



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELECTRORRECUPERACIÓN DE NÍQUEL Y CADMIO
DE BATERÍAS DE DESECHO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

CARLOS MORA BRITO

MÉXICO, D.F.

2014





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: José Alejandro Baeza Reyes.

VOCAL: Profesor: José Luz González Chávez.

SECRETARIO: Profesor: José de Jesús García Valdés.

PRIMER SUPLENTE: Profesor: Julio César Aguilar Cordero.

SEGUNDO SUPLENTE: Profesora: Silvia Citlalli Gama González.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

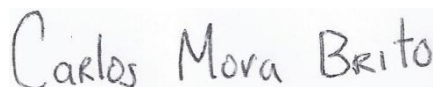
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA, INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL, ANEXO 3 F, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. José Alejandro Baeza Reyes.

SUSTENTANTE:



Carlos Mora Brito.

<u>Indice.</u>	<u>Páginas</u>
1. Introducción.....	5 - 7
2. Hipótesis.....	8
3. Objetivos del proyecto.....	8
4. Marco teórico.....	9 - 27
4.1. La batería níquel-cadmio.....	9
4.2. Especiación de níquel y cadmio en disolución acuosa.....	10 - 12
4.3. Voltamperometría.....	12 - 15
4.4. Reacciones redox reversibles.....	15 - 17
4.5. Reacciones redox irreversibles.....	18 - 19
4.6. Voltamperometría de barrido lineal.....	19
4.7. Voltamperometría diferencial de pulsos.....	20 - 21
4.8. Voltamperometría de redisolución.....	22 - 24
4.9. El microescalamiento en Química Analítica.....	24 - 25
4.10. Aspectos metodológicos de la Química a microescala.....	25 - 26
4.11. Elementos de desarrollo analítico en Química Analítica a microescala.....	26
4.12. El micropolarógrafo de mínima instrumentación, MIMP.....	27
5. Desarrollo experimental y resultados.....	28 - 48
5.1. Desarrollo del método electroanalítico convencional.....	28 - 32
5.2. Microescalamiento del método.....	32 - 36
5.3. Determinación de la cantidad presente de níquel y cadmio en baterías de fabricación comercial.....	37 - 39

5.4. Tratamiento de muestra.....	39- 48
6. Análisis de resultados.....	48 - 54
6.1. Desarrollo del método electroanalítico convencional.....	48 - 50
6.2. Microescalamiento del método.....	50 - 51
6.3. Determinación de la cantidad presente de níquel y cadmio en baterías de fabricación comercial.....	51
6.4. Evaluación de un prototipo de celda piloto en condiciones de potencial no controlado probando con flujo y sin flujo.....	51
6.5. Montaje de un prototipo de celda piloto en condiciones de potencial controlado y flujo.....	52
6.6. Análisis económico del proyecto.....	53 - 54
7. Conclusiones.....	55
8. Perspectivas.....	55
9. Bibliografía.....	56 - 59

1. Introducción.

La producción y uso de baterías níquel-cadmio genera una cantidad considerable de desperdicios, que debido a su alto contenido de metales pesados son considerados desechos peligrosos. En particular, tanto el níquel como el cadmio son bioacumulables y pasan de organismo a organismo a través de la cadena alimenticia, causando trastornos metabólicos, en algunos casos muy severos. Estos desperdicios se producen durante la fabricación de las baterías debido a la disposición de lodos, producto del tratamiento de efluentes residuales, y por las baterías en sí mismas, toda vez que se desechan al terminar su vida útil. La tecnología recargable de las baterías de níquel-cadmio permite minimizar la cantidad de desechos hasta que la vida útil de la batería se termina. Cuando esto ha sucedido es preferible optar por el reciclaje, puesto que los metales peligrosos se pueden recuperar a partir de material de desecho, minimizando de esta manera el impacto ambiental y el consumo de los recursos naturales.

Existen datos proporcionados por el Instituto Nacional de Ecología acerca del consumo de baterías del tipo níquel-cadmio en México desde 1960 hasta 2009 que revelan un estimado de 22 063 toneladas de níquel y 20 169 toneladas de cadmio liberadas al medio ambiente en forma de desecho proveniente de la industria de las baterías.

Es importante mencionar que a pesar de que actualmente se dispone de tecnologías que aparentemente pueden reemplazar a la batería níquel-cadmio, su producción no ha disminuido significativamente, pues su mercado se mantiene

gracias a las aplicaciones industriales donde no se han logrado sustituir dadas sus características específicas de funcionamiento al operar sometidas a condiciones drásticas como altas densidades de corriente y altas temperaturas. Lo anterior, aunado al hecho de que la producción de baterías de este tipo para uso doméstico, por parte de compañías chinas, ha aumentado.

En México, a la fecha no se cuenta con ninguna planta de tratamiento o reciclaje para las baterías níquel-cadmio que han terminado su vida útil. Se sabe que el procesamiento de una fracción mínima de estos desechos es enviada a Estados Unidos, donde es procesada por una planta en Pensilvania.

Con estos antecedentes, cabe mencionar que, desde el punto de vista de la Química Ambiental, es importante disponer de un proceso eficiente que permita recuperar estos metales en vez de desecharlos. Por otro lado, en términos económicos, tanto el níquel como el cadmio son materias primas con valor comercial, y al ser recuperados de manera eficiente y con una pureza aceptable, el proyecto tendría un impacto económico positivo con vista a la posterior implementación a gran escala del proceso.

Otra cuestión remarcable en el trabajo es en relación al microescalamiento en Química Analítica. La primera etapa consiste en desarrollar un método para la cuantificación electroquímica simultánea de níquel y cadmio en disolución acuosa, utilizando un polarógrafo convencional.

En la segunda etapa se pretende llevar este método a microescala mediante la construcción de un micropolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP), utilizando materiales de bajo costo.

Para demostrar la confiabilidad de la metodología a microescala, se cotejarán los resultados obtenidos con el MIMP frente a los resultados obtenidos utilizando el polarógrafo convencional.

La implementación del MIMP en el proceso de análisis permitirá la reducción de costos de manera significativa, puesto que se podría evaluar la eficiencia del proceso de electrorrecuperación sin la necesidad de contar con equipo de análisis instrumental de fabricación comercial, que en el caso de un polarógrafo convencional tiene un valor aproximado de 500 000 pesos.

El microescalamiento de la metodología para la determinación simultánea de níquel y cadmio, utilizando equipo de bajo costo, pudiera extenderse no sólo para los fines de este trabajo, sino en general para la determinación de metales en disolución. Particularmente el uso del micropolarógrafo de mínima instrumentación podría ser implementado en la Facultad de Química como herramienta durante la enseñanza de las técnicas electroquímicas de análisis promoviendo así que los alumnos, utilizando materiales de bajo costo, construyan su propio instrumento de análisis para llevar a cabo sus determinaciones experimentales.

Un problema a resolver durante el desarrollo de este trabajo, radica en el diseño del medio de reacción para llevar a cabo la determinación electroquímica simultánea de níquel y cadmio, ya que se conoce la múltiple especiación de estos metales en disolución, lo cual pone de manifiesto la necesidad de trabajar en condiciones de amortiguamiento.

2. Hipótesis.

- Es posible electrorrecuperar níquel y cadmio a partir de baterías de desecho mediante un proceso económicamente viable.
- Es posible generar un método a microescala, confiable y de bajo costo para evaluar el proceso de electrorrecuperación.

3. Objetivos del proyecto.

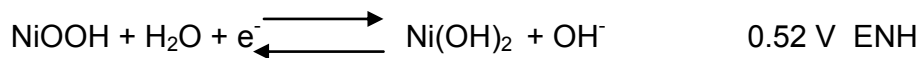
- Desarrollar un método electroanalítico para la cuantificación simultánea en disolución acuosa de níquel y cadmio.
- Efectuar el microescalamiento del método electroanalítico desarrollado utilizando material de bajo costo.
- Evaluar el desempeño del método a microescala con respecto al método convencional.
- Determinar la cantidad de níquel y cadmio presente en baterías comerciales con el fin de bosquejar las condiciones de operación de la celda de electrodeposición: voltaje y tiempo de electrólisis.
- Construir una celda de electrólisis y optimizar sus parámetros de operación para electrodepositar níquel y cadmio a partir de una digestión de las baterías recuperando y aislando los metales contenidos con una pureza aceptable.

4. Marco teórico.

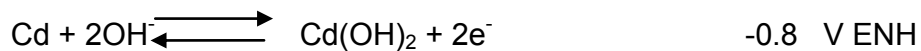
4.1. La batería níquel-cadmio.

Las baterías níquel-cadmio son recargables, es decir, están formadas por un conjunto de celdas secundarias que utilizan reacciones electroquímicas reversibles.

Reacción en el electrodo positivo durante la descarga:



Reacción en el electrodo negativo durante la descarga:



Reacción global durante la descarga:

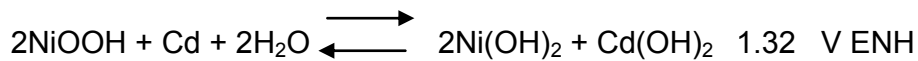


Figura 1. Semirreacciones y reacción global de la batería Ni-Cd.

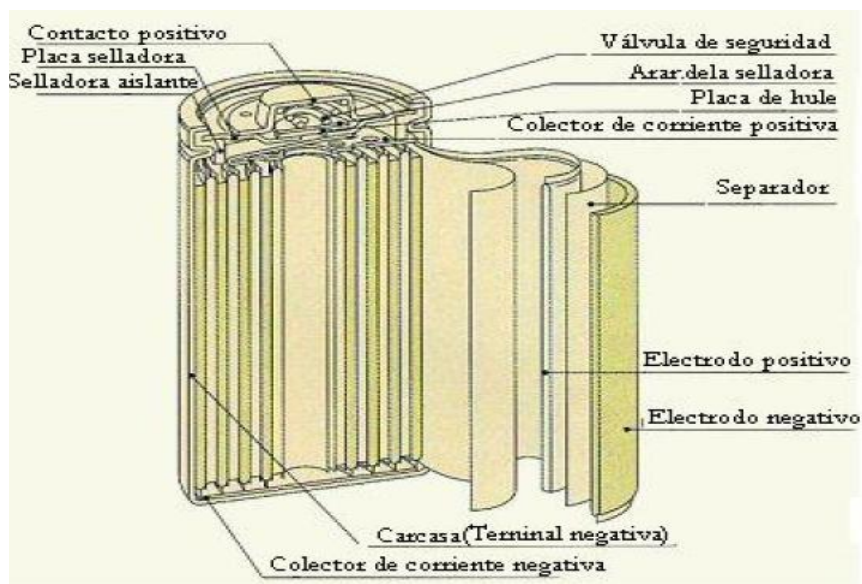
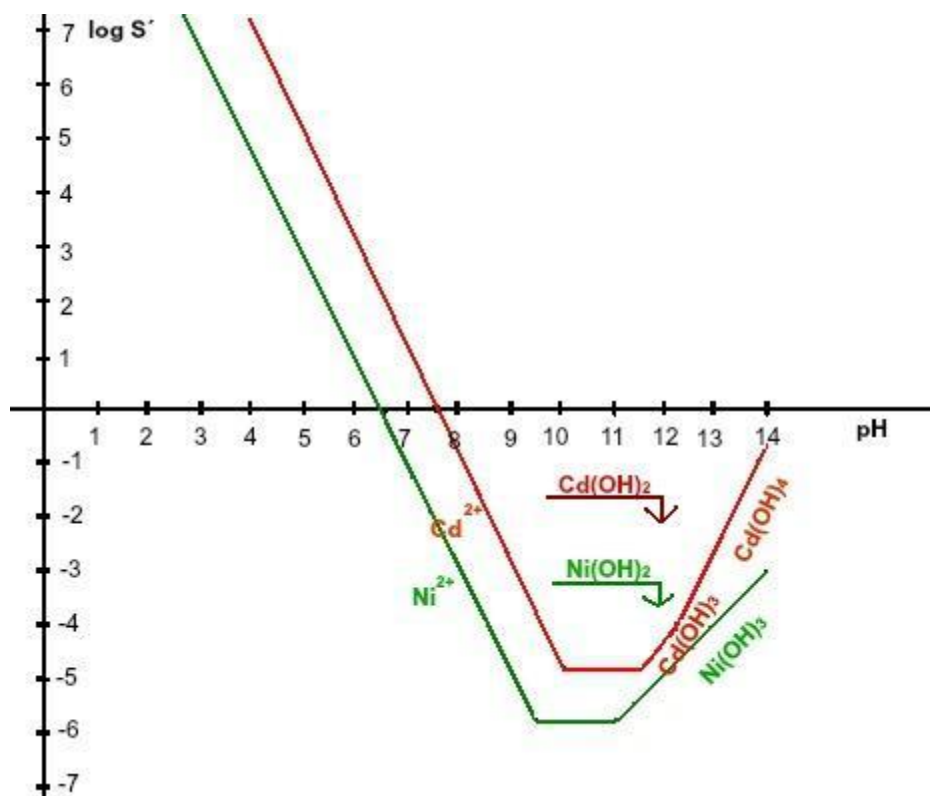


Figura 2. Esquema de la batería Ni-Cd.

4.2. Especiación de níquel y cadmio en disolución acuosa.

A continuación se muestran los diagramas acoplados de zonas de predominio de estado para las especies de Ni^{II} y Cd^{II} en disolución acuosa en función del pH, de los que se deduce que durante el proceso de dilución de la muestra es necesario garantizar en todo momento que se trabaje a un pH ácido ($\text{pH} < 6$) para evitar la pérdida de analito por la precipitación de sus hidróxidos durante el proceso.

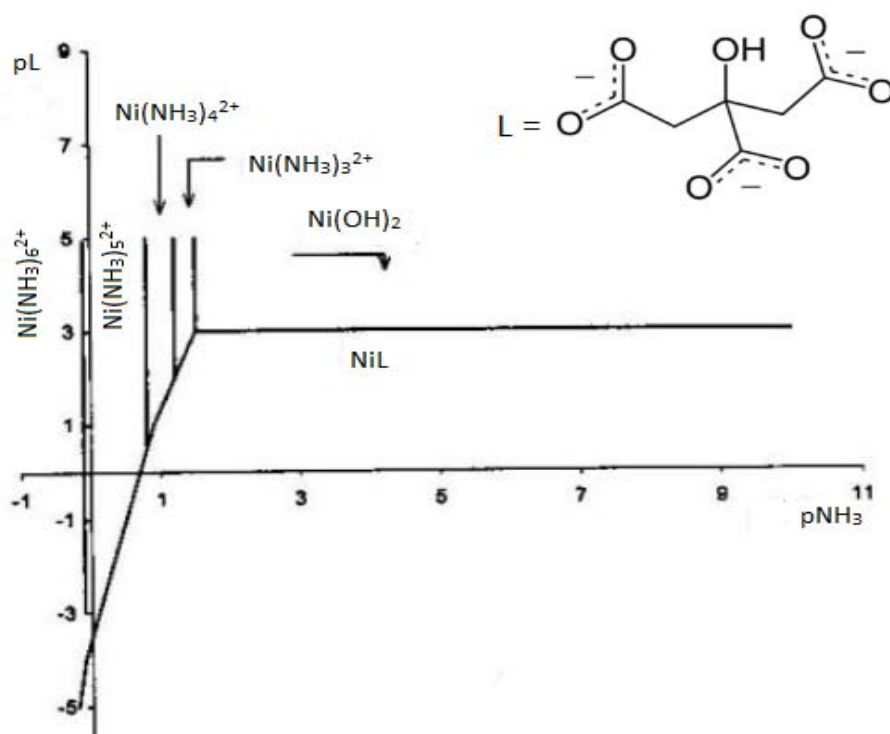


	$\text{Log}\beta_1^{(\text{OH})}_M$	$\text{Log}\beta_2^{(\text{OH})}_M$	$\text{Log}\beta_3^{(\text{OH})}_M$	$\text{Log}\beta_4^{(\text{OH})}_M$
Cd^{2+}	3.9	7.7	10.3	12.0
Ni^{2+}	4.1	9.0	12.0	-----
	pks			
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	14.35			
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	15.2			

Análisis químico cuantitativo, 3ª Edición, Daniel C. Harris, Editorial Reverte, 2007.

Figura 3. Diagramas acoplados de zonas de predominio de estado para Ni y Cd.

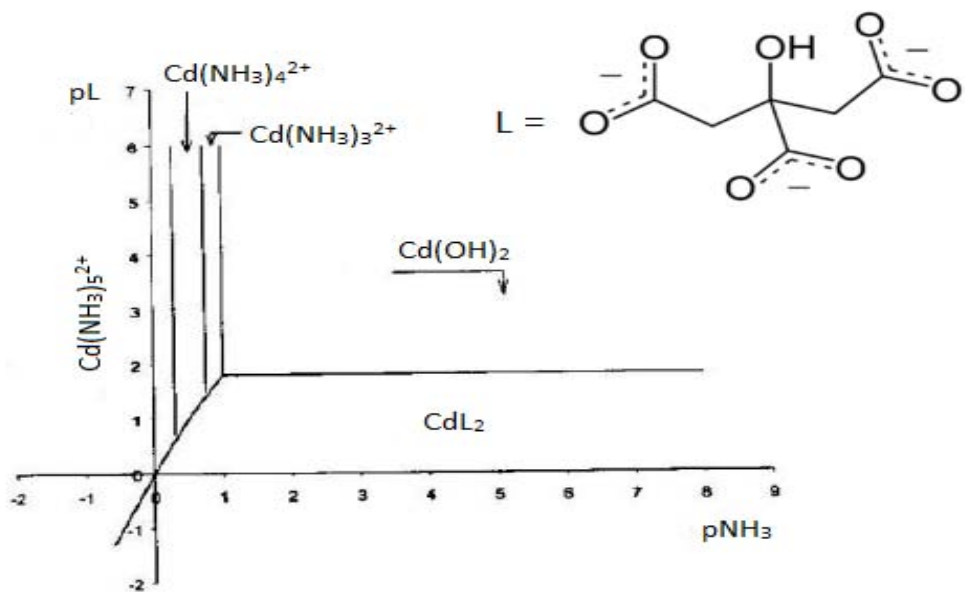
A continuación se muestran los diagramas acoplados de zonas de predominio de especie para las especies de Ni^{II} y Cd^{II} en disolución acuosa en presencia del ion citrato en función del pNH₃, de los que se deduce que durante el análisis de las muestras, es necesario trabajar a un pCitrato = 0 y un pNH₃ = 0 en todo momento para garantizar que únicamente se trabajará con la especie del metal cuyo número de coordinación con amoníaco es máximo.



Log β ₁	(NH ₃) Ni ²⁺	Log β ₂	(NH ₃) Ni ²⁺	Log β ₃	(NH ₃) Ni ²⁺	Log β ₄	(NH ₃) Ni ²⁺	Log β ₅	(NH ₃) Ni ²⁺	Log β ₆	(NH ₃) Ni ²⁺
2.75		4.95		6.64		7.79		8.50		8.49	
Log K _r	L Ni ²⁺	14.30									

Ringbom A. Formación de complejos en Química Analítica, Alhambra, Madrid, 1979.

Figure 4. Diagrama de zonas de predominio de especie para Níquel (II).



Log β_1	(NH ₃) Cd ²⁺	Log β_2	(NH ₃) Cd ²⁺	Log β_3	(NH ₃) Cd ²⁺	Log β_4	(NH ₃) Cd ²⁺	Log β_5	(NH ₃) Cd ²⁺	Log β_6	(NH ₃) Cd ²⁺
2.60		4.65		6.04		6.92		6.60		4.90	
Log K _f	L Cd ²⁺	11.30									

Ringbom A. Formación de complejos en Química Analítica, Alhambra, Madrid, 1979.

Figura 5. Diagrama de zonas de predominio de especie para Cadmio (II).

4.3. Voltamperometría.

La voltamperometría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo de trabajo polarizable en la disolución que se analiza. Este electrodo debe tener un área reducida, con el fin de limitar la corriente de electrolisis que pase a través de la celda. En estas técnicas se estudian los cambios de corriente como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas y comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Este último

puede ser por migración (movimiento de especies cargadas dentro de un gradiente de potencial eléctrico), convección (movimiento de las especies debido a fuerzas mecánicas) y difusión (movimiento de las especies debido a un gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

Históricamente, la voltamperometría se desarrolló con el descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky en 1922. Más adelante Matherson y Nichols desarrollaron los métodos de barrido rápido de potencial, técnicas (voltametría de barrido lineal y cíclica) que fueron descritas teóricamente por Randles y Sevcik.

Para un experimento se requieren al menos dos electrodos. El electrodo de trabajo, donde ocurre la semirreacción redox de interés, mismo que debe aplicar el potencial deseado de una manera controlada y facilitar la transferencia de electrones. Y Un segundo electrodo que debe tener un potencial conocido y constante contra el que comparar el potencial del electrodo de trabajo, además debe equilibrar la corriente generada en el electrodo de trabajo auspiciando la reacción inversa. Si bien, ésta es una configuración viable, tiene una serie de deficiencias. Es extremadamente difícil para un electrodo mantener un potencial constante mientras que pasa la corriente para hacer frente a los eventos redox del electrodo de trabajo.

Para resolver este problema, el electrodo proveedor de potencial de referencia se ha dividido en dos electrodos separados. El electrodo de referencia es una semicelda con un potencial conocido y constante. Su función es actuar como referencia en la medición. El electrodo auxiliar pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente en el electrodo de trabajo. Estos electrodos: trabajo, referencia y auxiliar constituyen el moderno sistema de tres electrodos.

Este arreglo de tres electrodos debe actuar en conjunto con un medio de reacción adecuado, para ello es necesario proporcionar conductividad a la celda de tal modo que se reduzca la resistencia del medio facilitando la transferencia de carga, comúnmente se utiliza una sal inorgánica en disolución llamada electrolito soporte. Aunado a esto en la mayoría de los casos se debe trabajar en condiciones de amortiguamiento para controlar la especiación química del analíto.

A continuación se presenta un esquema de una típica celda polarográfica.

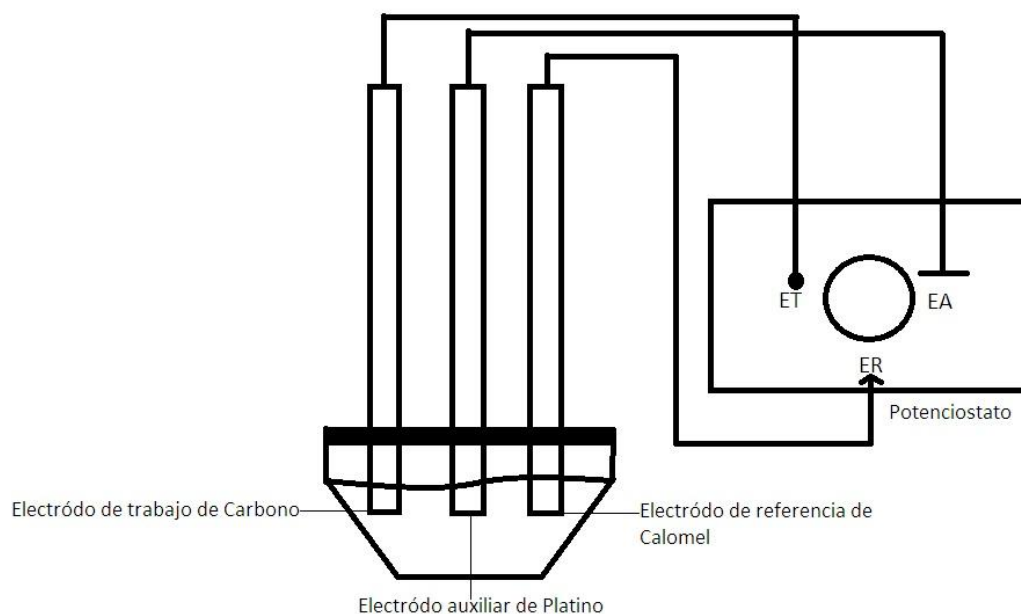


Figura 6. Celda voltamperométrica típica.

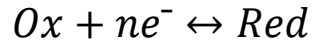
En un estudio típico para caracterizar un sistema electroquímico se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio intervalo de velocidades de barrido e intervalos de potencial.

En los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial se puede observar como éstos aparecen y desaparecen. Notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explican el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

Cuando se utiliza la voltamperometría cíclica para cuantificar un analito por primera vez es usual comenzar con experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al sistema, y finalmente cuantitativos para obtener las curvas de calibración que permitan relacionar la corriente límite con la concentración de analito.

4.4. Reacciones redox reversibles.

El estudio de las reacciones reversibles por voltamperometría cíclica es usualmente el primer paso al intentar caracterizar un sistema electroquímico, por ser una de las técnicas más simples. La reacción está descrita según la siguiente ecuación y para el análisis se asume que solo Ox (especie oxidada) está presente en disolución.



Ecuación 1. Sistema Redox.

Donde:

Ox = Especie oxidada.

ne^- = Número de electrones transferidos en la reacción.

Red = Especie reducida.

La figura siguiente muestra la respuesta típica para una voltamperometría cíclica del sistema reversible mencionado.

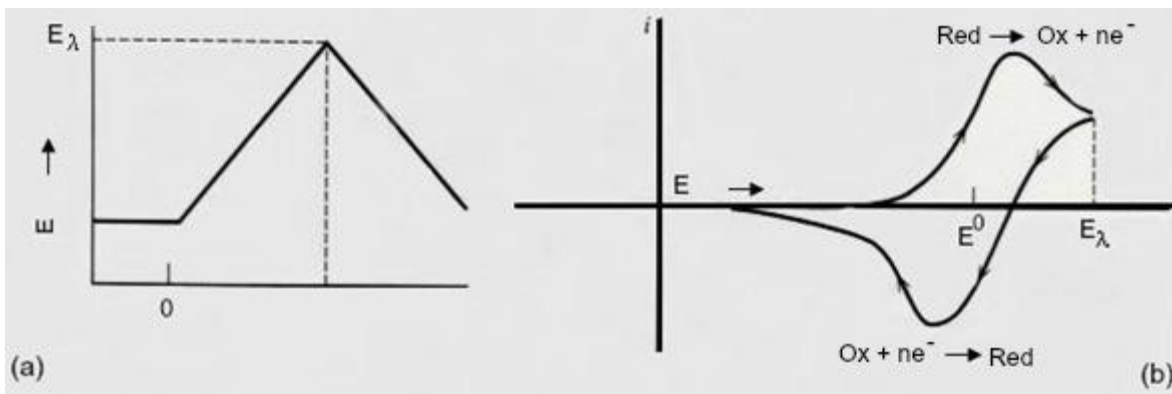


Figura 7. Voltamperometría cíclica. (a) Perturbación eléctrica, (b) Respuesta típica del sistema.

Para comprender la forma del voltamperograma es necesario considerar que la concentración de las especies Ox y Red es una función del potencial aplicado, y que la corriente registrada es una medida de la cantidad de materia transformada, por lo tanto también es función de la concentración de las especies electroactivas.

Si se parte de un potencial inicial donde no se detecta ninguna corriente, llamado potencial de corriente nula y se efectúa un barrido hacia potenciales lo suficientemente positivos como para activar la reacción de oxidación del analito, se alcanza un valor de potencial donde la corriente adquiere un valor máximo y de

signo positivo, que está definido por la difusión de la especie reducida (Red) del seno de la disolución al electrodo de trabajo. A este valor de corriente pico se le conoce como corriente límite difusional de oxidación.

De la misma manera, si se efectúa un cambio en el sentido del barrido de potencial para activar la reducción del analito, se alcanza un potencial donde la corriente adquiere un valor máximo de signo negativo. Este valor está definido por la difusión de la especie oxidada desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo de trabajo y se conoce como corriente límite difusional de reducción.

La ecuación matemática que cuantifica la intensidad máxima de la corriente es la ecuación de Randles-Sevcik, y a 25 °C se escribe como:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2}$$

Ecuación 2. Randles-Sevcik para sistemas reversibles.

Donde:

i_p = Intensidad de corriente límite, (A).

D_o = Coeficiente de difusión de la especie electroactiva, (cm²/s).

v = Velocidad de barrido de potencial, (V/s).

C_o = Concentración de la especie electroactiva (mol/cm³).

n = Número de electrones intercambiados.

A = Área del electrodo, (cm²).

Como podemos ver la intensidad de corriente pico es proporcional a: la concentración de la especie electroactiva, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y al coeficiente de difusión.

4.5. Reacciones redox irreversibles.

En el caso de los sistemas reversibles discutidos anteriormente, la velocidad de la transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener este equilibrio en el electrodo, la forma del voltamperograma cíclico toma algunos cambios. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltamperograma registrado es como el de un proceso reversible. Sin embargo, mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad del transporte de masa se incrementa y llega a ser comparable con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar en los voltamperogramas es la separación de los picos anódicos y catódicos.

Realizando el mismo tratamiento hecho para los sistemas reversibles se puede obtener la ecuación matemática que explica la forma del voltamperograma cíclico en los sistemas irreversibles a 25 °C.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A C_o D_o^{1/2} v^{1/2}$$

Ecuación 3. Randles-Sevcik para sistemas irreversibles.

Donde:

i_p = Intensidad de corriente límite, (A).

D_o = Coeficiente de difusión de la especie electroactiva, (cm²/s).

v = Velocidad de barrido, (V/s).

C_o = Concentración de la especie electroactiva, (mol/cm³).

n = Número de electrones intercambiados.

A = Área del electrodo, (cm^2)

α = Coeficiente de transferencia.

4.6. Voltamperometría de barrido lineal.

En la voltamperometría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial que varía linealmente con el tiempo según la siguiente ecuación.

$$E_t = E_i + vt$$

Ecuación 4. Potencial en función del tiempo para voltamperometría.

Donde:

E_t = Potencial en función del tiempo.

E_i = Potencial inicial.

v = Velocidad de barrido del potencial.

t = Tiempo.

La función potencial aplicada al electrodo de trabajo es en forma de rampa, midiéndose la corriente resultante como una función del potencial aplicado. El sistema permanece sin agitación, siendo el transporte de masa resultado de un proceso difusional.

4.7. Voltamperometría diferencial de pulsos.

La voltamperometría diferencial de pulsos, es una de las técnicas electroanalíticas que alcanzó una gran popularidad a partir de 1970. En esta técnica, la forma de la onda en la señal de perturbación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos de entre 10 y 100 mV. La amplitud de pulso se mantiene constante con respecto al potencial de base.

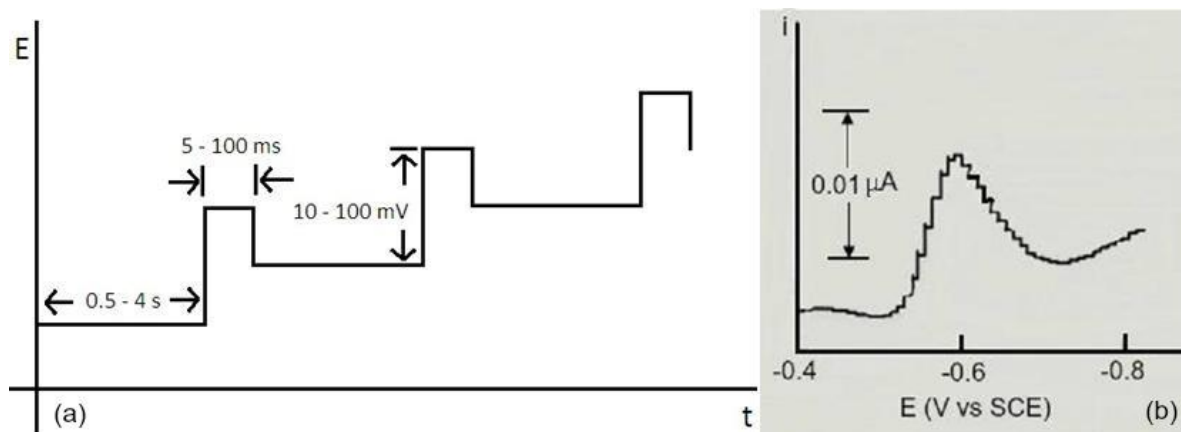


Figura 8. Voltamperometría diferencial de pulsos. (a) Perturbación eléctrica, (b) Respuesta típica del sistema.

La corriente resultante del proceso electroquímico se mide justo antes de la aplicación del pulso y al final de la aplicación del mismo, de esta manera al graficar la diferencia de corrientes obtenidas en función del potencial aplicado, se obtienen respuestas típicas como la mostrada en la figura anterior donde la intensidad máxima de corriente es proporcional a la concentración de especies electroactivas, según Parry y Osteryoung:

$$i = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o(1 - \sigma)}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}(1 + \sigma)}$$

Ecuación 5. Parry y Osteryoung.

Donde:

n = Número de electrones intercambiados.

F = Constante de Faraday, (96450 C/mol).

A = Área del electrodo, (cm²).

C_o = Concentración de la especie electroactiva, (mol/cm³).

D_o = Coeficiente de difusión de la especie electroactiva, (cm²/s).

τ = Primer tiempo de muestreo de corriente (al comienzo del pulso), (s).

τ' = Segundo tiempo de muestreo de corriente (al final del pulso), (s).

$$\sigma = e^{nF(\Delta E)/2RT}$$

Mediante la voltamperometría diferencial de pulsos se logran eliminar ciertas deficiencias de la técnica de voltamperometría convencional ya que:

- 1) Al registrar los valores de corriente al inicio y al final del pulso, se puede discriminar entre las corrientes capacitivas y las faradáicas.
- 2) Se elimina la mayor parte de la corriente de fondo o capacitiva.

Como resultado se logra mediante esta técnica una alta sensibilidad y límites de detección entre 10⁻⁷ y 10⁻⁸ M.

4.8. Voltamperometría de redisolución.

El mercurio depositado sobre diferentes sustratos mejora la sensibilidad y exhibe una excelente resolución, pero la reproducibilidad de los resultados es menor que al utilizar la gota colgante. La baja reproducibilidad está relacionada con la dificultad de preparar películas de mercurio con áreas uniformes y reproducibles. Por otra parte, los materiales utilizados como sustratos presentan ciertos inconvenientes; el níquel, por ejemplo, tiene superficies cubiertas de óxidos fuertemente adheridos y bajo potencial para la evolución de hidrógeno. En este sentido, el carbón vítreo ha sido un material de uso frecuente dado que es un material duro, de alta conductividad eléctrica, alto potencial para la evolución de hidrógeno y poca reactividad. Es así que el mercurio ha sido depositado por electroreducción a partir de una solución de este ión metálico ofreciendo excelentes resultados. Asimismo, la película de mercurio es fácilmente removible de la superficie de carbón al frotar con un paño limpio o mejor aún, el mercurio puede ser despojado o redisoluto en la misma solución pudiendo constituirse en un estándar interno.

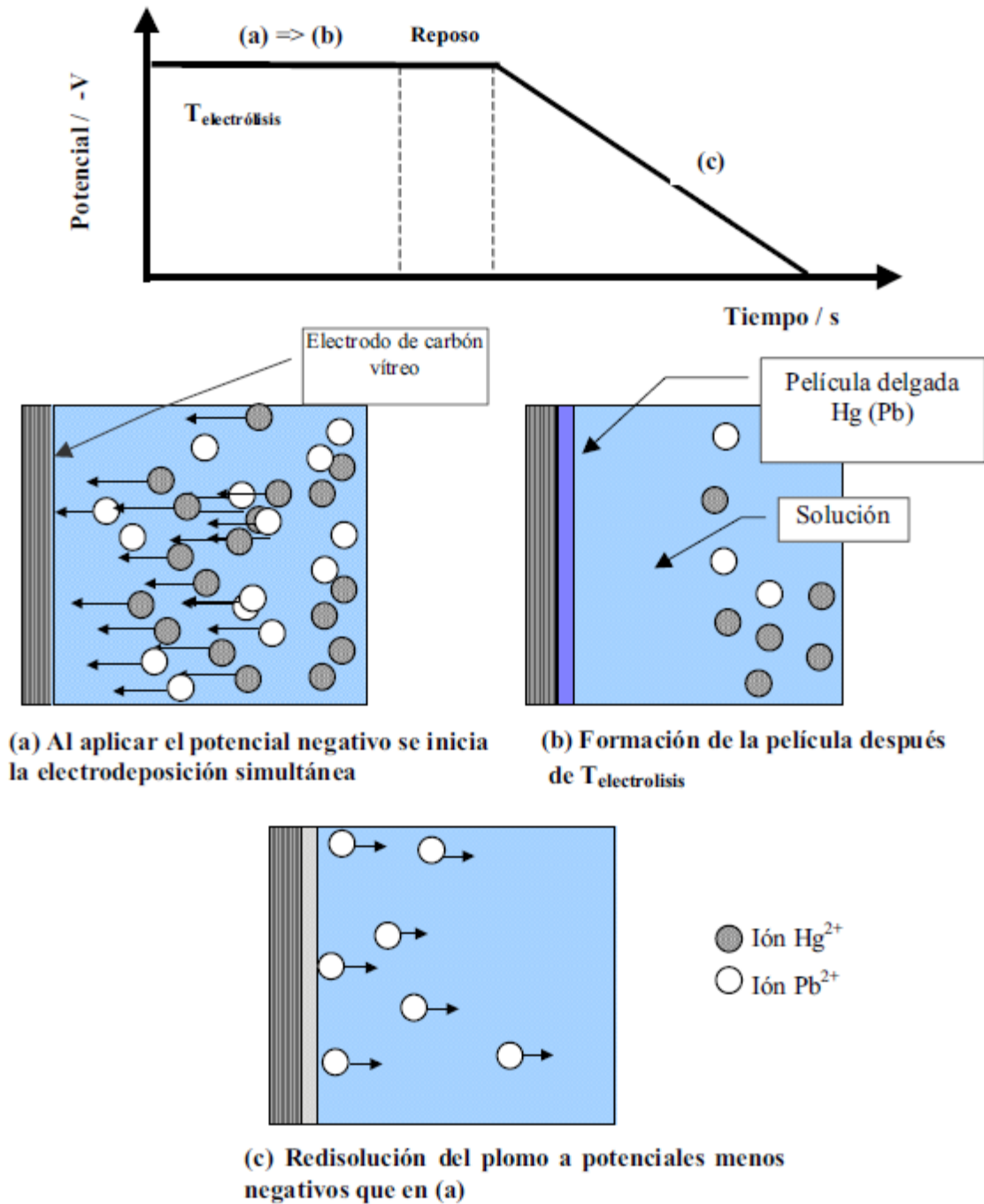


Figura 9. Perturbación eléctrica en voltamperometría de redisolución.

En esta técnica se procede a imponer sobre el electrodo de trabajo un potencial de reducción para el analito durante cierto intervalo de tiempo, y posteriormente se aplica un barrido hacia un potencial de oxidación lo suficientemente positivo para

oxidar al analito que se depositó previamente sobre el mercurio y de esta manera redisolverlo originando “picos de redisolución” a potenciales característicos; cuyas corrientes son directamente proporcionales a la concentración de la especie.

Con la técnica de redisolución (Stripping) es posible alcanzar límites de detección de hasta 10^{-10} M. Para aumentar la intensidad de la señal se pueden variar parámetros como:

- a) Tamaño del electrodo de trabajo.
- b) Tiempo de electrólisis.
- c) Agitación.
- d) Potencial de electrólisis.
- e) Velocidad de barrido de potencial.
- f) Modo de adquisición de datos: clásico, diferencial de pulsos, onda cuadrada.

Sin embargo, dado que más de un metal puede depositarse durante la etapa de electrólisis, dependiendo de la composición de la muestra, la formación de compuestos intermetálicos constituye una interferencia importante debido a que las aleaciones formadas se comportan como un compuesto químico con características particulares y no se redisuelven de igual forma que el metal puro. El compuesto resultante es químicamente diferente a sus dos metales constituyentes; hecho que puede constituir una ventaja o un inconveniente para los fines de la técnica.

4.9. El microescalamiento en química analítica.

La Química a microescala en el campo docente ha tenido un desarrollo muy

vigoroso en las áreas de la Química General y de la Química Sintética (orgánica e inorgánica) para mostrar la reactividad de diversos sistemas de interés biológico, ambiental, industrial, etc. con un gran impacto en la disminución de costos, tiempos de operación y residuos.

En Química Analítica, el microescalamiento se ha desarrollado ampliamente en Investigación y Desarrollo Analítico desde la época de los años cincuentas tanto en electroquímica analítica como en espectrofotometría y sobre todo en los métodos de separación cromatográficos. La miniaturización de la tecnología electrónica permitió diseñar aparatos, instrumentos y sistemas analizadores cada vez más pequeños con la consecuente disminución de cantidades de muestras complejas.

4.10. Aspectos metodológicos de la Química analítica a microescala.

El desarrollo de la Química Analítica a microescala a diferencia de lo que ocurre en Química General y Sintética (orgánica o inorgánica), exige no sólo controlar las reacciones químicas, electroquímicas o de distribución empleadas, sino también los instrumentos de medición utilizados para manejar estándares y analitos en las muestras a analizar. Es necesario miniaturizar la instrumentación pero también es necesario microescalar la metodología analítica. Lo anterior requiere aplicar elementos de Desarrollo Analítico para conocer hasta qué punto es posible microescalar los sistemas sin sobrepasar los límites de una determinación analítica con calidad.

En Química Analítica a microescala la exactitud depende aún de las balanzas analíticas empleadas. La sensibilidad y la selectividad dependen del sistema químico y fisicoquímico seleccionados teóricamente o por ensayo experimental. La precisión es la cualidad analítica que más está afectada por el microescalamiento toda vez que es necesario diseñar, construir y caracterizar instrumentación miniaturizada para minimizar el tamaño de las muestras empleadas, el espacio de operación y costos, ya que los pocos equipos disponibles en el mercado presentan un alto costo de adquisición.

Una ventaja de usar la instrumentación mínima para efectuar mediciones a microescala radica en el hecho de que se mide una propiedad física de la disolución y posteriormente se correlaciona con sistemas estándar (calibración química).

4.11. Elementos de desarrollo analítico en Química Analítica a microescala.

La instrumentación diseñada y construida en el laboratorio debe ensayarse para determinar la calidad de las determinaciones hechas en términos estadísticos. Por ello deben realizarse un número grande de mediciones con sistemas estándar y procesar los datos para estimar la dispersión de los datos obtenidos.

En el caso de los microsensores de pH se han realizado curvas de calibración $E=f(\text{pH})$ demostrándose que son selectivas y de precisión aceptable con respecto al electrodo de vidrio combinado.

Los microelectrodos de referencia se ensayan con curvas de titulación y cronopotenciometría a corriente nula. Se ha demostrado que el potencial es estable y de precisión comparable al electrodo de referencia de calomel saturado comercial.

4.12. EL micropolarógrafo de mínima instrumentación, MIMP.

El micropolarógrafo de mínima instrumentación, MIMP, se ensaya con celdas ficticias para determinar la Ley de Ohm comparada con la obtenida con un Potenciostato comercial (Metrohm Herisau). La precisión en las regresiones lineales de las rectas $I=f(E)$ son estadísticamente iguales.

Con este ensayo se demuestra que los equipos son aceptables para la aplicación en la determinación de níquel y cadmio que para fines de este trabajo compete, toda vez que se obtienen resultados con la calidad suficiente para el trabajo docente y de campo.

A continuación se presenta un esquema que muestra la construcción del MIMP.

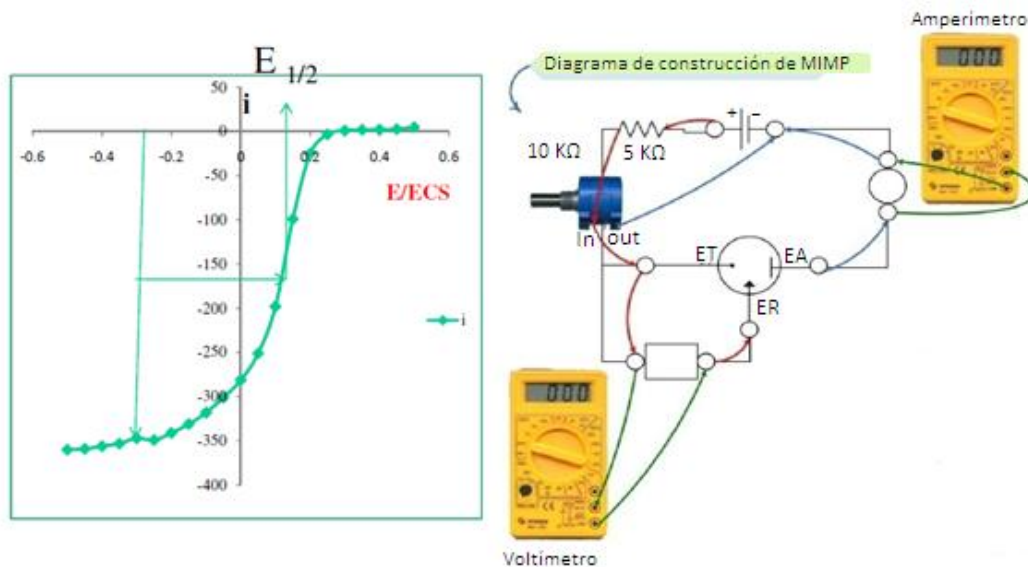


Figura 10. Micropolarógrafo de mínima instrumentación, (MIMP).

5. Desarrollo experimental y resultados.

5.1. Desarrollo del método electroanalítico convencional.

Para resolver el problema de recuperación de níquel y cadmio en baterías de desecho, el primer paso es cerciorarse de que se dispone de un método eficaz para la cuantificación simultánea de ambos metales en disolución acuosa.

Con el objetivo de poner a punto un método para la determinación simultánea de níquel y cadmio, se propone utilizar la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos para generar las curvas de calibración que permitan determinar simultáneamente la concentración de ambos metales en disolución acuosa.

Para el montaje de la celda polarográfica es necesario resolver dos problemas cruciales: la elección del medio de reacción y del electrodo de trabajo. Para lo cual se efectuaron pruebas con tres electrodos de trabajo: 1) carbón vítreo, 2) platino y 3) mercurio. Así mismo fueron evaluados tres medios de reacción diferentes:

1) NaOH 0.5 M, 2) KNO₃ 0.1 M, 3) Disolución buffer pH= 11 de citrato de amonio 1 M/hidróxido de amonio 1M.

Logrando un control de la señal adecuado únicamente para el caso del electrodo de mercurio en medio amoniacal.

Como generador de señales se utilizó un polarógrafo de la marca Metrohm Herisau, modelo Polarecord E506, cuyos parámetros se ajustaron de la siguiente manera:

Modo operacional: Diferencial de pulsos

Potencial inicial: 0.0 V

Potencial final: -1.5 V

Velocidad de barrido: 15 mV/s

A continuación se muestran las imágenes del polarógrafo utilizado, así como la celda polarográfica empleada para las determinaciones.

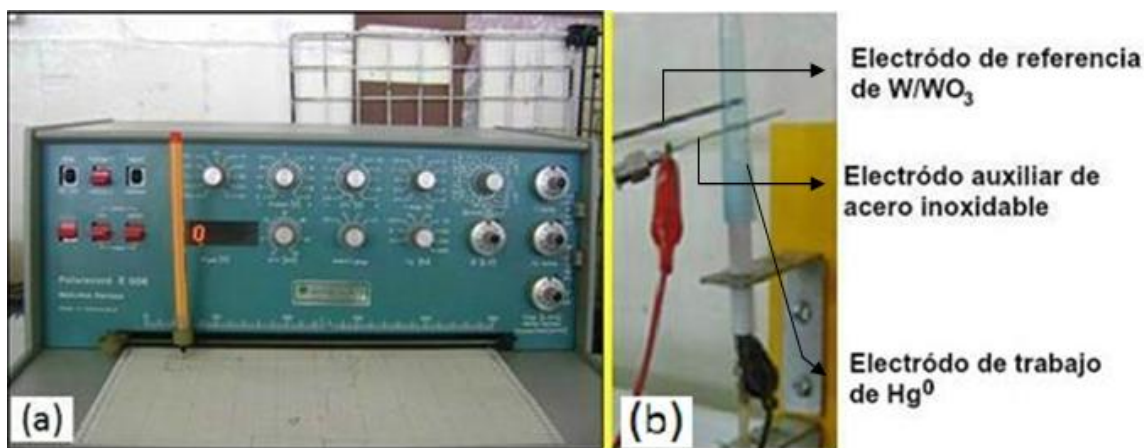


Figura 11. (a) Potenciostato Metrohm Herisau modelo polarecord E506, (b) celda polarográfica.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

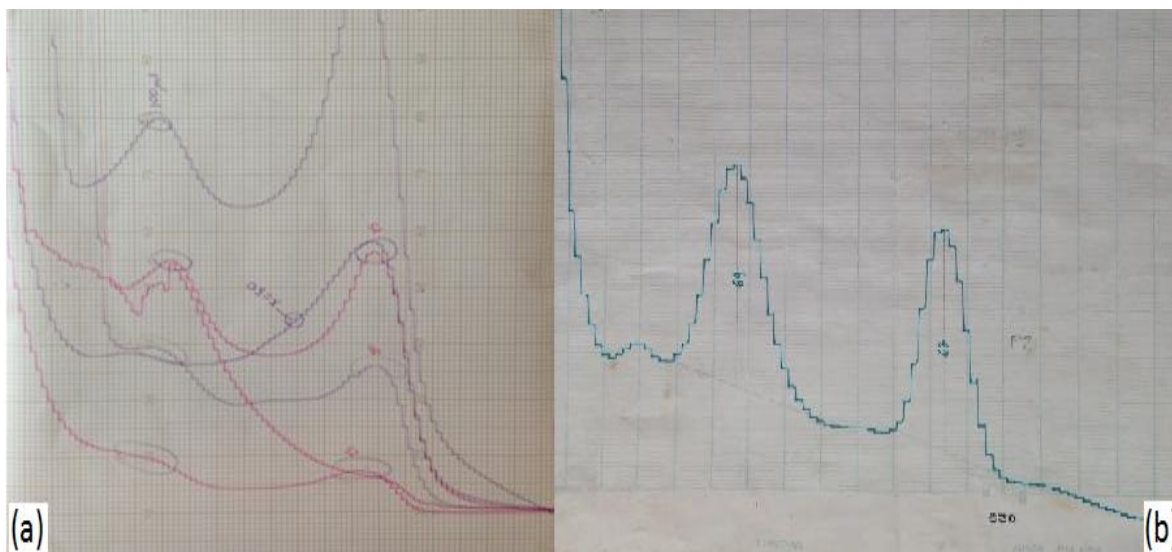


Figura 12. Voltamperogramas obtenidos con diferencial de pulsos. (a) Sin control señal, (b) control de señal.

Toda vez que se conocen las condiciones de reacción para la determinación simultánea de níquel y cadmio en disolución acuosa se procede a obtener las curvas de calibración preparándose los siguientes estándares.

[Cd]	[Ni]
5.99E-06	1.20E-05
1.20E-05	2.39E-05
1.79E-05	3.58E-05
2.38E-05	4.77E-05
2.97E-05	5.95E-05

Tabla 1. Concentración molar de los estándares de Ni y Cd para elaboración de la curva de calibración utilizando el polarógrafo convencional.

A continuación se muestran la respuesta típica del polarógrafo durante la elaboración de una curva de calibración.

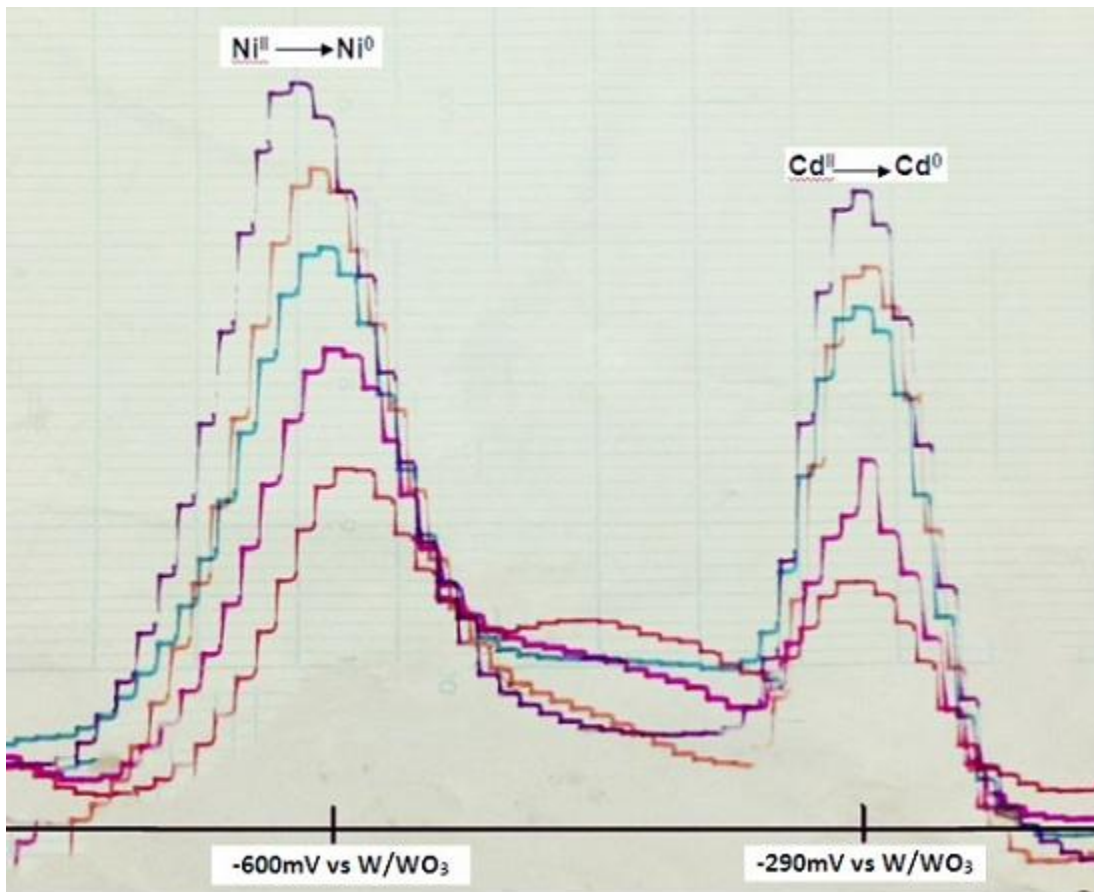
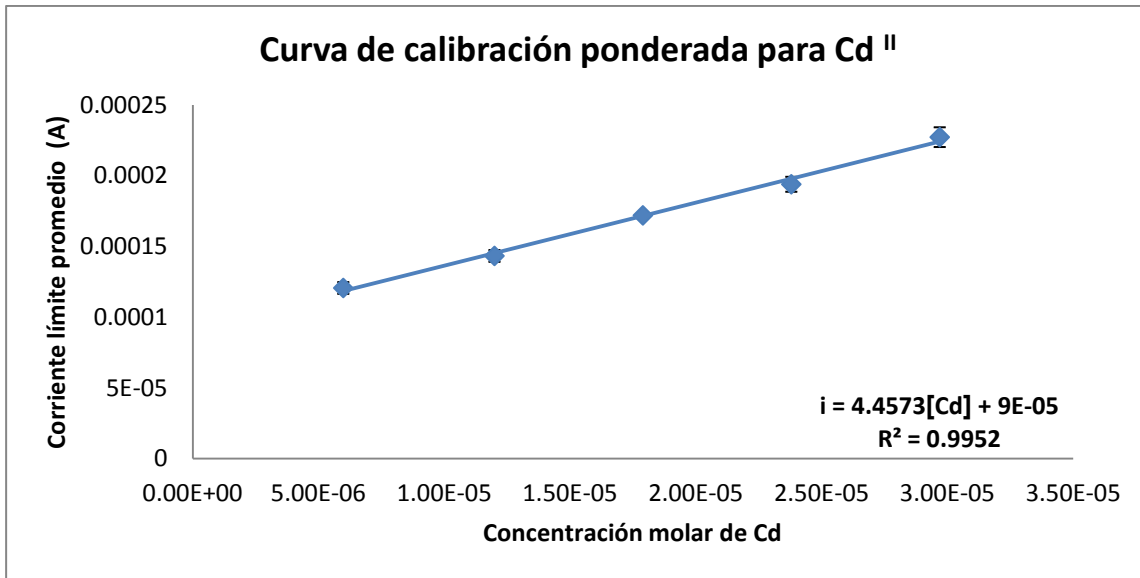
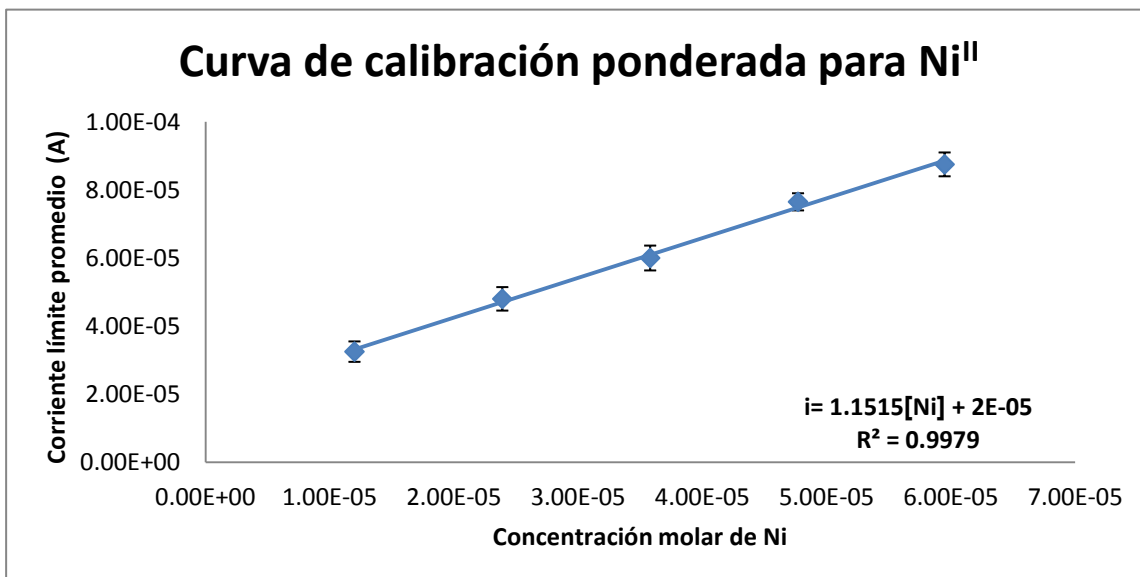


Figura 13. Respuesta típica del polarógrafo durante la elaboración de una curva de calibración.

A continuación se muestran las curvas de calibración promedio. Cada una fue hecha por triplicado.



Gráfica 1. Curva de calibración ponderada para Cd (II). Metrohm Herisau Polarecord E506.



Gráfica 2. Curva de calibración ponderada para Ni (II). Metrohm Herisau Polarecord E506.

5.2. Microescalamiento del método.

Adicionalmente al desarrollo del método electroanalítico convencional, mismo que utiliza instrumental del que se dispone comúnmente en un laboratorio

especializado en electroquímica analítica, como lo es el polarógrafo. Se efectuó un micro escalamiento del método pensando en minimizar el costo del análisis, así como en fabricar un instrumento de fácil transportación que permita realizar la determinación simultánea de níquel y cadmio en cualquier otro sitio fuera del laboratorio.

Para este fin se construye un micropolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP), que se muestra a continuación y cuya elaboración ha sido descrita con anterioridad en la sección de marco teórico de esta tesis.



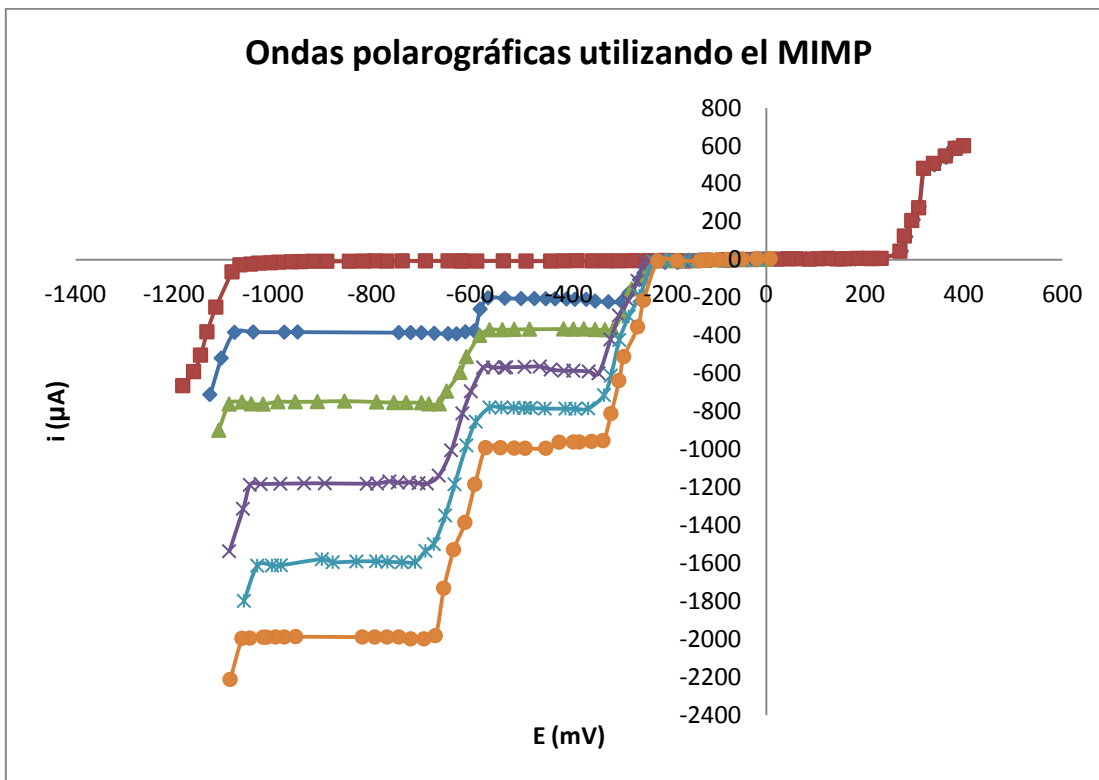
Figura 14. Micropolarógrafo de mínima instrumentación, (MIMP).

Para evaluar el desempeño del MIMP se hicieron por triplicado sendas curvas de calibración, para lo cual se prepararon los siguientes estándares.

[Cd]	[Ni]
5.99E-04	1.20E-03
1.20E-03	2.39E-03
1.79E-03	3.58E-03
2.38E-03	4.77E-03
2.97E-03	5.95E-03

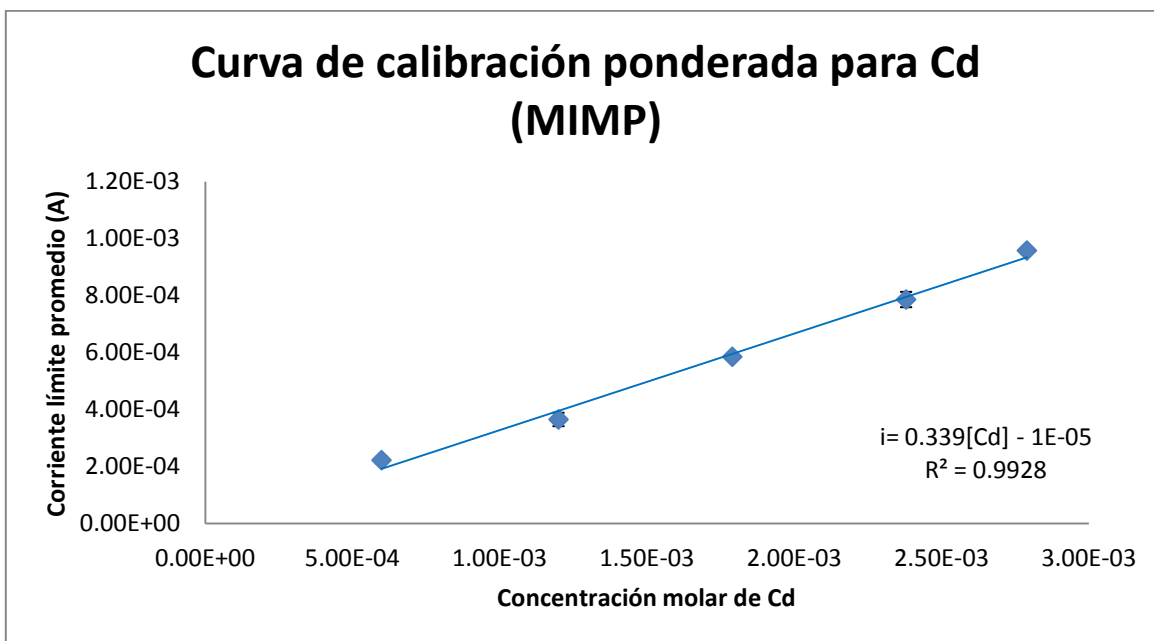
Tabla 2. Concentración molar de los estándares de Ni y Cd para elaboración de la curva de calibración utilizando el MIMP.

A continuación se muestra la respuesta típica del MIMP frente al sistema durante la elaboración de una curva de calibración.

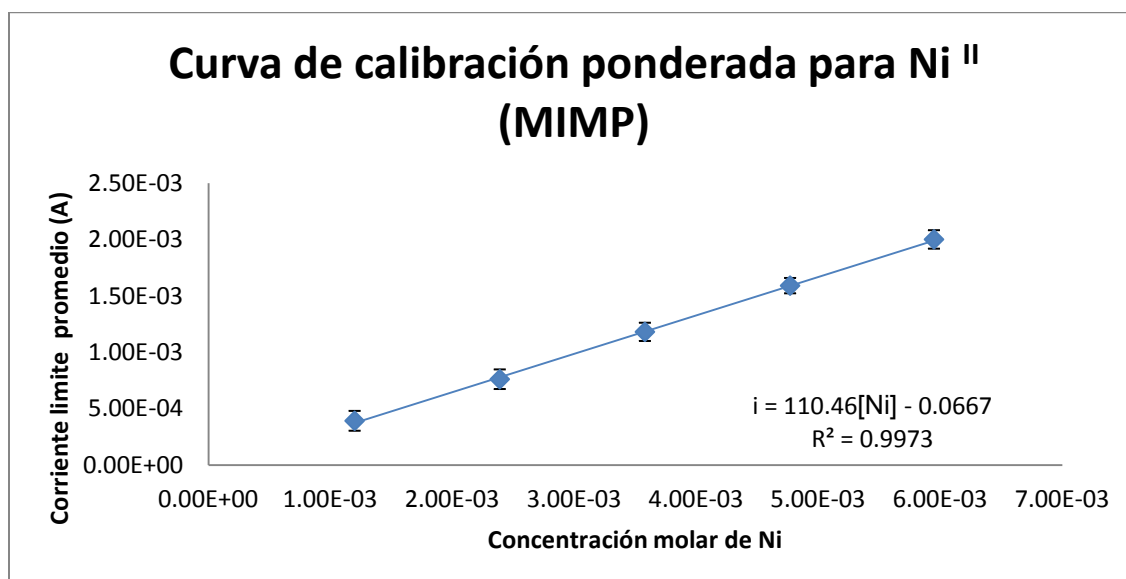


Grafica 3. Respuesta típica del MIMP durante la elaboración de una curva de calibración. Se observan las ondas polarográficas características de los procesos de reducción de níquel y cadmio alrededor de -600 mV y -290 mV vs W/WO₃ respectivamente.

A continuación se muestran las curvas de calibración promedio que fueron hechas con el MIMP, cada una se efectuó por triplicado.



Gráfica 4. Curva de calibración ponderada para Cd (II), (MIMP).



Gráfica 5. Curva de calibración ponderada para Ni (II), (MIMP).

5.3. Determinación de la cantidad presente de níquel y cadmio en baterías de fabricación comercial.

Toda vez que se ha demostrado que se dispone de un método confiable para la cuantificación simultánea de níquel y cadmio en disolución acuosa, así como el microescalamiento exitoso del mismo, se procede a determinar la cantidad presente de estos metales en baterías de fabricación comercial, con el fin de definir los parámetros de celda de electrodeposición: voltaje de operación y tiempo de electrólisis.

Fichas técnicas de las baterías que se analizaron:

1	2	3
Batería marca: Steren. Tamaño: AAA Tipo: Ni-HM, recargable. Voltaje: 1.2 V Peso: 10.4217 g	Batería marca: Sanyo Tamaño: no especificado Tipo: Ni-Cd, recargable para uso telefónico. Voltaje: 1.2 V Peso: 11.7313 g	Batería marca: Radioshack Tamaño: AAA Tipo: Ni-HM, recargable. Voltaje: 1.2 V Peso: 13.2796 g

Tabla 3. Fichas técnicas de las baterías que se analizaron.

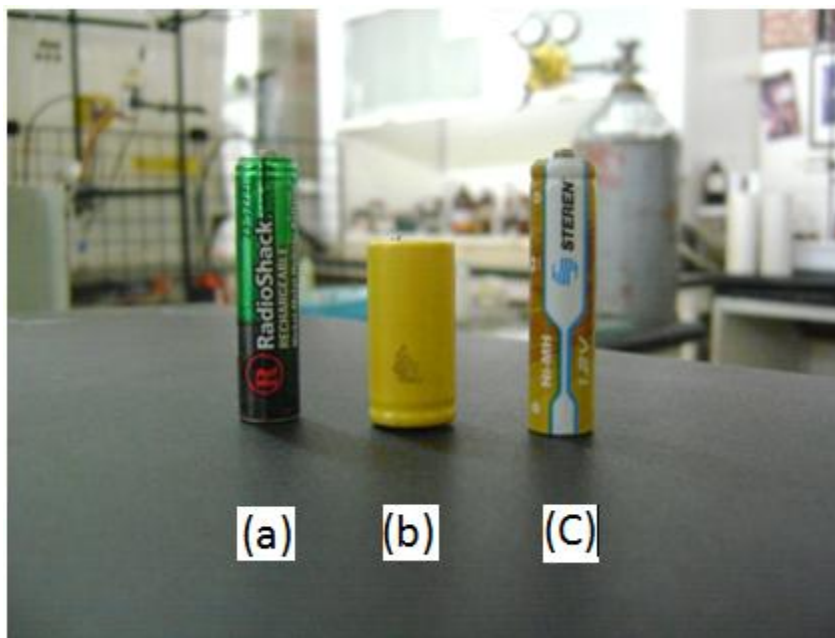


Figura 15. Baterías analizadas. Izquierda: Radioshack. Centro: Sanyo. Derecha Steren.

Tratamiento de las baterías.

Para obtener una digestión de cada una de las baterías se procede de la siguiente manera:

Se retira la chaqueta protectora de acero de la batería y todo el material que se encuentra al interior es digerido en HNO_3 concentrado en un proceso que se lleva a cabo en ebullición durante 15 minutos. Al término de este tiempo la digestión de la batería se lleva a un aforo de 50.0 mL con agua destilada.



Figura 16. Tratamiento de las baterías.

5.4. Tratamiento de muestra.

Con el propósito de no sobrecargar el polarógrafo es necesario hacer una dilución de la digestión, procediendo de la siguiente manera:

Se toma 1.0 μL de la digestión y se lleva a un aforo de 10.0 mL con agua destilada previamente acidulada con 2 gotas de ácido nítrico concentrado para garantizar la acidez del medio y evitar la formación de hidróxidos insolubles de los cationes evitando así una pérdida de analito durante el proceso de dilución.

Posteriormente se toma 1.0 mL de esta dilución y se lleva a un aforo de 10.0 mL con la disolución Buffer de pH=11 de citrato de amonio 1 M/ hidróxido de amonio 1 M.

Toda vez realizadas estas operaciones, la concentración de los cationes a cuantificar en la muestra ha disminuido por un factor de 10^4 y ahora es posible analizar la muestra en el polarógrafo sin riesgo de sobrecarga.

Después de analizar las digestiones de cada una de las baterías utilizando la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Batería:	Steren	Sanyo	Radioshack
Cantidad de Ni presente. g y %	2.00 g +/- 0.07 g 19.2 %	2.80 g +/- 0.20g 24.0 %	4.5g +/- 0.40g 33.9 %
Cantidad de Cd presente. g y %	No hay presencia de cadmio	1.45 g +/-0.05 g 3.9 %	No hay presencia de cadmio

Tabla 4. Cantidad presente de Ni y Cd en las baterías que se analizaron.

Toda vez que se conoce el contenido de níquel y cadmio en las baterías analizadas, como una primera aproximación para la construcción de un prototipo de celda piloto de electrodeposición, se decide bosquejar el comportamiento del sistema realizando una electrólisis sin control de potencial pero evaluando su eficiencia en condiciones de flujo y sin flujo para la digestión ácida de dos baterías de marca comercial: Sanyo y Radioshack.

A continuación se muestra una imagen del prototipo de celda piloto.

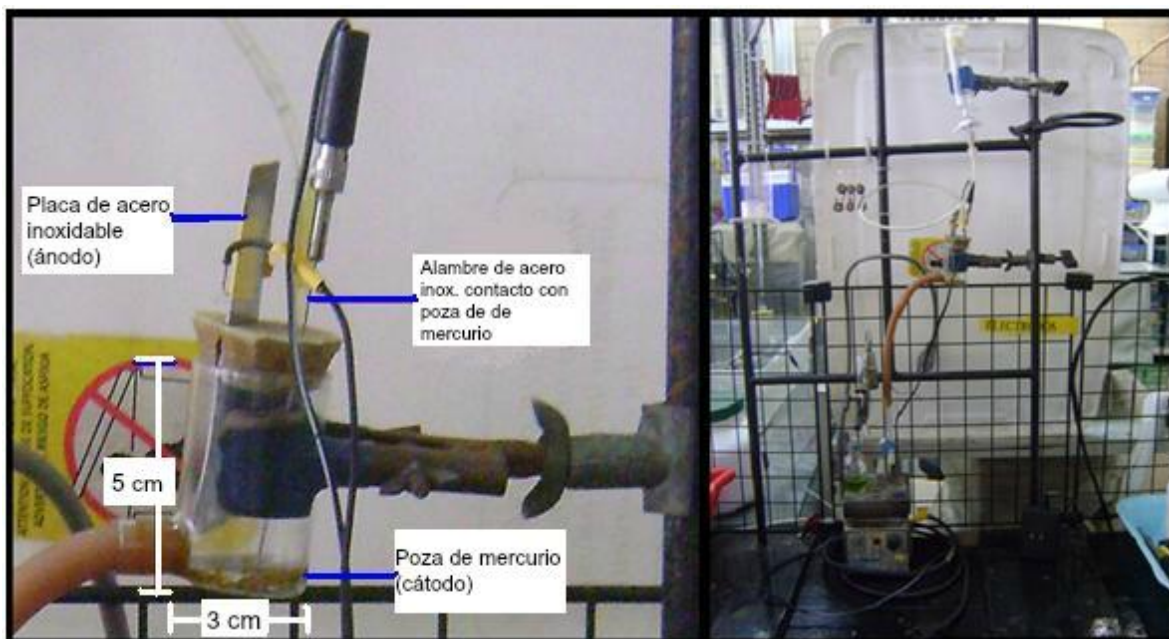
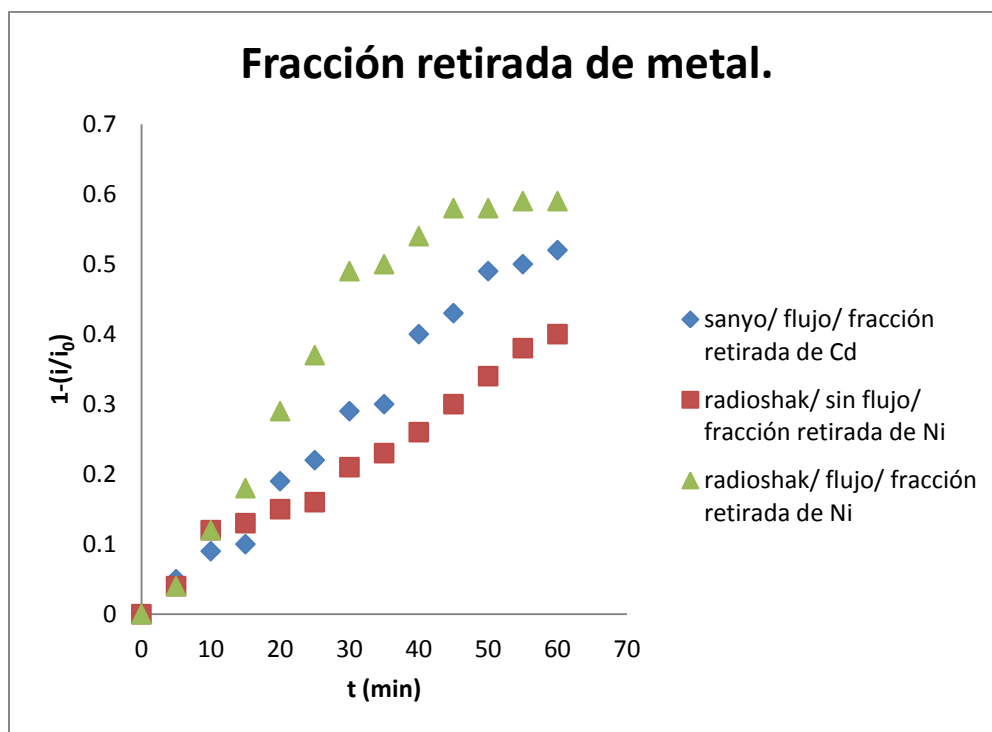


Figura 17. Montaje de la celda de electrodeposición.

Área del ánodo (superficie sumergida de la barra de acero inoxidable)	10.0 cm ²
Área del cátodo (superficie de mercurio expuesta a la digestión)	7.07 cm ²
Flujo	4 cm ³ /min
Volumen de la celda.	49.5 cm ³
Volumen de la digestión empleado para la electrólisis.	10 cm ³ de digestión+ 20 cm ³ de buffer de citrato de amonio 1 M/ NH ₄ OH 1 M (pH=11)
Voltaje de operación	≈3V

Tabla 5. Condiciones de operación del prototipo de celda piloto de electrólisis sin control de potencial.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



Gráfica 6. Electrólisis de la digestión de las baterías sin control de potencial.

Con base en lo anterior se toma la decisión de trabajar en condiciones de flujo continuo montando una celda de electrodeposición con las siguientes características.

Área del ánodo (superficie sumergida de la barra de acero inoxidable)	10.0 cm ²
Área del cátodo (superficie de mercurio expuesta a la digestión)	7.07 cm ²
Flujo	4 cm ³ /min
Volumen de la celda.	49.5 cm ³
Volumen de la digestión empleado para la electrólisis.	10 cm ³ de digestión+ 20 cm ³ de buffer de citrato de amonio 1 M/ NH ₄ OH 1 M (pH=11)
Voltaje de operación y tiempo de electrólisis.	50 min a -290 mV vs. W/WO ₃ 50 min a -600 mV vs. W/WO ₃

Tabla 6. Condiciones de operación del prototipo de celda piloto de electrólisis a potencial controlado.

Utilizando un equipo Bi-potentiostat 366A para la imposición de potencial se aplica un programa de perturbación al sistema imponiendo al inicio y durante 50 min -290 mV vs W/WO₃ y posteriormente durante cincuenta minutos un potencial de -600 mV vs W/WO₃

Se toman alícuotas de 50 µL cada 5 min, se llevan hasta 2.0 mL utilizando la disolución buffer de citrato de amonio 1 M/ NH₄OH 1 M (pH=11) y se determina la concentración de níquel y cadmio en el polarógrafo Metrohm Herisau, modelo Polarecord E506, utilizando el método desarrollado.

Adicionalmente, el equipo Bi-potentiostat 366A se encuentra conectado a un osciloscopio SIGLENT SOS1525 como registrador. El potenciostato arroja los siguientes voltamperogramas cuando se utiliza para imponer un programa de perturbación típico de la voltamperometría cíclica. A pesar de que este instrumento no fue el que se utilizó para la elaboración de las curvas de calibración para la determinación de níquel y cadmio, los voltamperogramas que arroja dan cuenta de la forma en la que van disminuyendo las concentraciones de ambos metales en disolución.

A continuación se muestran los voltamperogramas que son obtenidos por parte del equipo Bi-potentiostat 366A y registrados con un osciloscopio SIGLENT SOS1525 al analizar alícuotas de 50 μL que se toman cada 5 minutos durante la electrólisis.

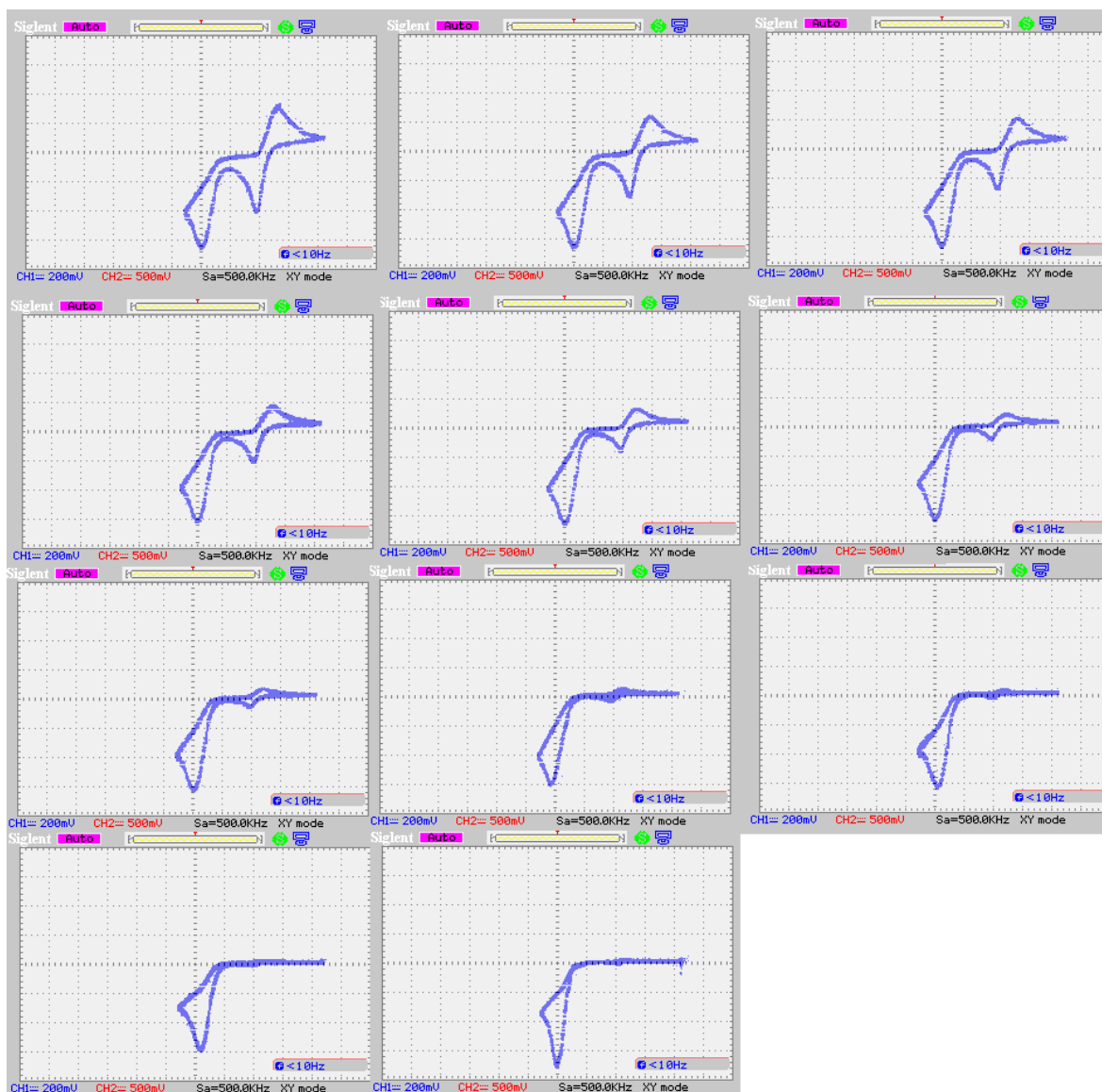


Figura 18. Electrodeposición de cadmio.

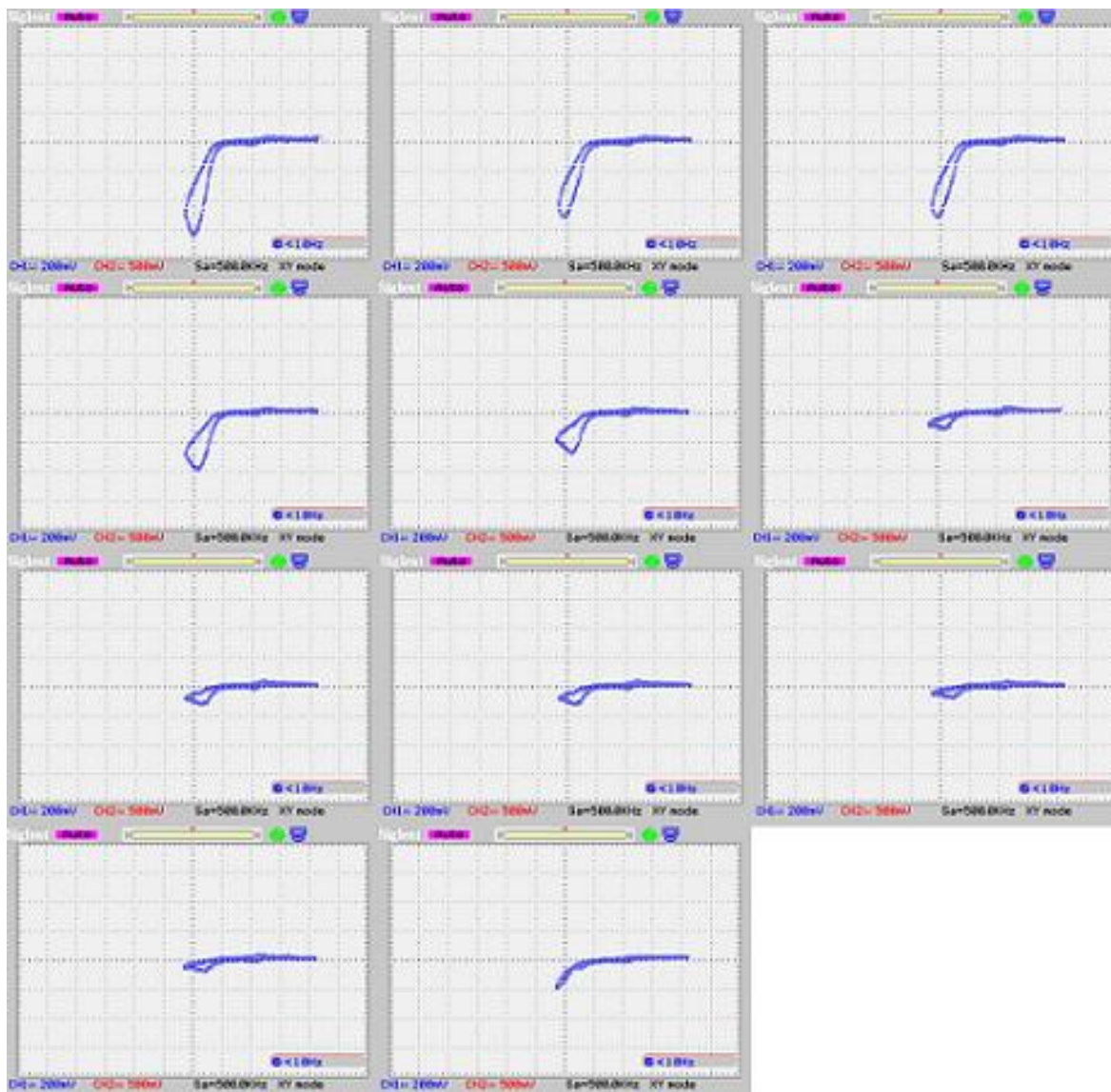
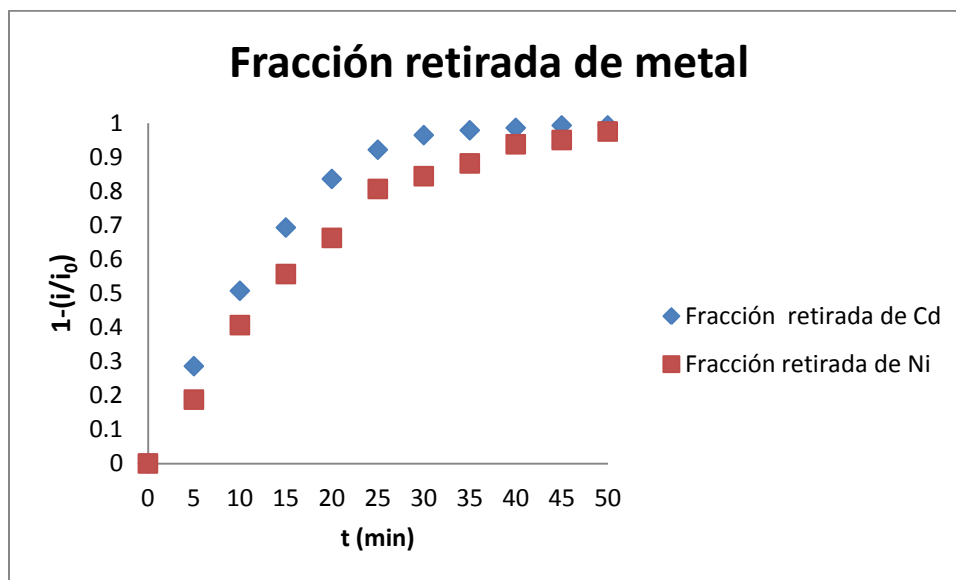


Figura 19. Electrodeposición de níquel.

Con los datos anteriores es posible elaborar una gráfica para evaluar el desempeño de la celda de electrólisis operando a potencial controlado.



Gráfica 7. Electrólisis de la digestión de las baterías a potencial controlado.

6. Análisis de resultados.

6.1. Desarrollo del método convencional.

Con el objetivo de visualizar de manera más clara el trabajo efectuado para resolver el primer problema al que me enfrenté durante el trabajo experimental, que consistió en encontrar el medio de reacción adecuado para la determinación simultánea de níquel y cadmio en disolución acuosa, así como el juego de electrodos de la celda polarográfica, se presenta a continuación un esquema con las combinaciones efectuadas para el estudio de las condiciones de reacción. En todos los casos se utiliza un electrodo auxiliar de acero inoxidable, un electrodo de cuasirreferencia de W/WO_3 y un estándar que contiene 4×10^{-5} M tanto de cadmio como de níquel.

Electrodo	Medio de reacción	Control de señal
Platino	KNO ₃ 0.1 M	×
	NaOH 0.5 M	×
	Citrato de amonio 1 M/ NH ₄ OH 1 M	×
Carbono	KNO ₃ 0.1 M	×
	NaOH 0.5 M	×
	Citrato de amonio 1 M/ NH ₄ OH 1 M	×
Mercurio	KNO ₃ 0.1 M	×
	NaOH 0.5 M	×
	Citrato de amonio 1 M/ NH ₄ OH 1 M	✓

Del esquema anterior se denota que la combinación exitosa al desarrollar el método electroanalítico fue:

E.T: Mercurio

E.A: Acero inoxidable

E.R: W/WO_3

Medio de reacción: Citrato de amonio 1 M / NH_4OH 1 M.

6.2. Microescalamiento del método.

Realizando una comparación entre los métodos. El convencional, empleando voltamperometría diferencial de pulsos y utilizando el polarógrafo Metrohm Herisau. Con respecto al método a microescala, utilizando el micropolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP), equipo construido con material de bajo costo. Se puede constatar que la sensibilidad del método convencional es mayor, ya que se puede medir con precisión aceptable concentraciones de los metales en el orden de micromolar, mientras que el MIMP puede medir con precisión aceptable concentraciones de los metales en el orden de milimolar.

Sin embargo, al comparar los coeficientes de correlación lineal, la linealidad de los métodos es prácticamente la misma. Se puede constatar de igual manera al analizar los valores máximos de desviación estándar, que el porcentaje de error en las lecturas es similar en ambos casos.

A continuación se muestra un cuadro comparativo con todos estos valores.

Método	Instrumento	% de de error máximo.	R ²
Convencional	Polarecord Mertrohm-Herisau.	6.2	Ni: 0.9979
			Cd: 0.9952
Microescala	MIMP	7.7	Ni: 0.9973
			Cd: 0.9928

Tabla 7. Comparativo entre los métodos utilizados en la determinación de Ni y Cd.

6.3. Determinación de cantidad de níquel y cadmio en baterías comerciales.

Al implementar la metodología de análisis para determinar la cantidad de níquel y cadmio presente en tres marcas de baterías recargables se determinó que únicamente en la batería de marca Sanyo hay presencia de los dos metales, corroborándose así la especificación de los fabricantes, pues se dice que las baterías de marcas Steren y Radioshack están libres de cadmio.

6.4. Evaluación de un prototipo de celda piloto de electrólisis en condiciones de potencial no controlado probando con flujo y sin flujo.

Al cabo de 60 minutos, se alcanza un valor máximo de fracción retirada de los metales con una eficiencia no mayor al 60 %.

Mostrando un mejor desempeño la celda que trabajó en condiciones de flujo. Por lo que se toma la decisión de trabajar en condiciones de flujo en la celda a potencial controlado.

6.5. Montaje de un prototipo de celda piloto en condiciones de potencial controlado y flujo.

La celda a potencial controlado y flujo exhibe un mejor comportamiento con respecto a la celda que trabaja a potencial no controlado y flujo. Alcanzando una eficiencia de prácticamente 100% al cabo de 50 minutos de operación.

A continuación se muestra un cuadro comparativo.

Celda de electrólisis.	Fracción retirada de metal, %	tiempo de electrólisis, min
Potencial controlado, flujo	Ni, 97.5 Cd, 99.3	50
Potencial no controlado, flujo	Ni, 59.0 Cd, 52.0	60
Potencial controlado, sin flujo	Ni, 40.0	60

Tabla 8. Comparativo entre los diferentes modos de operación de las celdas de electrólisis.

6.6. Análisis económico del proyecto.

Se efectuó un análisis de costos para evaluar la viabilidad del escalamiento del proceso de electrorrecuperación de níquel y cadmio de baterías de desecho a nivel industrial. A continuación se muestra una tabla con el análisis.

Reactivo	Cantidad/Batería	Costo por unidad	Referencia	Costo
Ácido nítrico conc.	50 g	1 kg/13 pesos M.N.	Ecoquimicos	\$0.65
NH ₄ OH 30 %	10 g	1000 kg/ 5850 pesos M.N.	IQMX	\$0.06
Ácido cítrico	0.4 g	25 kg / 720 pesos M.N.	IQMX	\$0.12
Energía eléctrica	0.75 kW	1.0 kWh/0.88 pesos M.N.	CFE	\$0.66
				TOTAL
				\$1.49/ Batería
Metal recuperado	Cantidad/ Batería	Costo por unidad	Referencia	Costo
Níquel	2.8 g	1 lb/ 106.6 pesos M.N.	Servicio geológico mexicano	\$0.70
Cadmio	1.45 g	1 lb/ 18.2 pesos M.N.	Servicio geológico mexicano	\$0.06
				TOTAL
				\$0.76

Tabla 9. Análisis económico del proyecto.

En la tabla anterior se denota que el costo de los insumos necesarios para el proceso de electrorrecuperación de níquel y cadmio por batería es de \$1.49 pesos M.N. Lo que resulta prácticamente en el doble del costo por batería de los metales en el mercado. \$0.76 pesos M.N.

Si se considera el beneficio ambiental del proceso al evitar la liberación de estos metales al medio ambiente en forma de desperdicio y el hecho de reducir la necesidad de extracción de nuevos recursos naturales para continuar con el proceso de manufactura, es posible afirmar que resulta viable en términos tanto técnicos como económicos, el escalamiento del proceso a nivel industrial.

7. Conclusiones.

- Se desarrolló un método electroanalítico para la cuantificación simultánea en disolución acuosa de níquel y cadmio
- Se efectuó de manera exitosa el microescalamiento del método electroanalítico con la construcción de instrumentación de bajo costo.
- Se efectuó con éxito la electrorrecuperación de níquel y cadmio a partir de baterías de desecho.
- Si se considera el beneficio ambiental del proceso al evitar la liberación de estos metales al medio ambiente en forma de desperdicio y el hecho de reducir la necesidad de extracción de nuevos recursos naturales para continuar con el proceso de manufactura, es posible afirmar que resulta viable en términos tanto técnicos como económicos, el escalamiento del proceso a nivel industrial.

8. Perspectivas.

- La implementación del proceso de electrorrecuperación desarrollado en este trabajo a nivel industrial.
- La construcción e implementación de micropolarógrafos de mínima instrumentación para el trabajo experimental a nivel docente y de campo.

9. Bibliografía.

1. R. Meyén, A. Baeza, J. Ibañez. "Simultaneous Determination of Nickel and Cadmium by Differential Pulse Polarography". Analytical Sciences, Vol.18 p.191-193 (2002).

2. R. Meyén, J.G. Ibañez, R.C.Vasquez, A. Baeza, M.T. Oropeza. "Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated waste Ni-Cd battery solutions". Water Air Soil Pollut, DOI 10. 1007/s11270-008-9697-9.

3. Agrawal, Archana, Pathak, Pankaj, Mishra, Sahu. "Solvent mediated interactions for the selective recovery of Cadmium from Ni-Cd battery waste". Journal of Molecular Liquids, vol. 173, p. 77 - 84.(2012).

4. Manuel Nuño. "Polarografía". 1ª edición, Internacional Científica S.A.

5. Dr. Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo García Mendoza. "Principios de Electroquímica Analítica". UNAM, 2011, Documento de apoyo, recuperado del sitio web: <http://depa.fquim.unam.mx/amyd/>

6. Chen, Chuh-Shun, Shin, Yu-Jen, Huang, Yao-Hui, Huang, Gaw-Haw. "Recovery of nickel with the addition of boric acid using an electrodeposition reactor". *Desalination and Water Treatment*. (2011), 32(1-3), p. 345-350. Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University.
7. Safarzadeh, Mohammad Sadegh, Moradkhani, Davood. "The effect of heat treatment on selective separation of nickel from Cd-Ni zinc plant residues". *Separation and Purification Technology* (2010), 73(2), p. 339-341.
8. Li, Changdong, Huang, Gouyong, Tan, Jingjin, Xu, Shengming. "Method and equipment for recovering cadmium ignot and ultrafine nickel powder from waste nickel-cadmium battery via reduction distillation and leaching-hydraazine hydrate reduction respectively". Foshan Brunp Nickel Cobalt Technology Co., Ltd., Peop. Rep. China Faming Zhuanli Sheniqing, p.15, patent.CODEN: CNXXEV.
9. Reddy, B. Ramachandra, Priya, D. Neela, Park, Kyung Ho. "Separation and recovery of cadmium (II), cobalt (II) and nickel (II) from sulfate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants". *Separation and purification technology*. (2006), 50(2), p. 161-166.

10. Vijayaraghavan, Kuppusamy, Jegan, Joseph Raj, Palanivelu, Kandasam, Velan, Manickam. "Nickel recovery from aqueous solutions using crab shell particles". *Adsorption Science and Technology* (2005), 23 (4), p. 303-311.

11. J.J. Marrugo-Negrete, J.J. Pinedo-Hernandez, J.A. Baeza-Reyes. "Optimization of the Electrodeposition Conditions for Mercury Removal from Vegetal Biomass with Response Surface Methodology". *Portugaliae Electrochimica Acta* 2013, 31 (2), p. 107-117.

12. Lilia Vierna, Arturo Garcia-Mendoza, Alejandro Baeza-Reyes. "Microscale Analytical Potentiometry: Experimental Teaching with Locally Produced Low-Cost Instrumentation". *Journal of Modern Education Review*, 2013, Volume 3, No. 5, p. 407-415.

13. Elizabeth Nieto Calleja, José Antonio Chamizo Guerrero. "La enseñanza experimental de la Química. Las experiencias de la UNAM". 1ª Edición, Universidad nacional Autónoma de México, Facultad de Química. 2014.

14. Daniel C. Harris. "Análisis químico cuantitativo". 3ª Edición, Editorial Reverte, 2007.

15. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications". 2a edición, John Wiley & sons, Inc. 2001.

16. Eliezer gileadi. "Physical Electrochemistry, Fundamentals, Techniques and Applications". 1a Edición, Wiley-VCH, 2011.

17. Ringbom A. "Formación de complejos en Química Analítica". Alhambra, Madrid, 1979.

18. José Castro Díaz y María Luz Díaz Arias. "La contaminación por pilas y baterías en México". Instituto Nacional de Ecología, Documento recuperado del sitio web: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/438/cap5.html>