absorción Atómica
Cobalto (mg Co/L)	328,76	Absorción Atómica
Níquel (mg Ni/L)	6950,35	Absorción Atómica

<b>LABORATORIO QUÍMICO DE CONSULTAS INDUSTRIALES POST-ANALÍTICO</b> <b>INFORME DE RESULTADOS</b>		Código: F-PA-02 Versión: 08 Fecha: 2019/05/06 Página 2 de 2
Informe de resultados No. <b>I-19-393</b>	Solicitud de servicio No. <b>19-269</b>	
Observaciones: <i>Ninguna</i>		
Nota 1: Estos resultados son válidos únicamente para las muestras analizadas y reportadas por el laboratorio. Nota 2: En caso de ser copia del resultado original se realizará la siguiente aclaración: Copia del resultado original.		
Estimado cliente: Para nosotros es muy importante conocer sus inquietudes, sugerencias, felicitaciones, quejas y/o reclamos en los servicios prestados por el laboratorio, con el propósito de mejorar nuestros servicios. Le agradecemos que se comunique con el laboratorio, donde un miembro del personal amablemente recibirá su solicitud y pronto estaremos en comunicación con usted para aclarar y/o resolver su requerimiento.		
Revisó y aprobó:  Luz Yolanda Vargas Fialto Directora del Laboratorio Química. M. Sc Química UIS MP PQ 1144 Elaboró: Amparo López G.		

**Apéndice F.** Informe de resultados certificados por el laboratorio químico de consultas industriales (UIS).