

Caracterización del producto obtenido de residuos de una industria de niquelado químico

Characterization of the product obtained from residues of a nickel electroless industry

Susana Martinez Stagnaro^{1,2}

Yanina Agüero¹

Alejandra Giaveno¹

Patricia Chiacchiarini¹

¹ Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas PROBIEN-CONICET-UNCo. Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina.

² Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. 12 de Julio y Rahue (8340), Zapala, Neuquén, Argentina. susana.stagnaro@probien.gob.ar



RESUMEN

Las soluciones residuales provenientes de la industria de niquelado químico contienen elevadas concentraciones de níquel, por lo que es clasificado como residuo peligroso y requiere de un tratamiento previo a la disposición final de las mismas. Los métodos empleados para la remoción del níquel de estas soluciones suelen necesitar grandes inversiones, que son difíciles de afrontar para las pequeñas y medianas empresas. En el presente trabajo, se propone la recuperación de níquel a partir de soluciones residuales ($8,36 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni^{2+}) generadas en una empresa regional, y la posterior caracterización del producto obtenido. El tratamiento propuesto consistió en aplicar un agente reductor, el hipofosfito de sodio, que redujo las concentraciones iniciales en los efluentes en más de un 99%. El níquel recuperado fue caracterizado por medio de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía de barrido electrónico, potencial zeta, propiedades magnéticas y tamaño de partícula, a fin de reconocer su posible aplicación tecnológica en el campo de la reología de fluidos magnéticos. Las partículas de níquel producidas adquieren un valor agregado que no solo permitiría amortizar la inversión necesaria para el tratamiento de éstos efluentes industriales, sino que generaría un rédito económico a la empresa.

Palabras Clave: residuos niquelado, níquel, precipitación química.

ABSTRACT

The residual solutions coming from the nickel electroless industry contain high concentrations of nickel, which is why it is classified as hazardous waste and requires a prior treatment to the final disposal thereof. The methods used for the removal of nickel from these solutions usually require large investments, which are difficult for small and medium-sized companies to cope with. In the present work, we

propose the recovery of nickel from residual solutions ($8.36 \text{ g.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$) generated in a regional company, and the subsequent characterization of the product obtained. The proposed treatment consisted of applying a reducing agent, sodium hypophosphite, which reduced the initial concentrations in the effluents by more than 99%. The recovered nickel was characterized by means of X-ray diffraction, X-ray fluorescence, electron scanning microscopy, zeta potential, magnetic properties and particle size, in order to recognize its possible technological application in the field of magnetic fluids rheology. The nickel particles produced acquire an added value that not only allows the necessary investment to be amortized for the treatment of these industrial effluents, but also generates an economic return to the company.

Keywords: nickel electroless waste, nickel, chemical precipitation.

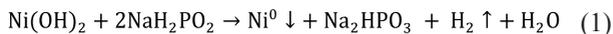
INTRODUCCIÓN

El proceso de niquelado químico fue desarrollado para el recubrimiento de diversos materiales con níquel, sin emplear corriente eléctrica, a través de un proceso químico de óxido-reducción con el anión hipofosfito, en una solución caliente amoniacal, produciéndose la reducción sobre la superficie de la pieza sumergida en el baño con la sal de níquel [1]. Las elevadas concentraciones utilizadas en el baño inicial, generan residuos acuosos con altos contenidos de níquel, de hasta 9 g.L^{-1} , valor muy por encima de la reglamentación ambiental vigente ($2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$) [2]. Por lo tanto, la aplicación de un tratamiento posterior es necesario para la disposición final del residuo; tradicionalmente se realizó la precipitación química del metal con hidróxido de sodio [3]. Actualmente, recientes trabajos de investigación proponen la síntesis de nanopartículas de níquel utilizando distintos reductores químicos [3, 4]. En este trabajo se utiliza como reductor una solución de hipofosfito de sodio a partir de la solución residual porque es el mismo reactivo empleado en una planta de niquelado químico de la

provincia de Neuquén, Argentina. El níquel recuperado fue caracterizado por medio de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía de barrido electrónico, potencial zeta, propiedades magnéticas y tamaño de partícula, a fin de reconocer su posible aplicación tecnológica en el campo de la reología de fluidos magnéticos.

PARTE EXPERIMENTAL

Se recolectó una muestra del residuo líquido del tanque de niquelado químico, denominada R, de una empresa regional PYME ubicada a 15 Km aproximadamente de la ciudad de Neuquén Capital. El $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue el componente mayoritario del efluente residual, se realizó la determinación inicial de Ni por valoración complejométrica con solución de EDTA e indicador murexida [5]. Luego, se realizaron ensayos de precipitación química según la Ecuación global 1, con una relación de concentraciones entre los reactivos de $1\text{Ni}:4\text{NaOH}:4\text{H}_2\text{PO}_2^-$, y cuyo procedimiento se explica más adelante:



Un vaso de precipitados con un volumen de R (solución verde) pH inicial de 6,4 se colocó sobre un agitador magnético con plancha calefactora calentando hasta 60°C , se agregó NaOH, lo que provocó un aumento de temperatura hasta 65°C (gel verde claro) y de pH a 10, finalmente se adicionó una pequeña cantidad de EDTA y el agente reductor NaH_2PO_2 , transcurridos algunos minutos se observó la presencia de un precipitado fino color negro y la formación de gas H_2 . Las experiencias se llevaron a cabo hasta la eliminación total del H_2 gaseoso y la decoloración de la solución inicial. La solución sobrenadante fue colectada para la cuantificación del níquel residual mediante ICP-MS, en tanto que el níquel precipitado fue lavado repetidas veces con agua destilada y alcohol etílico, y secado a temperatura ambiente, para su posterior caracterización por composición elemental (FRX y EDS),

estructura cristalina (DRX), morfología (SEM), tamaño de partícula (Nanozetaser y SEM), movilidad electroforética (Potencial Zeta) y propiedades magnéticas.

RESULTADOS

Ensayos de precipitación

El residuo líquido colectado de la empresa, denominado R, fue analizado químicamente por técnicas analíticas convencionales comúnmente utilizadas para controlar el proceso de niquelado químico, como la valoración complejométrica de níquel. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de la solución R

Muestra	Ni (g.L ⁻¹)	P (g.L ⁻¹)
R	8,36	0,73

Después del tratamiento de precipitación, la concentración de níquel en la solución resultante fue de 52,3 ppm, determinado por ICP-MS, disminuyendo un 99,4% la concentración del metal níquel. Se obtuvieron partículas de níquel magnéticas, de forma esférica, con tamaños micro y nanométricos.

Caracterización de los precipitados obtenidos

Análisis Químico de Fluorescencia de Rayos X FRX

La técnica de fluorescencia de rayos X permitió la cuantificación elemental de las partículas sintetizadas, denominadas RE. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2. Análisis químico por FRX de las partículas RE

Muestra	Ni (%)	P (%)	Fe (%)
RE	91,38	8,37	0,25

Se lograron partículas con una concentración de níquel de 91,38%, el fósforo cuantificado provino del reductor utilizado y de la composición inicial del residuo al igual que el hierro, aunque éste último no es parte de la composición del baño de niquelado químico, sino proveniente de las piezas niqueladas en el mismo.

Análisis por Difracción de Rayos X DRX

El espectro de difracción de la muestra RE, Figura 1, exhibe una muy baja cristalinidad, evidenciada por la elevación en la línea de base y ancho de pico de difracción. La única línea de difracción distinguible en la estructura amorfa de la muestra, coincide con la correspondiente a $44,5^{\circ}2\theta$ del 100% de intensidad del plano cristalino 001 del patrón de níquel 00-045-1027. Las difracciones restantes no se evidencian por la elevación en la línea de base del espectro RE.

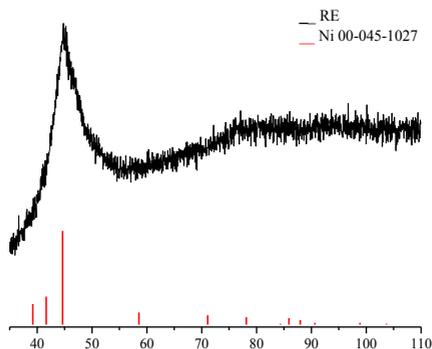


Figura 1. Espectro de Difracción de Rayos X de RE.

Microscopía Electrónica de Barrido SEM

En la Figura 2 se observan las partículas del níquel precipitado, las que se presentan con una morfología esférica regular y tamaños micro-nanométricos variados; algunas de ellas formando aglomerados de partículas de diferentes tamaños.

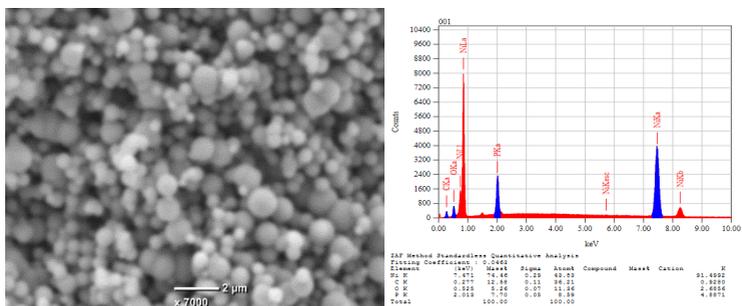


Figura 2. Micrografías SEM-EDAX de las partículas de níquel obtenidas RE

Potencial Zeta

El estudio de la movilidad electroforética determinada a pH 2, 5 y 12, en suspensiones con las partículas de níquel sintetizadas, se exhibe en la Figura 3. Se observa que independientemente del pH de la solución en la que se suspendieron las partículas, la carga superficial fue de signo negativo, es decir no poseen punto isoeléctrico. El aumento de pH en las soluciones, se corresponde con un aumento de la carga negativa electroforética. Este efecto se puede atribuir a una mayor concentración de iones hidróxido (cargas negativas), en la interfase partículas/medio acuoso.

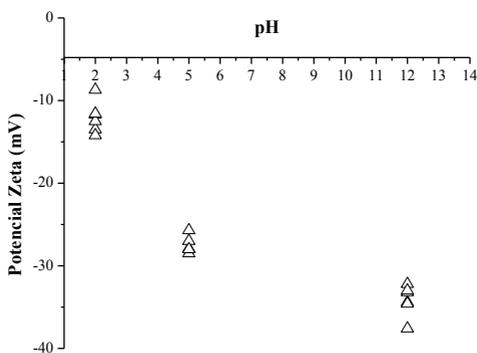


Figura 3. Potencial Zeta de las partículas sintetizadas RE

Distribución de tamaño de partícula

En la Figura 4 se observa la distribución de tamaño de las partículas de níquel en las diferentes suspensiones preparadas a pH 2, 5 y 12.

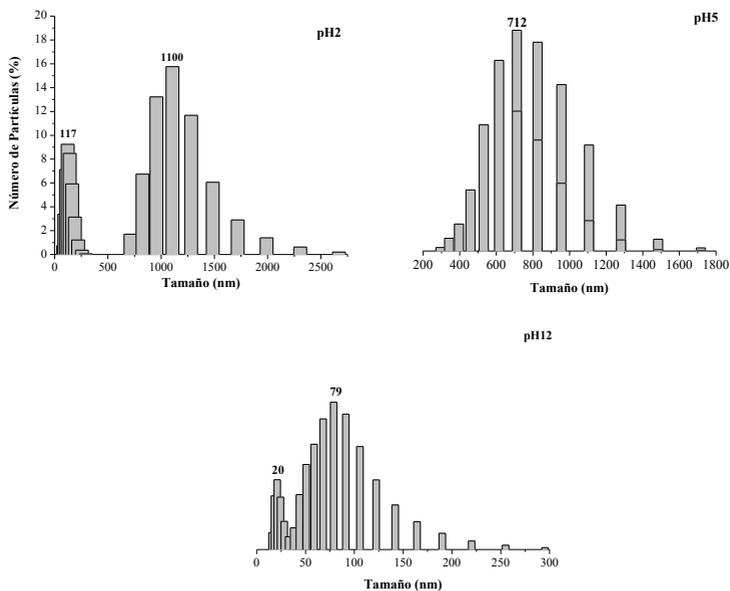


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula en función del pH

En el caso de las muestras a pH 2 y 12 se observan distribuciones bimodales, resultando el mayor número de partículas de 117 nm y 1100 nm a pH 2, en tanto que a pH 12 los mayores números de partículas se encuentran a 20 nm y 79 nm. A diferencia de lo observado en los casos anteriores, las partículas ensayadas a pH 5 muestran distribución monomodal con un mayor número de partículas de 712 nm.

Propiedades Magnéticas

En la Figura 5 se observa que a valores de H (campo) elevados la magnetización alcanza un máximo de 0,3 emu.g⁻¹, indicando que se

trata de un material paramagnético; donde éste último puede corresponderse con partículas más grandes o alteraciones en la composición química. A su vez, se observa una muy pobre histéresis en la sección ampliada de la Figura 5, lo que conlleva una región de muy baja energía disipada por los procesos de magnetización y desmagnetización.

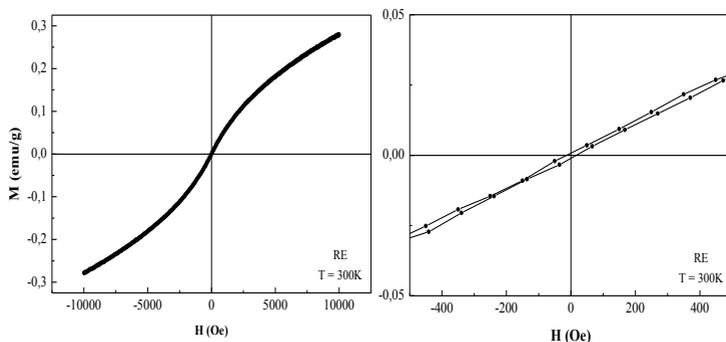


Figura 5. Magnetismo de las partículas sintetizadas RE

CONCLUSIONES

La síntesis de partículas de níquel, empleando como fuente del metal un residuo de la industria del platinado químico fue posible por medio de un proceso de precipitación con hipofosfito de sodio como agente reductor. Las partículas obtenidas estaban compuestas de 91,38% de Ni y 8,37% de P en forma de aleación, formando un material de morfología esférica y tamaños que van desde 20 a 1000 nm, dependiendo del pH del medio en el que se dispersaron. El ensayo de magnetización demostró que las partículas de níquel eran paramagnéticas.

La aplicación de esta técnica de eliminación de níquel de efluentes residuales implica la utilización de reactivos ya empleados en el proceso industrial de niquelado químico y, por lo tanto, no requiere de mayores inversiones para la empresa. Además, promete ser un proceso amigable con el ambiente ya que produce una alta reducción del ní-

quel del efluente industrial, y aprovecharía el residuo generado durante el niquelado químico para obtener un producto con valor agregado con posibles aplicaciones tecnológicas en el campo de la reología de fluidos magnéticos. Posteriores ensayos serán realizados para adosar a este proceso, como una etapa de adsorción a fin de llevar el residuo a su disposición final.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto PUE 0067 PROBIEN-CONI-CET-UNCo por el soporte financiero recibido y a la Facultad de Ingeniería de UNCo por disponer de los espacios físicos para llevar a cabo este trabajo.

REFERENCIAS

1. Brenner A. and Ridell G. E. Nickel Plating on steel by chemical reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 37, 31-34. 1946.
2. Código Provincial de Aguas, Ley N°899, Anexo II Decreto 790/99.
3. Choi J.Y., Lee Y.K., Yoon S.M., Lee H.C., Kim B. K., Kim J.M. A chemical route to large-scale preparation of spherical and monodisperse Ni powders. *Journal American Ceramic Society*, 88[11], 3020-3023. 2005.
4. Z. Cheng, J. Xu, H. Zhong, J. Song. A modified electroless route to monodisperse and uniform nickel nanoparticle. *Materials Chemistry and Physics*, 131:4-7. 2011.
5. [5] Kolthoff I.M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S. *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Nigar, Buenos Aires. Sexta Edición. ISBN 950-9019-20-8, p. 853 (1988).