

Estudio de la electrodeposición de Ni proveniente de baños reales

Gilberto Castañeda Barrera ¹, Roman Cabrera-Sierra ² y Rosa María Luna-Sánchez ^{1,*}

¹ Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Ciudad de México, México

² Departamento de Ingeniería Química Industrial, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Ciudad de México, México

* Autor de correspondencia: rmls@azc.uam.mx

Artículo de divulgación científica

Recibido: 27 de septiembre de 2024

Aceptado: 28 de octubre de 2025

Publicado: 31 de diciembre de 2024

DOI: <https://doi.org/10.56845/terys.v3i1.231>

Resumen: Las baterías secundarias de Ni-Cd gastadas son desechadas sin tratamientos previos en rellenos de basura, lo cual implica la contaminación de suelos por los metales Ni, Co y Cd que éstas contienen. La recuperación de níquel es económicamente atractiva a la industria por las aplicaciones que representa, mientras que el Co y Cd son carcinógenos. La extracción de estos metales puede llevarse a cabo a través de diferentes métodos. En el presente trabajo se realizó una metodología híbrida para la extracción de Ni, Co y Cd de baños reales. Los polvos recuperados de los polos positivos fueron lixiviados en medio de ácidos sulfúrico 1 M; posteriormente, la solución filtrada fue puesta en contacto con Cyanex 272 al 20%, con el fin de extraer Cd y Co de la solución. La solución acuosa rica en níquel fue electrodepositada sobre acero inoxidable para determinar los mejores parámetros de densidad de corriente, voltaje y pH.

Palabras clave: electrodeposición; níquel; depósitos; cronopotenciometría

Introducción

Uno de los desechos más comunes en México y a nivel mundial son las pilas y baterías que aportan la energía para el uso de productos electrónicos. Una vez que estos dispositivos cumplen su ciclo de carga y descarga, son desechados sin tratamiento previo. En los últimos 43 años se han liberado al medio ambiente aproximadamente 635 mil toneladas de pilas primarias y secundarias como residuos, cuyos contenidos incluyen al níquel, cobalto y cadmio; éste último es considerado un elemento que representa un riesgo al ambiente (Guel de la Luz, 2019; Rodríguez Portillo, 2008).

Los tratamientos convencionales para recuperar metales contenidos en las pilas son la pirometalurgia, hidrometalurgia (Guel de la Luz, 2019; Bernardes, Espinosa, & Tenório, 2004; Altamirano-García *et al.*, 2021) y electrometalurgia, siendo los dos últimos los más viables para generar menos residuos tóxicos. Estos tratamientos consisten en la extracción de metales contenidos en los minerales, en el primer caso haciendo uso de hornos de calentamiento a altas temperaturas; mientras que la hidrometalurgia lo realiza en medios acuosos y finalmente en la electrometalurgia, aplicando energía eléctrica (Habashi, 1999). En el caso de la hidrometalurgia, la lixiviación es el caso típico para extraer metales contenidos en sólidos utilizando un medio lixivante selectivo (Friberg, Elinder, & Kjellström, 1992). Durante la lixiviación se llevan a cabo reacciones tanto de óxido reducción como de complejación, de manera que los metales de interés pueden formar especies complejantes, óxidos o sólidos, que quedan en la solución y esto dependerá de la termodinámica de soluciones con el medio lixivante. El interés en estos casos es obtener especies químicas libres en solución que puedan ser tratadas posteriormente, como realizar procesos electrolíticos y depositar los metales de interés. En ocasiones se emplean aditivos como sacarina o ácido bórico, que son especies químicas cuya función es inhibir la presencia de iones o especies indeseables durante la electrodeposición de los metales de interés. En el caso de las soluciones o baños, llamados comúnmente, obtenido de las lixivaciones de desechos de baterías se ha informado que la presencia de Cd y Co influyen en la deposición selectiva de Ni, favoreciendo la formación de una aleación. Con el fin de evitar o mejorar los depósitos, en ocasiones la solución lixiviada se filtra y el sólido remanente se desecha y se trabaja con la solución acuosa. Esta se pone en contacto con solventes orgánicos cuya función es formar complejos organometálicos con aquellos metales que no son de interés y posteriormente, se realiza la electrodeposición con la solución acuosa rica en el metal de preferencia. Con la finalidad de eliminar el Cd y Co de los baños se propone utilizar extractantes orgánicos (Cyanex 272, 301, DEHPA, Versatic 10, entre otros) que permiten extraer otros metales no deseados, por ejemplo Cd, Co, Cu, Fe, Zn, Mg, entre otros, realizando diversos lavados (Silva Guimarães, Siqueira da Silva, & Borges Mansur, 2014; Silva Guimarães *et al.*, 2020). De estos trabajos se ha informado que se incrementan las eficiencias en la recuperación de los metales de interés.

Basado en lo anterior, en el presente trabajo se evaluó la extracción de Cd y Co de baños provenientes de pilas secundarias Ni-Cd, utilizando Cyanex 272. Posteriormente, se realizó una caracterización electroquímica y se determinaron las condiciones en las cuales se llevó a cabo la deposición de Ni sobre un electrodo de acero inoxidable, minimizando la presencia de otros metales.

Desarrollo

Se realizó la lixiviación de los polvos del polo positivo de las pilas Ni-Cd obtenido a través del desmantelamiento de éstas. Se pesó 1 g y se llevó a cabo la lixiviación con ácido sulfúrico 0.1 M (500 mL) a condiciones ambientales, en agitación constante durante 4 horas, como ha sido estudiado en trabajos previos (Altamirano-García *et al.*, 2021). Una vez terminada la lixiviación, ésta fue filtrada y la solución acuosa se puso en contacto con Cyanex 272 (Solvay) al 20 % al mismo volumen que la cantidad de solución filtrada (relación en volumen 1:1); esto se introdujo en un embudo de separación, se agitó por 20 minutos y se dejó 24 horas. Posterior a este tiempo, las fases fueron separadas, orgánica y acuosa, en donde la fase orgánica debería contener Co y Cd, mientras que la fase acuosa el níquel (primer lavado). Posteriormente la fase acuosa fue analizada por espectrofotometría de absorción atómica y se cuantificaron los metales presentes. El procedimiento de lavado con Cyanex 272 al 20 % y análisis fue repetido 5 veces más como se muestra en la Figura 1 (6 lavados en total). En esta figura puede notarse una disminución desde el inicio del Co y Cd, lo cual puede asociarse a la selectividad del extractante para eliminar de la fase acuosa a estas especies químicas. Por otro lado, el Ni solo hasta el quinto lavado comienza a ser extraído, y por ende su disminución en la fase acuosa. El efecto del solvente orgánico para eliminar metales indeseables de soluciones acuosas ha sido discutido por otros autores (Silva Guimarães, Siqueira da Silva, & Borges Mansur, 2014).

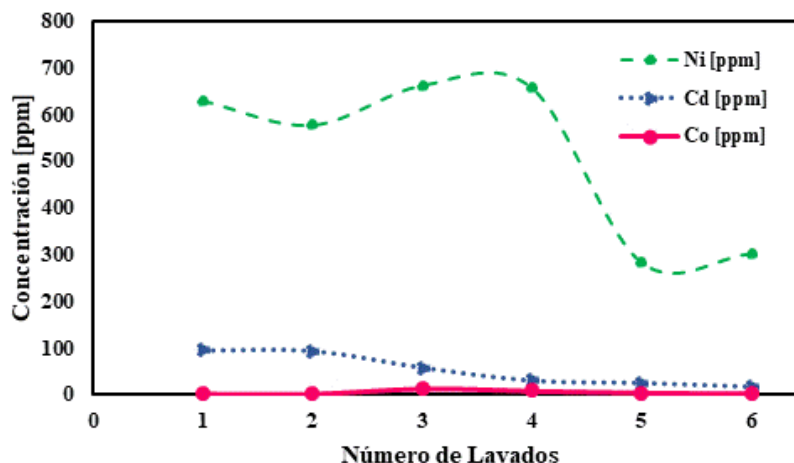


Figura 1. Variación de la concentración de Ni, Cd y Co para los distintos lavados con el Cyanex 272.

Con el fin de estudiar la deposición metálica, se realizó primeramente una caracterización por voltamperometría cíclica a nivel microelectrólisis de las soluciones obtenidas en la Figura 1, en presencia de ácido bórico o sacarina, de manera independiente que favorecen la deposición de Ni (Altamirano García, 2017). Los baños utilizados fueron los siguientes: Electrolisis 7 (3er lavado) y electrolisis 9 (cuarto lavado) a un pH 3 en presencia de ácido bórico 0.5 M; electrolisis 8 (3er lavado) a pH de 3 en presencia de sacarina 0.025 M. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, con capacidad de 250 ml, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura propias de la Ciudad de México ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 585\text{ mmHg}$). El electrodo de trabajo de acero inoxidable 316 se montó en un disco rotatorio (EDI101 Radiometer), conectado a un dispositivo (CTV101 Radiometer analytical), para controlar la velocidad de rotación, que en todos los experimentos fue de 1000 rpm. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ en solución saturada de KCl), conectado a la celda a través de un capilar de Luggin relleno de la misma solución saturada; y como contraelectrodo se empleó una barra de grafito.

La voltamperometría cíclica se llevó a cabo realizando un barrido de potencial, iniciando en el potencial de circuito abierto (OCP), hasta un potencial de -2.0 V vs SCE ; posteriormente, se invierte el barrido de potencial a 1.0 V vs SCE , y finalmente se invierte hasta alcanzar el potencial de inicio; la velocidad de barrido fue de 100 mV/s (Figura 2). En esta figura, se puede observar la misma respuesta electroquímica para los diferentes baños en presencia de ácido bórico y la respuesta es poco diferente en presencia de sacarina principalmente en el barrido anódico. Al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa se observa un incremento en la corriente en un potencial de -0.71 V , el cual se ha asociado con la reducción de los protones del medio (Altamirano García, 2017).

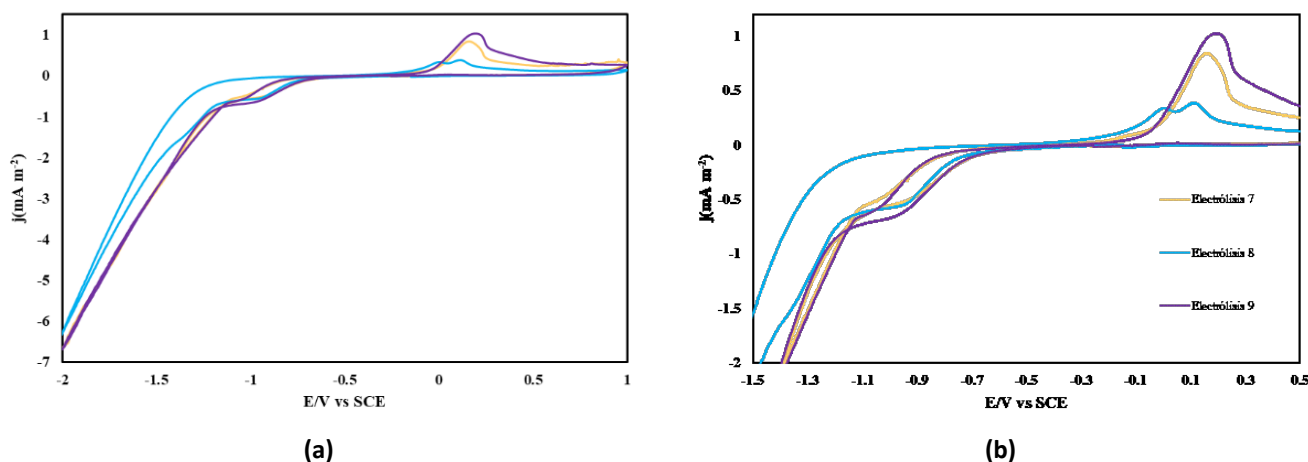


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de acero inoxidable 316, a) en un intervalo de potencial de -2.0 V a 1.0 V, b) ampliación del intervalo de -1.5 V a 0.5 V.

Posteriormente, se registra otro incremento alcanzándose valores de corriente entre 0.6 y 1 mA m⁻² para potenciales de -0.82 V a -1.1 V, comúnmente asociado a la co-deposición de Ni y Co sobre acero inoxidable. Las voltamperometrías obtenidas muestran una respuesta similar para los diferentes casos, excepto que, en presencia de ácido bórico, se puede observar que la respuesta en corriente es mayor indicando un incremento en la deposición metálica. Es importante mencionar que para potenciales más negativos a -1.5 V la corriente se incrementa de forma evidente, debido a la reducción del agua sobre el electrodo. Al invertir el barrido de potencial se observa un incremento en la corriente anódica para potenciales más positivos a -0.1 V, debido a la oxidación del depósito recién formado en el barrido directo. Esta corriente está relacionada con la cantidad de metal depositado, observándose los mayores valores en presencia de ácido bórico (electrólisis 9). En esta figura, se puede observar que los valores en corriente de oxidación son poco mayores a los obtenidos de reducción, sin embargo, se podría considerar son comparables, sin omitir que durante el barrido de potencial anódico una pequeña corriente de oxidación podría deberse al acero. Además, en la caracterización voltamperométrica no se puede separar la contribución en la deposición metálica y la reducción del agua, por lo que no se puede relacionar las cargas catódicas y anódicas.

A partir de estos resultados, se llevó a cabo la caracterización por la técnica de cronopotenciometría imponiendo por separado densidades de corriente de -100 A m⁻², -200 A m⁻², -300 A m⁻², -400 A m⁻², -500 A m⁻², -600 A m⁻², -700 A m⁻² y -800 A m⁻², para los dos baños conteniendo H₃BO₃ a pH 3 (electrólisis 7 y 9). Los depósitos metálicos se formaron variando la densidad de corriente aplicada y el tiempo, con el fin de mantener siempre una carga constante de 1.5 C; estos valores ya han sido determinados en trabajos previos (Altamirano Garcia, 2017), y en la Tabla 1 se indican los valores de corriente y tiempo utilizados para densidades de corriente de -100 A m⁻², -200 A m⁻² y -300 A m⁻² tomando en cuenta el área superficial del electrodo de trabajo de 0.125 cm². Para determinar con mayor exactitud la ocurrencia de los fenómenos, controlando la formación de la aleación, se llevó a cabo un análisis cuantitativo de los depósitos metálicos; una vez obtenidos, se disolvieron en una solución de ácido nítrico para realizar su posterior cuantificación por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

Tabla 1. Datos de entrada para el estudio cronopotenciométrico utilizando 1.5 C.

Densidad de corriente (A m ⁻²)	Corriente (mA)	Tiempo (s)
100	1.26	1194
200	2.51	597
300	3.78	398

En la Figura 3, se observan las respuestas de potencial contra tiempo de electrólisis, después de imponer -100 A m^{-2} , -200 A m^{-2} y -300 A m^{-2} a la solución de lixiviado en presencia de ácido bórico 0.5 M a $\text{pH } 3$ después del cuarto lavado con Cyanex 272. Se puede observar que la respuesta de potencial es estable alcanzando los siguientes valores de potencial -1.18 V (-100 A m^{-2}), -1.3 V (-200 A m^{-2}) y -1.5 V (-300 A m^{-2}) y se podría considerar que predomina la reducción metálica sobre la superficie del acero inoxidable y en menor grado la reducción de los protones y/o agua. Es importante mencionar que para densidades de corriente de -200 A m^{-2} y -300 A m^{-2} que corresponde a una corriente de 2.51 mA y 3.77 mA , respectivamente, se observaron los mejores depósitos.

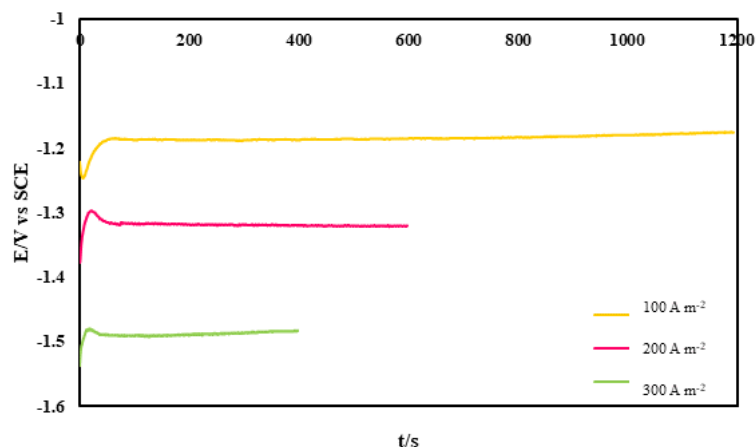


Figura 3. Electrólisis 9 a densidades de corriente de -100 A m^{-2} , -200 A m^{-2} y -300 A m^{-2} .

En la Figura 4 se presentan los depósitos obtenidos a esas condiciones, los cuales pueden contener níquel, cadmio y/o cobalto (ver abajo).

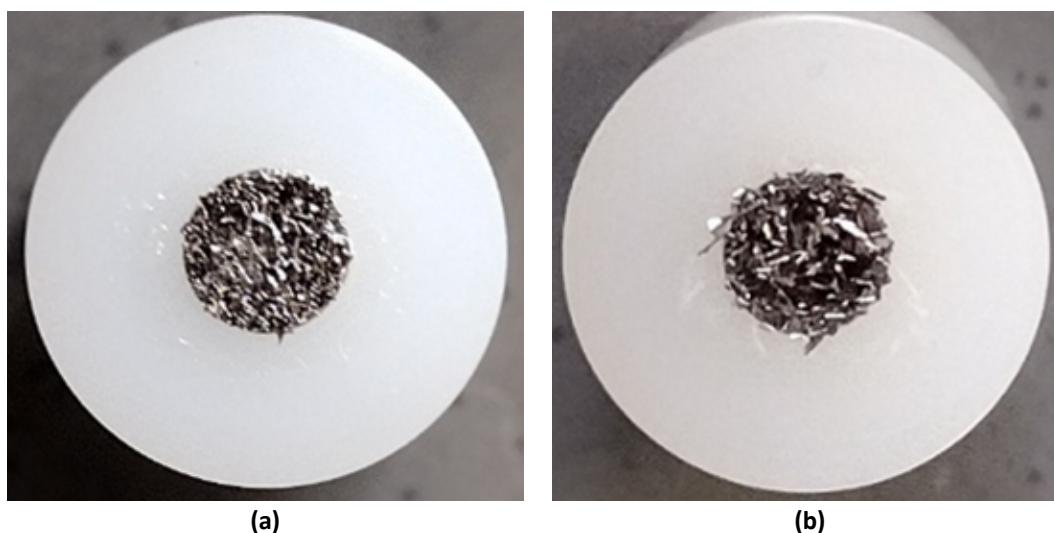


Figura 4. Depósitos de níquel posterior al cuarto lavado a $\text{pH } 3$ con H_3BO_3 0.5 M . a) 200 A m^{-2} b) 300 A m^{-2}

Es importante mencionar que se impusieron densidades de corriente mayores a -400 A m^{-2} (no mostrados), en los cuales no se observan depósitos en el sustrato debido a que en este valor de corriente predomina la reducción del medio y la formación de burbujas por la liberación de hidrógeno molecular. De igual manera, para las electrólisis después del primer y tercer lavado, los depósitos son menores. De esta manera, se podría considerar que entre más lavados se realicen a la solución ácida proveniente de la lixiviación, se favorece la deposición metálica. Tomando en consideración que el Cd es el único metal que disminuye gradualmente posterior a cada lavado, se podría considerar que la deposición de níquel se favorece al utilizar al extractante de Cyanex 272. También es importante mencionar que se realizó la caracterización cronopotenciométrica del mismo lixiviado posterior al primer, segundo y tercer lavado en presencia de sacarina y $\text{NaCl } 0.05 \text{ M}$ (no mostrados) y no se observa la formación de depósitos.

Posterior a los depósitos, los electrodos fueron sumergidos en solución de ácido nítrico 0.1 M durante 12 horas, con el fin de disolver el sólido y cuantificar por absorción atómica la cantidad de metales obtenidas en el depósito. Los datos se registran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cuantificación por absorción atómica de los depósitos obtenidos en la electrólisis.

Electrolisis	Densidad de corriente (A m ⁻²)	Níquel (ppm)	Cadmio (ppm)	Cobalto (ppm)
Tercer lavado (Electrolisis 7)	100	4.69	0.71	0.21
	200	4.82	0.34	0.14
	300	3.56	0.36	0.12
Cuarto lavado (Electrólisis 9)	100	2.02	0.70	0.17
	200	4.85	0.39	0.16
	300	4.22	0.31	0.12

En la Tabla 2 se presentan los resultados de concentración de Níquel, Cadmio y Cobalto proveniente de los depósitos obtenidos de los baños reales sometidos a un tercer y cuarto lavado con Cyanex 272, aplicando densidades de corriente de -100, -200 y -300 A m⁻². Se puede observar que en los depósitos obtenidos se determinó la presencia de los tres metales, soportando la formación de una aleación. Además, se puede observar una disminución en la concentración de Cd y Co conforme la corriente aumenta. La concentración de estos metales es muy inferior a la concentración del níquel, indicando que la deposición metálica obtenida se debe principalmente al Ni metálico. También se puede observar que las mejores condiciones para obtener la mayor recuperación de Ni es imponiendo una densidad de corriente de -200 A m⁻² para ambos lavados.

Conclusiones

Los estudios presentados en este documento mostraron que se puede lograr un alto grado de recuperación de níquel mediante el lixiviado de las baterías Ni-Cd gastadas. El proceso constó de las siguientes etapas: lixiviación en H₂SO₄, remoción de cadmio por medio de lavados y electro obtención de níquel mediante electrólisis.

Los estudios permitieron determinar los parámetros y condiciones en las cuales se lleva a cabo la reducción de los componentes que conforman la solución. A partir de estos estudios se analizó la conveniencia de realizar diferentes lavados a la fase acuosa del lixiviado del cátodo de pilas gastadas Ni-Cd, además de que adicionar H₃BO₃ 0.5 M, permite incrementar la obtención de Ni en los depósitos metálicos.

Bibliografía

- Altamirano Garcia, L. (2017). *Estudio de la recuperación de níquel en soluciones ácidas de Ni-Co*, Ciudad de México, Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- Altamirano-García, L., Luna-Sánchez, R. M., Sosa-Rodríguez, F. S., Cabrera-Sierra, R., & Vázquez-Arenas, J. (2021). Co-Ni alloy coatings electrodeposited using real leachates generated from positive electrodes of NiCd batteries. *Surface and Coatings Technology*, 425, 127672. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127672>.
- Bernardes, A. M., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. S. (2004). Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power sources*, 130(1-2), 291-298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.026>.
- Friberg, L., Elinder, C. G., & Kjellstrom, T. (1992). Environmental health criteria 134: cadmium. *World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- Guel de la Luz, S. (2019). *Estudio de la recuperación de cadmio contenido en soluciones reales provenientes de pilas agotadas en un reactor electrocell*. Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Habashi, F. (1999). Textbook of Hydrometallurgy, Ed. Métallurgie Extractive Québec, Canada. 2nd Edition.
- Rodríguez Portillo, E. (2008). *Reciclaje de los residuos sólidos en México*. *Revista Futuros*, VI (21), 2008.
- Guimarães, A. S., Da Silva, P. S., & Mansur, M. B. (2014). Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. *Hydrometallurgy*, 150, 173-177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.005>.
- Guimarães, A. S., Silva, L. A., Pereira, A. M., Correia, J. C. G., & Mansur, M. B. (2020). Purification of concentrated nickel sulfuric liquors via synergistic solvent extraction of calcium and magnesium using mixtures of D2EHPA and Cyanex 272. *Separation and Purification Technology*, 239, 116570. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116570>.