



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS**

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

Tesis

---

*Disolución anódica y electrodeposición de iridio en medio ácido,  
proveniente de boquillas de hornos de arco eléctrico.*

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES**

**P R E S E N T A**

M. C. Sixto Sael Serrano López

**ASESOR DE TESIS DOCTORAL**

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

2016

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



## TESIS DOCTORAL

**Disolución anódica y electrodepósito de iridio en medio ácido,  
proveniente de boquillas de hornos de arco eléctrico.**

*Es necesario no claudicar nunca, aun habiendo llegado tan lejos.*

*La vida prepara el espíritu y la voluntad. Existe una gran verdad en este planeta; seas quien seas o hagas lo que hagas, cuando desees con firmeza alguna cosa, es porque este deseo nació en el alma del Universo. Es tu misión en la Tierra.*

*El Alma del Mundo es alimentada por la felicidad de las personas. O por la infelicidad, la envidia, los celos. Cumplir su Leyenda Personal es la única obligación de los hombres. Todo es una sola cosa. Y cuando quieres alguna cosa, todo el Universo conspira para que realices tu deseo.*

*Es necesario entender que este mundo natural es solamente una imagen y una copia del Paraíso. La simple existencia de este mundo es la garantía de que existe un mundo más perfecto que Dios creó para que, a través de las cosas visibles, los hombres pudiesen comprender sus enseñanzas espirituales y las maravillas de la sabiduría. Eso se llama "Acción"*

*Para entender el mundo, escucha tu corazón. Él conoce todo, porque proviene del Alma del Mundo. Donde este tu corazón, estará tu tesoro. Es bueno escuchar lo que dice el corazón, la nostalgia, los sueños, el miedo, el amor, prueba que tu corazón está vivo. Nadie consigue huir de su corazón. Por eso es mejor escuchar lo que dice, hasta que comprenda que es un corazón de hombre, y es natural que el corazón del hombre tenga miedo de realizar sus mayores sueños porque consideran que no lo merecen, o que no van a conseguirlos, los corazones de hombre se miran de miedo sólo de pensar en los amores que partieron para siempre, en los momentos que podrían haber sido buenos y que no lo fueron, en los tesoros que podrían haber sido descubiertos y se quedaron para siempre escondidos en la arena. Cuando esto sucede, el corazón termina sufriendo mucho. Es por eso que, cada momento de búsqueda es un momento luminoso.*

*Cada hombre en la faz de la Tierra tiene un tesoro que está esperando por él, los corazones acostumbran hablar poco de estos tesoros, porque los hombres ya no tienen interés en encontrarlos. Sólo hablan de ello a los niños. Después, dejamos que la vida encamine a cada uno en dirección a su destino. Pero, infelizmente, pocos siguen el camino que les está trazado, y que es el camino de la Leyenda Personal y de la felicidad. Consideran al mundo como algo amenazador y, justamente por eso, el mundo se convierte en algo amenazador. Entonces, los corazones van hablando cada vez más bajo, pero no se callan nunca y desean que sus palabras no sean cidas, pues no quieren que los hombres sufran porque no siguieron a sus corazones.*

*El examen: siempre antes de realizar un sueño, el Alma del Mundo decide comprobar todo aquello que fue aprendido durante el recorrido del camino, se hace para que junto con los sueños, conquistar las secciones que aprendimos mientras íbamos hacia él. Es el momento en que la mayoría de las personas desiste. Es lo que se llama "morir de sed cuando las palmeras ya aparecieron en el horizonte"*

*Es necesario no claudicar nunca, aun habiendo llegado tan lejos. . .*

*Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Electroquímica del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Víctor y la Dra. Aurora a quien agradezco su apoyo.*

*Agradezco Al Dr. Felipe, Dr. Juan y amigos que formaron parte en el desarrollo de este trabajo.*

*A mi familia solo agradezco su paciencia y financiamiento para la supervivencia de un alumno de posgrado.*



## ÍNDICE GENERAL

	Página
Índice General	I
Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas	VIII
Resumen	IX
Abstract	X
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1	3
ANTECEDENTES	4
1.1 Valores de producción del grupo del platino	4
1.2 Conceptos teóricos de la química del iridio	7
1.3 Usos y sus principales aplicaciones del iridio	9
1.4 Procesos tradicionales para la recuperación de metales del grupo del platino	12
Proceso INCO	13
Proceso MRR	15
Proceso MINTEK	17
Proceso LONRHO	19
1.5 Electroquímica como alternativa en la recuperación de metales	22
1.6 Recuperación de metales del grupo del platino por procesos electroquímicos	34
1.6.1 Disolución electroquímica de metales del grupo del platino	34
1.6.2 Depósito electroquímico de metales del grupo del platino	36
1.7 Objetivo general	38
1.8 Objetivos específicos	38
Capítulo 2	40
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
2.1 Estrategia experimental para la preparación de electrodos	41
2.2 Estrategia experimental para la lixiviación del iridio	41
2.3 Estrategia experimental para el depósito de Ir	42
2.4 Condiciones experimentales	45
2.4.1 Preparación de las muestras.	45
2.4.2 Análisis de macrodureza.	46
2.4.3 Caracterización metalográfica	47
2.4.4 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	47
2.4.5 Caracterización por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	48
2.4.6 Análisis termodinámico	48



2.4.7	Preparación de los electrodos	49
2.4.8	Arreglo electroquímico	50
2.4.8.1	Microelectrólisis de lixiviación de iridio	50
2.4.8.2	Caracterización química del electrolito obtenido en la electrolixiviación de iridio	52
2.4.8.3	Porcentaje de Iridio recuperado por electrolixiviación	53
2.4.8.4	Microelectrólisis de depósito de iridio	54
2.4.8.5	Macroelectrólisis de depósito de iridio	55
2.4.8.6	Caracterización de las placas metálicas utilizadas como sustrato en el proceso de depósito de iridio	55
2.4.8.7	Porcentaje de recuperación de Iridio por electrodeposición	56

### Capítulo 3

57

#### ELECTROLIXIVIACIÓN DE IRIDIO

58

3.1	Preparación de la muestra	58
3.2	Determinación de dureza	60
3.3	Caracterización metalográfica.	62
3.4	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y de Espectroscopia de Energía Dispersiva MEB y EDS	64
3.5	Diagrama de Pourbaix	66
3.6	Microelectrólisis de proceso de electrolixiviación	72
3.6.1	Análisis voltamperométrico	72
3.6.2	Procesos Óxido Reducción en placas metálicas de hornos calentados por arco eléctrico	72
3.6.3	Análisis voltamperométrico de inversión anódica y catódica	76
3.6.4	Análisis cronopotenciométrico para la lixiviación de iridio	78
3.6.5	Análisis cronoamperométrico para la lixiviación de iridio	79
3.6.6	Análisis de Macroelectrólisis	81
3.7	Macroelectrólisis de electrolixiviación	83
3.8	Análisis gravimétrico para la lixiviación de iridio	85

### Capítulo 4

87

#### ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO

88

4.1	Análisis Termodinámico	88
4.2	Microelectrólisis de proceso de electrodeposición	89
4.2.1	Arreglo de celda para el depósito de iridio	89
4.2.2	Voltamperometría cíclicas del electrolito	91
4.2.3	Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico en un arreglo de celda de Carbón Vítreo  CV  y electrolito con iridio	94
4.2.4	Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico de arreglo de celda con Acero Inoxidable  A316  y electrolito con iridio	96



4.2.5	Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico de celda con Acero Inoxidable  A304  y electrolito con iridio	98
4.2.6	Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico de celda con Titanio  Ti  y electrolito con iridio	101
4.2.7	Cronoamperometría	103
4.2.8	Coefficiente de difusión	107
4.3	Macroelectrólisis de Electro-depósito	111
4.4	Análisis gravimétrico para el depósito de iridio	115
	Conclusiones	116
	DEL PROCESO DE ELECTROLIXIVIACIÓN	117
	DEL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO	119
	Bibliografía	121

#### Publicaciones

Sixto Sael Serrano López, Víctor Esteban Reyes-Cruz, Clara Hilda Rios-Reyes and María Aurora Veloz Rodríguez, (2014) “Thermodynamic study of Iridium in HCl: The effect of concentration” *Advanced Materials Research*. 976 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.976.179

S.S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, J. A. Cobos Murcia, M. A. Veloz Rodríguez, (2015) “Estudio de electrodos sobre arreglo de celda para el depósito de iridio” *Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales*, 2: 167-175 ISSN 2395-8405

S.S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, J. A. Cobos-Murcia, M. A. Veloz Rodríguez, J. Hernandez Avila, (2015) “Study of Iridium electrodeposition on Ti and A304” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 9933 – 9942, ISSN 1452-3981

S.S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez, J. A. Cobos Murcia, J. Hernández Ávila (2015) “Electrodepósito de Iridio sobre distintos sustratos” *Memorias del XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 8th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society*, ISBN 978-607-95871

S.S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez, g. Urbano Reyes (2016) “Evaluación de la lixiviación de iridio por técnicas electroquímicas” *Memorias del XXXI congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* ISSN 2448-6191



Figura	ÍNDICE DE FIGURAS	Página
1.1	Participación porcentual por principales productos metálicos. Fuente: Dirección General de Minas, Secretaria de Economía, Instituto Nacional de Estadística y Geografía.	6
1.2	Proceso INCO para el refinado de metales del grupo del platino.	15
1.3	Proceso MRR para el refinado de metales del grupo del platino.	17
1.4	Proceso MINTEK para el refinado de metales del grupo del platino.	18
1.5	Proceso LONRHO para el refinado de metales del grupo del platino.	19
1.6	Variación de la corriente de electrólisis de una especie sobre un electrodo a) plano b) esférico.	26
1.7	Perfil de capa de difusión de Nernst.	27
1.8	Perfiles de concentración a diferentes valores de corriente.	27
1.9	Curva $i$ vs $E$ controlado por transporte de masa.	28
1.10	Curva típica de densidad de corriente vs potencial para un depósito metálico.	28
1.11	Potencial en función de la distancia de la superficie de la placa.	31
1.12	Esquema del comportamiento iónico de la teoría de Stern.	33
2.1	Diagrama del diseño experimental.	44
2.2	Cortadora de alta velocidad marca Buehler.	45
2.3	Escleroscopio 713 SRD con identador de bola de diamante.	46
2.4	Microscopio metalográfico marca Nikon con analizador de imagen	47
2.5	Microscopio marca JEOL modelo JSM-6300.	48
2.6	a) Reactivos para la preparación de resina epóxica, b) Configuración de los electrodos de trabajo.	49
2.7	Potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research.	51
2.8	Fuente de poder BK PRECISION modelo 1670 <sup>a</sup> .	52
2.9	Espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento, marca PerkinElmer, Modelo Optima 8300	53
3.1	Boquilla dosificadora de fibra cerámica de horno calentado pro arco eléctrico.	58
3.2	Parte inferior del horno, dosificación de cerámica en moldes de fibra cerámica.	59



3.3	Placa metálica montada en baquelita.	60
3.4	Proceso para la determinación de dureza de Rockwell.	61
3.5	Análisis de imagen por metalografía a 500X de la placa P11 a) recubrimiento de la punta de la boquilla, b) recubrimiento del cuerpo de la boquilla, c) Recubrimiento de la punta de la boquilla atacada con ácido fosfórico, d) recubrimiento del cuerpo de la boquilla atacada con ácido fosfórico.	62
3.6	Metalografía de placa metálica del cuerpo de la boquilla a) sin atacar con ácido clorhídrico 500X, b) atacada con ácido fosfórico 1000X.	63
3.7	Microscopia Electrónica de Barrido de la boquilla utilizada en el proceso de obtención de fibra cerámica (P11)	64
3.8	Microscopia Electrónica de Barrido de placa 7, a) Imagen obtenida por Electrones Secundarios, b) Imagen obtenida por electrones retrodispersados	65
3.9	Diagramas de Pourbaix del Sistema HCl-Ir a 0.1M de HCl, variando la concentración de iridio 3.9a) con 0.002M de Ir. 6b) 0.021M de Ir y 3.9c) a 0.086M de Ir	68
3.10	Diagrama de Pourbaix a 25°C y [1 M] de HCl y [0.002 M] de Ir	69
3.11	Diagrama de Pourbaix a 25°C y [1 M] de HCl y [0.021 M] de Ir	69
3.12	Diagrama de Pourbaix a 25°C y [1 M] de HCl y [0.086 M] de Ir	70
3.13	Voltamperogramas de placa 2, a -2500 a 2500 mV vs ECS a concentración de ácido clorhídrico i) 1.5 M, ii) 0.5 M y iii) 0.25. Con velocidad de barrido de 25 mV•s <sup>-1</sup> . El barrido de potencial fue iniciado en sentido anódico.	72
3.14	Voltamperogramas de placa 1 (P11), placa 2 (P12) de -794 a 1700 mV vs SCE con velocidad de barrido de 25 mV•s <sup>-1</sup> sobre una solución de ácido clorhídrico 1M. El barrido de potencial fue iniciado en sentido anódico.	73
3.15	Voltamperogramas de P12 realizados en ácido clorhídrico 1M en un intervalo de potencial de -790 a 1700 mV vs SCE, a una velocidad de barrido de 25 mVs <sup>-1</sup> . Embebida en resina (línea solida) y sin embeber (línea punteada).	75
3.16	Voltamperogramas de análisis de inversión de placa 5 en ácido clorhídrico 1.5M y potencial a) catódico y b) anódico constante de 2000 y -300 mV vs SCE respectivamente a una velocidad de barrido de 25 mVs <sup>-1</sup> .	77



3.17	Perfil cronopotenciométrico de la placa 5 a concentración de a) 2, b) 1.5, c) 1 y d) 0.5M de ácido clorhídrico	78
3.18	Curva J vs E obtenida de los perfiles cronoamperométricos de la placa metálica PI8 en ácido clorhídrico 2 M.	80
3.19	Perfil cronoamperométrico de placa PI8 a, 500 mV vs SCE realizada en HCl 2M durante 4 horas	81
3.20	Perfil cronopotenciométrico de placa PI5 a $4 \times 10^{-1}$ mA en HCl 2M realizado durante 4 horas	82
3.21	Concentración de iridio electrolixiviado de una placa considerada como material postconsumido.	84
3.22	Placas metálicas cubiertas en resina epóxica, utilizadas como ánodos en el proceso de lixiviación.	85
4.1	Diagrama de Pourbaix a $25^{\circ}\text{C}$ y [2 M] de HCl y [ $1.56 \times 10^{-5}$ M] de Ir.	88
4.2	Celda electrolítica utilizada en el proceso de electrodeposición de iridio.	91
4.3	Voltamperograma en arreglo de celda  ET  Gr  en ácido clorhídrico 3.1 M a una velocidad de barrido de $25 \text{ mVs}^{-1}$ .	92
4.4	Voltamperograma en arreglo de celda  ET  Ti-RuO <sub>2</sub>   en ácido clorhídrico 3.1M a una velocidad de barrido de $25 \text{ mVs}^{-1}$ .	93
4.5	Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a)  CV  Gr  y b)  CV  Ti-RuO <sub>2</sub>   en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de $25 \text{ mVs}^{-1}$ .	95
4.6	Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a)  A316  Gr  y b)  A316  Ti-RuO <sub>2</sub>   en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de $25 \text{ mVs}^{-1}$ .	97
4.7	Segundo ciclo de voltamperogramas en arreglo de celda a)  A304  Gr  y b)  A304  Ti-RuO <sub>2</sub>   en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de $25 \text{ mVs}^{-1}$ .	99
4.8	Voltamperograma de los electrodos de trabajo en arreglo de celda a)  Ti  Gr  y b)  Ti  RuO <sub>2</sub>   en ácido clorhídrico con iridio manteniendo el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de $25 \text{ mVs}^{-1}$ .	102
4.9	Gráfica i vs E de los distintos electrodos de trabajo, (CV, A304 y Ti) a partir de potencial de -300 a -1000 mV vs ECS.	105
4.10	Microscopia de la placa de Carbón Vítreo CV a magnificaciones de 230X y 1500X.	109



4.11	Microscopia de la placa de Acero Inoxidable A304 a magnificaciones de 16X y 100X.	110
4.12	Microscopia de la placa de Titanio Ti a magnificaciones de 33X y 300X.	111
4.13	Micrografías del sustrato de titanio después de aplicar una densidad de corriente de $0.075 \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos a magnificaciones de 37X, 100X y 1700X.	113
4.14	Micrografías del sustrato de acero inoxidable A304 después del electrodeposición imponiendo una densidad de corriente de $10 \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos a magnificaciones de 180X, 750X y 1500X.	114



Tabla	ÍNDICE DE TABLAS	Página
3.1	Análisis de macrodureza de boquilla de horno calentado por arco eléctrico.	61
3.2	Promedio de Porcentaje de los elementos presentes en las placas metálicas	66
3.3	Resultados de electrolixiviación de iridio a distintas placas consideradas como materiales postconsumidos.	83
4.1	Coefficiente de difusión $D_{Ir}$ para el iridio a concentración de $1.56 \times 10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> y los electrodos de Ti, A304 y CV	108
4.2	Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el sustrato de titanio	112
4.3	Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el sustrato de acero inoxidable A304	113



## Resumen

En este trabajo se realiza la recuperación iónica de iridio a partir de boquillas de hornos calentados por arco eléctrico que funcionan como dosificadoras de cerámica, se analizan las propiedades físicas y se realiza un análisis químico de las boquillas. Se establecen las condiciones termodinámicas de potencial y pH para realizar electrolixiviación. Se realiza voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y cronoamperometría con la finalidad de establecer las condiciones de potencial (E) y/o corriente (i) de recuperación de iridio en forma iónica y se establece su porcentaje de recuperación. Una vez electrolixiviado el iridio, se realiza un análisis termodinámico con las condiciones de pH y concentración del electrolito electrolixiviado. Se realiza el análisis para definir el mejor sistema de la celda electroquímica analizando la respuesta de los electrodos de trabajo de acero inoxidable A304, A316, Titanio (Ti) y carbón vítreo (CV) con electrodos auxiliares de grafito (Gr) y/o (Ti/RuO<sub>2</sub>). Se realiza voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y cronoamperometría con la finalidad de establecer las condiciones de potencial (E) y/o corriente (i) para su depósito y porcentaje de recuperación. Los resultados indican que el iridio total recuperado en una placa de 25 mm<sup>2</sup> proveniente de la boquilla, se recupera un 52.31 % de iridio en forma iónica. Y el mejor electrodo para llevar a cabo el depósito de Ir es el acero inoxidable A304, con un depósito de iridio metálico el cual representa un 43.10 % de iridio recuperado. Además de los resultados de recuperación este trabajo establece las condiciones de un proceso de recuperación más económicos, menos energético y amigable con el medio ambiente para la recuperación de Ir, metal considerado de alto valor económico y tecnológico.



## Abstract

In this work the ionic regain iridium is from nozzle heated by electric arc furnaces which function as ceramic dosing, the physical properties are analyzed and a chemical analysis of the nozzles is performed. The thermodynamic conditions of potential and pH are set for electrolixiviación. Cyclic voltamperometria is done, chronopotentiometry and chronoamperometry in order to establish the conditions for potential (E) and/or current (i) recovery of iridium in ionic form and set its recovery rate. Once electrolixiviado iridium, a thermodynamic analysis is performed with conditions of pH and electrolyte concentration electrolixiviado. Analysis is performed to define the best system of the electrochemical cell analyzing the response of the working electrodes stainless steel A304, A316, titanium (Ti) and glassy carbon (CV) with auxiliary electrodes of graphite (Gr) and /or (Ti/RuO<sub>2</sub>). Cyclic voltammetry is performed, chronopotentiometry and chronoamperometry in order to establish the conditions for potential (E) and/or current (i) for filing and recovery rate. The results indicate that the total iridium recovered from 25 mm<sup>2</sup> plate the nozzle, is recovered 52.31 % iridium in ionic form. And the best electrode to carry out the deposit of Ir is A304 stainless steel with a metallic iridium deposited which represents a 43.10 % iridium recovered. In addition to the recovery results this work establishes the conditions of a process cheaper, less energetic and friendly recovery environment for the recovery of Ir, metal considered high economic and technological value.



## INTRODUCCIÓN

El iridio es considerado un material de interés desde el punto de vista tecnológico e industrial, debido a que posee excelentes propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas [1-3]. Aunado a esto, la extracción de iridio en el mundo es limitada ocupando el lugar 77 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre [4,5]. Este metal se usa principalmente como material de aleación para platino (con aproximadamente un 10% de iridio) lo que hace que la dureza sea mucho mayor que para el platino puro. Las aleaciones platino-iridio se usan para hacer instrumentos de precisión, herramientas quirúrgicas, puntas de plumas, patrones de pesos y longitudes. El Iridio en aleaciones con platino u osmio, es usado en joyería y en materiales especiales. Uno de sus isotopos ( $^{192}\text{Ir}$ ) es muy utilizado en radioterapia [6]. El uso de complejos orgánicos con iridio en el área activa de las celdas de combustible, o como depósito en metales conductores son algunas de sus aplicaciones como material electrocatalítico [3,7]. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, las técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas son ampliamente utilizadas para recuperarlo a partir de desechos o materiales postconsumidos [8-10]. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas involucra el uso de altas cantidades de energía y el uso de una gran cantidad de sustancias químicas (resinas, solventes, agentes oxidantes o reductores), dando como resultado un limitado porcentaje de recuperación, debido a la baja actividad del metal.

Por otra parte, en varios trabajos de la literatura se ha mostrado la viabilidad de llevar a cabo la recuperación de metales por técnicas electroquímicas [9,11,12]. Debido principalmente a que estas técnicas permiten disminuir el consumo de reactivos y su desperdicio a un mínimo, con posibilidades de obtener metales con la mínima problemática ambiental [13]. Sin embargo, actualmente la recuperación del iridio metálico por vía electroquímica no ha sido ampliamente explorada, debido principalmente a que los potenciales estándar óxido-reducción de este metal se encuentran muy cercanos a la generación de oxígeno e hidrógeno, por la reacción de electrólisis del agua. Además, aún no se ha considerado el empleo de los materiales industriales postconsumidos como materia prima, para la recuperación de iridio.



Es por ello que se considera necesario y pertinente un estudio electroquímico sistemático que permita su recuperación a partir de los materiales postconsumidos.

Por lo tanto, en el presente trabajo se muestran los resultados de la recuperación de iridio a través de su disolución (lixiviación) electroquímica a partir de los materiales de desechos industriales postconsumidos (boquillas de un horno de arco eléctrico para la inyección de fibra cerámica), para posteriormente depositarlo en forma metálica sobre el cátodo de un reactor electroquímico. Evaluando su recuperación, el gasto energético y las condiciones óptimas de operación amigables con el medioambiente.

En el desarrollo del presente trabajo se aborda en el Capítulo 1, los valores de producción al 2011, los conceptos teóricos de la química del iridio, el uso del iridio y sus principales aplicaciones con el grupo del platino. Así como el estado del arte de las investigaciones recientes de su recuperación por técnicas electroquímicas. En el Capítulo 2 se aborda la metodología a utilizar en el proceso de disolución electroquímica, partiendo de la preparación de la materia prima y posteriormente su depósito sobre los electrodos de acero inoxidable, carbón vítreo y titanio. En el Capítulo 3 se muestra la preparación de la muestra, el análisis de macrodureza, las imágenes de metalografía, las micrografías de microscopía electrónica de barrido y el análisis químico de las piezas metálicas utilizadas como boquillas de hornos calentados por arco eléctrico, para la fundición de cerámica en la empresa Morgan ThermalCeramics. Además, se muestran también los resultados obtenidos mediante el análisis voltamperométrico, el perfil cronopotenciométrico, curvas  $E$  vs  $i$  y los análisis químicos obtenidos por la disolución de iridio en las placas metálicas provenientes de las boquillas de hornos calentados por arco eléctrico. En el capítulo 4 se realiza el análisis de los sustratos para depositar el iridio lixiviado de las placas metálicas, se realiza un análisis gravimétrico de recuperación de iridio y se establecen las condiciones para el depósito de iridio. Finalmente, en el Capítulo 5, se muestran las conclusiones más importantes de la investigación, indicando las perspectivas para estudios posteriores.

# Capítulo 1



## CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

### 1.1 Valores de producción de metales del grupo del platino

Con excepción de los gases libres en la atmósfera, solamente unos veinte elementos se encuentran en estado nativo, estos elementos pueden dividirse en: 1) metales; 2) semimetales; 3) no metales. Los metales nativos más comunes forman tres grupos isoestructurales, el grupo del oro que comprende: oro, plata, cobre y plomo, **el grupo del platino que comprende: platino, rutenio, rodio, paladio, iridio y osmio**, y el grupo del hierro, que comprende al hierro y a la aleación ferroníquel. Los semimetales nativos forman dos grupos isoestructurales; arsénico, antimonio y bismuto, que cristalizan en la clase hexagonal escalenoédrica, y los de clase trigonal trapezoédrica (selenio y telurio). Los no metales importantes son carbono en forma de diamante y grafito, y el azufre.

Los elementos del grupo del oro pertenecen a la misma familia en la clasificación periódica de los elementos y, por lo tanto, sus átomos tienen propiedades químicas algo semejantes y todos son lo suficientemente inertes como para encontrarse en estado de libertad en la naturaleza. Las propiedades similares de este grupo dependen de su estructura en común: todos son cúbicos hexaquisoctaédricos y tienen densidades muy elevadas; todos son más bien blandos, maleables y dúctiles; buenos conductores de calor y de la electricidad; tienen brillo metálico y fractura astillosa; con puntos de fusión más bien bajos <sup>[4]</sup>.

Los miembros del grupo del platino, son metales más duros y tienen puntos de fusión más elevados, que los del grupo del oro. Son todos metales de transición con propiedades físicas y químicas similares; tienden a aparecer juntos en los mismos yacimientos de minerales <sup>[5]</sup>. Los metales del grupo platino se destacan por sus propiedades como catalizadores. Son muy resistentes al desgaste y a las manchas, por lo que el platino, en particular, es muy adecuado para la joyería fina. Otras características distintivas incluyen la resistencia al ataque químico, excelente resistencia a las altas temperaturas y propiedades estables a la electricidad. Todas estas propiedades han sido aprovechadas para su uso en la industria.



Los metales del grupo del platino son altamente refractarios, tienen puntos de fusión desde 1554°C para el paladio y 2700°C para el osmio, la resistencia a la tensión es muy alta principalmente para el platino y el paladio siendo de 20700 y 30000 psi respectivamente. La dureza del platino es de 4 a 4.5, para el iridio y el osmio se presenta en el intervalo de 6-7 en la escala de Mohs. Todos los metales son valiosos por su maleabilidad, particularmente el paladio y el rodio, ya que pueden ser golpeados hasta formar láminas de la misma manera que el oro y la plata. Todos los metales presentan una alta reflectividad, principalmente el rodio, que es blanco y brillante. El platino en su forma porosa puede absorber 900 veces su volumen en hidrógeno, el rodio, platino y paladio son eficientes en la absorción de oxígeno [14].

El platino es un metal muy raro, que aparece exclusivamente en su estado nativo; aunque se conoce un compuesto natural muy raro la esperrillita  $PtAs_2$ . La mayor parte del platino puede relacionarse genéticamente con rocas ultrabásicas, especialmente dunitas. Cuando esta *in situ* aparece asociado con olivino, cromita y magnetita.

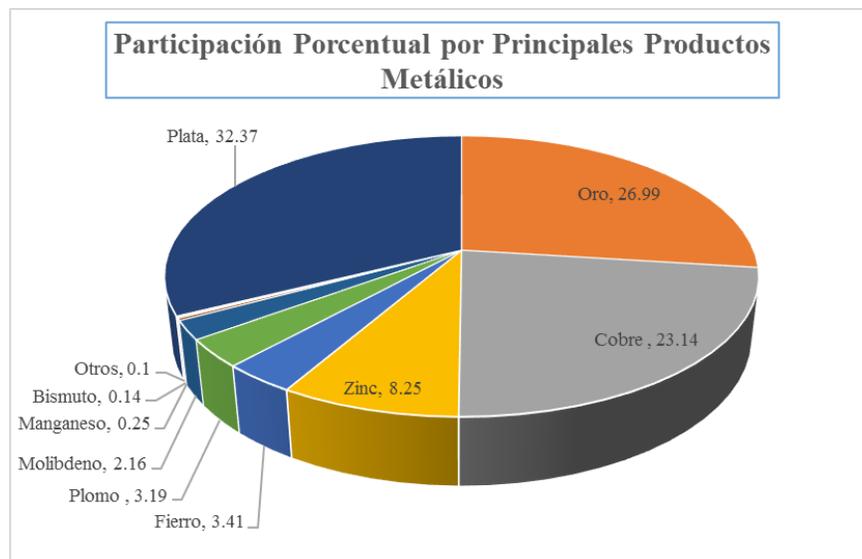
El platino fue descubierto por primera vez en Colombia, América del sur y fue llevado a Europa en 1735. En 1822 el platino fue descubierto en placeres del río Tura superior, en la vertiente oriental de los montes Urales U.R.S.S. Además se ha encontrado en el distrito de Rustenburg, de la Unión Sudafricana, Borneo, Nueva Gales del Sur, Nueva Zelanda, Brasil, Perú y Madagascar. En los Estados Unidos se ha encontrado en arenas acuíferas de California del Norte, en placeres de arena negra de California y Oregón. En España en arenas de Darro, Granada, en la serranía de Ronda, en Dunitas. El rutenio fue aislado en 1844 por el químico Karl Karlovich Klaus, el rodio (Ro) y el paladio (Pd) fueron descubiertos en 1804 por William Hyde Wollaston y el Ormio (Os) en 1803 por Smithson Tennant [15].

La mayor parte de los elementos del grupo del platino pueden relacionarse genéticamente con rocas ultrabásicas, especialmente dunitas, cuando esta *in situ*, aparece asociado con olivino, cromita y magnetita. Las minerales más productivos son menas que normalmente están próximos a las rocas ígneas que contienen platino, desde 1822 la mayor parte de la producción mundial proviene del río Tura en la vertiente oriental de los montes Urales de lo que fue conocido como la U.R.S.S.



El Iridio (Ir) fue descubierto por Smithson Tennant en 1803, como residuo de color oscuro al disolver el platino, la aleación Pt90-Ir10 es utilizada como patrón de medida, es utilizado en la industria como cubierta en los materiales expuestos a altas temperaturas. En 2005 se obtuvieron 3.86 toneladas y la onza troy tenía un precio de 400 dólares [4].

Actualmente en México se tiene una producción metálica de oro y plata en 17 Estados [5], la figura 1.1 muestra la participación porcentual por principales productos metálicos, se puede observar que el oro, plata y cobre son los metales de mayor producción en México. Sin embargo, ninguna compañía reporta extracción o producción metálica del iridio o del grupo del platino.



**Figura 1.1** Participación porcentual por principales productos metálicos.

Fuente: Dirección General de Minas, Secretaría de Economía, Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

Datos recientes indican que la producción de iridio a nivel mundial a 2011 fue de 1,976 Kg reportados entre Estados Unidos de América, Reino Unido e Irlanda del Norte [16]. La creciente popularidad de los metales del grupo del platino (o MGP) para una amplia gama de aplicaciones conduce a algunas cuestiones interesantes para obtención y recuperación. Los usos de MGP incluyen convertidores catalíticos para el control de la contaminación del aire en los vehículos, el uso cada vez mayor de la joyería, catalizadores para diversos fines (especialmente petróleo y procesamiento de productos químicos), las pilas de combustible



de hidrógeno, y muchos otros. Dada la importancia creciente de la mayoría de estos MGP, usos de las tecnologías más sostenibles o en la fabricación de procesos industriales más eficientes, es fundamental para entender las complejas cuestiones de sostenibilidad que rodean a los MGP. En la actualidad, Sudáfrica es el productor dominante de MGP y sostiene ~88% de los recursos mundiales estimados, con una producción y recursos adicionales en Rusia, Zimbabwe, Canadá y los Estados Unidos.

## 1.2 Conceptos teóricos de la química del iridio

Como se mencionó anteriormente, de los elementos nativos se desprende *el grupo del platino* que comprende platino, iridio y osmio, estos metales presentan una estructura cristalográfica cubico hexaquisoctaédrico, los cristales son poco frecuentes y normalmente están deformados. Se encuentran por lo general en pequeños granos y escamas, en masas irregulares y pepitas de gran tamaño, son magnéticos cuando son ricos en hierro, infusibles, inatacables por reactivos ordinarios; solubles sólo en agua regia caliente <sup>[15]</sup>.

La química de estos elementos presenta algunas características comunes, pero existen amplias variaciones que dependen de las diferentes estabilidades de los estados de oxidación estereoquímicas.

Las principales áreas en las que se encuentra semejanza general son las siguientes:

*Compuestos binarios.* Existen en forma de óxidos, sulfuros, fosfuros, pero los más importantes son los halogenuros.

*Química en solución acuosa.* Ésta pertenece exclusivamente a los compuestos complejos. Los iones acuosos de Ru (II), Ru (III), Pt (II), Ir (III) y Pd (II). La exacta naturaleza de muchas soluciones supuestamente simples es complicada y con frecuencia no se conoce <sup>[17]</sup>.

*Compuestos con ligandos  $\pi$*

- a) Se forman carbonilos binarios con todos los elementos, pero con Pd y Pt son polinucleares en su mayoría.
- b) Complejos de óxido nítrico constituyen una característica del Ru.



- c) La formación de complejos con trialquil y triarilfosfinas y fosfitos afines al R3As y R2S ha sido un área ampliamente estudiada <sup>[17]</sup>.
- d) Todos los elementos tienen una fuerte tendencia a formar enlaces con el carbono.
- e) La formación de complejos de hidruro constituye una propiedad muy característica, y se pueden formar enlaces M-H cuando se reducen los halogenuros metálicos en estados superiores de oxidación.
- f) Para los iones de Rh (I), Ir (I), Pd (II), Pt (II), la coordinación normal es la cuadrada.

Los metales del grupo del platino son ampliamente utilizados en la industria por presentar alta dureza y tener puntos de fusión más elevados, un caso particular de los elementos del grupo del platino es el iridio el cual se usa principalmente como material de aleación para platino; la aleación, que contiene aproximadamente un 10% de iridio, es mucho más dura que el platino puro, además la extracción de este metal en el mundo es limitada, aunque ocupa el lugar 77 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre <sup>[18,19]</sup>. En la industria es utilizado como recubrimiento de boquillas de hornos calentados por arco eléctrico. Este recubrimiento genera en la pieza una alta resistencia al desgaste mecánico, la corrosión y soporta elevadas temperaturas con la finalidad de resistir tiempos prolongados del proceso industrial. En México no se extrae iridio, sin embargo el metal está presente en gran cantidad de productos que se comercializan como; brújulas, balanzas, bujías, crisoles, catalizadores de motor, patrones de peso y maquinaria y herramienta industrial que requiere resistencia a la abrasión y a agentes oxidantes. El precio de la onza troy de iridio varía entre 1700 y 2000 USD en comparación con la onza troy de oro que varía de 1000 y 1260 USD <sup>[16]</sup>. Por sus propiedades y aplicaciones, la demanda de iridio seguirá creciendo y los costos aumentarán <sup>[19-21]</sup>. Es por ello que es necesario una alternativa para su recuperarlo de productos cuya aplicación haya sido agotada y que permita bajar los costos de producción en su forma metálica.



### 1.3 Usos y principales aplicaciones del iridio

La química del iridio se ve limitada a los estados de oxidación I, III y IV. El iridio en forma de óxido,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  (café) se puede obtener solamente en una atmosfera húmeda, se oxida cuando menos parcialmente en el aire para producir  $\text{IrO}_2$  (negro), el cual se forma por la acción de oxidantes moderados o por adición de iones de  $\text{OH}^-$  en presencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . En forma de halogenuro el  $\text{IrF}_3$  (negro),  $\text{IrF}_4$  (café rojizo), el  $\text{IrF}_5$  (amarillo verdoso) y el  $\text{IrF}_6$  (amarillo), se preparan por fluoración del metal bajo presión de 4 a 6 atm, elevadas temperaturas y purificación por destilación a vacío. Con otros halógenos como el cloro y el yodo, los compuestos  $\text{IrCl}_3$  (café rojizo)  $\text{IrI}_3$  (negro) y el  $\text{IrI}_4$ , se obtienen por interacción directa bajo condiciones específicas. Los halogenuros superiores se forman al calentarse los halogenuros inferiores, estos son en general insolubles en agua, inertes y de poca utilidad en la preparación de compuestos complejos.

Por sus propiedades químicas, algunos complejos aniónicos de carbonilos de iridio se han estudiado debido a que forman cadenas lineales metal a metal, dichos compuestos son conductores eléctricos con potenciales unidimensionales; ejemplo de éstos son  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_{.42}$  y  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_{1/2}\text{H}_2\text{O}$  que forman agujas bronceadas conductoras <sup>[17]</sup>.

En el tema del uso del iridio se han realizado algunos trabajos que han sido publicados en la literatura científica. Entre ellos, Takeuchi (2000) mencionó que el uso de los complejos metálicos de iridio en la síntesis orgánica es relativamente inexplorada, algunos autores reportan que los complejos catiónicos de iridio son altamente activos en la catálisis de hidrogenación de alquenos. Sin embargo, no se ha probado su eficiencia en la catálisis de formación de enlaces carbono-carbono, ya que generalmente se utiliza en catálisis complejos metálicos de molibdeno, tungsteno y platino. Takeuchi utiliza  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{P}(\text{Oph})$  ( $\text{P}/\text{Ir} = 1-2$ ) como catalizador en la alquilación de compuestos arílicos obteniendo productos alquilados con 95 a 99% de selectividad.

Cifuentes y Glasner (2003) realizaron el estudio de la cinética de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  con el objetivo de resolver el problema ocasionado durante el depósito ya que el proceso presenta alta energía resultado de la reacción acoplada de ( $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ). Los autores han demostrado que para que la reacción de  $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+}$  tenga un potencial estándar



de equilibrio menor a 460 mV se tiene que modificar la naturaleza del ánodo con materiales como metales preciosos, mezclas de iridio, estaño y óxidos de estaño, por lo que proponen el uso de IrO<sub>2</sub>/Ti en forma de malla. Lo que da como resultado que el ánodo de IrO<sub>2</sub>/Ti en forma de malla genere turbulencia aumentado la corriente pero controlando la transferencia de masa en el proceso.

Rodríguez y Hoyos (2004) estudiaron la electro-oxidación de etanol sobre carbón vítreo con mezclas codepositadas de metales de platino-iridio. Los resultados indican que al realizar la voltamperometría cíclica de 260 a 300 mV vs ESH con una corriente oscilante de 2.5 a 3 mA durante dos horas y media, en un barrido positivo, se muestran 3 zonas. La primera zona corresponde a la desorción del hidrógeno, la segunda correspondiente a cambios en la doble capa y la tercera a la formación de óxidos, la cual varía de acuerdo a la elaboración y tiempo de maduración de los electrodos de carbón vítreo con mezclas codepositadas de metales de platino-iridio.

Ríos, *et al.* (2003) realizaron una propuesta del uso de iridio como electrodos para medir el potencial redox en el agua de mar, a partir del análisis de cinco electrodos (platino, grafito, carbón vitrificado, oro e iridio). Los resultados muestran que las respuestas más cercanas a las predichas por un modelo termodinámico se obtienen con el electrodo de Ir.

Saeid Kakooei, Mokhtar Che Ismail, Bambang Ari Wahjoedi, (2013) desarrollaron un electrodo sensor de pH utilizando óxido de iridio sobre un substrato de acero inoxidable. Ellos realizan el depósito de iridio por voltamperometría controlando el depósito por la cantidad de ciclos, los resultados indican que el electrodo sensor de pH tiene una respuesta Nernstiana en un rango de valor de -69.9 a -74.5 mV/pH por unidad de pH y el valor de impedancia es proporcional a la cantidad de ciclos para realizar el depósito de iridio.

T. M. Silva, A. M. P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Walls, M. Da Cunha Belo, (1998) desarrollaron un semiconductor *tipo-p*, crecido en óxido de iridio en medio búfer de fosfato (pH = 6.9) sobre resina epóxica. Los resultados indican un aumento en la conductividad del electrodo y una coloración debida a un proceso de transición de electrones de la capa de valencia a la interface electrolito-electrodo.

Scott H. Brewer, Dwi Wicaksana, Jon-Paul Maria, Angus I. Kingon, Stefan Franzen, (2005) desarrollaron un dispositivo electro-óptico a partir de óxido de iridio e investigaron la



reluctancia, el ángulo de incidencia y el número de onda para la p-polarización de radiación. Los resultados indican que la banda prohibida obtenida es de 3.12 eV, un ángulo mínimo de reluctancia de 70° con una intensidad de 7945 cm<sup>-1</sup> y que existen interacciones intrabandas d-d, que afectan las propiedades ópticas del óxido de iridio.

J. Francisco Rivera, I. Pignot-Paintrand, E. Pereira, B. L. Rivas, Jean-Claude Moutet. (2013) sintetizaron nanocompuestos por electrodeposición de nanopartículas de óxido de iridio en poli-(pirrol-alquilamonio) por electropolimerización oxidativa, sobre electrodos de carbono. Los electrodos de nanocompuestos basados en óxido de iridio se utilizaron como electrocatalizadores para la oxidación de arsénico (III) en especies de arsénico (V). La oxidación electrocatalítica de soluciones de arsenito se realiza en presencia de (amonio cuaternario) de sal poli-soluble que actúa como el electrólito soporte y también como un agente complejante de As (V) en un rango de potencial de 300 a 700 mV vs Ag/AgCl en un intervalo de pH que permite la oxidación de As (III) a As (V).

Patrick Steegstra y Elisabet Ahlberg. (2012), realizaron electrodeposiciones de óxido de iridio hidratado, con métodos electroquímicos utilizando IrCl<sub>4</sub>, ácido oxálico, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaCO<sub>3</sub>. Los resultados de caracterización por UV-VIS y voltamperometría cíclica indican la presencia de hexachloroiridiato y no se presentan complejos de iridio con oxalato. El peróxido de hidrógeno y el carbonato de sodio solo sirven para el aumento de pH y como agentes oxidantes. La microscopía electrónica de transmisión confirma la formación de nanopartículas de óxido de iridio con un diámetro de ~3 nm.

Innocenzo G. Casella, Michela Contursi, Rosanna Toniolo (2015) realizaron el electrodeposición de las especies complejas de iridio bajo condiciones anódicas y un medio alcalino, formando especies hidratadas de iridio y utilizando carbón vítreo como sustrato, los resultados indican que a 100 mVs<sup>-1</sup> en un rango de potencial de -700 a 1000 mV vs ECS se obtiene la máxima eficiencia de depósito por voltamperometría cíclica. Las micrografías muestran estructuras globulares de los depósitos distribuidos en el sustrato con diámetro de 0.03 a 0.4 μm.



#### 1.4 Procesos tradicionales para la recuperación de metales del grupo del platino

Hoy en día los metales como el platino, oro, plata e iridio provenientes de productos postconsumidos pueden ser recuperados [2-5,30]. Existe una gran variedad de procesos, aunque no todos muestran efectividad y eficiencia; sin embargo, muchos se encuentran actualmente en uso e incluso tienen patentes vigentes que les permiten generar recursos extraordinarios.

Los procesos del refinamiento de metales más comunes relacionados con el grupo del platino son los denominados INCO, MRR, MINTEK, LONRHO.

Generalmente, estos procesos se han basado en la recuperación, por un lado, del platino y paladio, para a continuación abordar la recuperación de los metales secundarios de este grupo. Como norma general, el concentrado que contiene a los metales preciosos se trata, con el fin de eliminar, tanto como sea posible, los metales base y la plata. La tendencia a ser inertes que presentan estos metales nobles hace que esta parte del proceso no sea realmente difícil. A continuación, la materia prima se lixivia con agua regia, de forma que el oro, platino y paladio pasan a la disolución. El oro, que es el más noble termodinámicamente de todos ellos, se recupera primero mediante una precipitación con un agente reductor y, después, se precipita el platino con cloruro amónico. Este último precipita como complejo de hexacloroplatinato de amonio, y el metal puro se obtiene a partir de este precipitado o bien mediante una reducción, con ácido fórmico por ejemplo, y calcinación, o únicamente calcinación. Una sola operación de este tipo muy raramente da lugar a un material que sea comercializable, por lo que se necesitan varias operaciones de redisolución y reprecipitación hasta que se alcanza el grado de pureza necesario. A partir de este punto se recupera el paladio de la disolución que no contiene platino. En primer lugar, se adiciona amoníaco hasta un pH aproximado de 8, eliminándose los metales base, y a continuación, se acidifica con ácido clorhídrico hasta un valor de pH 1, precipitando el cloruro de diaminpaladio (II). La adición de amoníaco se hace lentamente, ya que la reacción es exotérmica y la temperatura alcanza los 60-80 °C. El metal se recupera de la sal por una reducción y/o calcinación, aunque como en el caso del platino, se necesitan varias operaciones de redisolución y reprecipitación hasta alcanzar el grado de pureza necesario. Existe alguna variación con respecto a este esquema



de tratamiento y, así, se ha propuesto un proceso en el que el paladio se recupera como complejo de hexacloropaladato de amonio; es decir, el paladio se encuentra como Pd (IV). Este proceso no es tan selectivo como el mencionado anteriormente y, además, la disolución obtenida después del proceso de precipitación todavía contiene entre 0.3 a 0.5 g/l de estas sales, debido a su propia solubilidad, siendo necesaria la recuperación de estos valores residuales mediante cementación con cinc, reciclándose el cemento a la etapa de lixiviación con agua regia. La recuperación de los metales secundarios del grupo del platino se lleva a cabo a partir del residuo de la lixiviación con agua regia del material de partida. Este residuo se funde con plomo metálico o con carbonato de plomo, de forma que tanto el oro, platino y paladio que eventualmente estuvieran en el residuo, se pueden lixiviar en un segundo tratamiento con agua regia, mientras que los elementos secundarios más refractarios quedan en el residuo. Este último se trata con peróxido de hidrógeno y se disuelve con ácido clorhídrico, obteniéndose como resultado de estas operaciones unas disoluciones que contienen el Ru (VIII) y el Os (VIII). Los tetróxidos de estos dos metales son muy volátiles, por lo que se recuperan cuantitativamente por destilación recogidos en ácido clorhídrico, donde el rutenio se reduce a Ru (VI) permaneciendo el osmio como tetróxido, por lo que se puede redestilar y separar.

El iridio y el rodio se separan precipitando al primero de los dos como el complejo hexacloroiridato de amonio, quedando el rodio en la disolución que precipita en forma del complejo  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

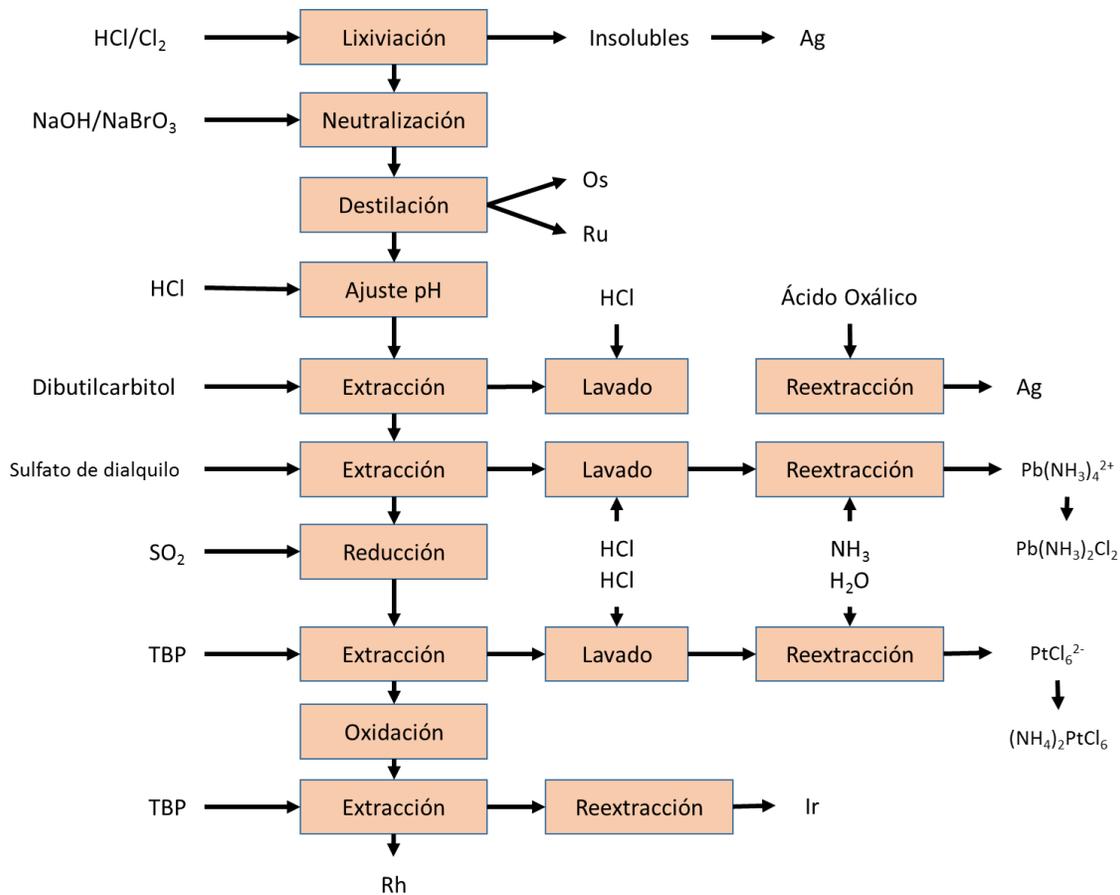
#### *Proceso INCO*

En la figura 1.2 se muestra el proceso INCO, el cual es una variante del proceso descrito anteriormente para la recuperación de metales del grupo del platino.

El proceso INCO consiste en primer lugar, en la recuperación del osmio y el rutenio mediante destilación; esto se debe a la variedad de complejos que puede formar el rutenio que pueden complicar la secuencia de selectividad del proceso, además, de la corriente acuosa principal se elimina el osmio. A continuación, y si la disolución contiene oro, es necesario recuperar este metal. Esto se debe a que el agente de extracción elegido para el paladio no es selectivo respecto al oro, por lo que este metal se coextraería junto al paladio. La recuperación del



paladio se realiza empleando el sulfuro de dioctilo, 25 % v/v en ISOPAR M. La cinética de extracción es lenta y, por lo tanto, se opera en discontinuo. La fase orgánica cargada contiene aproximadamente 32 g/l de Pd, quedando el refinado con menos de 0.001 g/l del metal. La fase orgánica cargada se lava con ácido clorhídrico y a continuación se reextrae el metal empleando amoníaco. La acidificación de la disolución acuosa con HCl, hace que precipite el cloruro de diaminpaladio (II). Esta sal se calcina, o reduce, con ácido fórmico o formiato de sodio, dando lugar a un metal con una pureza superior al 99.95 %. El refinado de esta operación de extracción se reduce con SO<sub>2</sub> para mantener el iridio como Ir (III), que no se extrae por el fosfato de tributilo (TBP por sus siglas en inglés), y el platino se recupera mediante este agente de extracción en un medio HCl de aproximadamente 180 a 215 g/l. La extracción se lleva a cabo en cuatro etapas en contracorriente, resultando un refinado que contiene de 0.05 a 0.1 g/l de Pt. El TBP extrae al platino como H<sub>2</sub>PtCl<sub>5</sub>. La fase orgánica cargada se lava con ácido clorhídrico y se reextrae con agua. El platino se recupera de esta disolución precipitándolo como hexacloroplatinato (IV) de amonio, mediante adición de cloruro de amonio. El platino metal se recupera de la sal con una pureza superior al 99.95 %. El refinado se reoxida nuevamente y el iridio se recupera mediante extracción con TBP. El rodio no se extrae, recuperándose ambos metales por precipitación de sus respectivas sales amónicas, seguida de una reducción y/o calcinación. La ventaja de este método es la aplicación de la extracción con disolventes en el caso del iridio, junto a un correcto control de los estados de oxidación.



**Figura 1.2** Proceso INCO para el refinado de metales del grupo del platino.

Fuente: Alguacil (1995)

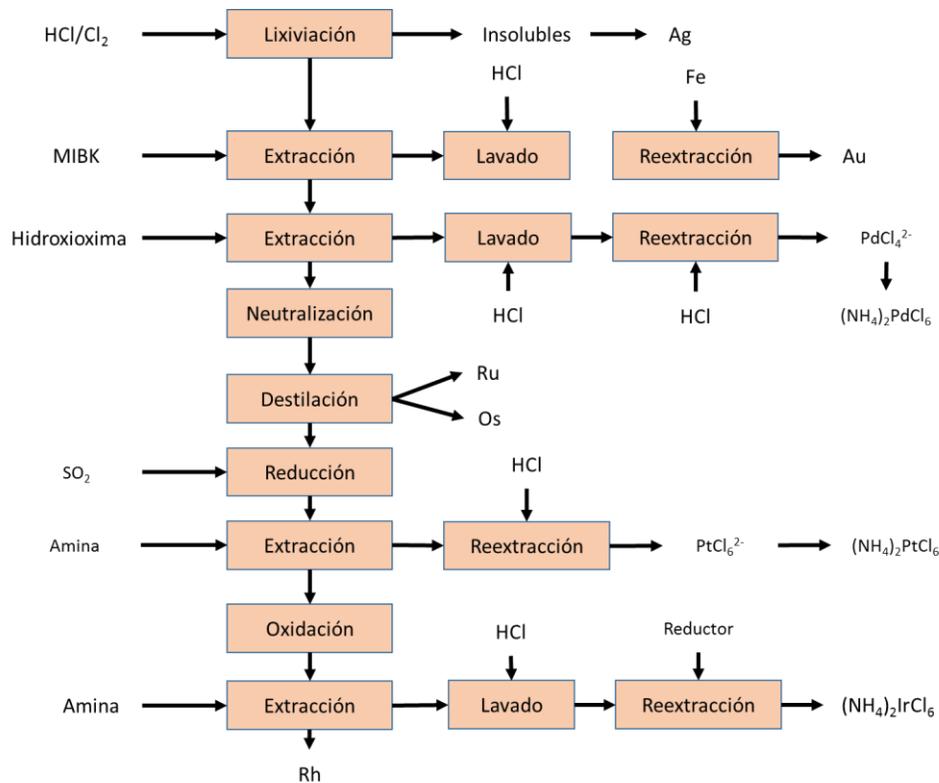
### Proceso MRR

La figura 1.3 muestra el proceso MRR, en el cual se utiliza una lixiviación global, con  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ , de todos los metales nobles, excepto la plata. El oro se recupera mediante dos etapas de extracción con un agente neutro. El paladio se recupera mediante extracción con disolventes con una 6-hidroxioxima. Si se emplean mezclas de la oxima con aminas, se puede acelerar la cinética de extracción a costa de disminuir la selectividad del sistema. El mecanismo de actuación de este sistema mixto no se conoce bien; sin embargo, la sal de la amina,  $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ , actúa como catalizador para la transferencia del paladio a la fase orgánica y para la reacción con la oxima. El paladio se reextrae con una disolución de  $\text{HCl}$  y el metal



se precipita en forma de la correspondiente sal amónica. La pureza del paladio obtenido, en caso de emplear la oxima, es mayor del 99.9 %, mientras que el empleo del sistema de extracción mixto hace decrecer la pureza del metal hasta algo más del 99.5 %. El osmio y el rutenio se recuperan mediante destilación de sus tetróxidos y añadiendo un agente oxidante fuerte, como es el bromato de sodio. Los tetróxidos se absorben en una disolución de ácido clorhídrico, el rutenio se reduce a Ru (IV) y la redestilación conduce a una separación efectiva del osmio. El platino se recupera mediante extracción con disolventes después de reducir el iridio al estado Ir (III). Como agente de extracción del platino se emplea una amina, preferentemente terciaria, que extrae el metal en forma de  $\text{PtCl}_6^{2-}$  mediante una reacción de intercambio aniónico. En estos casos existe la posibilidad de que se formen complejos del tipo  $\text{Pt}(\text{RNH}_2)_x \text{Cl}_{(6-x)}^{+4-(6-x)}$  en la fase orgánica, como consecuencia de los procesos de reextracción. Hay que hacer notar, sin embargo, que la facilidad de formar este tipo de compuestos disminuye en el orden amina primaria > secundaria > terciaria.

La reextracción se realiza empleando un ácido o un álcali fuerte, recuperándose el platino como el complejo hexacloroplatinato (IV) de amonio. El refinado se oxida, y el iridio se recupera en forma de Ir (IV), mediante extracción con disolventes, empleando una amina. La fase orgánica se lava con HCl y el iridio se reduce y reextrae con ácido clorhídrico. Finalmente, el metal se obtiene a partir de la correspondiente sal precipitada. El rodio se puede recuperar mediante una serie de procedimientos, aunque ninguno de ellos es totalmente eficiente.



**Figura 1.3** Proceso MRR para el refinado de metales del grupo del platino.

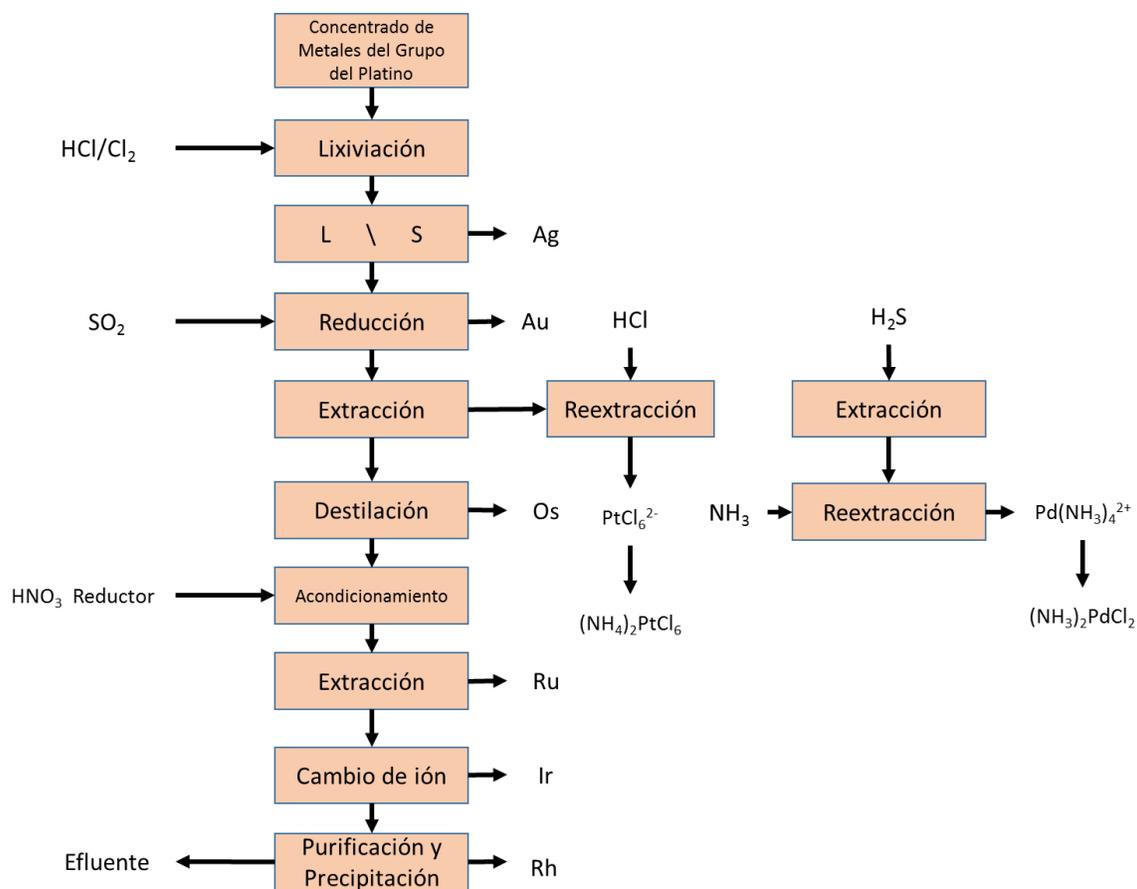
Fuente: Alguacil (1995)

### Proceso MINTEK

La figura 1.4 muestra el proceso MINTEK, en este proceso se emplea una mezcla de HCl/Cl<sub>2</sub>, recuperándose el oro mediante precipitación con SO<sub>2</sub>. El platino y el paladio se extraen simultáneamente mediante un agente de extracción que presenta nuevas características y que se obtiene mediante reacción del ácido cloroacético y la amina secundaria Amberlite LA2. Los dos metales se reextraen simultáneamente con ácido clorhídrico, recuperándose de la disolución acuosa el platino en forma de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>5</sub>. Esta misma disolución acuosa sirve para recuperar el paladio mediante extracción con disolventes con un sulfuro de alquilo, el sulfuro de di-n-hexil. El metal se reextrae con amoníaco y se precipita como la sal clorurada Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En el caso del paladio, se obtiene una pureza del 99.96 al 99.99 %, mientras que para el platino es del 99.9 %. El osmio se recupera por destilación. La disolución acuosa resultante se estabiliza con la adición de los ácidos nítrico y fórmico, para el rutenio, o



bisulfito de sodio e hidroxilamina, para reducir al iridio a Ir (III); el rutenio se recupera mediante extracción con disolventes empleando una amina terciaria. La reextracción se lleva a cabo con una disolución de sosa y, después de acidificar con HCl, el rutenio se precipita como el complejo hexaclororutenato (IV) de amonio mediante la adicción de cloruro de amonio. El metal se obtiene, finalmente, a partir de esta sal. El iridio se recupera en una etapa de intercambio aniónico con una resina, Amberlite IRA 400, llevándose a cabo la elución con agua saturada con SO<sub>2</sub>. Se necesita una etapa de purificación posterior que se realiza con TBP. Por último, el rodio se recupera mediante precipitación de su sal amoniacal.



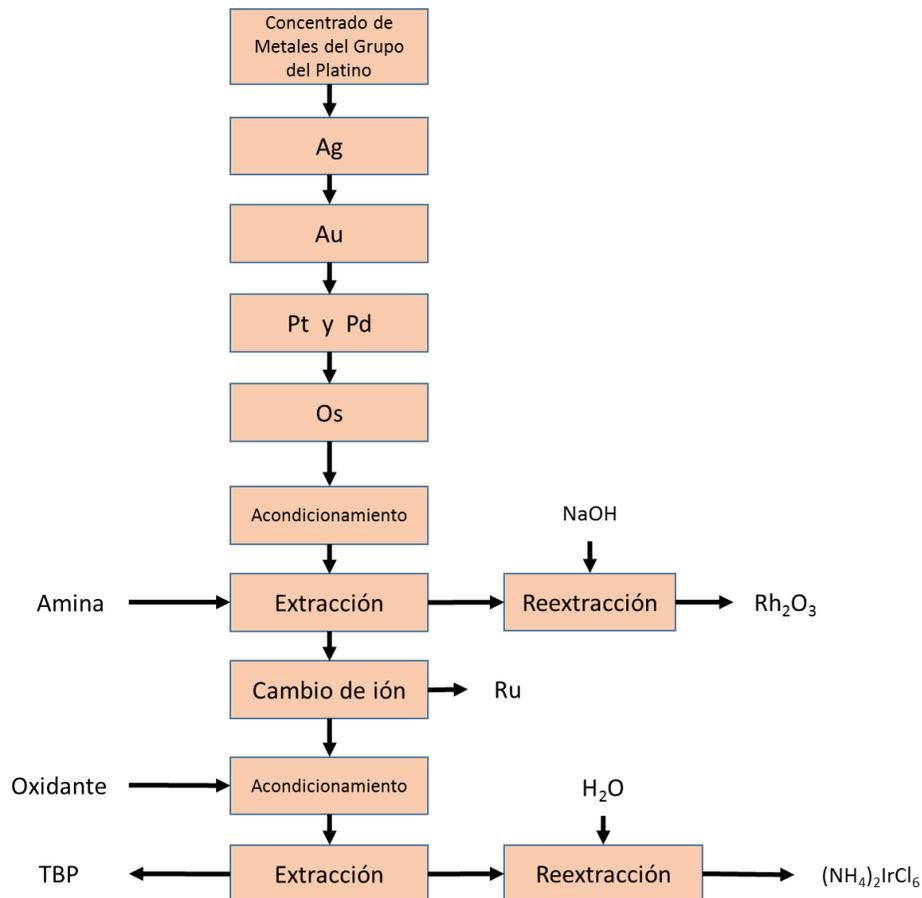
**Figura 1.4** Proceso MINTTEK para el refinado de metales del grupo del platino.

Fuente: Alguacil (1995)



### Proceso LONRHO.

La figura 1.5 muestra el proceso LONRHO una variante al proceso MINTEK. Las etapas de separación-recuperación de los metales hasta la etapa de estabilización de la corriente acuosa principal en este nuevo proceso, es similar al esquema mostrado en la figura 1.4 el proceso LONRHO, el rodio se recupera por extracción con disolventes con una amina y por reextracción con NaOH, aunque también se ha propuesto la tiourea como agente de reextracción para este metal. El rodio se obtiene en forma de  $Rh_2O_3$ . El rutenio, estabilizado como  $[RuNOCl_5]^{2-}$ , se extrae con una amina terciaria, se reextrae con hidróxido sódico y se recupera como el óxido correspondiente. Del refinado obtenido de esta operación, una vez oxidado, se extrae el iridio con TBP, se reextrae con agua precipitando la sal  $(NH_4)_2IrCl_6$ , y se reduce.



**Figura 1.5** Proceso LONRHO para el refinado de metales del grupo del platino.

Fuente: Alguacil (1995)



Estos procesos a pesar de ser utilizados durante años no son realmente eficientes, ya que presentan una serie de desventajas, a saber: los procesos son costosos en cuanto al empleo de múltiples etapas de reprecipitación y redisolución, la necesidad de reciclar en muchas etapas hace que los reactores produzcan efluentes que contienen metales preciosos, que se recirculan y aumentan el costo del material inmerso en el proceso <sup>[11, 31-36]</sup>.

Además de los procesos mencionados, también se ha realizado investigación en el campo de la hidrometalurgia y de la pirometalurgia, con el fin de disminuir etapas en el proceso de obtención de los metales del grupo del platino. Entre estos trabajos destacan los que se mencionan más adelante.

O.N. Kononova, A.M. Melnikov, T.V. Borisova (2012) realizaron la recuperación de platino (II y IV) y rodio (III) en un medio combinado de sulfatos-cloratos previamente almacenada durante 3 meses en una membrana de intercambio aniónica, se varía la concentración de los metales de interés desde 0.05 a 5 mL<sup>-1</sup> y se evalúan los parámetros de adsorción, capacidad de intercambio, recuperación, coeficiente de distribución, factor de separación, coeficiente de difusión entre otros. Los resultados indican que las condiciones óptimas de la mezcla de sulfatos:cloratos para recuperación, intercambio aniónico y absorción son: 1:1. Los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos se calcularon y se compararon con los parámetros de la solución utilizada en la industria de cloruros mostrando que son óptimos y que es necesario el uso de Purolite S 985 y Purolite A 500 así como AM-2B ya que ayudan a la obtención masiva de platino y rodio.

M. Knothe, k. Schwarz y H. Förster (1991), presentaron un estudio de recuperación de iridio a partir de desechos metálicos, el primer paso consistió en cortar el metal y formar una aleación iridio cobre o aluminio en una proporción de 5 a 10% en peso respecto al iridio, utilizando un horno de inducción térmica a vacío. A partir de la aleación se obtienen polvos de 2 a 50 µm, los polvos se trataron en medios alcalinos y ácidos en distintas atmósferas con la finalidad de eliminar el cobre y aluminio en exceso, para obtener el iridio en forma de Al-Ir. Los resultados indican que se obtiene un polvo fino de iridio que puede ser recuperado por métodos tradicionales.



B. Heshmatpour y R. L. Heestand (1985) realizan un estudio para refinación de iridio a partir de los desechos que contienen una aleación 70Ir-30Ni, vía hidrometalúrgica. Se realizaron distintas aleaciones cobre-manganeso, con la finalidad de obtener ductilidad en la aleación Ni-Ir. Los resultados indican que la proporción Mn-20Cu-20Ir, permite la purificación de iridio en un porcentaje de 95% con ácido clorhídrico.

D. F. C. Morris y T. J. Ritter (1978) realizaron su investigación sobre la precipitación del hexachloroiridato (IV) en solución con  $\text{NaBH}_4$ , en combinación con distintos metales nobles como Au, Pd, Pt y Rh en solución. Los resultados indicaron que, de las mezclas utilizadas, la de Pd-Ir, permite recuperar mayor cantidad de iridio en medio ácido y la mezcla de Pt-Ir recupera mayor cantidad de iridio en medio básico.

LinHua Zoua, Jing Chen, Yong Huang, (2004) <sup>[32]</sup> realizaron un estudio de separación de Ir y Rh utilizando tributilfosfato, y una mezcla de HCl y  $\text{NaClO}_4$ . Los resultados indicaron que se obtienen las especies de Rh (III) e Ir (IV) en las mismas proporciones al utilizar cloruro de estaño como agente reductor.

C. Dorfling, G. Akdogan, S.M. Bradshaw, J.J. Eksteen, (2013) <sup>[35]</sup> realizaron un estudio cinético de la lixiviación de Rh, Ru e Ir en ácido sulfúrico y su efecto en la temperatura. Los resultados de los parámetros cinéticos indican que la disolución de la mezcla de metales es mayor en presencia de óxidos > aleaciones > sulfitos.

Ashok Mhaske and Purushottam Dhadke, (2002) <sup>[36]</sup> estudiaron la lixiviación de Os, Ir, y Ru a partir de parámetros como la concentración de HCl y tolueno, tiempo de equilibrio y la eficiencia de Cyanex-921 como intercambiador. Los resultados indican que es posible separar los iones metálicos de manera más selectiva que al utilizar los solventes comunes como el HCl,  $\text{HNO}_3$  y Tiourea.

Emre Birinci, Mustafa Gülfen, Ali Osman Aydın, (2009) realizaron la recuperación de Pd, Cu y Zn, mediante el uso de una resina sintetizada a partir de melanina, formaldehído y tiourea. Se analizaron las propiedades adsorptivas de la resina, la elución y el factor de separación en una columna. Los resultados indican que la columna tiene prioridad en el proceso de adsorción de Pd con un 15.29 mg/g, 1.612 mg/g de cobre y 0.453 mg/g de Zn.



Aleksandar N. Nikoloski, Kwang-Loon Ang, Dan Li (2015) realizaron la evaluación de una resina intercambiadora para la recuperación de metales del grupo del platino a partir de la lixiviación de catalizadores usados en automóviles. La resina incluye un intercambiador de amonio cuaternario que fue evaluado con diferentes eluyentes. Los resultados indican que el mejor eluyente fue tiourea con la desorción de Pt (IV) y Pd (II) además de que la desorción de Ro (III) presento complicaciones con todos los eluyentes.

P. P. Sun, J.Y. Lee, M.S. Lee (2012) realizaron la separación de Pt y Rh, usando ácido clorhídrico de 5 a 0.1 M y resinas AG1-X2, AG1-X8 y AGMP-1, Los resultados experimentales indican que la resina AG1-X8 es más efectiva y selectiva para la separación de Pt y Rh, utilizando como eluyente tiourea.

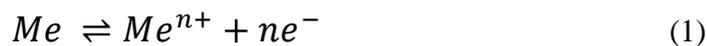
La variabilidad en el uso de reactivos y la poca eficiencia obtenida hace que se continúe en la investigación de nuevos métodos de recuperación de metales. En función de lo anterior, en muchos trabajos de la literatura se ha mostrado la viabilidad de llevar a cabo la recuperación de metales por técnicas electroquímicas <sup>[8-9, 37-41]</sup> que presentan ventajas en la pureza del metal obtenido, el uso de reactivos y la producción de desechos que dañen al ambiente, además de los costos de producción. De esta forma, las técnicas electroquímicas se muestran como una alternativa ágil con un mínimo desperdicio de reactivos con la posibilidad de obtener compuestos con la mínima problemática ambiental <sup>[42,43]</sup>.

### **1.5 Electroquímica como alternativa en la recuperación de metales**

El método electrolítico para refinamiento de metales se conoce como electrodeposición cuando se emplea para depositar un metal sobre una superficie <sup>[51,52]</sup>. El método usado para la reducción de menas metálicas a los metales libres depende de la fuerza con que los iones metálicos están enlazados a los aniones, los metales más activos habitualmente tienen los enlaces más fuertes <sup>[51]</sup>. La electrodeposición de metales de interés económico y tecnológico es una técnica que permite controlar de manera selectiva el comportamiento de los iones <sup>[52,53]</sup>. Sin embargo, algunos aspectos de diseño a tener en cuenta relacionados con la celda



son los electrodos, los materiales de éstos, la geometría y la disposición de los electrodos <sup>[53-55]</sup>. Éstos son fundamentales para que la electrodeposición tenga resultados óptimos; ejemplo de ello, es el electrodo utilizado como cátodo, el cual debe presentar una tendencia grande a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras (debidas a las reacciones químicas en su superficie) y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno. Por otra parte, el contraelectrodo o electrodo utilizado como ánodo debe poseer baja degradación, densidad de corriente erogada elevada, grandes dimensiones, baja resistividad, buena resistencia mecánica, elevado potencial de ruptura <sup>[52, 56]</sup>. Se consideran dos métodos de recuperación “disolución” y “depósito”; en la primera, el metal se recupera en forma de especies complejas sobre un solvente realizando electrolixiviación del ánodo. En la segunda el metal se recupera en su forma metálica o en un estado puro sobre un substrato permitiendo la fácil disponibilidad del metal mediante electrodeposición sobre un cátodo <sup>[52]</sup>. Se sabe que un metal tendrá tendencia a pasar a su forma iónica por encima de un cierto valor de potencial que coincide con el potencial de Nernst de equilibrio para el sistema correspondiente, y que por debajo de ese valor se encuentra la forma estable termodinámicamente del metal en su estado elemental.



A partir de datos termodinámicos también es posible conocer en qué condiciones de pH y potencial se forman productos sólidos oxidados que pueden influir de manera relevante sobre la cinética de corrosión (disolución), al formar sobre la superficie metálica películas más o menos protectoras o pasivantes. Además, también nos informa de las condiciones en que estos productos se disuelven al formar especies iónicas. De la misma manera, determina metales catalogados como anfóteros <sup>[56]</sup>.

Por otra parte, en un proceso cinético de reacciones electroquímicas óxido-reducción se observará que se producen 3 etapas: 1) transporte de masa desde el seno de la disolución hasta la interface electrodo-disolución; 2) transferencia de carga entre el electrodo y la especie que se electroliza; 3) transporte de masa desde la interfase electrodo-disolución hacia



el seno de dicha disolución. Cada etapa con una constante de velocidad, constante de transporte de masa y constante de transferencia de carga. Estos dos tipos de fenómenos dividen la electroquímica en dos clases: *electroquímica iónica*, que trata del transporte de masa cargada eléctricamente a través de un electrolito, y la *electroquímica electródica*, que trata del transporte o transferencia electrónica en la interfase electrodo-disolución.

Las reacciones electroquímicas dan lugar a una corriente de electrólisis que está relacionada directamente con la velocidad con que se reproducen dichas reacciones, es decir, con el número de especies químicas que llegan al electrodo en la unidad de tiempo y por unidad de superficie del mismo ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) flujo que se expresa matemáticamente como:

$$\psi = D \left[ \frac{\delta C}{\delta x} \right]_{x=0} \quad (1)$$

Donde:

$\psi$  es el transporte por difusión y

Y cuando se considere un transporte por difusión únicamente plana, mediante la expresión:

$$\psi = D \left[ \frac{dC}{dx} \right]_{x=0} \quad (2)$$

Donde  $\frac{\delta C}{\delta x}$  o  $\frac{dC}{dx}$  se denomina “gradiente de concentración” y se simboliza por  $\text{grad}C$  y donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la sustancia que interviene directa o indirectamente en la reacción electroquímica.

Suponiendo que la constante de velocidad de transferencia electrónica es mucho mayor que la transferencia de masa, por lo que, el fenómeno se regirá por transporte de masa expresado por la ecuación de Nernst-Planck como:

$$\psi = D \text{grad}C - uC \text{grad}\phi + Cv \quad (3)$$

Donde  $u = zFD/RT$  es la movilidad de la especie iónica, de carga  $z$ , que difunde según el grado  $\phi = \zeta$ , que es la intensidad del campo eléctrico establecido entre el ánodo y el cátodo, y  $v$  la velocidad hidrodinámica de la disolución.



Analizando detenidamente la expresión anterior, se observa que el primer término del segundo miembro representa la contribución de la difusión natural al flujo de sustancia hacia el electrodo. Esto es, la sustancia electroactiva disuelta se mueve en la disolución hacia las regiones de la misma donde su concentración sea menor, y esto es precisamente lo que sucede en la interfase electrodo-disolución, donde la especie electroactiva se va consumiendo por electrólisis.

El segundo término representa la contribución de la electromigración, por atracción electrostática, al flujo total de sustancia hacia el electrodo, siendo tanto mayor dicha contribución cuanto mayor sea la movilidad del ion y cuanto mayor sea la intensidad del campo eléctrico establecido entre los electrodos. El último término representa la contribución de la convección a dicho transporte de materia hacia el electrodo.

Normalmente, en electroquímica analítica y concretamente en electroanálisis, se minimiza el segundo miembro añadiendo a la disolución un electrolito fuerte, suficientemente concentrado, con el fin de hacer que el número de transporte de electromigración de la sustancia que se va a electrolizar sea despreciable. Por esta razón la ecuación de Nernst-Planck se transforma en otra más simple:

$$\psi = D \text{grad}C + Cv \quad (4)$$

De la que se deduce que la sustancia llega al electrodo mediante uno de los dos medios de transporte siguientes: a) difusión natural, evaluada mediante el término  $D \text{grad}C$  b) difusión convectiva o forzada, cifrada mediante el término  $Cv$ .

Es evidente que, si se considera una zona de disolución a una distancia  $x$ , el flujo que llega al electrodo desde esa zona  $\psi = D \left[ \frac{dC}{dx} \right]$ , será cada vez menor, y la corriente,  $i = nFA\psi$ , será en consecuencia cada vez menor, para un determinado valor del potencial.

En este caso, el gradiente  $\frac{dC}{dx}$ , a una misma distancia al electrodo, disminuye con el tiempo  $t$ , por lo que la corriente también disminuirá con  $t$ , según la ley de Cottrell, la cual corresponde a la siguiente expresión:

$$i = nFAC \cdot \frac{D^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} = Kt^{1/2} \quad (5)$$

Donde;



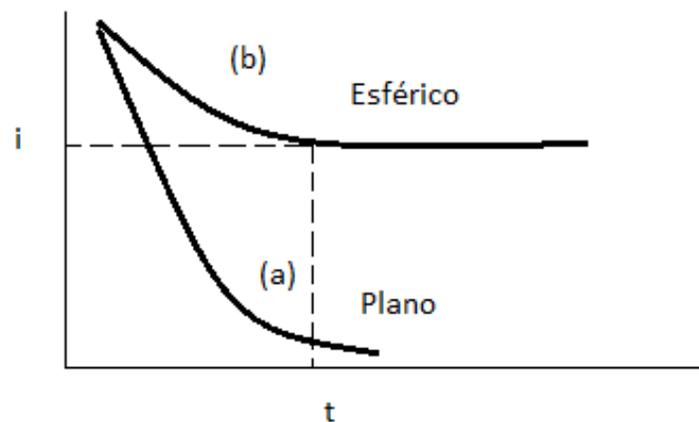
$n$  es el número de electrones

$F$  es la constante de Faraday de 96500 C/mol

$A$  es el área  $\text{cm}^2$

$C$  es la concentración en Moles

Y cuya representación se observa en la figura 1.6a para el caso de un electrodo de superficie plana. En el caso de un electrodo esférico introducido en la misma disolución y mantenido al mismo potencial, se obtiene la curva de la figura 1.6b. <sup>[57]</sup>

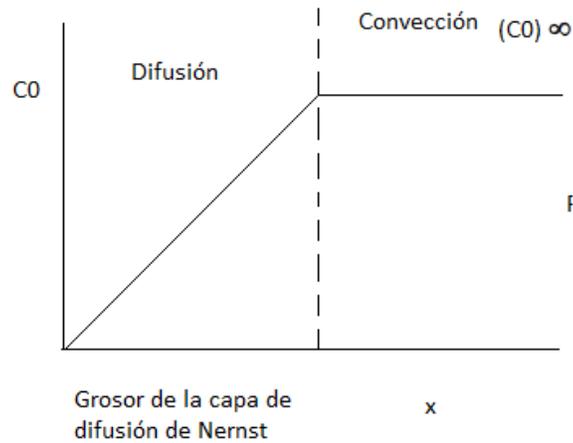


**Figura 1.6** Variación de la corriente de electrólisis de una especie sobre un electrodo a) plano b) esférico.

En los experimentos electroquímicos se utiliza un exceso de electrolito soporte, electroquímicamente inerte, para asegurar que la migración de la especie electroactiva no limite al transporte de masa, de manera que el transporte de masa se lleve a cabo por difusión, convección o por la combinación de estos dos (difusión-convección). Un exceso del electrolito soporte además de disminuir el componente de migración sobre el flujo de la especie electroactiva, incrementa la conductividad de la solución de la celda, mejorando el funcionamiento del circuito electrónico asociado y reduce la caída óhmica en la celda. La presencia del electrolito en exceso hace además que la densidad de la solución sea muy poca dependiente de la concentración de las especies electroactivas inhibiendo así la convección natural.

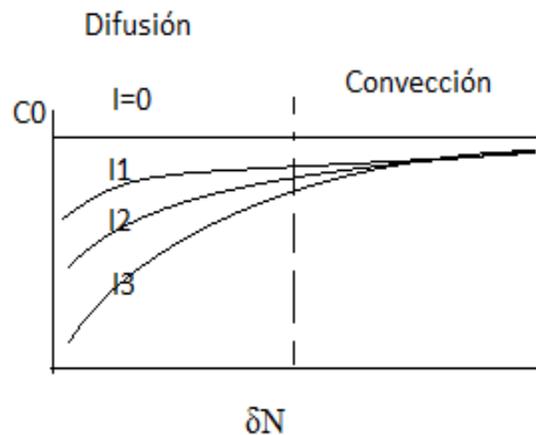


Una combinación de convección-difusión puede producir una velocidad compleja, y perfiles de concentración cerca de la superficie del electrodo. Sin embargo, un modelo sencillo puede superponerse para entender este fenómeno. Se asume que la capa del electrolito cerca de la superficie del electrodo puede ser dividida en dos zonas figura 1.7



**Figura 1.7** Perfil de capa de difusión de Nernst.

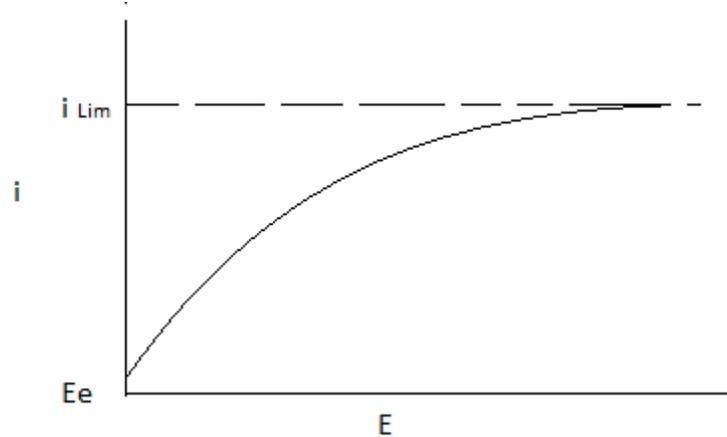
Cerca de la superficie, una capa inmóvil (de grosor  $\delta_N$ ) donde sólo existe transporte de masa por difusión, y fuera de esta capa para  $x \geq \delta_N$ , ocurre un transporte por convección. En la realidad, no hay demarcación entre difusión y convección a  $x = \delta_D$ . Más bien existe una transición gradual como se muestra en la figura 1.8



**Figura 1.8** Perfiles de concentración a diferentes valores de corriente.

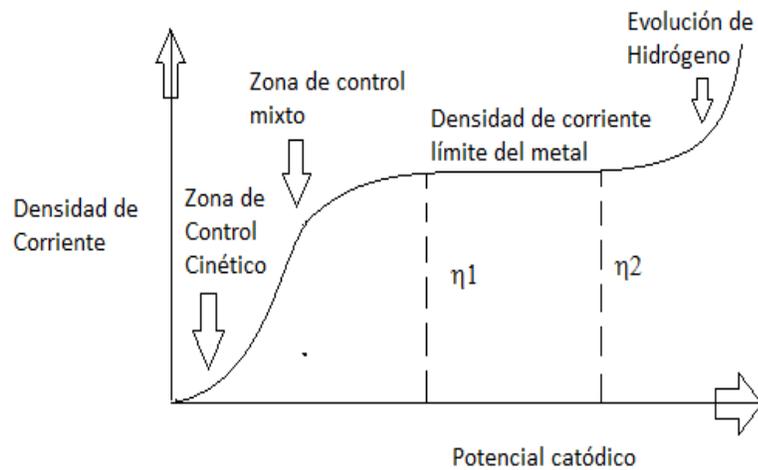


Este comportamiento puede ser razonado al considerar una reacción controlada por transporte de masa puro, donde una serie de valores corriente de cero ( $I=0$ ) hasta un valor máximo de velocidad de reacción ( $I=i_{Lim}$ ) como se ve en la figura 1.9.



**Figura 1.9** Curva  $i$  vs  $E$  controlado por transporte de masa.

La figura 1.10 muestra la curva típica de corriente-potencial para un depósito metálico controlado por transporte de masa. Donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control de proceso electroquímico.



**Figura 1.10** Curva típica de densidad de corriente vs potencial para un depósito metálico.



Inmediatamente al potencial de corriente cero la reacción está controlada por transferencia de carga; si el sobrepotencial es más negativo la densidad de corriente catódica aumentará exponencialmente. A medida que el potencial impuesto se hace más negativo, la concentración de la especie en la superficie disminuirá con respecto al seno de la solución y el transporte de masa se convierte en un proceso importante. La densidad de corriente continuará incrementándose conforme el potencial sea más negativo. Sin embargo, la relación entre densidad de corriente y el potencial ya no será exponencial. Con potenciales más negativos, la velocidad de transferencia de carga llega a ser más rápida, comparada con la llegada de la especie a la superficie del electrodo. Entonces la concentración del reactante en la superficie cae hasta cero y la densidad de corriente es totalmente limitada por difusión ( $i_{Lim}$ ). Consecuentemente, la corriente es independiente del potencial en esta región y el transporte de masa en esta zona tendrá una fuerte dependencia de las condiciones hidrodinámicas de la solución. Así también, a sobrepotenciales más negativos que  $\eta_2$  ocurre la evolución de hidrógeno [58].

Por otro lado, la ecuación 6 muestra la Ley de Fick, la cual establece una relación entre la movilidad de un ion en un campo eléctrico y la velocidad a la cual un ion se difunde bajo la influencia de un gradiente de concentración.

$$J_z = -D \left( - \frac{\partial \tilde{N}}{\partial z} \right) \quad (6)$$

Donde:

$J_z$  es la movilidad de un ion en un campo eléctrico

$D$  es el coeficiente de difusión

$\frac{\partial \tilde{N}}{\partial z}$  es el gradiente de concentración

Con fundamentos termodinámicos generales, esperamos que una partícula se mueva de forma espontánea desde una región de potencial químico alto a un potencial químico bajo. La fuerza impulsora de este movimiento es el gradiente negativo del potencial químico, la velocidad de la partícula es proporcional a esta fuerza [59].

Partículas finamente divididas suspendidas en un líquido, llevan una carga eléctrica equivalente a la carga de la partícula misma, más la carga de la porción fija de doble capa. Si



se aplica un campo eléctrico a una suspensión de ese tipo, las partículas se desplazan en un campo en la dirección determinada por la carga de la partícula. La parte difusa de la doble capa, siendo móvil, tiene signo opuesto y es atraída por el otro electrodo. A la inversa, se deja sedimentar una suspensión de partículas, estas llevan su carga hasta el fondo del recipiente y dejan la carga sobre la capa difusa en la parte superior del recipiente, y se produce una diferencia de potencial, “potencial de sedimentación” entre la parte superior y el fondo del recipiente.

La magnitud de todos los efectos electrocinéticos depende de la fracción de carga eléctrica que queda en la parte móvil de la doble capa. El potencial en la línea de división entre las proporciones fijas y móviles de la doble capa. El potencial en la línea divisora entre las porciones fija y móvil de la doble capa es el potencial zeta (Potencial zeta  $\zeta$ ). La carga en la porción móvil de la doble capa depende de  $\zeta$  y, por ende, la magnitud de todos los efectos electrocinéticos también depende de  $\zeta$ .

En general, se supone que toda la porción difusa de la doble capa móvil; si esto es así, entonces el potencial  $\zeta$  el valor de  $\phi$  en la posición  $x = \delta$  de la figura 1.11. Es más probable que parte de la capa difusa sea fija, de modo que el valor de  $\zeta$  corresponde al valor de  $\phi$  a una distancia quizá dos o tres veces  $\delta$ . En cualquier caso,  $\zeta$  tiene el mismo signo y la misma magnitud general que el valor de  $\phi$  para  $x = \delta$  [59].

La doble capa eléctrica describe la variación del potencial eléctrico próximo a una superficie. La doble capa es un término que describe el arreglo que presentan los iones y las moléculas de solvente en solución al aproximarse a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, de tal forma que se presentan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular. Adquiere gran importancia en el comportamiento de los coloides y otras superficies en contacto con solventes [60].

Helmholtz supuso que los iones antagonistas se disponen siguiendo una capa paralela en la superficie, y a una distancia “d” definida (del orden de magnitud de las dimensiones moleculares) de ésta. Se forma así una especie de condensador, y la diferencia de potencial entre la superficie cargada y los iones contrarios se calcula según la teoría electrostática, es decir:

$$\frac{4\pi\sigma d}{D} \text{ o } \frac{4\pi ed}{DS} \quad (7)$$



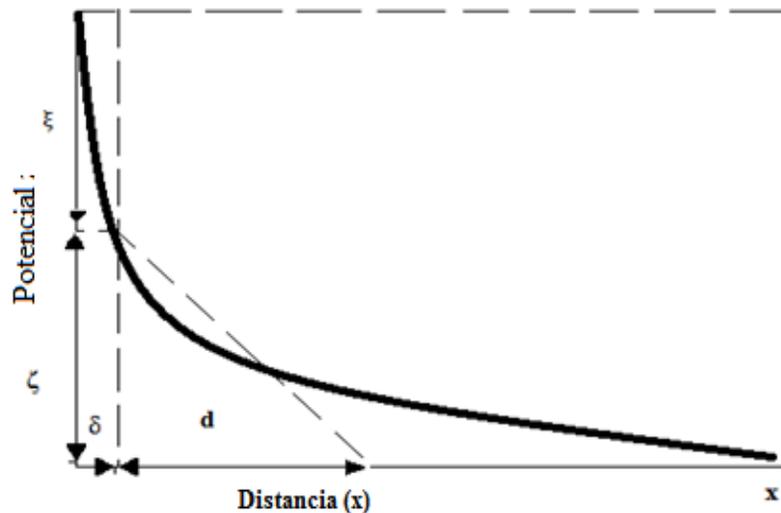
Donde:

$D$  = constante dieléctrica

$\sigma$  = carga eléctrica de la partícula por  $\text{cm}^2$   $\sigma = e/S$

Donde “e y S” designan respectivamente, la carga total y la superficie de la partícula.

El potencial, en función de la distancia  $x$  a la superficie, variará linealmente para  $0 < x < d$ , y a continuación se hará nulo. Figura 1.11.



**Figura 1.11** Potencial en función de la distancia de la superficie de la placa.

La agitación térmica tiende a destruir la disposición ordenada precedente, de tal manera que la segunda armadura del condensador no puede suponerse un plano, sino una capa difusa, en la que la densidad de una función continua de  $x$ , que decrece rápidamente a partir de la superficie y se vuelve asintóticamente nula a suficiente distancia: el potencial  $\phi$  varía de forma continua.

Se encuentran aquí de nuevo las consideraciones de partida que permitieron a Debye y a Hückel llegar (varios años más tarde) a su teoría para el caso de iones (interacción de iones). En nuestro caso, y aunque desarrollados anteriormente, los cálculos son semejantes. Si la superficie de las partículas es grande, se la supondrá una pared plana, lo que permite considerar a  $x$  como la única variable.

Así



$$\varphi_0 = \frac{4\pi\sigma}{Dx} \quad (8)$$

Donde  $\phi$  es el potencial

Si se combina la capa rígida de Helmholtz y la capa difusa de Gouy, se da lugar a la Teoría de Stern. Las cargas fijadas sobre la superficie se adhieren fuertemente:

- Por la atracción electrostática, haciendo intervenir eventualmente la orientación de los dipolos.
- Por unión directa, si constituyen los grupos ionizados del soporte mismo. Se pueden así distinguir:
  - o Una primera variación  $\varepsilon$  bastante brusca (potencial de contacto), en el interior de una franja de líquido rígidamente fijado al sólido, y de espesor  $\delta$  (del orden de magnitud de las dimensiones moleculares).
  - o Una segunda variación  $\xi$  (a continuación de la franja situada a la distancia  $\delta$ ), en el interior de la capa que se reparte difusamente. La variación de potencial es de la forma (figura 1.12), a condición de que el origen de  $x$  se considere situado a la distancia  $\delta$  de la pared; además  $\xi$  no difiere del  $\phi_0$  calculado, es decir.

$$\xi = \frac{4\pi\sigma}{D} \frac{1}{x} \quad (9)$$

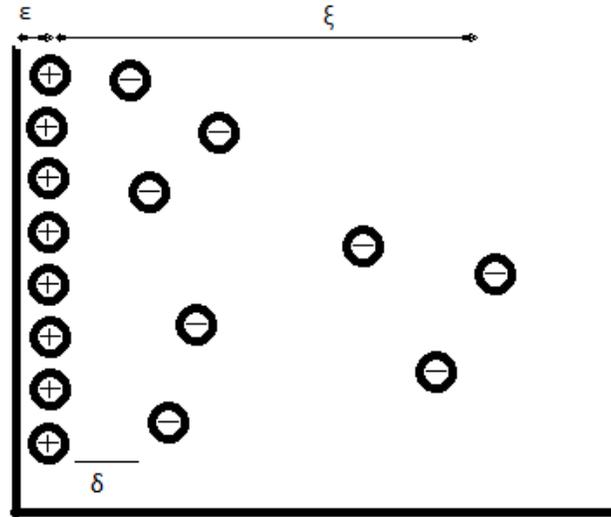
Donde:

$\xi$  es el potencial

$x$  es la distancia

$D$  es el coeficiente de difusión

La comparación con (figura 1.11) muestra que se puede asimilar la caída  $\xi$  de potencial en la capa difusa a la de una capa del tipo Helmholtz, en la que la distancia  $d$  sería  $1/x$ , análoga al radio de la nube iónica de Debye-Hückel (ver figura 1.12)



**Figura 1.12** Esquema del comportamiento iónico de la teoría de Stern.

Dicho de otro modo,  $d$  designará la distancia de las 2 capas, si el esquema de Helmholtz fuera aplicable.

Las consideraciones precedentes se aplican lo mismo a una pared que a una partícula cargada. Este es el caso de un electrodo que funciona en condiciones de reversibilidad, o sobre el que se ha impuesto un determinado potencial de polarización.

Se deduce que el potencial total  $E$  puede medirse formando una celda en la que uno de los electrodos sea la superficie considerada y el otro un electrodo de referencia (Calomelanos). Se le llama potencial termodinámico, porque a menudo se puede expresar mediante ecuaciones termodinámicas.

El potencial  $\xi$  se llama potencial electrocinético; contrariamente al anterior, este es el que debe asociarse (así como la carga  $\sigma$  correspondiente) con todos los fenómenos que pongan en juego el desplazamiento de partículas, que son los que permiten medirlo, pues no es accesible directamente

El potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

El potencial  $Z$  es el potencial en la capa de deslizamiento. Las partículas interactúan de acuerdo al potencial en esta capa <sup>[61]</sup>.



## 1.6 Recuperación de metales del grupo del platino por procesos electroquímicos

Dado el interés que ha generado la optimización de procesos de recuperación de metales del grupo del platino, más eficientes y más amigables con el medio ambiente, se pueden encontrar en la literatura reciente algunos estudios que permiten visualizar la posibilidad del uso de las técnicas electroquímicas para la electrolixiviación y posterior recuperación del iridio, perteneciente a los metales del grupo del platino.

La revisión se hizo en dos partes primordialmente: la lixiviación electroquímica y el depósito, utilizando técnicas electroquímicas.

### 1.6.1 Disolución electroquímica de metales del grupo del platino

Manis Kumar Jha, *et. al.* (2013) Realizaron una revisión del proceso de recuperación de metales del grupo del platino después de los procesos piro/hidrometalurgicos, estudios muestran que el uso de solventes alcalinos y soluciones acidas emiten gases toxicos, los últimos reportes indican que el uso de peróxido de hidrógeno en soluciones acidas, sales de cloruros, cianuro de sodio y soluciones de yodato reduce costos económicos y contaminación ambiental.

Yoshinao Hoshi, Eiji Tada, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru (2012) estudiaron la disolución de Pt-M (M: Co, Ni, Fe) en solución 0.5 M de  $H_2SO_4$  a 25 °C. Los resultados indican que las aleaciones de Pt-M bajo potencial cíclico en los intervalos de  $\approx 1000$  mV vs SHE y como límite inferior 500 mV vs SHE, se lleva a cabo la disolución selectiva del metal M.

J. Greeley, J. K. Nørskov (2007) presentaron un estudio termodinámico que compara las energías de disolución de los metales en aleaciones  $Pt_3X$  (X= Fe, Co, y Ni) bajo 2 métodos. El primero calcula las energías de disolución del metal en aleaciones en un medio alcalino, y la segunda aplicando un potencial constante en la aleación en un medio electrolítico ácido. Los resultados muestran una ecuación que considera las siguientes variables: Proceso



simultáneo de disolución, adsorción de hidroxilos, efecto de pH y empaquetamiento de la aleación.

K. Joudkazis, J. Joudkazytê, T. Joudienê, V. Šukiene, I. Savickaja (2006) realizaron investigación referente a los procesos anódicos previos a la evolución de oxígeno para especies características de metales nobles como Pt, Ru, Ir, los resultados indican que existe formación de hidróxidos y óxidos calculado por ejemplo para el platino:  $\text{Pt/Pt(OH)}_2$   $E^\circ = 0.88 \pm 0.01$  V,  $\text{Pt/PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 0.95 \pm 0.01$  V,  $\text{Pt(OH)}_2/\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 1.02 \pm 0.01$  V.

Inês T. E. Fonseca, M. Irene Lopes, M. Teresa C. Portela (1996) estudiaron el comportamiento de los electrolitos de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{Cl}^-$ , en los procesos voltamperométricos, poniendo mayor énfasis en el proceso de oxidación, los resultados expuestos por el autor indican que el potencial de disolución de iridio está en función de los procesos de absorción del anión en el barrido catódico, ya que se pueden formar especies que no son disueltas en el barrido anódico, como el  $\text{Ir(OH)}_2$  o el  $\text{IrOOH}$ . Además se observa que la tendencia de absorción aniónica es mayor para  $\text{Cl}^-$  que para  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{ClO}_4^-$ .

G. Benke and W. Gnot, (2002) <sup>[39]</sup> estudiaron la disolución de platino usando técnicas galvanostáticas y técnicas de corriente alterna, los resultados indican que a una concentración de HCl a 30% una temperatura de 40°C, una densidad de corriente de 200,000  $\text{Am}^{-2}$  y 50 Hz se obtiene una disolución de 11 a 12  $\text{gL}^{-1}$ , la cual se refinó posteriormente en una sal.

Anant Patel, Richard Dawson (2015) <sup>[40]</sup> estudiaron la recuperación de platino vía electroquímica, en una solución desoxigenada de yodato de potasio, los resultados indican que la lixiviación de platino está en función de la concentración de yodato de potasio con mayor porcentaje de recuperación a 5 mM, la voltamperometría muestra el rango de potencial de 0.4 a 1.23 V vs SHE con un pico máximo de corriente de 64.75 mA.



### 1.6.2 Depósito electroquímico de metales del grupo del platino

Méndez y Richard, (2008) <sup>[9]</sup> realizaron su investigación referente al crecimiento electroquímico de óxido de iridio (III) y (IV) en platino. El trabajo presenta una propuesta del modelado matemático mediante mecanismo de depósito de iridio por nucleación, los resultados experimentales muestran un comportamiento muy similar al propuesto por la simulación matemática propuesta por el autor a partir de la ecuación (10)

$$i(t) := q \cdot \left( \frac{d}{dt} S(t) \right) \quad (10)$$

El potencial para la reducción de iridio metálico y en forma de óxido sobre platino por la técnica de voltamperométrica durante 50 ciclos es de  $-100$  mV vs Ag/AgCl y compite con la adsorción y evolución de hidrógeno.

Anna Ignaszak y Előd Gyenge (2013) realizaron el depósito de cristales amorfos de osmio sobre cuarzo/Pt, por voltamperometría diferencial de pulsos. Se caracterizó y analizó el comportamiento electrocatalítico de los cristales. Los resultados indican que el tamaño de los cristales fue de  $100$  nm, con una actividad catalítica para la oxidación de  $\text{BH}_4^-$  a  $-0.87$  V vs SHE con una actividad másica de  $1240 \text{ A g}^{-1}$

Susan Warren, Rodica Doaga, Timothy McCormac, Eithne Dempsey (2008) desarrollaron membranas  $[\text{Os}(2,2'\text{-bipiridina})_2\text{XCl}]$  (Os–PMP) donde X es 3-(pirrol-1 y 1-metil)-piridina con 3-metil tiofeno o 1,2-diaminobenzeno, la membrana fue formada usando 1,2-diaminobenzona y analizando su formación por voltamperometría cíclica, los resultados indican que la estabilidad de formación de la película polimérica fue a velocidad de  $0.5 \text{ V s}^{-1}$

M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao (2009) propusieron la recuperación, vía electroquímica, de paladio a partir de los desechos radiactivos considerados como desechos de alto nivel. El sistema propuesto por el autor es ácido nítrico como medio electrolítico y acero inoxidable como electrodo de trabajo. Los resultados indican que el intervalo de potencial catódico para la recuperación de paladio es de  $-0.1$  a  $-0.3$  V vs Pd, el coeficiente de difusión calculado a partir de la ecuación de Koutecky–Levich es de  $2.35 \times 10^{-8}$



$\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ; además, la eficiencia de recuperación de paladio aumenta con la concentración de ácido nítrico, aunque el porcentaje máximo de recuperación es de 40%.

Ya Li, Rou Yuan, Yaqin Chai, Zhongju Song (2011) realizaron la construcción de un inmunosensor amperométrico a partir de nanotubos de carbono con depósito de oro y platino, (Au-PtNPs). Ellos indicaron que los nanotubos incrementan el área activa de los procesos redox. El depósito se realizó utilizando  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a potencial constante de  $-0.2\text{V}$  durante 200 s. Los resultados indicaron que el electrodo inmunosensor presenta selectividad, estabilidad y reproducibilidad a la respuesta de los procesos de HRP/BSA.

V.S. Bagotzky y A.M. Skundin (1985) investigaron la adsorción y las propiedades electrocatalíticas de los microdepósitos de rodio sobre oro, paladio sobre niobio, rutenio y osmio sobre titanio, y películas delgadas de paladio sobre carbono y níquel. Los resultados indican que la adsorción de hidrógeno en rodio y rutenio microdepósitos se caracteriza por una energía de unión de baja y en las películas de paladio se tiene una alta energía de enlace. El desprendimiento de hidrógeno catódico en microdepósitos de rutenio y películas de paladio sobre carbono vítreo y el níquel es inferior a la de los metales sin paladio.

De los pocos estudios reportados en la literatura acerca de la recuperación de los metales del grupo del platino, sólo unos cuantos se refieren específicamente a la recuperación de iridio aplicando técnicas electroquímicas. Las cuales se muestran como una alternativa ágil con un mínimo desperdicio de reactivos con la posibilidad de obtener compuestos con la mínima problemática ambiental.

Dada la importancia tecnológica e industrial que tiene el iridio en base a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas; además de la escasez en la naturaleza, es necesario su aprovechamiento a partir de los materiales postconsumidos de la industria que permita disminuir los costos de producción u obtención.

Se puede observar en la literatura que los procesos para la recuperación de metales nobles se encuentran ligados principalmente a procesos hidrometalúrgicos, por la adición de solventes selectivos, y pirometalúrgicos o una combinación entre ellos. Por lo que, la viabilidad para recuperar iridio por técnicas electroquímicas, reportada en la literatura, es muy escasa. De hecho, existen trabajos reportados donde la disolución no utiliza metales de desechos



industriales y los depósitos de iridio son realizados utilizando una solución stock o estándar. Por lo que el planteamiento de recuperar el iridio a partir de productos postconsumidos es novedoso y resultará muy útil en la tendencia global a mejorar el aprovechamiento de los recursos naturales y la conservación del medio ambiente.

Por lo anterior, son necesarios estudios fundamentales para determinar los mecanismos involucrados en la disolución y depósito del iridio; así como las condiciones adecuadas, a fin de tener un mejor control para su recuperación vía electroquímica.

En este trabajo se determinaron las condiciones energéticas, de concentración y pH para la recuperación de iridio, mediante técnicas electroquímicas utilizando como materia prima materiales postconsumidos procedentes de las boquillas dosificadoras de los hornos calentados por arco eléctrico; obteniendo iridio en solución a partir de las placas metálicas y su posterior depósito en forma metálica sobre electrodos de fácil disposición.

### **1.7 Objetivo general**

Determinar las condiciones energéticas de potencial (E) y corriente (i), concentración y pH, favorables para la recuperación de iridio (Ir) de materiales postconsumidos, mediante disolución y depósito en medio de cloruros, a partir de un estudio termodinámico y el uso técnicas electroquímicas.

### **1.8 Objetivos específicos**

- Preparar y caracterizar la muestra del material postconsumido que contiene iridio.
- Realizar un estudio termodinámico mediante diagramas de Pourbaix para determinar las condiciones de concentración y pH del electrolito; así como los potenciales para disolución y el depósito del iridio.



- Determinar las condiciones energéticas de  $i$  y/o  $E$ , mediante técnicas electroquímicas para la disolución selectiva del sistema HCl-Ir, y proponer los mecanismos de reacción.
- Determinar las condiciones energéticas de  $i$  y/o  $E$ , mediante técnicas electroquímicas para el depósito de iridio del sistema HCl-Ir sobre diferentes electrodos y proponer los mecanismos de reacción.
- Determinar el porcentaje de recuperación del iridio a partir de los materiales postconsumidos, en el proceso de disolución y depósito.

# Capítulo 2



## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el este capítulo se aborda la metodología a utilizar en el proceso de disolución electroquímica de iridio, partiendo de la preparación de la materia prima y posteriormente su depósito sobre los electrodos de acero inoxidable, carbón vítreo y titanio

### 2.1 Estrategia experimental para la preparación de electrodos

- Estudio de dureza y de caracterización morfológica y química de placas metálicas de los materiales postconsumidos <sup>[45,72]</sup> con la finalidad de determinar por métodos físicos la presencia del material base (W), verificar el recubrimiento de iridio sobre el material base y el porcentaje en peso del contenido de iridio del recubrimiento.
- Preparación de electrodos de trabajo provenientes de las placas metálicas de los materiales postconsumidos con una sección expuesta de 25 mm<sup>2</sup> con la finalidad de contar con los electrodos encapsulados que contenga Ir en la interface para las pruebas electroquímicas.

### 2.2 Estrategia experimental para la lixiviación del iridio

- Estudio termodinámico a las distintas concentraciones del sistema Ir-HCl con la finalidad de obtener las condiciones energéticas de potencial (E) y pH donde se presentan las distintas especies del iridio, para llevar a cabo su disolución.
- Estudio de microelectrólisis por de voltamperometría cíclica con la finalidad de encontrar las condiciones de  $i$  y/o E para la disolución de ir proveniente de las placas metálicas de materiales postconsumidos y utilizando en el arreglo de celda de 3 electrodos grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de calomel saturado.



- Estudio de microelectrólisis por cronopotenciometría a tiempos cortos menores a 120 minutos <sup>[3]</sup> con la finalidad de obtener de forma acotada las condiciones energéticas de corriente para la disolución de iridio del sistema Ir-HCl.
- Estudio de microelectrólisis por cronoamperometría a tiempos cortos, con la finalidad de obtener de forma acotada las condiciones energéticas de potencial para la disolución de iridio del sistema Ir-HCl.
- Estudio de macroelectrólisis a tiempos largos con corriente y potencial controlados con la finalidad de disolver de manera selectiva el iridio de las placas metálicas.
- Estudios de caracterización de las soluciones obtenidas de la macroelectrólisis por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento (ICP) con la finalidad de obtener la concentración de iridio en solución.
- Análisis de Porcentaje de Ir recuperado por electrolixiviación con la finalidad de considerar la masa de iridio lixiviada de la placa metálica.

### **2.3 Estrategia experimental para el depósito de Iridio**

- Estudio termodinámico a las distintas concentraciones del sistema Ir-Cl con la finalidad de obtener las condiciones energéticas de potencial (E) y pH donde se presentan las distintas especies del iridio, para llevar a cabo su depósito.
- Estudio de Microelectrólisis por voltamperometría cíclica con la finalidad de encontrar las condiciones de  $i$  y/o E para el depósito de Ir proveniente de la disolución de las placas metálicas de los materiales postconsumidos sobre Ti, Acero inoxidable A316 y A304, grafito y carbón vítreo.
- Estudio de microelectrólisis por cronopotenciometría a tiempos cortos con la finalidad de obtener de forma acotada las condiciones energéticas de corriente para el depósito de iridio sobre Ti, Acero inoxidable A316 y A304, grafito y carbón vítreo.



- Estudio de microelectrólisis por cronoamperometría a tiempos cortos con la finalidad de obtener de forma acotada las condiciones energéticas de potencial para el depósito de iridio sobre Ti, Acero inoxidable A316 y A304, grafito y carbón vítreo.
- Estudio de macroelectrólisis a tiempos prolongados en un sistema de 3 electrodos y 2 electrodos empleando las condiciones de corriente y potencial determinados en los estudios anteriores con la finalidad de depositar de forma masiva el iridio sobre los diferentes tipos de electrodos.
- Estudio de caracterización química superficial de los depósitos de iridio sobre los electrodos para cuantificar el contenido de iridio sobre la superficie de los electrodos.
- Análisis gravimétrico de porcentaje de recuperación de Ir por electrodeposición con el propósito de obtener la masa presente en el electrolito y la masa depositada en el sustrato.

La estrategia experimental se resume en la figura 2.1

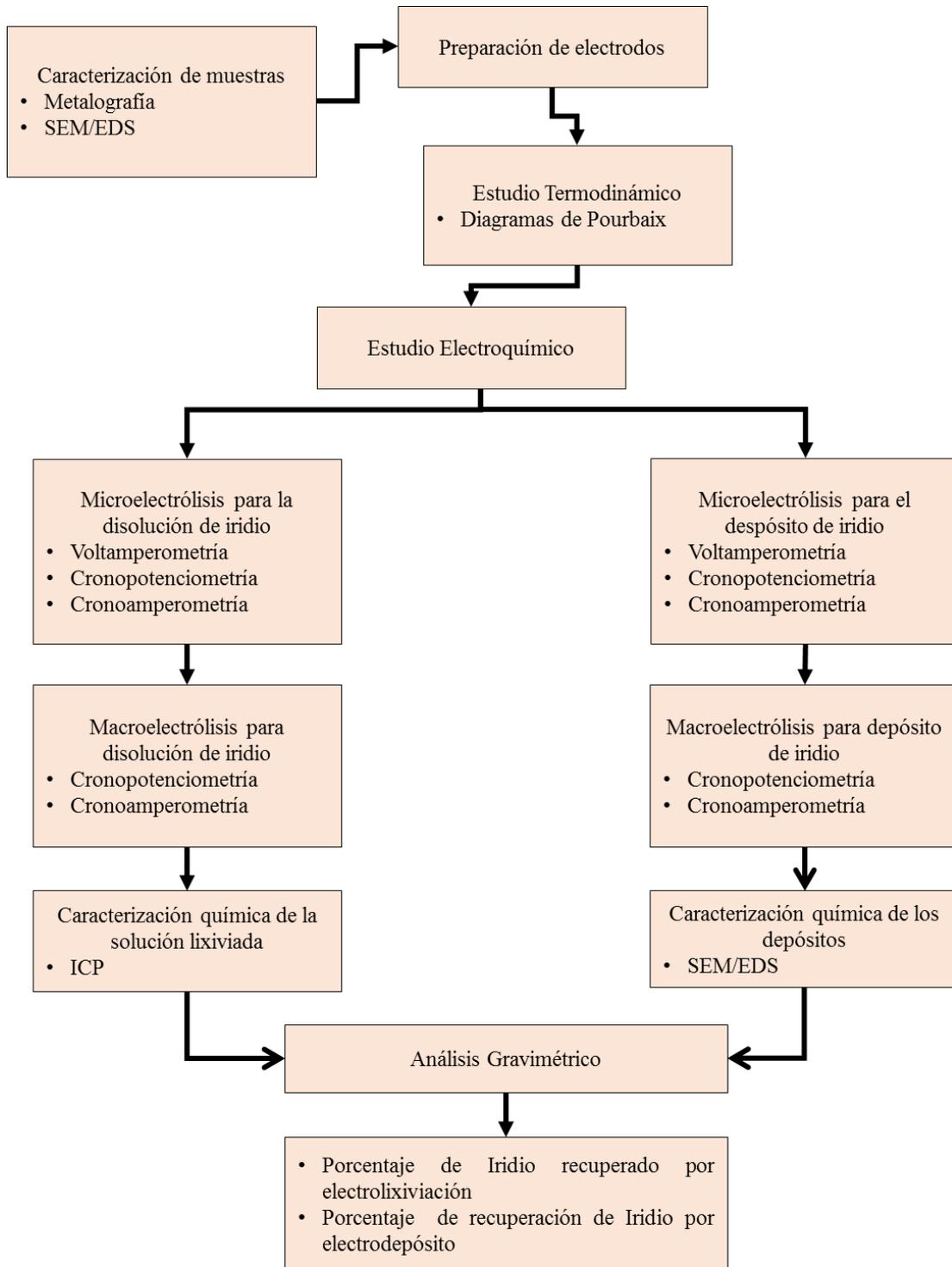


Figura 2.1 Diagrama del diseño experimental.



## 2.4 Condiciones experimentales

### 2.4.1 Preparación de las muestras

La boquilla de un horno eléctrico provenientes de los hornos calentados por arco eléctrico fue cortada en placas metálicas de 25 mm<sup>2</sup> con una cortadora de alta velocidad marca Buehler (figura 2.2), posteriormente las placas fueron montadas en baquelita o resina para análisis de dureza y metalográfico.



**Figura 2.2** Cortadora de alta velocidad marca Buehler.



## 2.4.2 Análisis de macrodureza

Se realizó el análisis de macrodureza o dureza de Rockwell; el cual, es un método de indentación no pretende de manera directa medir la dureza a través de la determinación directa de la magnitud de los esfuerzos de contacto, sino que la define como un número arbitrario, inversamente proporcional a la penetración del indentador. Se montó la placa en baquelita con una cara expuesta a la superficie la cual fue pulida hasta obtener uniformidad en la placa, se aplicó una fuerza escala D sobre las placas utilizando un Escleroscopio 713 SRD con indentador de bola de diamante (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Escleroscopio 713 SRD con indentador de bola de diamante.



### 2.4.3 Caracterización metalográfica

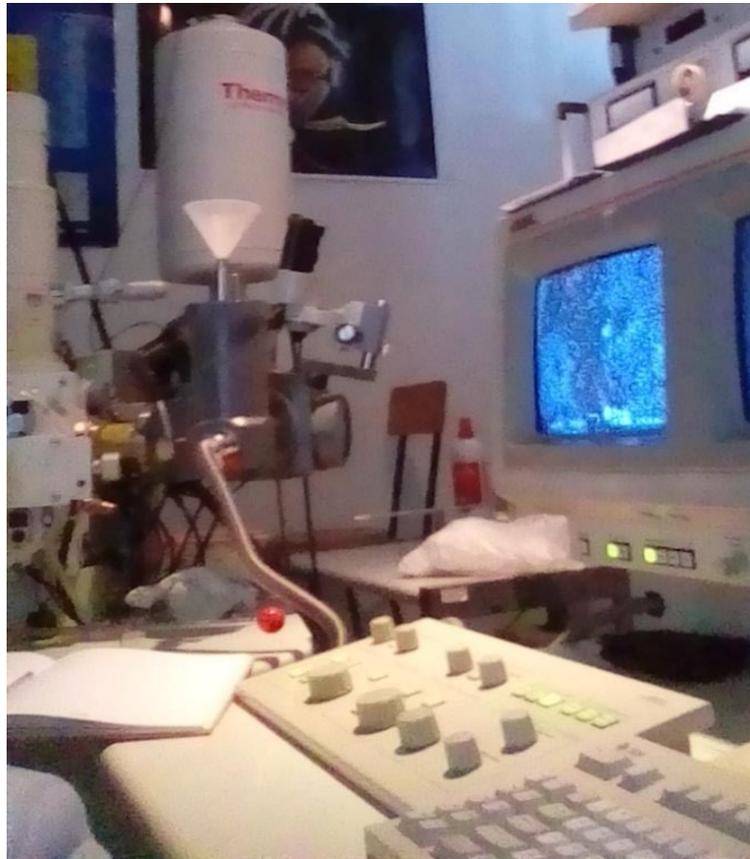
El análisis metalográfico se realizó a la placa P11 en el microscopio metalográfico marca Nikon con analizador de imagen (figura 2.4), con una magnificación a 5X, la muestra fue montada en baquelita y pulida con lijas abrasivas de 160 a 4000 y alúmina para dar acabado tipo espejo, posteriormente la muestra fue tratada con ácido fosfórico al punto de ebullición durante un minuto [73,74].



**Figura 2.4** Microscopio metalográfico marca Nikon con analizador de imagen.

### 2.4.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La caracterización de las placas por Microscopía Electrónica de Barrido fue realizada en el microscopio marca JEOL modelo JSM-6300 (figura 2.5), operado a 30 Kv de energía, las imágenes se obtuvieron por la emisión de electrones secundarios y retrodispersados; además las placas fueron analizadas utilizando magnificaciones entre 100 y 1000X en distintos lados y áreas de la superficie [75].



**Figura 2.5** Microscopio marca JEOL modelo JSM-6300.

### **2.4.5 Caracterización por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)**

El análisis semicuantitativo se realizó en el Microscopio marca JEOL modelo JSM-6300, el cual tiene acoplado un analizador de Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS, las señales de emisión K y L de los elementos de interés (Ir, Pt, W, Si, Ca, Cr, Os) se obtuvieron de manera puntual sobre la superficie de la placa.

### **2.4.6 Análisis termodinámico**

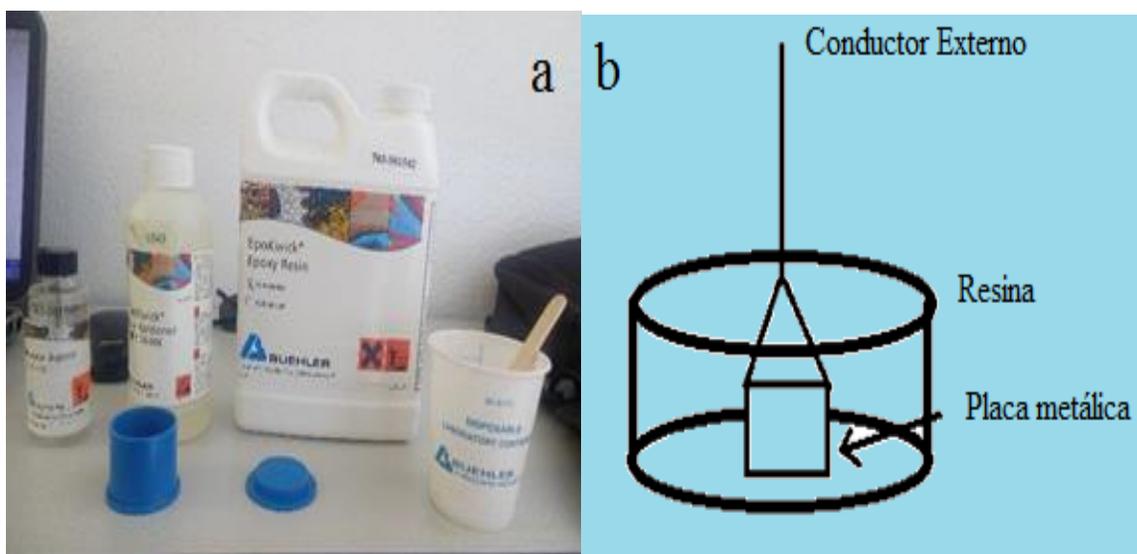
Los Diagramas de Pourbaix del sistema Ir-HCl se construyeron utilizando el programa informático Hydra-Medusa del Instituto Real de Tecnología (KTH) de Estocolmo, Suecia, Hydrochemical Equilibrium-Constant Database, Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms <sup>[76]</sup> a fin de obtener las

condiciones de pH y potencial para llevar a cabo la recuperación de iridio en su forma iónica y metálica. Las condiciones del sistema fueron: a) 2 mM Ir en 0.01M HCl, b) 2 mM Ir en 1 M HCl y c) 86 mM Ir en 1M HCl, usando  $\log K = 0.35$  y  $\log K = 15.01$  para las especies de complejos de Ir (IV) y (III).

#### 2.4.7 Preparación de los electrodos

- Se preparó la resina epóxica marca Buehler, en una proporción de 1:5 mezclando los reactivos 20-8128-008 y 20-8128-032.
- El molde fue recubierto con el producto 20-8185-002, que sirve como antiadherente de la resina sobre el molde.
- Se vació la resina en el molde que contenía la placa metálica con la cara de interés sobre la base del molde y el caimán en la posición contraria. Posteriormente se deja secar 24 horas.

En la Figura 2.6 a) se muestran los reactivos y material utilizado en la preparación de los electrodos de trabajo. La figura 2.6 b) muestra el esquema del electrodo de trabajo utilizado como ánodo para la lixiviación de iridio. A las placas se les etiquetó como: P11, P12,... P18.



**Figura 2.6** a) Reactivos para la preparación de resina epóxica, b) Configuración de los electrodos de trabajo.



## 2.4.8 Arreglo electroquímico

Con la finalidad de trabajar bajo una base teórica para la disolución y depósito de iridio por técnicas electroquímicas se consideran los resultados obtenidos en el análisis termodinámico previo al desarrollo experimental.

### ➤ Celda de tres electrodos

Se instaló una celda de tres electrodos utilizando las placas metálicas de materiales postconsumidos como electrodos de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) en el equipo potencióstato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research (figura 2.7), con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56<sup>[77]</sup>.

### ➤ Celda de dos electrodos

Se configuró una celda electroquímica de dos electrodos, utilizando como electrodo de trabajo las boquillas de horno de arco eléctrico para realizar la lixiviación de iridio. Se preparó una solución de ácido clorhídrico 2 M con agua desionizada de alta pureza con 14.8 M $\Omega$ •cm de resistividad, ácido clorhídrico grado analítico con 37% de pureza. La celda se instaló en el equipo BK PRECISION modelo 1670A con intervalo de salida de 0 a 30 V y 0 a 3 A (figura 2.8).

### 2.4.8.1 Microelectrólisis de lixiviación de iridio

Los estudios de voltamperometría fueron realizados a una velocidad de barrido de 25 mV •s<sup>-1</sup> en un intervalo de potencial definido previo a los procesos de evolución de oxígeno e hidrógeno para la lixiviación y depósito de iridio, respectivamente. Los valores de barrido de potencial y velocidad de barrido han sido utilizados en estudios de lixiviación y depósito de metales nobles con resultados óptimos<sup>[78]</sup>. Como medio electrolítico se utilizó agua desionizada de alta pureza con 14.8 M $\Omega$ •cm de resistividad y el ácido clorhídrico grado analítico con 37% de pureza. Se preparó el electrolito de ácido clorhídrico a concentraciones de 2, 1.5, 1 y 0.5 M.



Se realizaron los perfiles cronopotenciométricos a corrientes definidas por los estudios voltamperométricos a distintos tiempos.

Se realizaron los perfiles cronoamperométricos a potenciales definidos por los valores a partir de estudios termodinámicos y cinéticos a distintos tiempos.



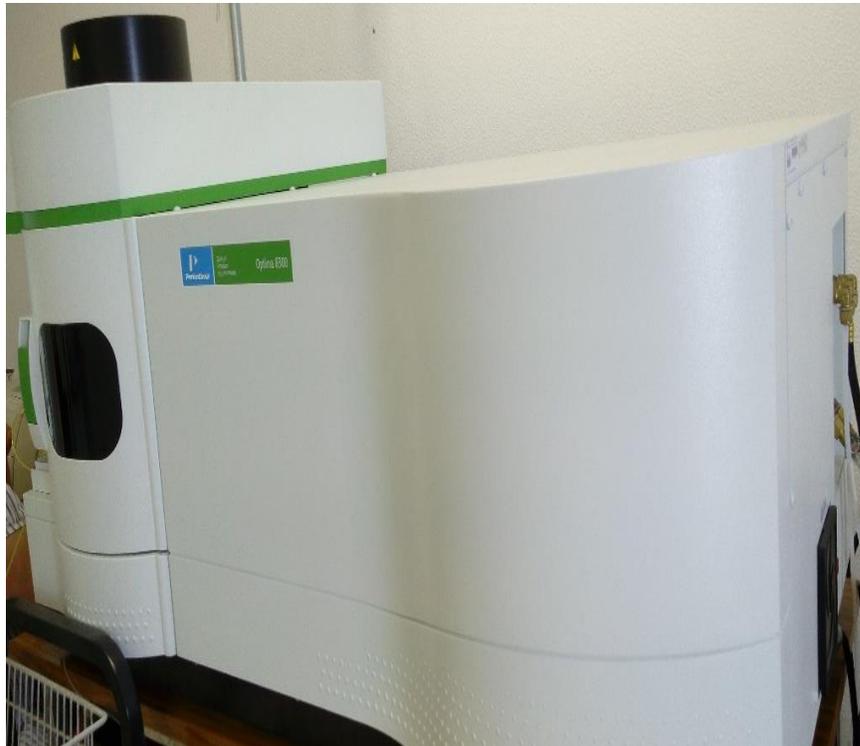
**Figura 2.7** Potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research.



**Figura 2.8** Fuente de poder BK PRECISION modelo 1670A.

#### **2.4.8.2 Caracterización química del electrolito obtenido en la electrolixiviación de iridio**

Se realizó la caracterización por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento (ICP, por sus siglas en inglés) para obtener la concentración de iridio lixiviado en el electrolito después del proceso de electrolixiviación. Se preparó una matriz de HCl al 5% utilizando agua desionizada de alta pureza con  $14.8 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  de resistividad y ácido clorhídrico grado analítico con 37% de pureza. Se utilizó una solución stock de iridio a 1000 ppm para preparar diluciones de 10, 7, 4, 2.5 y 0.2 ppm como estándares, las muestras fueron diluidas a 1/10 (V/V) y analizadas en el espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento, marca PerkinElmer, Modelo Optima 8300 (figura 2.9).



**Figura 2.9** Espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento, marca PerkinElmer, Modelo Optima 8300.

#### **2.4.8.3 Porcentaje de Iridio recuperado por electrolixiviación**

1. Se mide el área de la placa expuesta al medio electrolítico durante la electrolixiviación.
2. Se considera el valor promedio de la fase de recubrimiento del material con iridio, obtenido por el análisis metalográfico.
3. Se obtiene el valor promedio del análisis químico de iridio en la placa metálica.
4. Se considera la siguiente fórmula para determinar la masa presente en la placa metálica.

$$m_1 = 100 \times \frac{A \times h \times \rho}{Ir_M} \quad (11)$$

Donde

$m_1$  = Es la masa total de iridio metálico presente en la placa en gramos.



$A$  = Área del electrodo expuesta al medio electrolítico en la celda electrolítica en  $\text{cm}^2$ .

$h$  = Es el espesor del recubrimiento obtenido por metalografía expresada en  $\text{cm}$ .

$\rho$  = Densidad del iridio metálico expresada en  $\text{gcm}^{-3}$ .

$Ir_M$  = Es la masa promedio de iridio metálico presente en la placa metálica, obtenido por EDS expresada en gramos.

5. Se considera la masa lixiviada  $m_2$  como la concentración obtenida por el ICP, en gramos y se obtiene la eficiencia mediante la siguiente ecuación:

$$R_{lix} = \frac{m_2 \times 100}{m_1} \quad (12)$$

Donde

$R_{lix}$  = Porcentaje de recuperación de iridio por electrolixiviación en gramos.

$m_2$  = masa lixiviada presente en el electrolito expresada en gramos.

$m_1$  = masa presente en la placa expresada en gramos.

#### 2.4.8.4 Microelectrólisis de depósito de iridio

##### ➤ Celda de tres electrodos

Se instaló una celda de tres electrodos utilizando titanio, carbón vítreo y acero inoxidable A316 y A304 como electrodos de trabajo (cátodos), se utilizó una barra de grafito (Gr) y una placa de  $\text{Ti/TiO-RuO}_2$  ( $\text{Ti-RuO}_2$ ) como contraelectrodos (ánodos) y un Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) en el equipo potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research (figura 2.7), con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56. El electrolito utilizado fue el obtenido de la lixiviación de iridio previamente analizado químicamente.

Se realizó un estudio voltamperométrico del sistema de electrodos de trabajo utilizando los dos tipos de contraelectrodos grafito (Gr) y la placa de óxido de rutenio ( $\text{Ti-RuO}_2$ ) en un potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno y hasta un potencial anódico de respuesta en el sistema.

Se utilizó la técnica voltamperométrica manteniendo el potencial catódico durante distintos tiempos, en el sistema descrito anteriormente con la finalidad de definir la mejor



respuesta para el depósito de iridio a concentraciones que simulen la concentración de iridio lixiviado.

Se realizaron estudios cronoamperométricos en el intervalo de potencial de depósito definido por los estudios cinéticos y termodinámicos, con la finalidad de generar curvas  $i$  vs  $E$ , y definir las corrientes de depósito para posteriormente realizar estudios a tiempos prolongados. La técnica cronoamperométrica se realizó a potencial controlado para los electrodos de carbón vítreo (CV) titanio (Ti) y acero inoxidable (A304) durante distintos tiempos.

Para verificar el depósito masivo sobre los sustratos de estudio se realizó cronoamperometría y cronopotenciometría en una solución 3 ppm a tiempo prolongado.

#### **2.4.8.5 Macroelectrólisis de depósito de iridio**

##### ➤ Celda de dos electrodos

La celda se instaló en el equipo BK PRECISION modelo 1670A con intervalo de salida de 0 a 30 V y 0 a 3 A. Se aplicó una densidad de corriente definida por los experimentos de microelectrólisis utilizando, titanio (Ti) y acero inoxidable (A304) como electrodos de trabajo y grafito como contraelectrodo. El electrolito utilizado fue el obtenido de la lixiviación de iridio previamente analizado químicamente, se aplicó voltaje de celda previo a la evolución de hidrógeno a tiempo prolongado.

#### **2.4.8.6 Caracterización de las placas metálicas utilizadas como sustrato en el proceso de depósito de iridio**

Se realizó la caracterización química superficial de los electrodos utilizados como sustrato para el depósito de iridio por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) operado a 30 KW de los elementos Ir, W, Cl, Ti, Fe sobre la superficie de los electrodos.



#### 2.4.8.7 Porcentaje de recuperación de Iridio por electrodepósito

1. Se pule el substrato con lija #1500 o superior con la finalidad de presentar una superficie uniforme.
2. Se obtiene el peso del substrato ( $m_1$ ) después de pulir y después del proceso de electrodepósito ( $m_2$ ), y se determina la masa del iridio depositado  $m_{dep} = m_2 - m_1$
3. Se considera la masa presente en gramos ( $m_{lix}$ ) el electrolito obtenida por el análisis por ICP
4. Se realiza el cálculo de porcentaje de recuperación de electrodepósito de iridio a partir de la siguiente ecuación:

$$R_{dep} = \frac{m_{lix} - m_{dep}}{m_{lix}} * 100 \quad (13)$$

Donde

$R_{dep}$  = Porcentaje de recuperación de iridio por electrodepósito.

# Capítulo 3



## CAPITULO 3 ELECTROLIXIVIACIÓN DE IRIDIO

En el siguiente apartado se muestran los resultados del proceso de electrolixiviación de iridio. El apartado muestra un estudio termodinámico de la formación de complejos de iridio y su forma metálica. Así como la preparación de la muestra, el análisis de macrodureza, las imágenes de metalografía y las micrográficas de microscopía electrónica de barrido y el análisis químico de las piezas metálicas utilizadas como boquillas de hornos calentados por arco eléctrico, para la fundición de cerámica en la empresa Morgan ThermalCeramics. Además de los resultados obtenidos por el análisis voltamperométrico, perfil cronopotenciométrico, curvas  $E$  vs  $i$  y los análisis químicos obtenidos por la disolución de iridio en las placas metálicas provenientes de las boquillas de hornos calentados por arco eléctrico.

### 3.1 Preparación de la muestra

La imagen 3.1 muestra la forma de la boquilla posterior al trabajo realizado en el horno de arco eléctrico.



**Figura 3.1** Boquilla dosificadora de fibra cerámica de horno calentado pro arco eléctrico.



La imagen izquierda muestra la forma de la boquilla, en la imagen derecha se observan las incrustaciones cerámicas, la punta de la boquilla y el cuerpo de la boquilla cubierta por el material base con incrustaciones del cerámico.

La figura 3.2 muestra la parte inferior del horno de cerámica, la cerámica brilla por efecto de la temperatura; la cual se dosifica sobre los moldes del producto ofrecido por la empresa Morgan Thermal Ceramics.



**Figura 3.2** Parte inferior del horno, dosificación de cerámica en moldes de fibra cerámica.

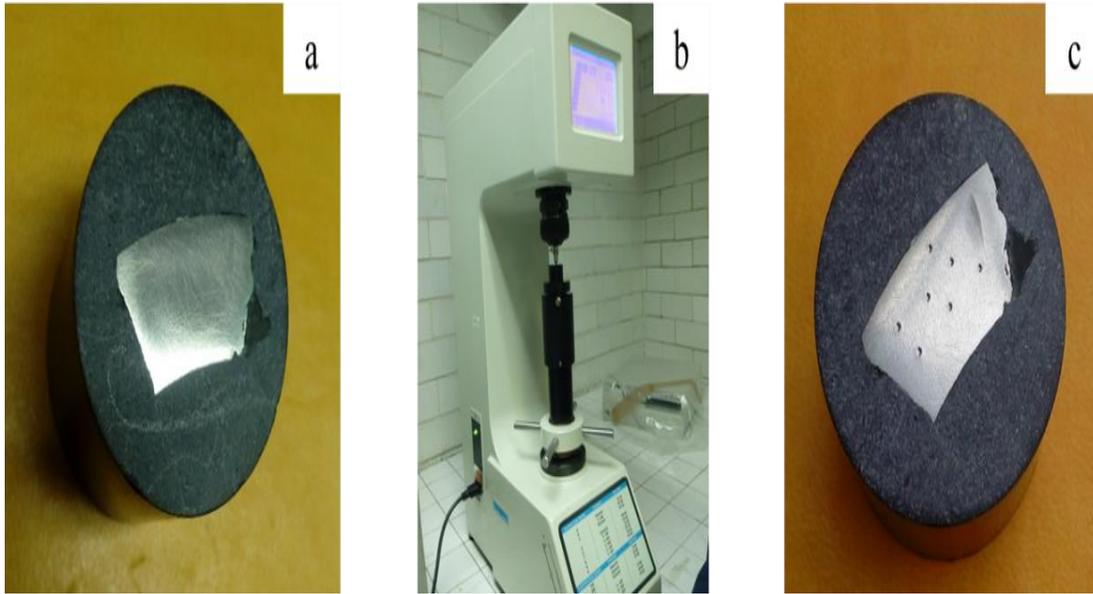
La figura 3.3 muestra el montaje de la boquilla en baquelita. Se puede observar la forma de la punta de la boquilla, la cual es cortada y colocada en la prensa para el montaje en baquelita. Después del montaje de las placas en baquelita, estas muestras sirven como elementos para experimentos de metalografía, determinación de dureza y caracterización morfológica



**Figura 3.3** Placa metálica montada en baquelita.

### **3.2 Determinación de dureza**

La pieza metálica de la boquilla fue cortada a un tamaño de  $25 \text{ mm}^2$  en una cara de la placa la cual se montó sobre baquelita y se desbastó para obtener una cara plana de la placa metálica como se muestra en la figura 3.4 a) El escleroscopio figura 3.4 b) se ajusta a escala D con un indicador de cono de diamante aplicando una carga total de 100 Kgf, característico para piezas templadas de dureza media <sup>[73,74]</sup> y se aplica presión a 7 puntos sobre la muestra (figura 3.4 c), los datos obtenidos se muestran en la tabla 3.1.



**Figura 3.4** Proceso para la determinación de dureza de Rockwell.

**Tabla 3.1** Análisis de macrodureza de boquilla de horno calentado por arco eléctrico.

<b>Puntos</b>	<b>Carga HRD</b>
<b>1</b>	34.7
<b>2</b>	36.4
<b>3</b>	37.9
<b>4</b>	36.6
<b>5</b>	35.7
<b>6</b>	35.5
<b>7</b>	37.9
<b>Carga máxima</b>	37.9 HRD
<b>Carga mínima</b>	34.7 HRD
<b>Rango</b>	3.2
<b>Promedio</b>	36.5 HRD
<b>Desviación Estándar</b>	1.2

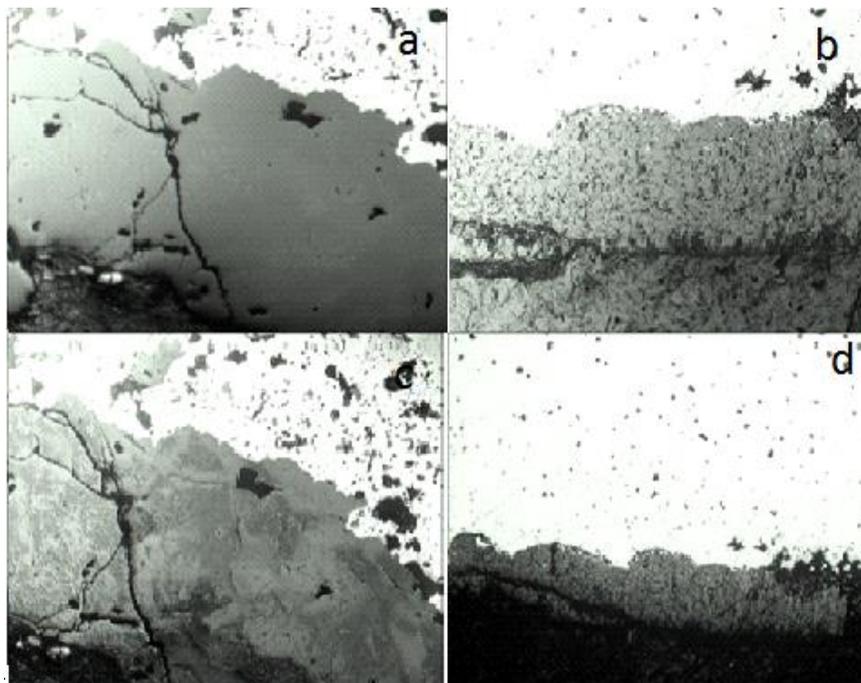
En la tabla 3.1 se indica la dureza de Rockwell al cuerpo de la boquilla metálica utilizada como dosificador de cerámica en los hornos calentados por arco eléctrico. Se puede observar que el valor obtenido corresponde a piezas con superficies templada de dureza media, el cual



corresponde a lo reportado en la literatura para tungsteno entre 8.5 y 9.5 en la escala de Mohs [79]. Este resultado corrobora que el material base de las boquillas utilizadas en los hornos eléctricos tienen como material base tungsteno; lo cual permite elegir el tipo de solvente para identificar las fases metálicas en el análisis metalográfico y el disco de corte para el configurar la pieza metálica y prepararlos electrodos de trabajo para el proceso de electrolixiviación.

### 3.3 Caracterización metalográfica

La figura 3.5 muestra la imagen del corte lateral de una placa de la boquilla denominada P11 a una amplificación de 500X. La figura 3.5a muestra la punta de la boquilla, la figura 3.5b muestra el cuerpo de la boquilla, la figura 3.5c y 3.5d muestra la punta y cuerpo de la boquilla atacada con ácido fosfórico respectivamente.

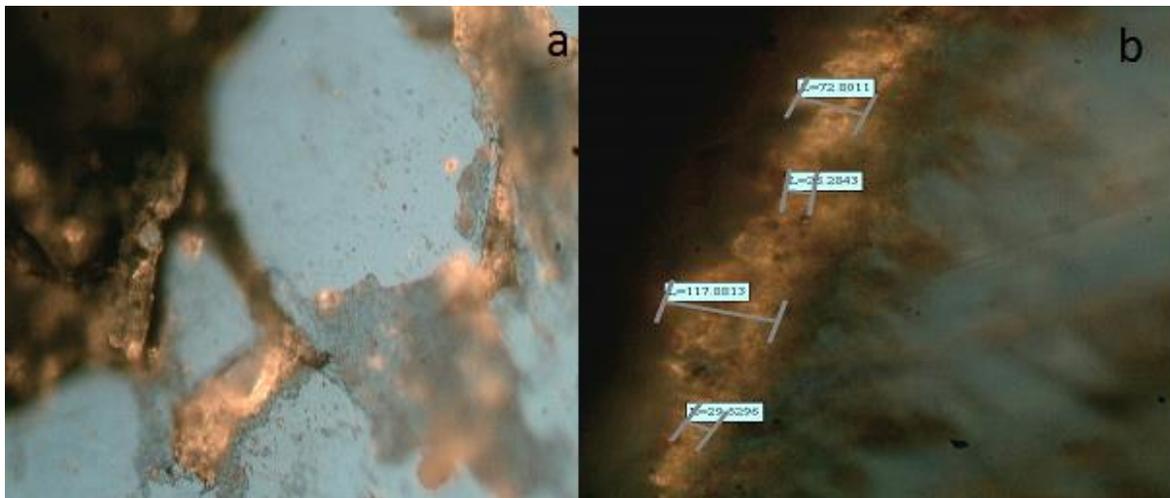


**Figura 3.5** Análisis de imagen por metalografía a 500X de la placa P11 a) recubrimiento de la punta de la boquilla, b) recubrimiento del cuerpo de la boquilla, c) Recubrimiento de la punta de la boquilla atacada con ácido fosfórico, d) recubrimiento del cuerpo de la boquilla atacada con ácido fosfórico.



En la figura 3.5 se aprecian los resultados por metalografía de la placa P11 montada en baquelita. La imagen indica que la boquilla consta de 2 fases, la base de tungsteno y el recubrimiento de iridio. Posterior al ataque por ácido fosfórico la base de tungsteno presentó nódulos y el recubrimiento de iridio presenta pérdida de brillo, ambos efectos (los nódulos y la pérdida de brillo) sobre la estructura suponen la presencia de alúmina proveniente de la materia prima para la elaboración de fibra cerámica.

La figura 3.6 muestra el análisis metalográfico realizado a una placa metálica (P11) del cuerpo de la boquilla, antes y después de un ataque químico con ácido fosfórico a punto de ebullición.



**Figura 3.6** Metalografía de placa metálica del cuerpo de la boquilla a) sin atacar con ácido clorhídrico 500X, b) atacada con ácido fosfórico 1000X.

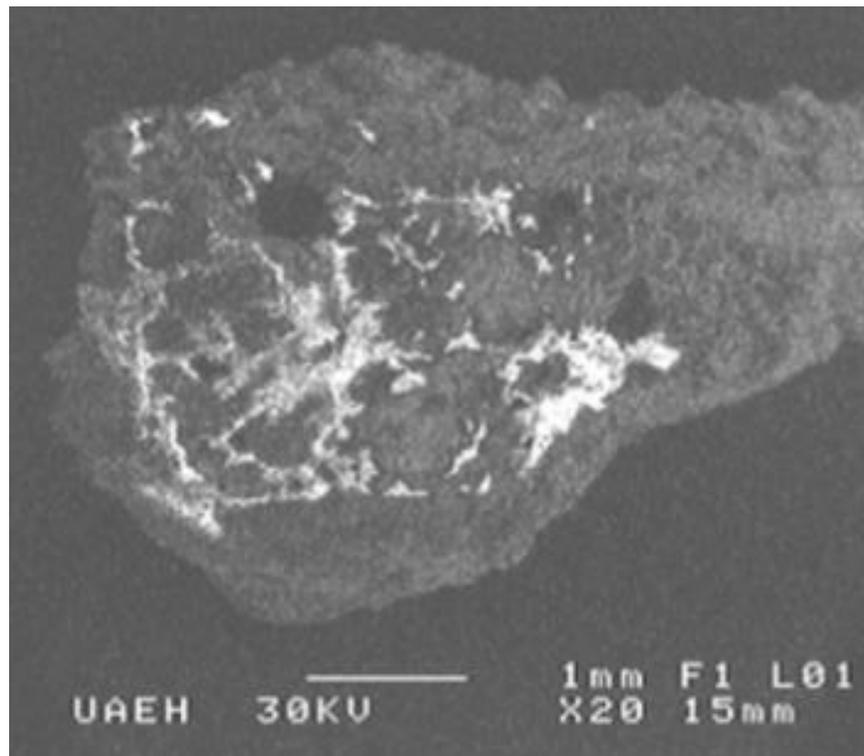
En la figura 3.6 a) de la micrografía a 500X se observan dos fases, el material base de la boquilla y la cubierta erosionada del material por el desbaste. Mientras que en la figura 3.6 b) de la micrografía a 1000X se aprecia la capa superficial de la placa P11 al ser atacada con ácido fosfórico y la medida de cubierta en distintos puntos de esta. Además el análisis de imagen, de las fases metálicas presentes en la boquilla; indica que el promedio de recubrimiento de iridio es de 214.71  $\mu\text{m}$  sobre la base metálica de tungsteno.



### 3.4 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y de Espectroscopia de Energía Dispersiva MEB y EDS

La figura 3.7 muestra la Microscopía Electrónica de Barrido de una placa metálica cortada de la boquilla utilizada para la dosificación de fibra cerámica de los hornos calentados por arco eléctrico placa (P11); la microscopía se realiza sin embeber la resina y sin aplicar un pulido sobre la placa.

Se puede observar en la figura 3.7 que existen dos fases una clara y otra en colores oscuros, la zona clara es característica de elementos de bajo peso molecular como Ca, Si y Cr, elementos utilizados como materia prima para la elaboración de fibra cerámica. La tabla 3.2 confirma el porcentaje de estos elementos. La zona oscura presenta una estructura erosionada, causada por la constante abrasión mecánica y exposición a temperaturas de fusión de la materia prima para la elaboración de fibra cerámica sobre la placa P11.

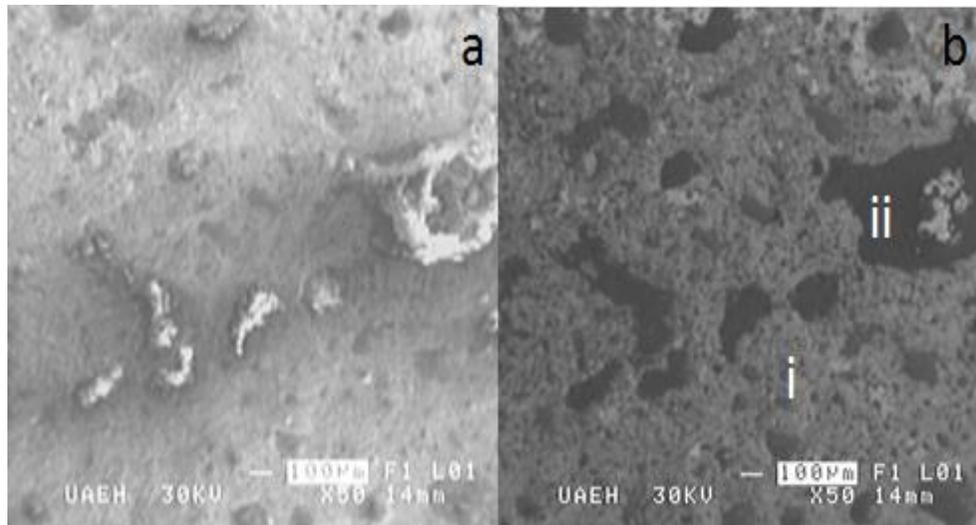


**Figura 3.7** Microscopía Electrónica de Barrido de la boquilla utilizada en el proceso de obtención de fibra cerámica (P11).



Con la finalidad de observar de forma precisa las fases metálicas en las placas provenientes de las boquillas utilizadas para la dosificación de fibra cerámica de los hornos calentados por arco eléctrico, se realiza la microscopía electrónica de barrido (MEB) en modo Electrones Secundarios y Retrodispersados.

La figura 3.8 muestra la microscopía electrónica de barrido por electrones secundarios (Modo SEI) y retrodispersados (Modo COM) realizadas a la placa P17.



**Figura 3.8** Microscopía Electrónica de Barrido de placa 7, a) Imagen obtenida por Electrones Secundarios, b) Imagen obtenida por electrones retrodispersados.

En la figura 3.8 a) se puede observar que la microscopía en Modo SEI sobre la superficie existen gránulos de material los cuales corresponden a la materia prima utilizada para la elaboración de fibra cerámica. En la figura 3.8 b), se aprecia que la imagen de la microscopía en Modo COM presenta dos zonas porosas i) y ii) zona oscura. La zona porosa (i), es la base metálica del material tungsteno e iridio en donde se puede apreciar la erosión causada por el proceso de dosificación de la fibra cerámica, de la boquilla del horno calentado por arco eléctrico. En la zona oscura (ii) se aprecian las incrustaciones de sílice y calcio, las cuales no se observan en la imagen de microscopía modo COM.

La tabla 3.2 muestra el promedio de porcentaje y las desviaciones estándar de los elementos analizadas por EDS de manera puntual en las placas metálicas P11, P12, P13, P14, P15 y P18.



**Tabla 3.2** Promedio de porcentaje de los elementos presentes en las placas metálicas.

Elemento	% (p/p)
Cr	1.4 ± 0.96
Al	0.57±0.75
Ca	0.77 ± 0.44
Si	13.3 ± 3.5
Ir	1.19 ± 0.55
W	80.9 ± 4.7

En la Tabla 3.2 se aprecia un porcentaje en peso de 1.19 de iridio y 80.9 % de tungsteno sobre las 6 diferentes placas de metal obtenidas a partir de la boquilla del horno de arco eléctrico. Además, se observa la presencia de otros elementos, que están asociados a los gránulos observados en micrografías SEM (Figura 3.8) de materia prima para la preparación de fibras cerámicas.

Es importante mencionar que el porcentaje presente en las placas metálicas para la recuperación de iridio es de interés económico, ya que en México no existe explotación de este metal y es de poca abundancia en el mundo ocupando el lugar 77 <sup>[4]</sup>. El valor de la onza troy reportado a 2007 es de 440 dólares (USA) <sup>[18]</sup>. En comparación con la presencia de metales preciosos como oro y plata en las menas para su refinado de 1.7 gr/ton <sup>[80]</sup>, la concentración de iridio en las placas metálicas de desecho es más abundante (2.9 Kg/Ton) y localizada lo cual es un indicador de la rentabilidad de recuperación de iridio.

### 3.5 Diagrama de Pourbaix

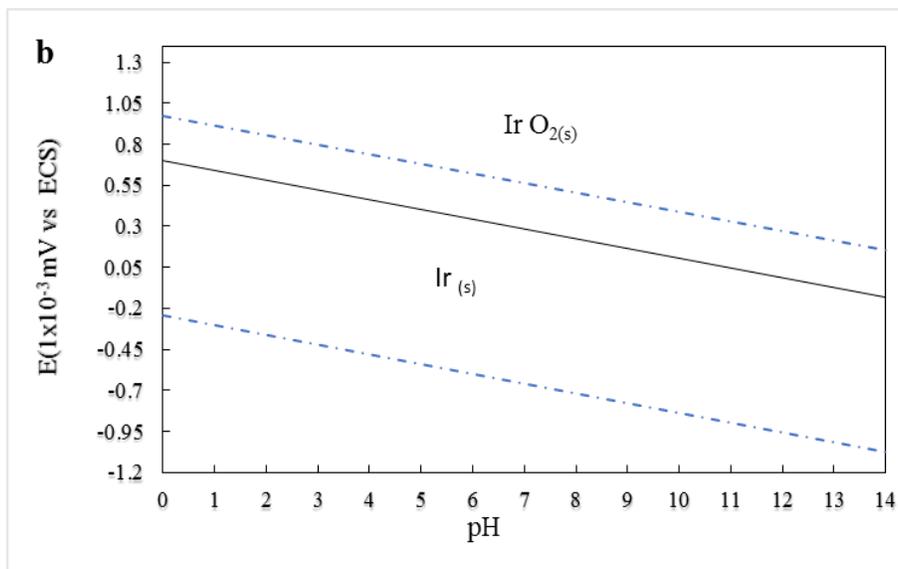
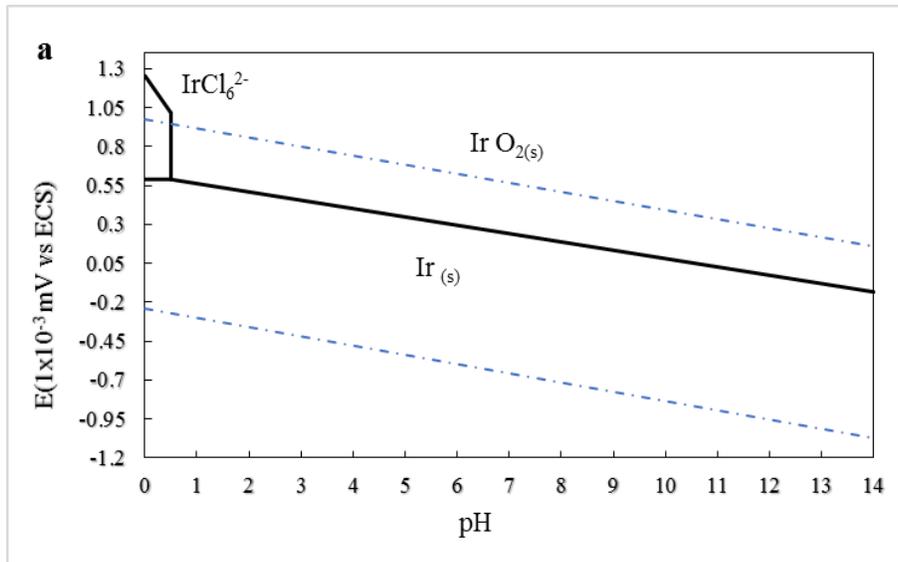
Varios autores han propuesto ácido sulfúrico <sup>[62,63]</sup>, ácido perclórico <sup>[33]</sup>, agua regia y ácido clorhídrico <sup>[39]</sup> como electrolito para formar complejos metálicos en solución de iridio. Sin embargo el ácido sulfúrico no forma complejos metálicos con iridio; mientras que el ion cloruro en medio ácido sí puede formar complejos metálicos con iridio <sup>[39-63]</sup>.

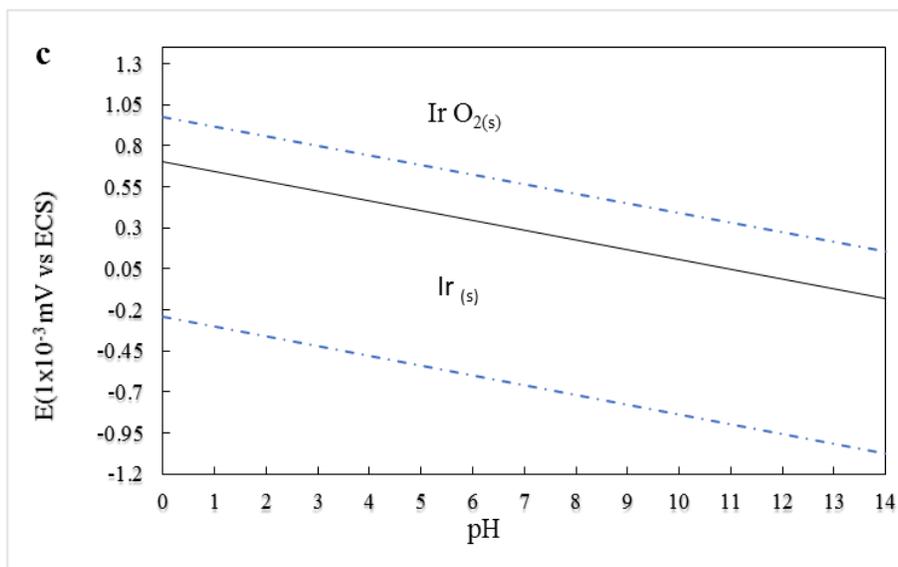
Con la finalidad de seleccionar el reactivo adecuado para la formación de complejos metálicos de iridio utilizando la menor cantidad de energía (E vs i) y la solución con menor efecto contaminante se realizan los siguientes diagramas de Pourbaix.



Para realizar de los diagramas de Pourbaix del sistema se varió la concentración de iridio y HCl, y se utilizaron los  $\log K = 0.35$  y  $\log K = 15.01$  para las especies complejas de Ir (IV) y (III) [76].

La figura 3.9 muestra los diagramas de Pourbaix característicos del sistema HCl-Ir, a concentración de 0.1 de HCl y concentración de iridio en 0.002, 0.021 y 0.086 M.





**Figura 3.9** Diagramas de Pourbaix del Sistema HCl-Ir a 0.1M de HCl, variando la concentración de iridio 3.9a) con 0.002M de Ir. 6b) 0.021M de Ir y 3.9c) a 0.086M de Ir.

En la figura 3.9 a) se observa la presencia de especies complejas de iridio (IV) en solución en una ventana de pH de 0 a 0.5 a una concentración de 0.1 de HCl y 0.002 de Ir. Mientras que al aumentar la concentración de 0.021 y 0.086 M de iridio no se observaron especies complejas en solución a la concentración de 0.1 M de HCl (figura 3.9b y figura 3.9c). Por otra parte, se aprecia a las tres concentraciones de iridio el par RedOx de Ir/IrO<sub>2</sub> se lleva a cabo antes de los proceso de evolución de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en toda la ventana de pH.

Es importante mencionar que al disminuir la concentración de cloruros a 0.01M a las tres concentraciones de estudio de iridio, no se muestra la formación de complejos metálicos de iridio. Lo que sugiere que se requiere una mayor concentración de HCl para generar especies en solución de iridio.

Las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 muestran los diagramas obtenidos a las tres concentraciones de iridio 0.002, 0.021 y 0.086 M al aumentar la concentración de HCl a 1 M.

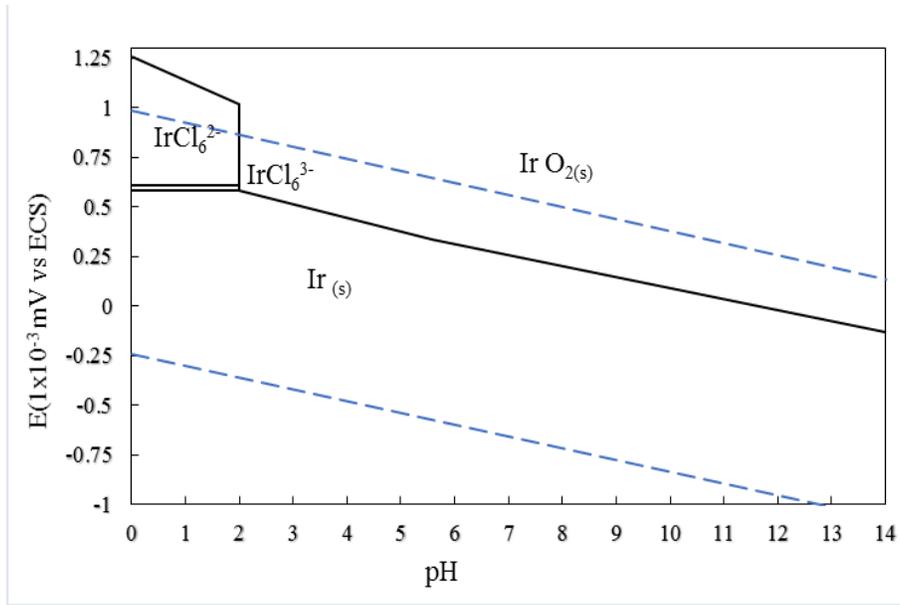


Figura 3.10 Diagrama de Pourbaix a 25°C y [1 M] de HCl y [0.002 M] de Ir.

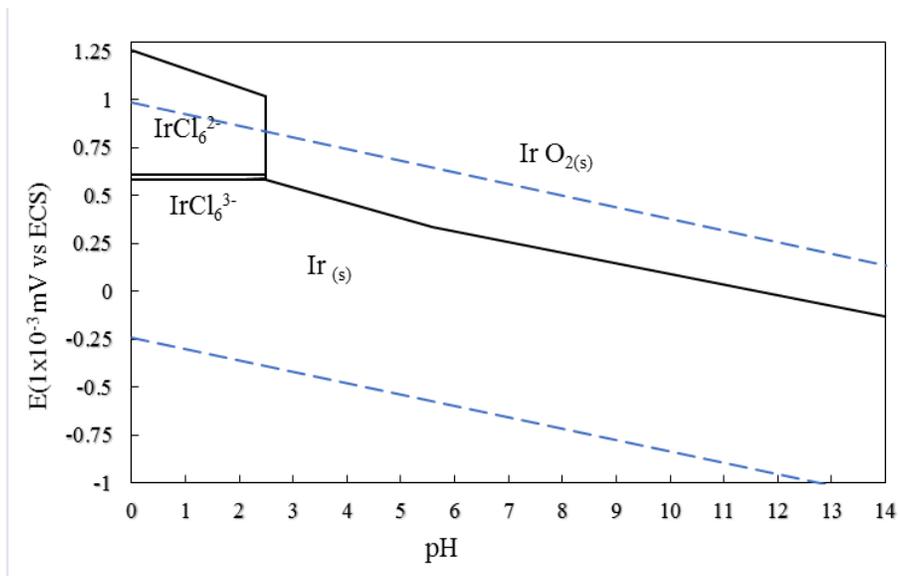
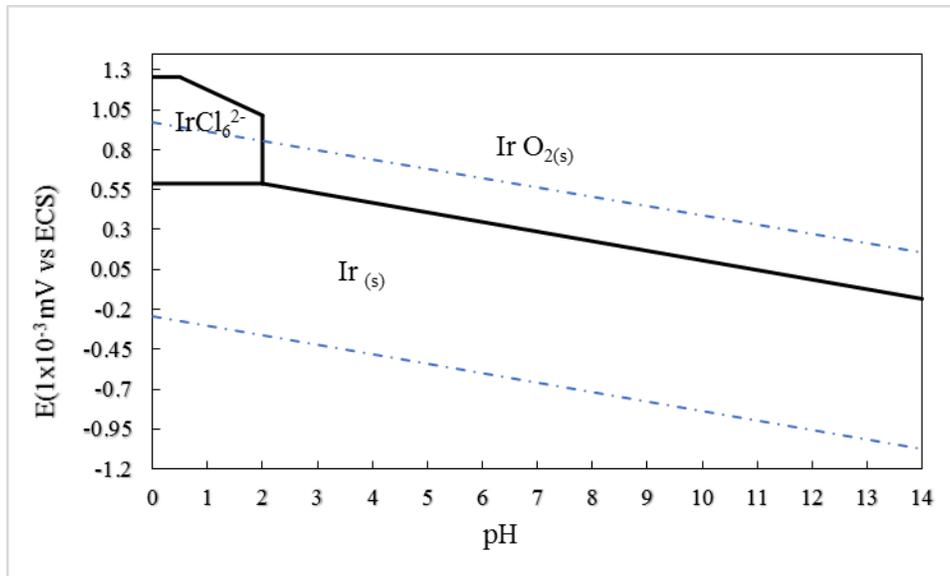


Figura 3.11 Diagrama de Pourbaix a 25°C y [1 M] de HCl y [0.021 M] de Ir.



**Figura 3.12** Diagrama de Pourbaix a 25°C y [1 M] de HCl y [0.086 M] de Ir.

Se puede observar en las figuras 3.10 y 3.11 que a las concentraciones de 0.002 y 0.021 M de Ir y HCl a 1.0 M se tienen 2 especies solubles de iridio (IV y III). A un potencial de 606 mV vs ECS se presentan las especies solubles de iridio (IV) y en un potencial de 579 mV vs ECS se aprecia la especie de iridio (III).

Mientras que a una concentración de 0.086 M de Ir en HCl a 1.0 M solo se tiene una especie Ir (IV) a partir de un potencial de 589 mV vs ECS, figura 3.12. Estas especies son reportadas por varios autores como producto del proceso de óxido-reducción de iridio en presencia de cloruros [9-10].

Por otra parte, se observa que conforme disminuye la concentración de iridio, aumentó la ventana de pH en que el metal se encuentra soluble: 0-1.2 pH para 0.086 M de Ir, 0-2 pH para 0.02 M de Ir y de 0-2.5 pH para 0.002 M de Ir.

Los procesos sugeridos para el mecanismo de reacción de la disolución de iridio en las condiciones expuestas en el análisis termodinámico son los siguientes:



La disolución de la especie Ir (IV) a 0.86 M de Ir y 1 M de HCl.



Las especies de Ir (III) e Ir (IV) en las condiciones de 0.002 o 0.02 M de Ir en HCl 1 M.



Los diagramas de Pourbaix establecen las bases de las condiciones termodinámicas para la disolución de iridio. Sin embargo, estas condiciones no sustituyen las condiciones cinéticas interfaciales de los electrodos presentes en una celda electroquímica debido a que no se consideran factores como interferentes en las soluciones, electrodo de referencia y factores ambientales. Es por ello que se realizan estudios voltamperométricos, cronopotenciométricos, cronoamperométricos con la finalidad de obtener las condiciones energéticas de la disolución de iridio de las placas metálicas provenientes de los desechos industriales.



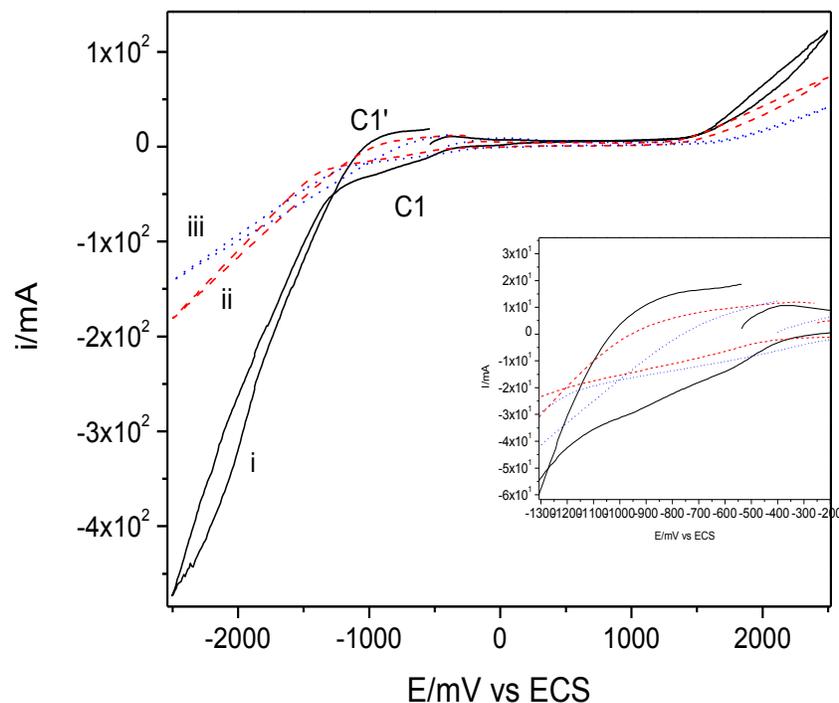
### 3.6 Microelectrólisis de proceso de electrolixiviación

#### 3.6.1 Análisis voltamperométrico

En el siguiente apartado se muestran los resultados del análisis cinético realizado a las boquillas dosificadoras de cerámica en el horno de arco eléctrico para obtener las condiciones de potencial y corriente para la lixiviación de iridio.

#### 3.6.2 Procesos Óxido Reducción en placas metálicas de hornos calentados por arco eléctrico

La figura 3.13 muestra el Voltamperogramas de la placa PI2 (sin embeber en resina), a -2500 a 2500 mV vs ECS con HCl a concentración de: i) 1.5 M, ii) 0.5 M y iii) 0.25; cuando el barrido de potencial es iniciado en sentido anódico a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .



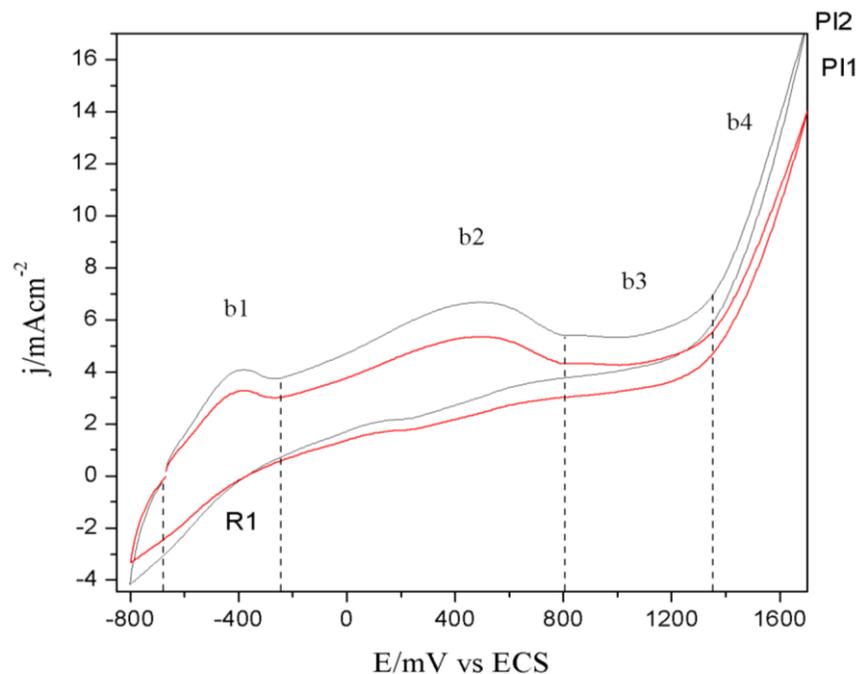
**Figura 3.13** Voltamperogramas de placa 2, a -2500 a 2500 mV vs ECS a concentración de ácido clorhídrico i) 1.5 M, ii) 0.5 M y iii) 0.25. Con velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ . El barrido de potencial fue iniciado en sentido anódico.



En la figura 3.13 (curvas i, ii y iii) se observa que la evolución de oxígeno (a1) para las 3 concentraciones de ácido clorhídrico inicia en un potencial de 1500 mV vs ECS. Mientras que al invertir el potencial se aprecia un proceso de reducción (c1) antes de la evolución de hidrógeno (c1') en el intervalo de -300 mV a -1100 mV vs ECS (ver ampliación). Por otra parte, se aprecia que al disminuir la concentración de ácido clorhídrico las corrientes anódicas y catódicas de la evolución de oxígeno y evolución de hidrógeno disminuyen para un mismo potencial (2500 y -2500 mV vs ECS respectivamente), debido a que se tiene menor cantidad de iones  $H^+$ .

Estos resultados indican que la ventana de electroactividad para el estudio de la disolución de iridio es de -1000 a 1500 mV vs ECS, la cual es independiente de la concentración de ácido clorhídrico.

La figura 3.14 muestra los voltamperogramas en dirección anódica realizados sobre 2 placas de iridio (sin embeber en resina) provenientes de las boquillas (P11 y P12) en una solución 1 M de HCl; en el intervalo de potencial de un intervalo de -800 a 1700 mV vs ECS a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 3.14** Voltamperogramas de placa 1 (P11), placa 2 (P12) de -800 a 1700 mV vs ECS con velocidad de barrido de  $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  sobre una solución de ácido clorhídrico 1M. El barrido de potencial fue iniciado en sentido anódico.

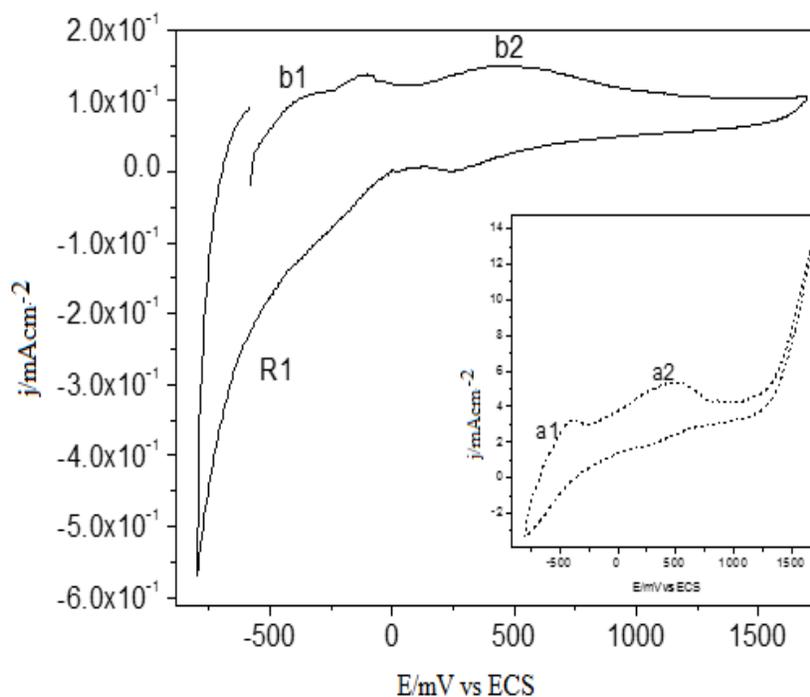


En los voltamperogramas (P11 y P12) de la figura 3.14 se aprecian 3 procesos (b1, b2 y b3) de oxidación antes de la evolución de oxígeno (b4) en los intervalos de potencial a  $-700$  a  $-294$  mV vs ECS, a  $-294$  a  $796$  mV vs ECS y a  $796$  a  $1300$  mV vs ECS respectivamente. Los primeros 2 procesos (b1 y b2) son atribuidos a la disolución del W y del Ir; mientras que los procesos b3 y b4 son atribuidos a la oxidación del medio y la evolución de oxígeno. Al invertir el barrido de potencial se tiene un proceso de reducción (R1) en las 2 placas (P11) y (P12) el cual es atribuido a la reducción de las especies oxidadas de W e Ir disueltas en el barrido directo o a la evolución de hidrógeno o la reducción acoplada de las especies disueltas de W e Ir con la evolución de hidrógeno.

Es importante mencionar que los procesos de disolución de iridio en los voltamperogramas están dentro del intervalo de disolución de los obtenidos en Hydra-Medusa ( $590$  y  $580$  mV vs ECS) para las especies de disolución de Ir IV y III, respectivamente.

Con el propósito de disminuir la respuesta electroquímica de la disolución de W la placa se recubre con resina dejando expuesta solo la parte interna de la boquilla que es donde se encuentra la mayor cantidad de Ir.

La figura 3.15 muestra el voltamperograma de placa P12 cuando esta embebida en resina, en ácido clorhídrico 1M en un intervalo de potencial de  $-790$  a  $1700$  mV vs ECS. El voltamperograma de la placa sin embeber (línea punteada) es mostrada con fines comparativos.



**Figura 3.15** Voltamperogramas de PI2 realizados en ácido clorhídrico 1M en un intervalo de potencial de -790 a 1700 mV vs ECS, a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>. Embebida en resina (línea sólida) y sin embeber (línea punteada).

En figura 3.15 (línea sólida) se aprecian dos procesos de oxidación b1 y b2 en el intervalo de potencial de -740 a 1 mV (b1) y 100 a 1000 mV vs ECS (b2) respectivamente. Los cuales son atribuidos a la disolución de Ir debido a que concuerdan con el potencial de oxidación del estudio termodinámico (579 y 606 mV vs ECS). Al invertir el barrido de potencial se observa un proceso de reducción (R1) antes de la evolución de hidrógeno en el intervalo de 1 a -740 mV vs ECS; el cual es atribuido a la reducción de Ir disuelto en el barrido directo o la reducción del medio.

Al comparar las respuestas voltamperométricas de la placa con y sin resina (curvas sólida y punteada) se aprecia que el proceso a4 de la curva punteada (ver ampliación) desaparece al embeber en resina y la densidad de corriente de los procesos de oxidación y reducción disminuye en un orden de magnitud de  $1 \times 10^{-1} \text{ Acm}^{-2}$  cuando esta embebida en resina (línea sólida).

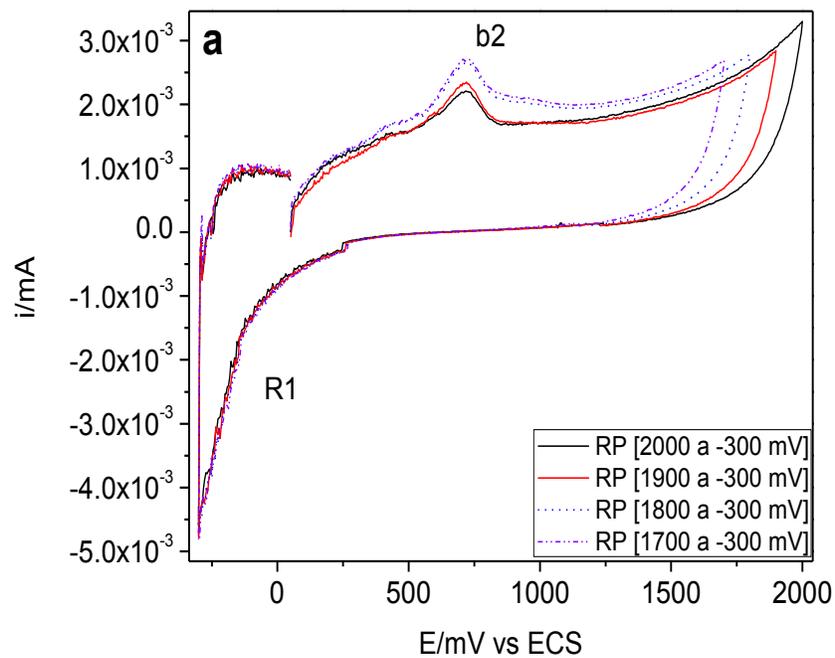


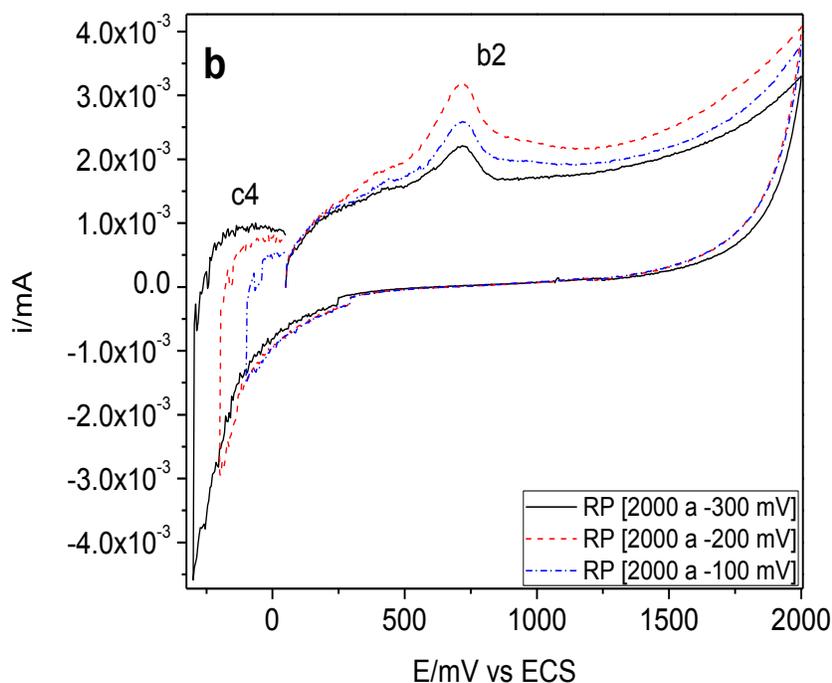
Este comportamiento de cambio en la intensidad de corriente y los procesos presentes en el potencial definido son debido a que el área superficial que contiene el elemento base (tungsteno) de la placa en contacto con el electrolito del sistema es menor.

Con el fin de corroborar los procesos RedOx del iridio de las placas metálicas se realiza un estudio de inversión anódica.

### 3.6.3 Análisis voltamperométrico de inversión anódica y catódica

En la figura 3.16 muestra la respuesta voltamperométrica de la placa PI5 en dirección anódica cuando se realiza la inversión en dirección anódica (curva a) y catódica curva (b) en la ventana de electroactividad de 2000 a -300 mV vs ECS, en ácido clorhídrico 1.5 M a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>.





**Figura 3.16** Voltamperogramas de análisis de inversión de placa 5 en ácido clorhídrico 1.5M y potencial a) catódico y b) anódico constante de 2000 y -300 mV vs ECS respectivamente a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la figura 3.16a no se observa una tendencia de disminución o aumento de la corriente catódica del proceso R1 al invertir el potencial en dirección anódica. Este comportamiento indica que el proceso R1 es la reducción del medio. Cuando se realiza el barrido de inversión en dirección catódica (figura 3.16b) se aprecia que conforme el potencial se hace más negativo se tiene un incremento en la corriente del proceso de oxidación C4. Este comportamiento indica que este proceso es debido a la oxidación del proceso de reducción del medio.

Es importante resaltar que no se tiene una tendencia en la magnitud de la corriente del proceso b2 atribuido a la disolución del iridio debido a la modificación del área que se tiene de la superficie de la placa 5 conforme se realizan estudios de inversión.

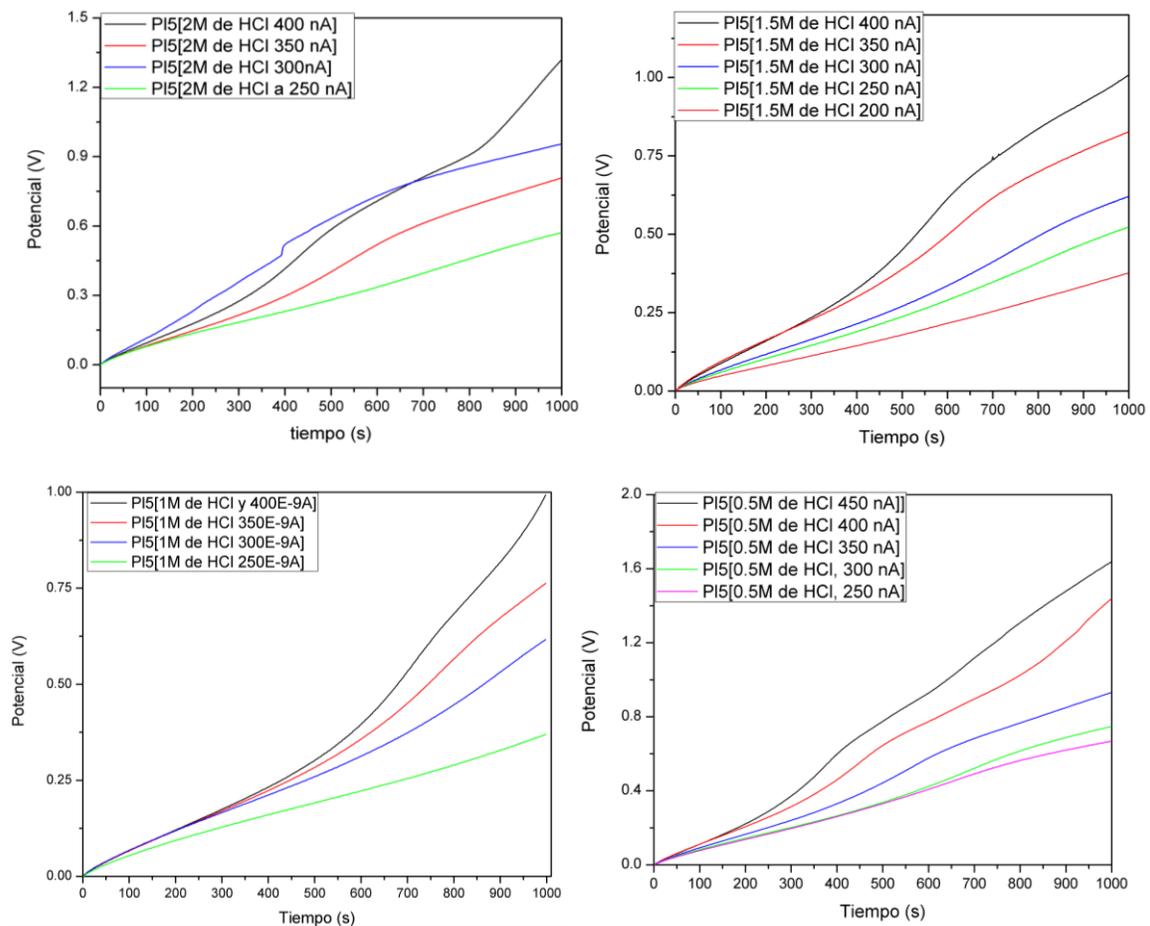
Los resultados obtenidos hasta este momento indican que la disolución de Ir se lleva a cabo en el intervalo potencial de 500 a 1000 mV vs ECS y en el intervalo de corriente de  $1 \times 10^{-3}$  mA a  $3 \times 10^{-3}$  mA.



Con el fin de apreciar el intervalo de potencial de la oxidación de la especie de Ir (III) de forma más precisa se realizan estudios cronopotenciométrico variando la corriente de  $2 \times 10^{-4}$  a  $4.5 \times 10^{-4}$  mA y variando la concentración del HCl.

### 3.6.4 Cronopotenciometría para la lixiviación de iridio

La figura 3.17 muestra los resultados del perfil cronopotenciométrico realizados a la placa PI5 variando la concentración a: a) 2, b) 1.5, c) 1 y d) 0.5 M de HCl y la corriente anódica en el intervalo de 200 a 450 nA.



**Figura 3.17** Perfil cronopotenciométrico de la placa 5 a concentración de a) 2, b) 1.5, c) 1 y d) 0.5M de ácido clorhídrico.



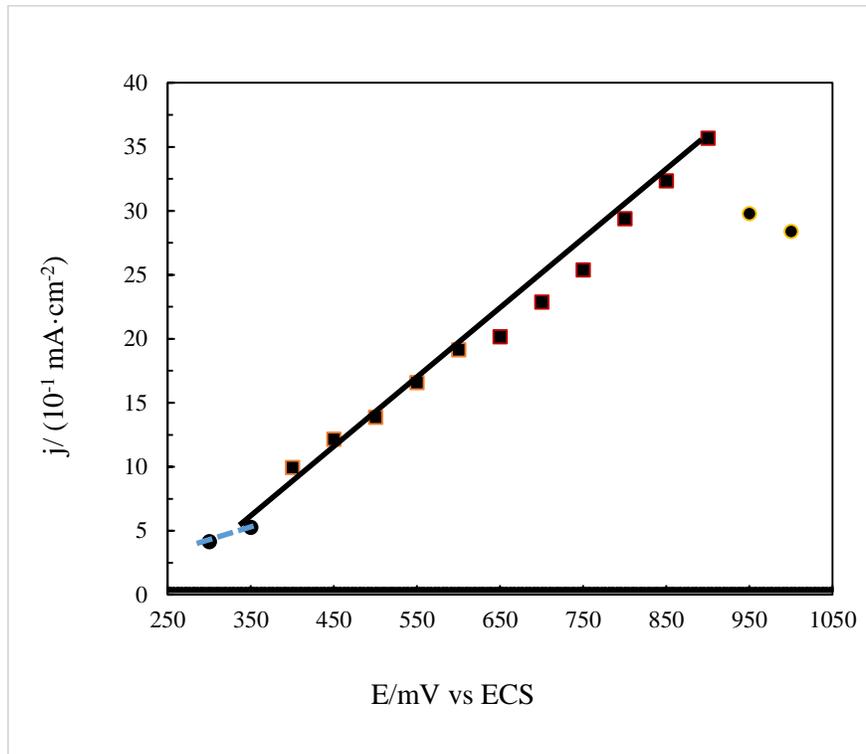
En la figura 3.17 se observa que para todas las concentraciones evaluadas se tiene al menos 2 pendientes que indica la presencia de 2 especies que se están disolviendo en este medio. Dichas especies podrían ser la oxidación del medio y las especies solubles de Ir (III) y (IV). También se aprecia que la segunda pendiente inicia en un potencial que oscila entre de 300 y 305 mV vs ECS para todas en las concentraciones de HCl en estudio. Esta segunda pendiente es atribuida a una especie solubles de Ir (III) y que concuerda con el potencial del estudio voltamperométrico (Figura 3.15 pico b2).

Por otra parte, se aprecia una tendencia de disminución en el potencial anódico al disminuir las corrientes anódicas. Además se observa una prolongación al cambio de pendiente atribuida al iridio con la disminución de las corrientes anódicas para todas las concentraciones en estudio; ocasionado por la disminución de la velocidad de transformación de las especies oxidadas que da lugar a que tarde más el agotamiento de la oxidación del medio.

Los resultados cronopotenciométricos indican que la disolución de Ir (III) se lleva a cabo en el intervalo de potencial de 300 a 400 mV vs ECS y en el intervalo de corriente de 400 a 300 nA para todas las concentraciones en estudio. Indicando que la variación de la HCl no influye de manera significativa en los procesos de disolución de iridio, para los experimentos posteriores se usara una concentración de 2M con la finalidad de una mejor definición en las especies de disolución.

### **3.6.5 Cronoamperometría para la lixiviación de iridio**

La figura 3.18 muestra la curva de potencial vs densidad de corriente ( $j$  vs  $E$ ) de la placa P18 obtenida de los perfiles cronoamperométricos en el intervalo de potencial de 300 a 1000 mV vs ECS.



**Figura 3.18** Curva  $j$  vs  $E$  obtenida de los perfiles cronoamperométricos de la placa metálica PI8 en ácido clorhídrico 2 M.

En la figura 3.18 se puede apreciar que el proceso de disolución de Ir (III) se lleva a cabo en el intervalo de potencial de 300 a 350 mV vs ECS, mientras que la disolución de Ir (IV) se presenta en el intervalo de potencial de 350 a 1000 mV vs ECS. Este valor de potencial concuerda con el proceso b2 del estudio voltamperométrico (figura 3.15). También se aprecia que el intervalo de densidad de corriente de la disolución de Ir es  $5 \times 10^{-1}$  a  $35 \times 10^{-1}$  mAcm<sup>-2</sup>. Es importante resaltar que se tiene una diferencia de un orden de magnitud en la densidad de corriente donde inicia la lixiviación del Ir  $1 \times 10^{-1}$  respecto a los estudios voltamperométricos (figura 3.15). El cual es debido a que la superficie del electrodo se modifica como consecuencia de los estudios cronopotenciométricos, cronoamperométricos y de voltamperometría cíclica. Además las placas analizadas no presentan la misma área de electroactiva debido a que el recubrimiento de la materia prima utilizada en el proceso de elaboración de fibra cerámica ha erosionado las placas.

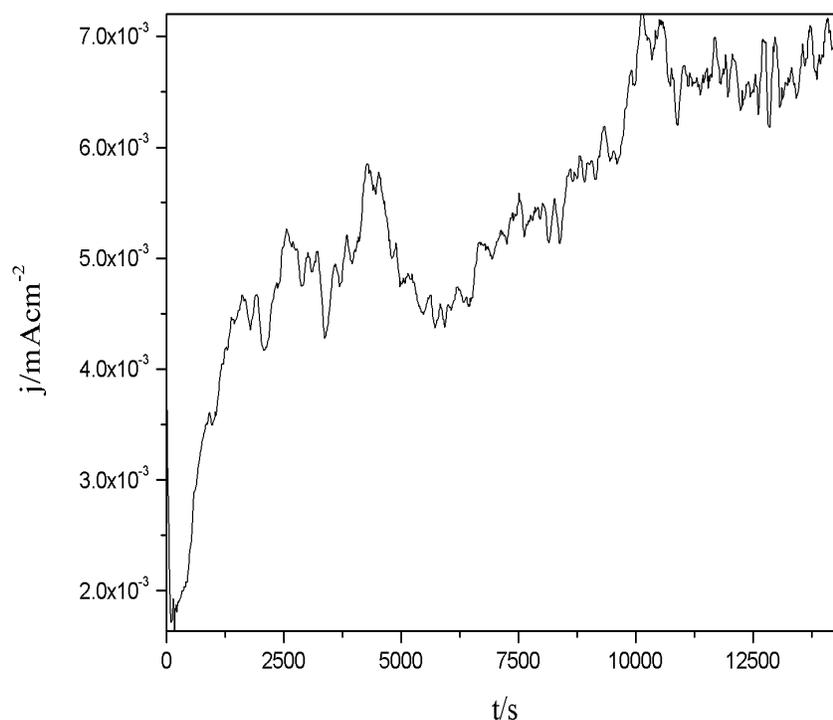
A partir de los resultados obtenidos en los estudios de cronopotenciométricos y cronoamperométricos se realiza el traslado a estudios de macroelectrólisis a tiempos



prolongados de potencial y corriente constante (obtenidos de la curva  $j$  vs  $E$ ) que permitan verificar la disolución masiva de Ir.

### 3.6.6 Análisis de Macroelectrólisis

La figura 3.19 muestra el análisis de cronoamperometría realizado a la placa P18 en HCl 2M a potencial constante de 500 mV vs ECS durante 4 horas.



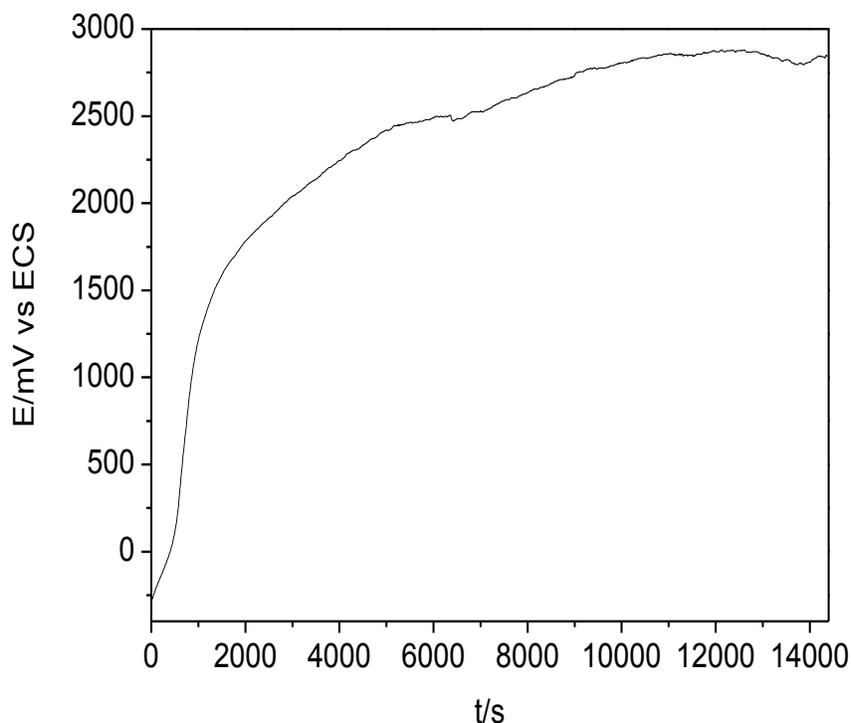
**Figura 3.19** Perfil cronoamperométrico de placa P18 a, 500 mV vs ECS realizada en HCl 2M durante 4 horas.

En la figura 3.19 aprecia la carga de la doble capa de 0 a 1000 s. Después de los 1000 s se puede observar un rango de densidad de corriente constante  $4.5 \times 10^{-3}$  a  $6.5 \times 10^{-3}$  mAcm<sup>-2</sup>. La irregularidad presentada en la gráfica es debida a la reacción acoplada de la evolución de oxígeno con la disolución de Ir sobre el electrodo de trabajo.

El caracterización química del medio electrolítico utilizado en el análisis de macroelectrólisis indica que se tiene 0.172 ppm de iridio, lo cual corrobora la disolución masiva de iridio en potencial aplicado de 500 mV vs ECS.



La figura 3.20 muestra el análisis cronopotenciométrico realizado a la placa P15 en HCl 2 M durante 4 horas a  $4 \times 10^{-1}$  mA.



**Figura 3.20** Perfil cronopotenciométrico de placa P15 a  $4 \times 10^{-1}$  mA en HCl 2M realizado durante 4 horas.

En la figura 3.20 se puede observar que existen 3 pendientes, la primera de 0 a 800 segundos mostrando el cambio a 200 mV vs ECS la cual es atribuida a la disolución del medio; la segunda de pendiente se puede observar después de 800 y hasta 2000 segundos en un intervalo de potencial de 300 a 1500 mV vs ECS y es atribuida a la disolución de iridio. Mientras que la tercer pendiente se presenta de 2000 a 14400 segundos y en un intervalo de potencial de 1500 a 2600 mV vs ECS, la cual es atribuida a la disolución de iridio con el acoplamiento energético de la evolución de oxígeno.

Estos resultados concuerdan con el intervalo de potencial obtenido de los perfiles cronopotenciométricos de la figura 3.18 en la segunda pendiente y con el intervalo de potencial del voltamperograma de las figura 3.15.



El análisis químico del medio electrolítico utilizado en el perfil cronopotenciométrico a  $4 \times 10^{-1}$  mA de la macroelectrólisis indica que se tienen 0.2 ppm de iridio lo cual corrobora la disolución de iridio.

Los resultados hasta el momento indican que la mejor técnica para lixiviar iridio es por cronopotenciometría, por lo que se aplica una densidad corriente de  $3.5 \times 10^{-1}$  mAcm<sup>-2</sup> en un volumen de electrolito de 30 ml de ácido clorhídrico 2 M durante 7200 segundos en un sistema de 2 electrodos. Es importante mencionar que en las macroelectrólisis de 4 horas se presentó una modificación importante del medio electrolítico por las reacciones secundarias del Cl; por lo que se decide disminuir el tiempo de electrolisis para realizar la lixiviación masiva del Ir.

### 3.7 Macroelectrólisis de electrolixiviación en sistema de dos electrodos

La tabla 3.3 muestra los resultados de la lixiviación de iridio en el arreglo de celda de 2 electrodos utilizando placas previamente caracterizadas con un porcentaje de iridio de  $1.19 \% \pm 0.55$  (m/m), utilizando como electrodo auxiliar grafito en electrolito de ácido clorhídrico 2 M.

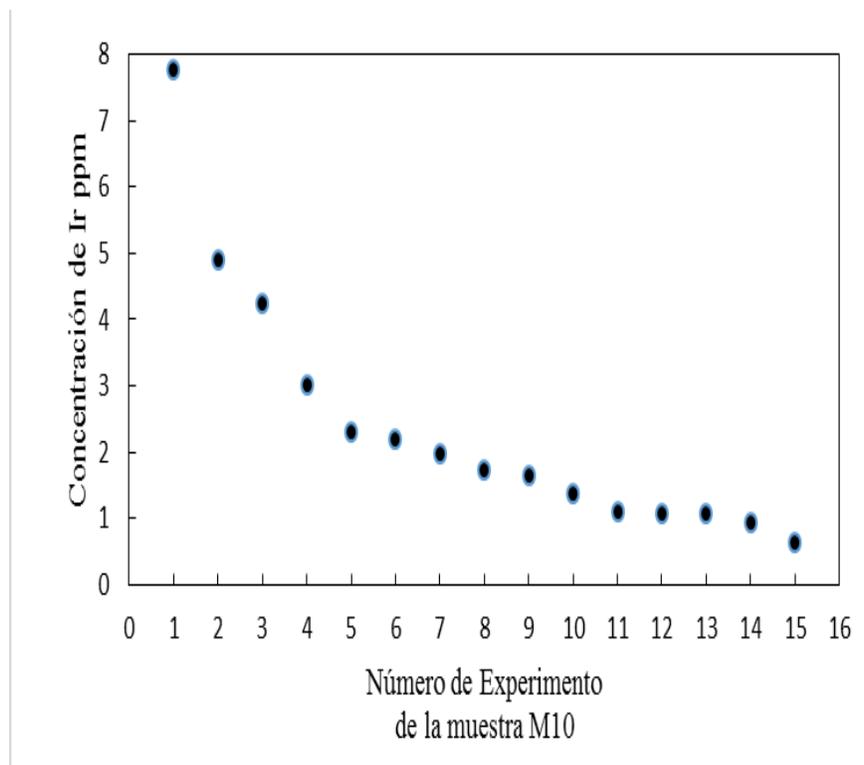
**Tabla 3.3** Resultados de electrolixiviación de iridio a distintas placas consideradas como materiales postconsumidos.

Placa	Iridio lixiviado en ppm
M1	0.929
M2	3.129
M3	0.718
M4	1.243
M5	0.430
M6	0.133
M7	3.666
M8	1.687
M9	0.557



En la tabla 3.3 se observa que no se tiene una tendencia en la concentración de iridio lixiviado al aplicar una densidad de corriente de  $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$  sobre los electrodos provenientes de las boquillas de hornos calentados por arco eléctrico. Este comportamiento es debido a que en cada placa presenta una diferencia en peso de iridio presente con una desviación estándar de  $\pm 0.55$  y la interface de los electrodos es distinta.

La figura 3.21 muestra la concentración de iridio lixiviado en un volumen de electrolito de 30 ml con 2 M HCl, aplicando una densidad de corriente de  $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$  durante 7200 segundos. Con la finalidad de verificar si la lixiviación de iridio aumenta, se repite el experimento durante 15 ocasiones en la misma placa (M10).



**Figura 3.21** Concentración de iridio electrolixiviado de una placa considerada como material postconsumido.

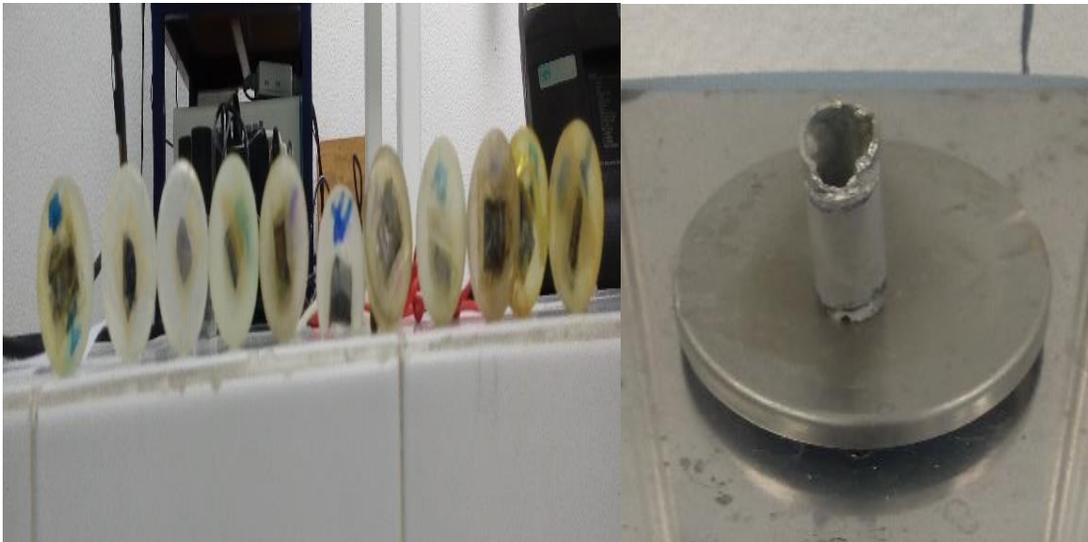
En la figura 3.21 se parecía que la concentración inicial de iridio obtenida de la lixiviación es de 7.756 ppm y que esta disminuye posteriormente al realizar los siguientes experimentos. Este comportamiento es debido al agotamiento de la especie de iridio sobre la superficie de

la placa. El resultado de la lixiviación masiva de iridio de los experimentos 15 da una concentración total de 36.001 ppm de iridio.

### 3.8 Análisis gravimétrico para la lixiviación de iridio

El análisis gravimétrico del proceso de lixiviación considera el área expuesta de la placa al electrolito del proceso de electrolixiviación, los cuales corresponden a  $\sim 25 \text{ mm}^2$  para las placas 1 a 9. (Figura 3.22). Mientras que para la boquilla sin recubrir con resina como electrodo anódico se considera un área de  $38 \text{ cm}^2$ , placa M10.

Se utiliza la ecuación 14 con datos obtenidos del análisis de microscopía electrónica de barrido y EDS el cual corresponde a 1.19%  $\text{Ir}_M$ , con la finalidad de obtener la masa  $m_1$ , el cual corresponde a 0.0061 gr.



**Figura 3.22** Placas metálicas cubiertas en resina epóxica, utilizadas como ánodos en el proceso de lixiviación.

$$m_1 = 100 x \frac{A x h x \rho}{\text{Ir}_M} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Posteriormente el resultado se sustituye en la ecuación 15 donde se utiliza el resultado de iridio obtenido por ICP presente, el cual corresponde a 36.001 ppm.



$$R_{lix} = \frac{m_2 \times 100}{m_1}$$

Ecuación (15)

Los resultados obtenidos en este capítulo 3 indican que es posible la lixiviación de Ir proveniente de placas de las boquillas de hornos calentados por arco eléctrico en un medio de cloruros. Presentando una lixiviación máxima de 52.31% aplicando una densidad de corriente de  $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$  durante 7200 segundos.

# Capítulo 4



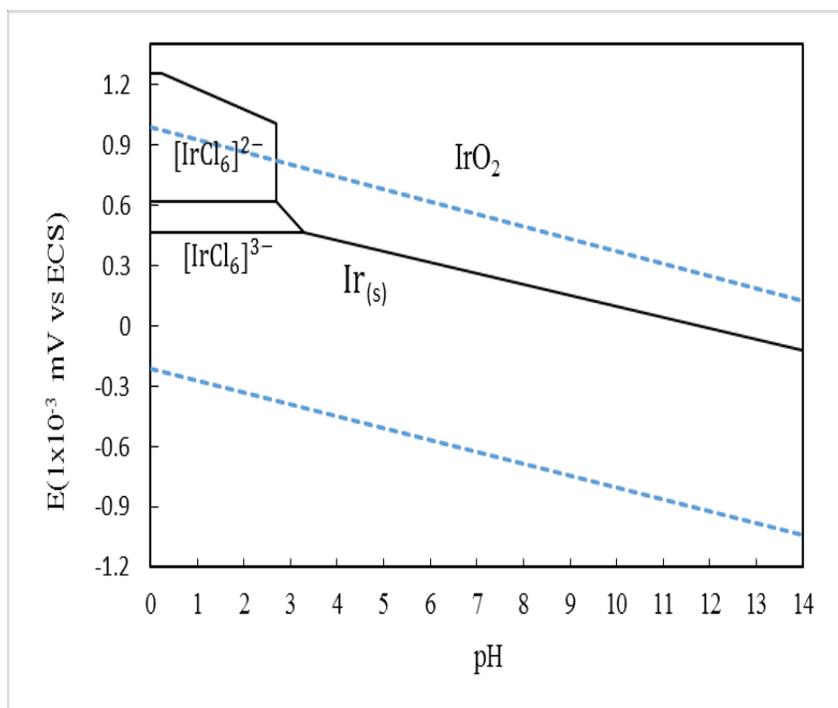
## CAPITULO 4 ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO

En el presente capítulo se realiza el análisis termodinámico del depósito de Ir, el análisis de los sustratos para depositar el iridio lixiviado de las placas metálicas. Se determina el coeficiente de difusión del Ir. Se realiza la caracterización de los depósitos de Ir sobre los sustratos utilizados como electrodos de trabajo y el análisis gravimétrico de recuperación de Ir. Finalmente se establecen las condiciones para el electrodeposición.

### 4.1 Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico se realiza simulando las condiciones de electrolito obtenido durante el proceso de lixiviación.

La figura 4.1 muestra los diagramas de Pourbaix del sistema HCl-Ir, a concentración de 2 M de HCl y concentración de iridio de  $1.56 \times 10^{-5}$  M.



**Figura 4.1** Diagrama de Pourbaix a 25°C y [2 M] de HCl y [ $1.56 \times 10^{-5}$  M] de Ir.



La figura 4.1 indica que se las especies de complejas de iridio (IV) e Ir (III) presentes en el electrolito lixiviado se pueden reducir en un potencial de 610 mV vs ECS, y se obtiene iridio metálico a partir de la especie compleja de iridio (III) en el potencial de 460 mV vs ECS.

La reacción propuesta para la reducción de la especie compleja que esta presente en el electrolito obtenido en el proceso de electrolixiviación de iridio (capítulo 3) se indican a continuación.



Y la reacción de reducción de la especie compleja a la especie metálica sobre el substrato que se propone en este sistema se indica a continuación:



## 4.2 Microelectrólisis de proceso de electrodepósito

### 4.2.1 Arreglo de celda para el depósito de iridio

La electrodeposición de metales de interés económico y tecnológico es una técnica que permite controlar de manera selectiva el comportamiento de los iones. Sin embargo, algunos aspectos de diseño a tener en cuenta relacionados con la celda son los electrodos, los materiales de éste, la geometría y la disposición de los electrodos <sup>[54,81]</sup>. Éstos son fundamentales para que la electrodeposición tenga resultados óptimos; ejemplo de ello, es el electrodo utilizado como cátodo el cual debe presentar una tendencia grande a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras (debidas a las reacciones químicas en su superficie) y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno <sup>[52]</sup>. Por otra parte, el contraelectrodo o electrodo utilizado como ánodo debe poseer las siguientes propiedades:



- A. Baja degradación
- B. Densidad de corriente erogada elevada
- C. Grandes dimensiones
- D. Baja resistividad
- E. Buena resistencia mecánica
- F. Elevado potencial de ruptura.

Previo al depósito de iridio proveniente de las boquillas de arco eléctrico, se evalúan los cátodos de acero inoxidable A316, y A304, Titanio (Ti) y Carbón Vítreo (CV) y los ánodos de Grafito (Gr) y de Titanio-óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>) para el electrodeposición de iridio en ácido clorhídrico.

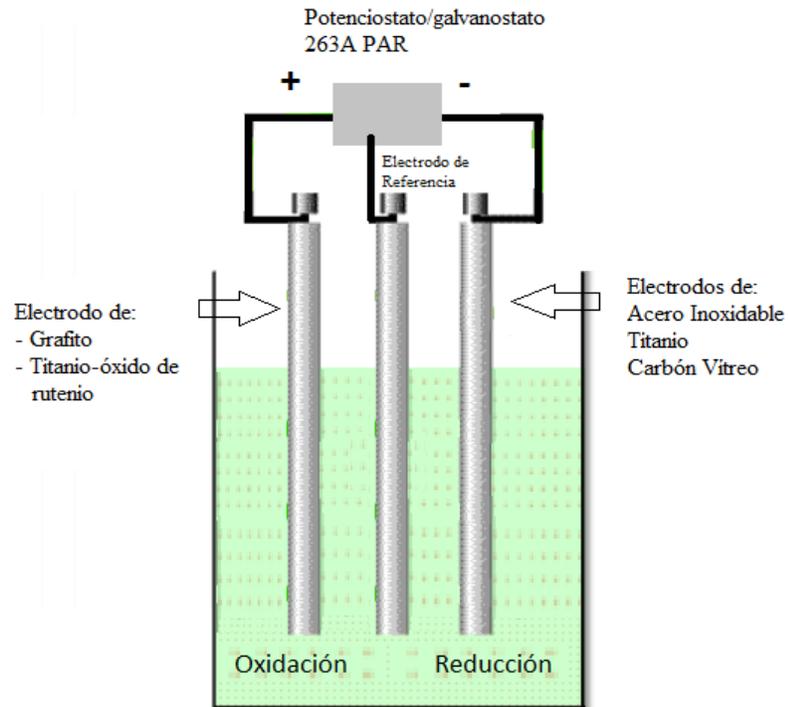
Se configuró la celda electrolítica de tres electrodos utilizando Acero inoxidable (316) y (304), Titanio (Ti), Carbón Vítreo (CV), como electrodos de trabajo y Titanio-óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>), y Grafito (Gr) como contraelectrodos y un Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) para realizar estudios voltamperométrico cíclicos simples y manteniendo el potencial catódico.

Los estudios voltamperométricos cíclicos en dirección catódica se realizaron en un intervalo de potencial de -1000 a 1500 mV vs SCE a una velocidad de barrido de 25 mV • s<sup>-1</sup>, para todas las configuraciones de celda del medio electrolítico sin iridio. Las voltamperometrías cíclicas manteniendo el potencial catódico en una solución con iridio se realizaron manteniendo el potencial a -600 mV vs ECS durante 0, 300, 600 y 900 segundos de electrólisis.

Para el depósito previo se preparó una solución de ácido clorhídrico a concentración de 3.1 M, con la finalidad de servir como electrolito soporte de iridio. Así como se prepararon soluciones de 3 y 6 ppm de Ir a partir de un estándar de 100 ppm con la finalidad de simular las concentraciones reales obtenidas en el proceso de la electrolixiación; el cual presenta una concentración de iridio lixiviado entre 7 y 1 ppm.



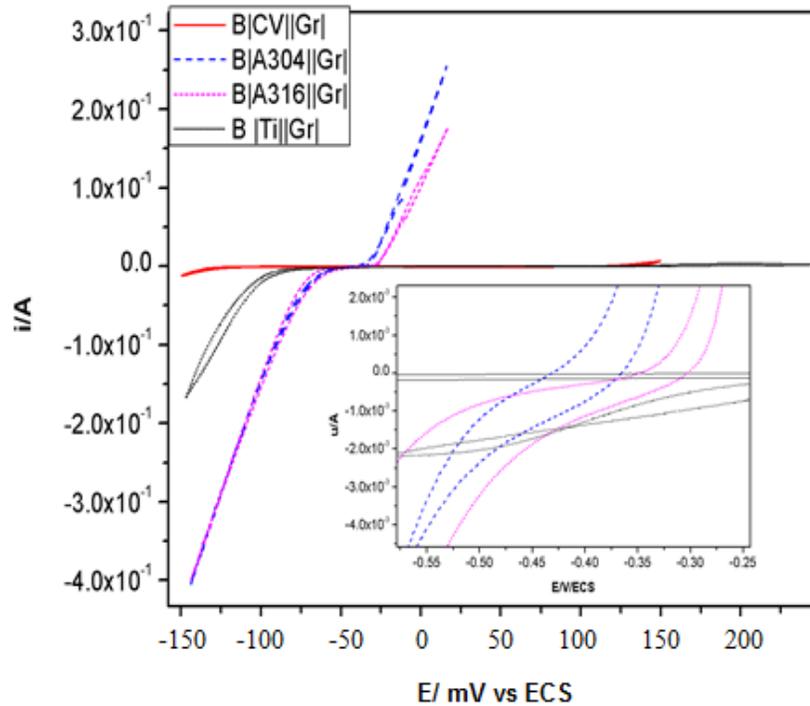
La figura 4.2 muestra el arreglo de celda de los siguientes experimentos.



**Figura 4.2** Celda electrolítica utilizada en el proceso de electrodeposición de iridio.

#### 4.2.2 Voltamperometría cíclicas del electrolito

La figura 4.3 muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo (CV), Acero Inoxidable (A304), (A316) y (Ti) con grafito (Gr) como contraelectrodo en ácido clorhídrico 3.1 M.

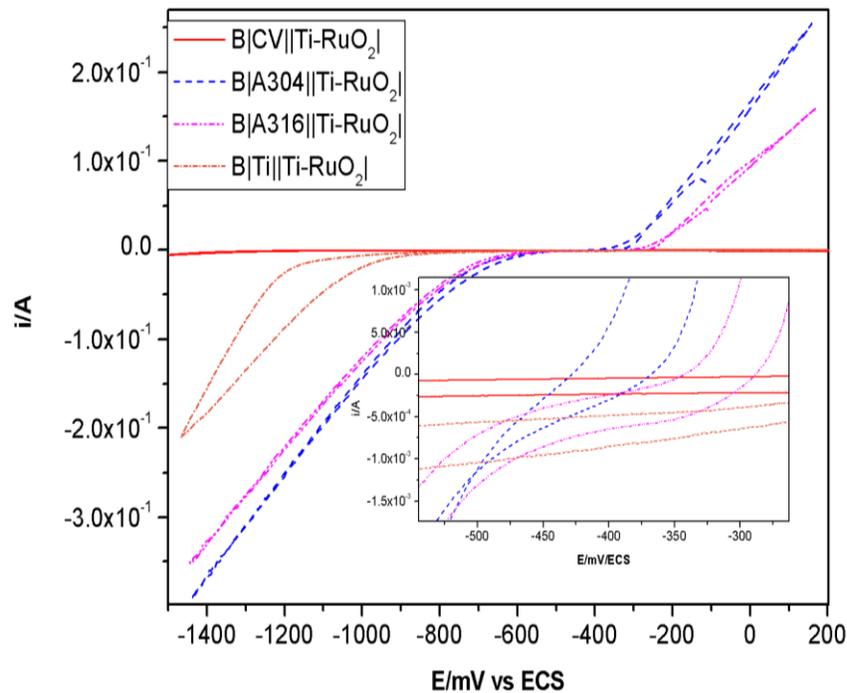


**Figura 4.3** Voltamperograma en arreglo de celda |ET||Gr| en ácido clorhídrico 3.1 M a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la figura 4.3 se puede observar que el electrodo de trabajo de Carbón Vítreo (CV) utilizando grafito como contraelectrodo no presenta evolución de hidrógeno y oxígeno en el potencial de estudio. El electrodo de Ti presenta el proceso de evolución de hidrógeno a partir de  $-700 \text{ mV vs ECS}$  y no presenta evolución de oxígeno. Los electrodos de acero inoxidable (A304) y (A316) presentan evolución de hidrógeno a partir de  $-450 \text{ mV vs ECS}$  y la evolución de oxígeno a partir de  $-300 \text{ mV vs ECS}$ .

Los resultados indica que los electrodos de CV y Ti se presentan como candidatos para ser utilizados como sustratos en el electrodeposición de iridio ya que el CV no presenta evolución de hidrógeno y el electrodo de Ti tiene un valor de potencial para la evolución de hidrógeno más catódico ( $-700 \text{ mV vs ECS}$ ) respecto los electrodos de acero inoxidable (A304) y (A316) ( $-450 \text{ mV vs ECS}$ ).

La figura 4.4 muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo de CV, A304, A316 y Ti utilizando el contraelectrodo Titanio-óxido de rutenio ( $\text{Ti-RuO}_2$ ) en ácido clorhídrico 3.1 M.



**Figura 4.4** Voltamperograma en arreglo de celda  $ET||Ti-RuO_2$  en ácido clorhídrico 3.1M a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la figura 4.4 se puede observar que el electrodo de trabajo de CV cuando se utiliza el contraelectrodo de  $(Ti-RuO_2)$ , no presenta procesos de evolución de hidrógeno y oxígeno en la ventana de potencial de estudio. El electrodo de Ti presenta el proceso de evolución de hidrógeno a partir de  $-800 \text{ mV vs ECS}$ , además de un aumento en la corriente capacitiva de reducción en comparación con el sistema  $Ti||Gr$  (Figura 4.3). Por otra parte el electrodo de Ti no presenta evolución de oxígeno. Los electrodos de acero inoxidable presentan la evolución de hidrógeno a  $-450 \text{ mV vs ECS}$  y evolución de oxígeno a partir de  $-300$  y  $-400 \text{ mV vs ECS}$  para acero inoxidable A304 y A316 respectivamente.

Estos resultados indican y confirman que los electrodos de CV y Ti pueden ser utilizados como sustratos en el electrodeposición de iridio ya que el CV no presenta evolución de hidrógeno y el electrodo de Ti la presenta a un valor de potencial más catódico respecto a los electrodos de acero inoxidable A304 y A316.



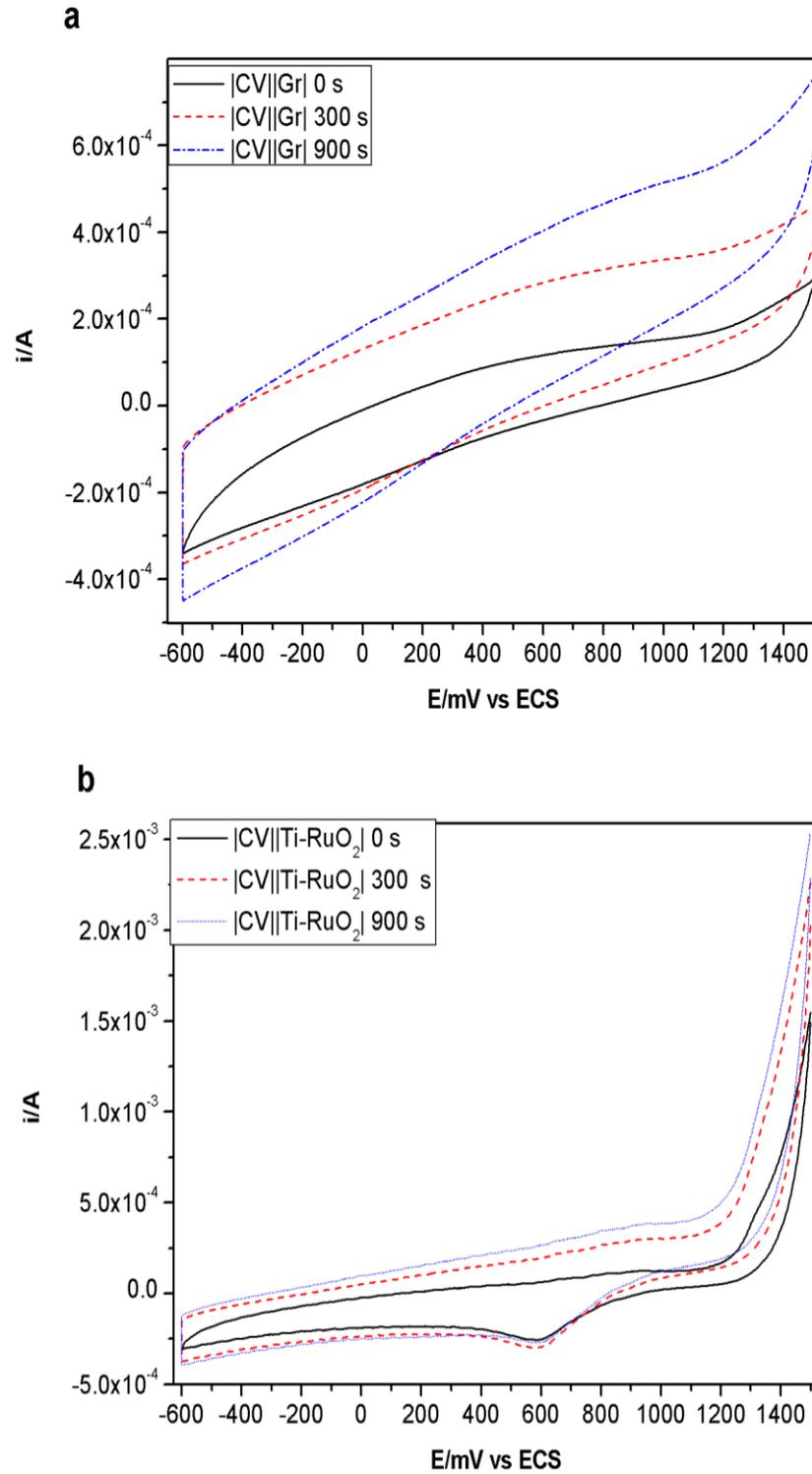
Por otra parte, se observa que en el arreglo de celda de Ti cuando se utiliza como contraelectrodo (Gr) tiene una baja corriente capacitiva en los voltamperogramas de estudio (Figura 4.2). Mientras que el sistema  $|\text{Ti}||\text{Ti-RuO}_2|$  presenta una ventana de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno de  $-800 \text{ mV vs ECS}$  mayor a la del sistema  $|\text{Ti}||\text{Gr}|$  de  $-700 \text{ mV vs ECS}$  (Figura 4.3 y 4.4). Además los electrodos de acero inoxidable A304 y A316 tienen una baja corriente capacitiva cuando se utiliza el contraelectrodo de (Ti-RuO<sub>2</sub>) (Figura 4.4).

Los arreglos de celda utilizando CV, A304 y A316 como electrodos de trabajo y (Gr) y (Ti-RuO<sub>2</sub>) como contraelectrodos presentan la misma ventana de potencial previa a la evolución de hidrógeno y oxígeno (Figura 4.3 y 4.4).

#### **4.2.3 Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico en un arreglo de celda de Carbón Vítreo |CV| y electrolito con iridio**

Las voltamperometrías con los distintos electrodos de trabajo, se muestran como segundo ciclo después de mantener el potencial catódico  $-600 \text{ mV vs ECS}$  a tiempos de 0, 300, 600 y 900 segundos; el cual es el límite de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno.

La figura 4.5 muestra los sistemas a)  $|\text{CV}||\text{Gr}|$  y b)  $|\text{CV}||\text{Ti-RuO}_2|$  en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico  $-600 \text{ mV vs ECS}$  a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 4.5** Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a) |CV||Gr| y b) |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>.



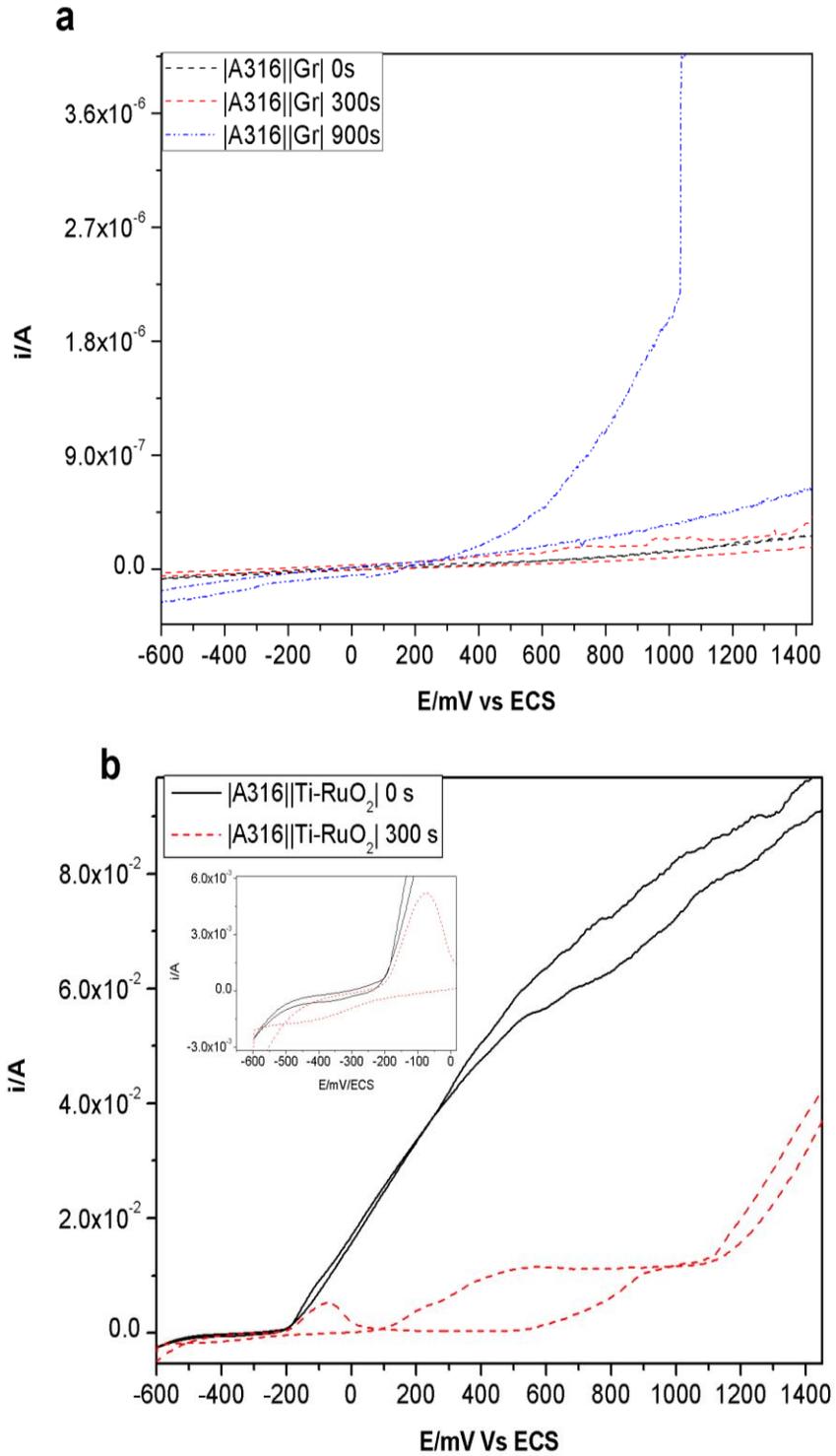
En la figura 4.5a del sistema |CV||Gr| se aprecia una tendencia de aumento en la corriente en el barrido anódico al incrementar el tiempo en que se fija el potencial catódico de -600 mV vs ECS. En la figura 4.5b del sistema |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| se observa nuevamente un aumento en la corriente anódica al incrementar el tiempo de electrolisis de 0 a 300 y 900 segundos, después de mantener el potencial catódico constante en -600 mV vs ECS. Este aumento en la corriente anódica en ambos arreglos es atribuido a la oxidación de iridio depositado en el barrido directo.

Por otra parte, se muestra un pico catódico en un potencial de 600 mV vs ECS en el arreglo de celda |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>|; atribuido al proceso de reducción de iridio para todos los tiempos de 0, 300 y 900 segundos.

Al comparar los arreglos de celda |CV||Gr| y |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| se puede apreciar que al utilizar grafito como contraelectrodo se tiene un intervalo de potencial de 100 a -600 mV vs ECS (figura 4.3) para llevar a cabo el proceso de depósito de iridio sobre carbón vítreo; lo que permite reducir el iridio a valores menos energéticos en comparación al arreglo |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| (figura 4.4).

#### **4.2.4 Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico de arreglo de celda con Acero Inoxidable |A316| y electrolito con iridio**

La figura 4.6 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema a) |A316||Gr| y b) |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 4.6** Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a) |A316||Gr| y b) |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>.



En la figura 4.6a se observa en el arreglo de celda |A316||Gr| un aumento en la corriente en el barrido anódico a partir de 200 mV vs ECS al mantener el potencial catódico de -600 mV vs ECS más tiempo de 0, 300 y 900 segundos, el cual es atribuido a la disolución del electrodo. Además se puede observar que el proceso de reducción del medio y el iridio inician a -200 mV vs ECS para el arreglo de celda |A316||Gr|.

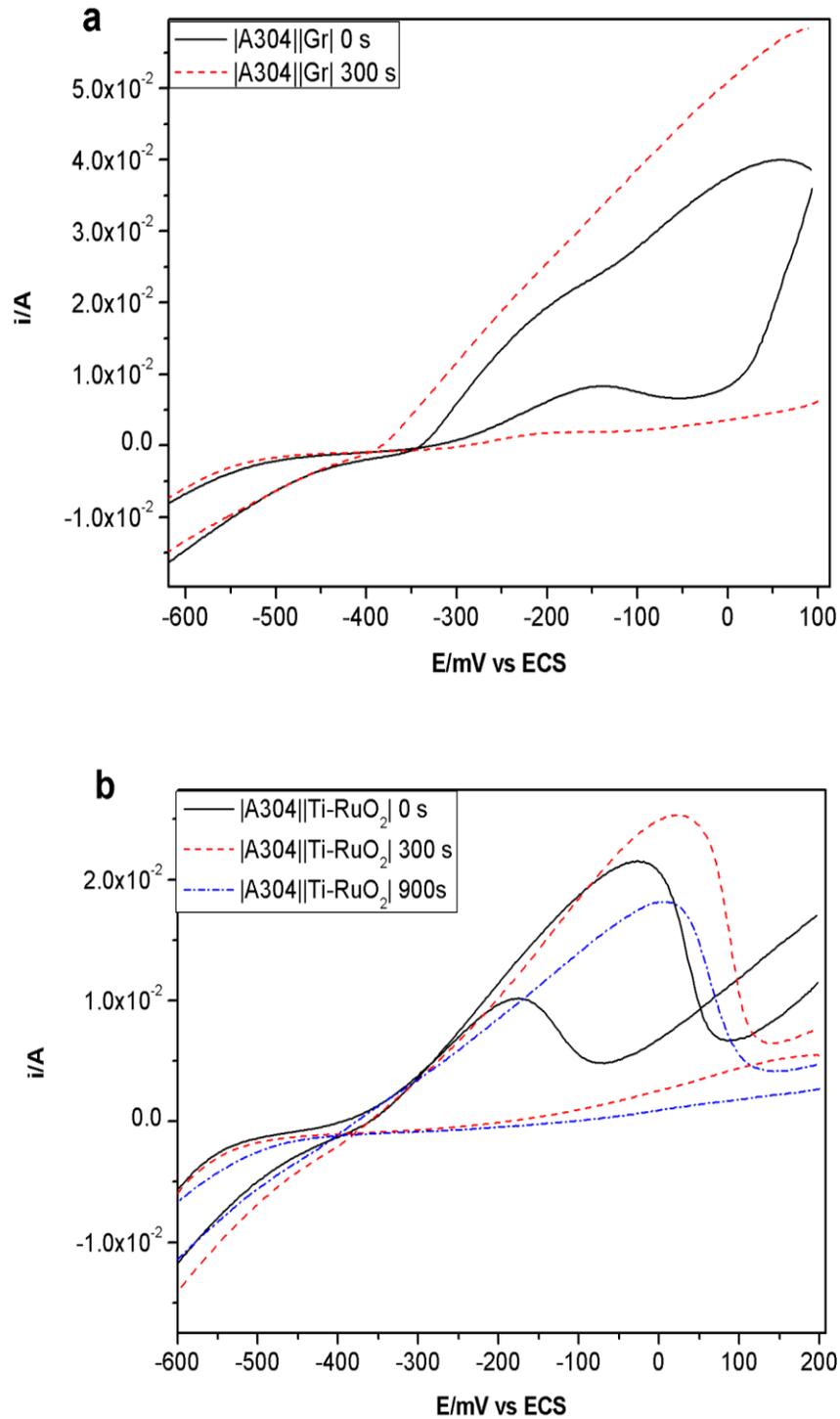
La figura 4.5b del arreglo de celda |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| muestra que al mantener el potencial de -600 mV vs ECS hasta 300 segundos en el proceso de disolución del electrodo inicia a potencial de -200 mV vs ECS y el proceso de reducción a -500 mV vs ECS atribuido a la reducción de iridio acoplada a la evolución de hidrógeno.

Es importen mencionar que al mantener el potencial catódico a -600 mV vs ECS durante 900 segundos en el arreglo |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| el electrodo de acero inoxidable (A316) se disuelve masivamente regenerando un sobre potencial en el equipo. Por lo que no se tiene un voltamperograma para realizar una comparación con el arreglo |A316||Gr| a 900s.

Al comparar los arreglos de celda para el electrodo de trabajo (A316) se puede observar que el sistema |A316||Gr| presenta un potencial más anódico para la disolución del electrodo A316 200 mV vs ECS en comparación con el arreglo de celda |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| a 0 y 300 segundos. Además; ambos arreglos de celda presentan la disolución del electrodo A316 ocasionada por el medio, siendo mayor en el arreglo de celda |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>|.

#### **4.2.5 Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico de celda con Acero Inoxidable |A304| y electrolito con iridio**

La figura 4.7 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema a) |A304||Gr| y b) |A304||Ti-RuO<sub>2</sub>| en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 4.7** Segundo ciclo de voltamperogramas en arreglo de celda a)  $|A304||Gr|$  y b)  $|A304||Ti-RuO_2|$  en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .



En la figura 4.7a se observa que existe un incremento en la corriente anódica a partir del potencial de -400 mV vs ECS del sistema |A304||Gr| al incrementar el tiempo de 0 a 300 segundos al mantener el potencial catódico a -600 mV vs ECS, el cual es atribuido a la oxidación de iridio y la disolución del electrodo de (A304). El proceso de reducción atribuido a la reducción de iridio del arreglo de celda |A304||Gr| inicia a -400 mV vs ECS.

El voltamperograma del sistema |A304||Gr| manteniendo constante el potencial de -600 mV vs ECS a 900 segundos no se muestra debido a que el electrodo se disolvió sobre el medio electrolítico.

En la figura 4.7b se observa un aumento el pico de oxidación al incrementar el tiempo de electrólisis manteniendo el potencial catódico en -600 mV vs ECS en el sistema |A304||Ti-RuO<sub>2</sub>|; el cual se presenta en todos los tiempos de estudio 0, 300 y 900 segundos en el intervalo potencial de -300 a 1000 mV vs ECS y es atribuido a la disolución del electrodo y la lixiviación de iridio.

Por otro lado, el proceso de reducción atribuido al depósito de iridio y la evolución de hidrógeno del sistema |A304||Ti-RuO<sub>2</sub>| inicia a partir de -400 mV vs ECS, el mismo potencial que el sistema |A304||Gr| junto con la reacción acoplada de evolución de hidrógeno.

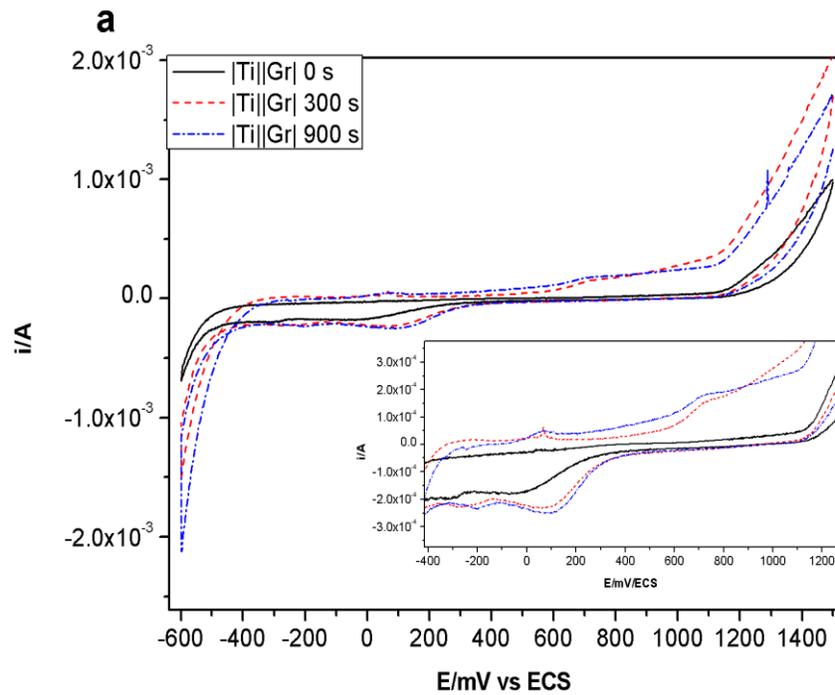
Al comparar el comportamiento de los arreglos de celda se puede observar que ambos sistemas disuelven el electrodo de A304 y que los procesos de oxidación y reducción se presentan en un potencial de -400 mV vs ECS en ambos arreglos de celda |A304||Gr| y |A304||Ti-RuO<sub>2</sub>|

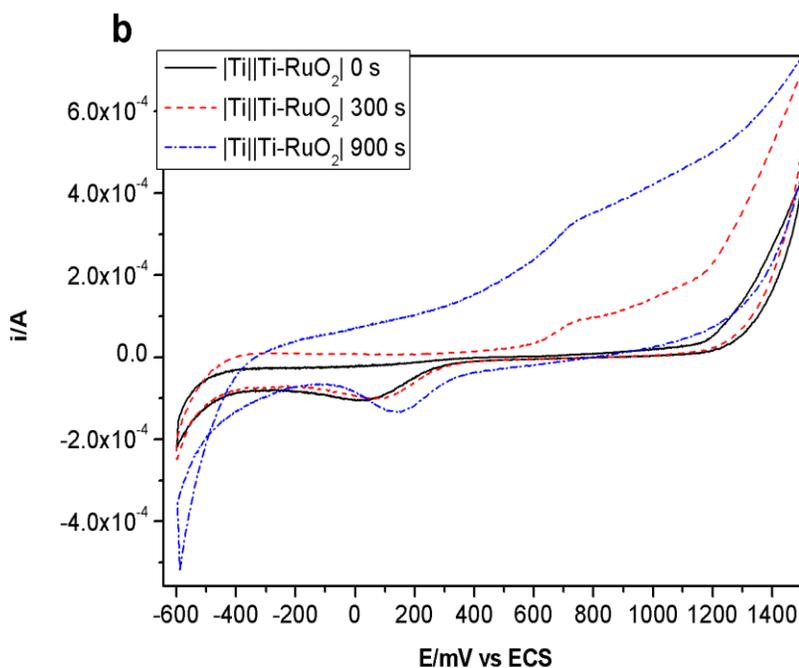
Es importante mencionar que el electrodo de acero inoxidable A304, presenta un orden de corriente de oxidación y reducción mayor a  $1 \times 10^{-2}$  A en comparación con el electrodo de acero inoxidable A316 de  $1 \times 10^{-6}$  A en los arreglos de celda con grafito (Gr) y (Ti-RuO<sub>2</sub>) como contraelectrodos. Es por ello que se empleará el electrodo de A304 para obtener un depósito masivo de iridio, ya que a mayor orden de corriente se espere mayor cantidad de depósito de Ir.



#### 4.2.6 Voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico de celda con Titanio [Ti] y electrolito con iridio

La figura 4.8 a) muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema [Ti||Gr] y b) [Ti||Ti-RuO<sub>2</sub>] en una solución de iridio a 6 ppm y manteniendo el potencial catódico -600 mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.





**Figura 4.8** Voltamperograma de los electrodos de trabajo en arreglo de celda a)  $|\text{Ti}||\text{Gr}|$  y b)  $|\text{Ti}||\text{RuO}_2|$  en ácido clorhídrico con iridio manteniendo el potencial a  $-600$  mV vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25$  mVs $^{-1}$ .

En la figura 4.8a del sistema  $|\text{Ti}||\text{Gr}|$  se aprecia una tendencia de aumento en la corriente anódica en el intervalo de potencial de  $1000$  mV a  $500$  mV vs ECS al aumentar el tiempo en que el potencial se mantiene constante a  $-600$  mV vs ECS. Se aprecian dos picos de oxidación antes de la evolución de oxígeno, a valores de potencial de  $100$  mV y  $600$  mV vs ECS característicos de la oxidación de iridio (III) y (IV) cuando se mantiene el potencial catódico en  $-600$  mV vs ECS durante 300 y 900 segundos. Además se observa un pico de reducción definido a potencial de  $100$  mV vs ECS para los tiempos de 0, 300 y 900 segundos cuando se mantiene el potencial catódico a  $-600$  mV vs ECS, atribuido a la reducción de iridio.

En la figura 4.8b del sistema  $|\text{Ti}||\text{Ti-RuO}_2|$  se aprecia una tendencia de aumento de la corriente anódica a partir de  $-300$  mV vs ECS al aumentar el tiempo en que el potencial catódico se mantiene fijo en  $-600$  mV vs ECS. Además se observa un hombro a  $600$  mV vs ECS en el barrido anódico, el cual es atribuido al proceso de oxidación de iridio y se prolonga hasta la evolución de oxígeno. También se aprecia el proceso de reducción de iridio en el intervalo



de 300 a 1000 mV vs ECS para todos los barridos catódicos al mantener el potencial constante de -600 mV vs ECS durante 0, 300 y 900 segundos.

Al comparar ambos arreglos de celda se puede observar que el sistema |Ti||Gr| presenta un potencial más anódico (-300 mV vs ECS) para llevar a cabo la oxidación de iridio, en comparación con |Ti||Ti-RuO<sub>2</sub>| (-400 mV vs ECS). Además de mayor corriente de reducción en el arreglo de celda de |Ti||Gr| en comparado con |Ti||Ti-RuO<sub>2</sub>|

Los resultados de este apartado indican que el electrodo de acero inoxidable A316 en ambos arreglos de celda con (Ti-RuO<sub>2</sub>) y (Gr) como contraelectrodos es muy sensible al medio electrolítico y al barrido anódico, ya que se disuelve a partir de potencial de -200 mV vs ECS y el proceso de evolución de hidrógeno inicia a -400 mV vs ECS, por lo que no puede ser utilizado como sustrato en el depósito de iridio. El electrodo de acero inoxidable A304 no es resistente al medio electrolítico en ambos arreglos de celda; sin embargo, el orden de corriente puede permitir el depósito masivo de iridio al mantener constante el potencial catódico (-600 mV vs ECS) durante 300 segundos.

El arreglo de celda, utilizando CV y Ti como electrodos de trabajo y Gr como contraelectrodo se muestra como la mejor alternativa; ya que muestra una tendencia al aumento de corriente en el barrido anódico al mantener el potencial catódico a -600 mV vs ECS y es posible obtener la reducción de iridio en un intervalo de potencial menor al que se tiene en los arreglos de celda utilizando (Ti-RuO<sub>2</sub>) como contraelectrodo.

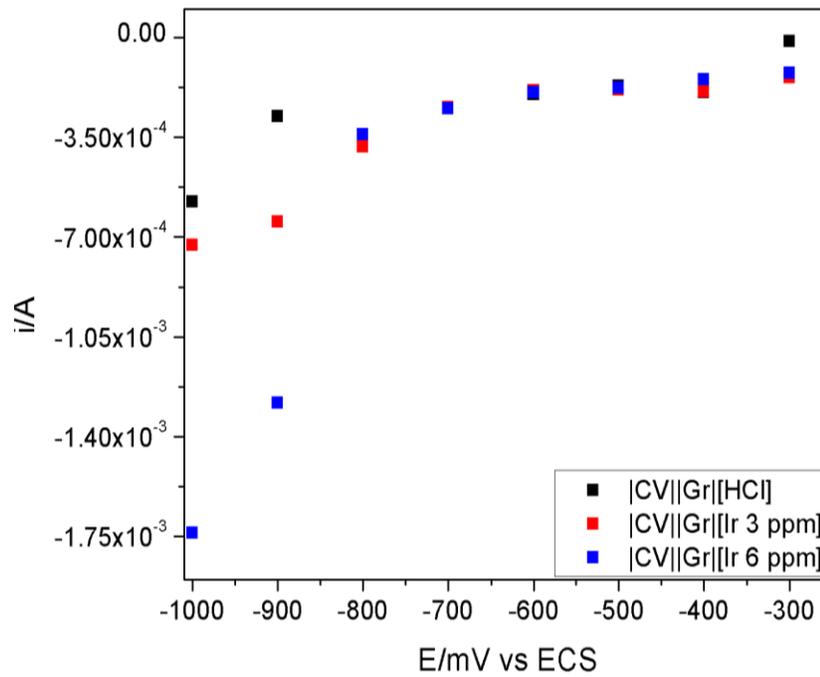
#### **4.2.7 Cronoamperometría**

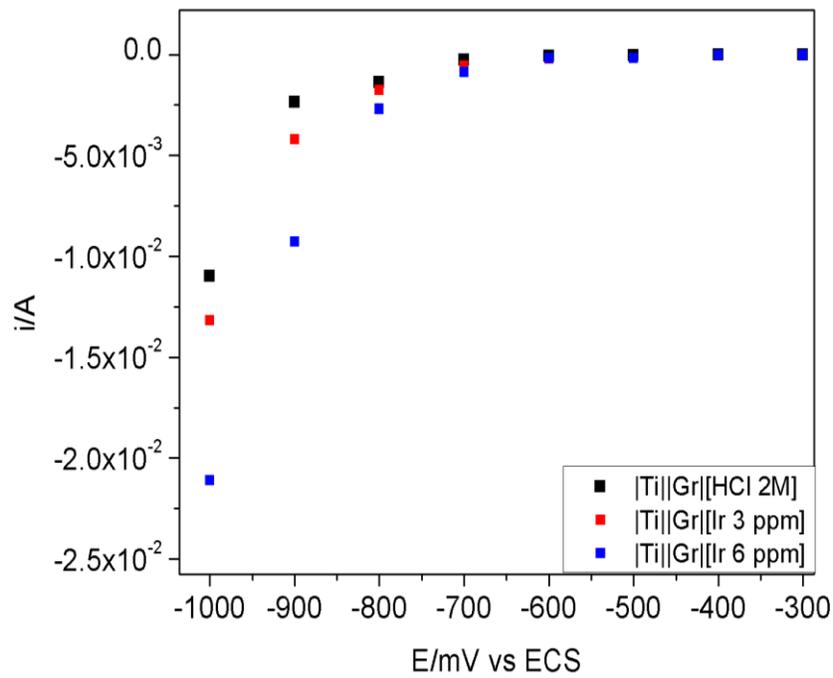
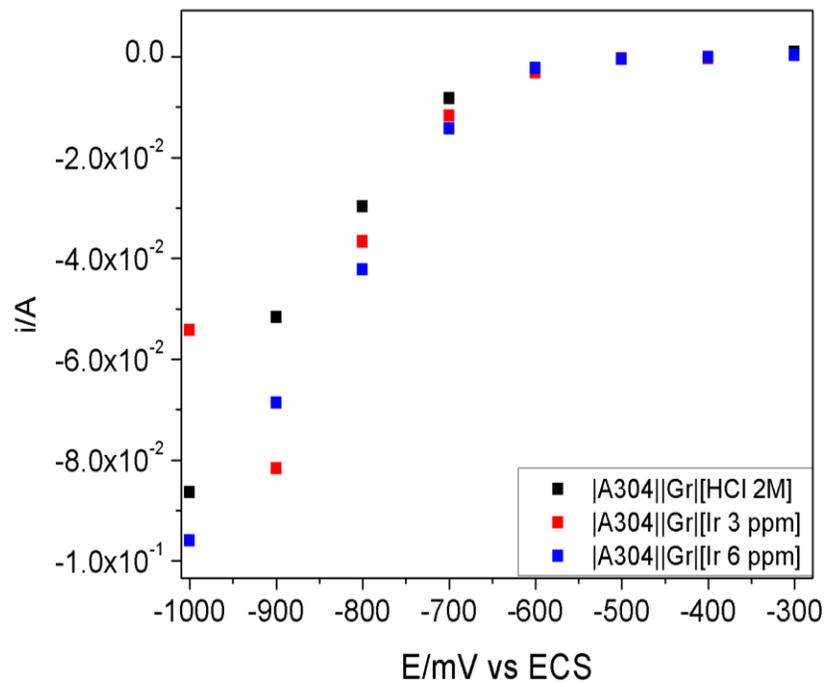
Con la finalidad de acotar los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de iridio se elaboran las curvas  $i$  vs  $E$  a partir de las cronoamperometrías de los distintos electrodos de trabajo CV, A304 y Ti en un intervalo de potencial de -300 a -1000 mV vs ECS. Se utilizan soluciones estándar de 3 y 6 ppm que imitan las concentraciones del iridio



lixiviado a partir de los materiales postconsumidos de la industria cerámica. Las lecturas de corriente para el diagrama  $i$  vs  $E$  son tomadas en el tiempo de electrólisis de 300 segundos.

La figura 4.9 muestra las gráficas  $i$  vs  $E$  del electrolito de ácido clorhídrico sin iridio y con iridio a 3 y 6 ppm realizada a los distintos electrodos (CV, A304 y Ti).





**Figura 4.9** Gráfica  $i$  vs  $E$  de los distintos electrodos de trabajo, (CV, A304 y Ti) a partir de potencial de -300 a -1000 mV vs ECS.



En la figura 4.9 se observa que al incrementar la concentración de iridio aumenta la corriente catódica del depósito iridio en los electrodos de Ti y A304 a partir de un potencial de -700 mV vs ECS. Mientras que para el electrodo de CV el incremento en la corriente catódica del depósito de iridio inicia a partir del potencial -800 mV vs ECS. Es importante mencionar que la evolución de hidrógeno se observó solo en el electrodo A304 a partir de un potencial de -800 mV vs ECS.

Las curvas  $i$  vs  $E$  indican que el proceso de depósito de iridio está controlado por el transporte de masa debido a que, al incrementar el potencial de reducción la corriente de reducción se mantiene estacionaria, en el intervalo de potencial de -300 a -600 mV vs ECS para los electrodos de Ti y A304 y para el electrodo de CV en el intervalo de potencial de -400 a -700 mV vs ECS.

Estos resultados indican que los intervalos de potencial para el depósito es -400 a -1000 mV vs ECS para el electrodo de Ti a 3 y 6 ppm de iridio y -300 a -900 mV vs ECS para el electrodo de A304 a 3 ppm de iridio y -300 a -1000 mV vs ECS a 6 ppm de iridio. Mientras que para el electrodo de CV el depósito es -400 a -1000 mV vs ECS para 3 y 6 ppm de iridio.

Por otra parte, el rango de corriente para el depósito de iridio sobre el Ti para la concentración de 3 ppm es de  $-5 \times 10^{-4}$  a  $-1.3 \times 10^{-2}$  A y de  $-1.1 \times 10^{-3}$  a  $-2.1 \times 10^{-2}$  A para la concentración de 6 ppm. El rango de corriente para el depósito de iridio sobre el A304 para la concentración de 3 ppm es de  $-1.2 \times 10^{-2}$  a  $-8.2 \times 10^{-2}$  A y  $-1.3 \times 10^{-2}$  a  $-9.6 \times 10^{-2}$  A para la concentración de 6 ppm. El rango de corriente del depósito de iridio sobre el CV es de  $-3.9 \times 10^{-4}$  a  $-7.2 \times 10^{-4}$  A para la concentración de 3 ppm y  $-3.4 \times 10^{-4}$  a  $-1.7 \times 10^{-3}$  A para la concentración de 6 ppm.

Los intervalos de potencial en que la corriente se mantiene estacionaria permiten calcular el coeficiente de difusión a partir de la ecuación de Cottrell, considerando el valor de potencial previo en que se realiza el acoplamiento de la reacción de reducción de iridio y la evolución de hidrógeno.



#### 4.2.8 Coeficiente de difusión

A partir de los estudios cronamperométricos se puede calcular el coeficiente de difusión del Ir mediante la ecuación de Cottrell (ecuación 17). Los resultados obtenidos mediante esta técnica se utilizan para construir una gráfica de  $i$  vs  $t^{-1/2}$  cuya pendiente está relacionada con  $\frac{(nFAD^{1/2}C)}{\pi^{1/2}}$ . La ecuación de Cottrell es derivada de la segunda ley de Fick de difusión, y predice la variación de la corriente con el tiempo, cuando un potencial es aplicado. Esta ecuación es limitada a procesos de deposición controlados por el transporte de masa del complejo iónico sobre la superficie del electrodo. [12].

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{(\pi t)^{1/2}} \quad \text{Ecuación (17)}$$

$$D = \frac{m^2\pi}{(nFAC)^2} \quad \text{Ecuación (18)}$$

Donde  $m$  es la pendiente,  $n$  es el número de electrones en el proceso de óxido reducción,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo de trabajo en  $(\text{cm}^2)$ ,  $C$  es la concentración de la especie expresada en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ,  $t$  es el tiempo expresado en segundos y  $D$  es el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ .

La tabla 1 muestra el coeficiente de difusión del Ir ( $D_{\text{Ir}}$ ) calculado, considerando el perfil cronoamperométrico con potencial de  $-600$  mV vs ECS para los electrodos de A304 y  $-700$  mV vs ECS para los electrodos de Ti, y CV, durante 600 segundos para todos los electrodos. Así como considerando  $n=3$ ,  $F= 96500$  y  $C = 1.56 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$  (3 ppm).



**Tabla 4.1** Coeficiente de difusión  $D_{Ir}$  para el iridio a concentración de  $1.56 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup> y los electrodos de Ti, A304 y CV.

<b>Electrodo de trabajo</b>	<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Perfil cronamperométrico E/mV vs ECS</b>	<b><math>D_{Ir}</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>R</b>
<b>Carbón Vítreo (CV)</b>	0.19	-700	$0.401 \times 10^{-1}$	0.9423
<b>Acero inoxidable (A304)</b>	0.20	-600	$6.47 \times 10^{-1}$	0.9460
<b>Titanio (Ti)</b>	0.50	-700	$1.25 \times 10^{-1}$	0.8560

En la tabla 4.1 se aprecia que el valor del  $D_{Ir}$  calculado para el proceso definido por el transporte de masa es diferente para los 3 electrodos de estudio. Los valores de  $D_{Ir}$  de las 3 superficies son del mismo orden de magnitud. También se aprecia que en los electrodos de A304 y CV se tiene una correlación mayor en comparación con la superficie de Ti. El orden de magnitud de los valores de  $D_{Ir}$  de esta investigación concuerdan con lo reportado por Ermakov y colaboradores (2000)  $D_{Ir}$  de  $4.95 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

Los resultados de los valores del  $D_{Ir}$  indican que se está depositando Ir en las superficies de los electrodos de CV, A304 y Ti.

Con el fin de verificar el depósito masivo sobre los substratos de estudio se realizan cronamperometrías y cronopotenciometrías en una solución 3 ppm durante 7200 segundos; imponiendo el primer potencial de depósito masivo indicado por las curvas  $i$  vs  $E$  (-700 mV vs ECS para Ti y CV y -800 mV vs ECS para CV) y una corriente de  $-4.7 \times 10^{-2}$  A en los 3 electrodos en estudio.

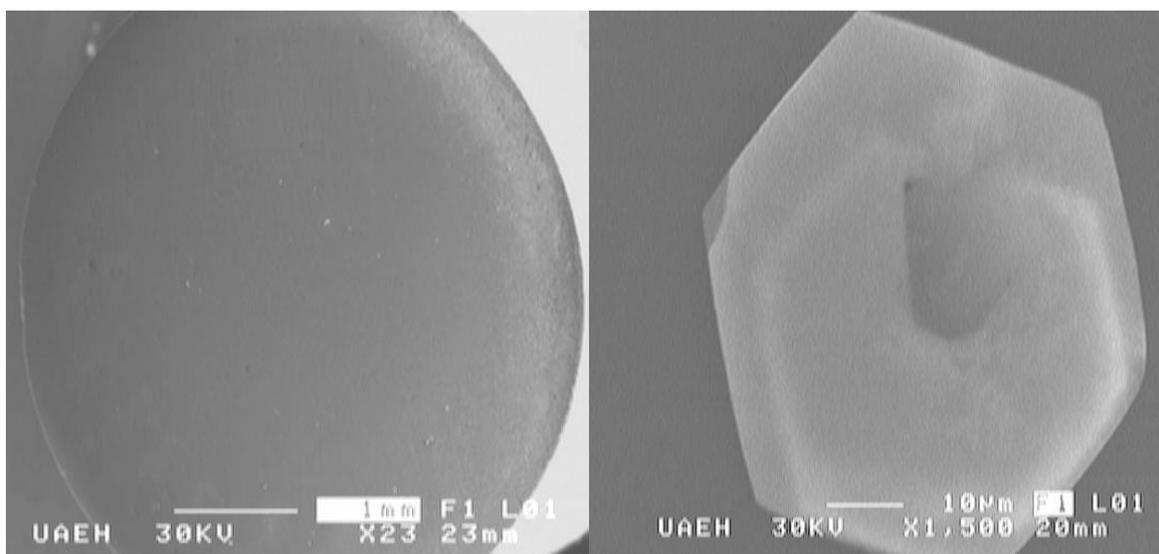
La caracterización química por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) de las placas después de realizar cronamperometrías a 7200 segundos indican la presencia de iridio en porcentajes de 1 % (p/p) en acero inoxidable (A304) al mantener constante el



potencial de -700 mV vs ECS. La caracterización química de las superficies de los electrodos de Ti y CV no presenta Ir depositado. La ausencia del depósito de iridio en los electrodos de CV y Ti por cronoamperometría se debe al corto tiempo de electrólisis ya que la corriente catódica de estos electrodos está en el orden de magnitud de  $-10^{-4}$  A y la del acero inoxidable A304 de  $-10^{-2}$  A.

Por otro lado, la caracterización por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) de las placas después de realizar cronopotenciometría a  $-4.7 \times 10^{-2}$  A durante 7200 segundos, indican que se tiene un depósito de iridio de 5.09 % (p/p) para la placa de Acero Inoxidable (A304), 0.61 % (p/p) para la placa de Ti y 0.17 % (p/p) para la placa de CV. Es importante mencionar que el potenciales de los estudios cronopotenciometricos en los electrodos de Ti, A304 y CV se encuentran en el orden de depósito indicado por las curvas  $i$  vs  $E$  (figura 4.8).

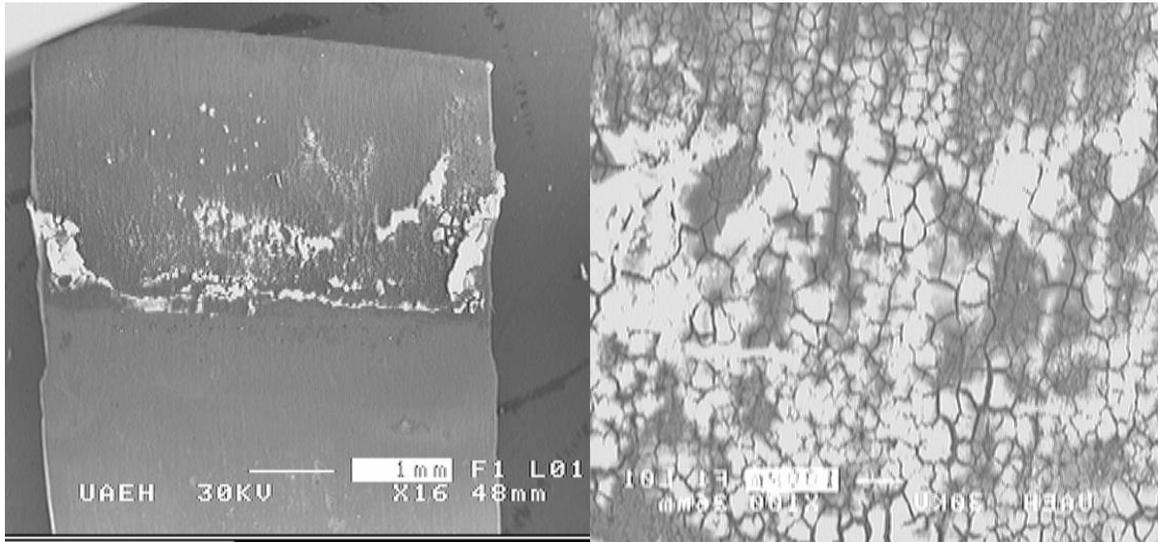
Las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se muestran las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de las placas de CV, A304 y Ti y usadas como substratos para el depósito de iridio después de realizar el perfil cronopotenciométrico manteniendo la corriente a  $-4.7 \times 10^{-2}$  A durante 7200 segundos en un solución estándar de 3 ppm.



**Figura 4.10** Microscopia de la placa de Carbón Vítreo CV a magnificaciones de 230X y 1500X.

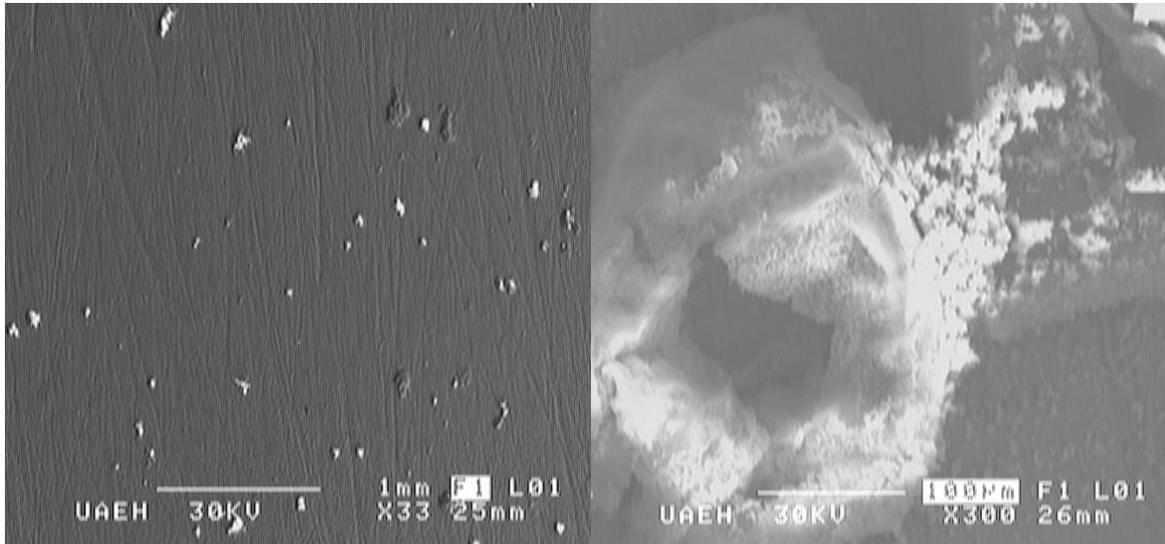


En la figura 4.10 a 230X se aprecia baja cantidad de gránulos de Ir depositado, al realizar una ampliación puntual a 1500X se puede observar un cristal de iridio depositado de tamaño cercano a los 50 micrómetros sobre la superficie del substrato de CV.



**Figura 4.11** Microscopia de la placa de Acero Inoxidable A304 a magnificaciones de 16X y 100X.

En la figura 4.11 a 16X se aprecia la formación del depósito de iridio en forma granular sobre la placa de Acero Inoxidable (A304). Además se observa que el depósito es irregular y que se tiene una mayor cantidad de este en las partes laterales de la placa. La imagen a 100X muestra el aglomerado del depósito de iridio.



**Figura 4.12** Microscopia de la placa de Titanio Ti a magnificaciones de 33X y 300X.

En la figura 4.12 a 33X se aprecia menor cantidad de gránulos de iridio sobre la placa de Ti en comparación con la de A304. Sin embargo, al realizar la amplificación a 300X se puede observar un aglomerado granular de tamaño cercano a los 200 micrómetros.

Estos resultados indican que se deposita iridio a partir de soluciones estándar de 3 y 6 ppm manteniendo la corriente a  $-4.7 \times 10^{-2}$  A, presentando mayor depósito sobre el electrodo de acero inoxidable A304 y Ti.

Con la finalidad de corroborar el depósito de iridio a partir de los datos experimentales obtenidos, se realiza el depósito masivo en un sistema de dos electrodos utilizando grafito como contraelectrodo y utilizando las soluciones obtenidas de la electrolixiviación de las placas provenientes de las boquillas de los hornos calentados por arco eléctrico.

### **4.3 Macroelectrólisis de Electro-depósito**

La tabla 4.2 muestra el análisis de emisión de energía de los elementos de interés sobre el sustrato de titanio obtenidos por EDS cuando se aplica una densidad de corriente de  $-0.075$   $\text{mAcm}^{-2}$  (corriente de  $-4.7 \times 10^{-2}$  A) durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio lixiviado.



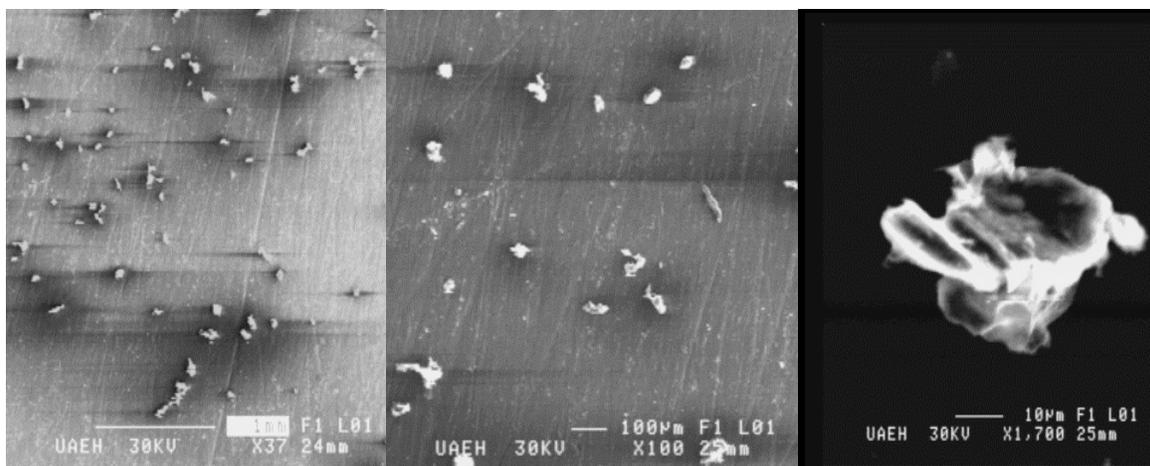
Al realizar el depósito sobre titanio se obtiene un porcentaje de iridio correspondiente al 1.10% (m/m) sobre un área analizada a 1000X

**Tabla 4.2** Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el substrato de titanio a una magnificación de 1000X.

<b>K. Ratio (calc)</b>	<b>% Elemental (m/m)</b>
<b>Ir-L</b>	1.10
<b>WO<sub>3</sub>-L</b>	1.22
<b>TiO<sub>2</sub>-K</b>	94.30
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K</b>	2.75
<b>CO<sub>2</sub>-K</b>	0.61
<b>Cl-K</b>	0.02
<b>Total</b>	100.00

La figura 4.13 muestra las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido a 37X, 100X y 1700X sobre el substrato de Ti, al imponer una densidad de corriente de  $-0.075 \text{ mAcm}^{-2}$  (corriente de  $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ ) durante 7200 segundos.

Las micrografías indican que las partículas depositadas de iridio sobre la placa de Ti no tiene una forma cristalina definida y que el de tamaño promedio de estas son de 50 micrómetros (1700X).



**Figura 4.13** Micrografías del sustrato de titanio después de aplicar una densidad de corriente de  $0.075 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 7200 segundos a magnificaciones de 37X, 100X y 1700X.

La tabla 4.3 muestra el análisis de emisión de energía de los elementos de interés sobre el sustrato de acero inoxidable A304 obtenidos por EDS al imponer una densidad de corriente aplicando una densidad de corriente de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  (corriente de  $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ ) durante 7200 segundos sobre la solución M10 con 7.756 ppm de iridio lixiviado o 0.232 mg de iridio presente en los 30 ml del electrolito.

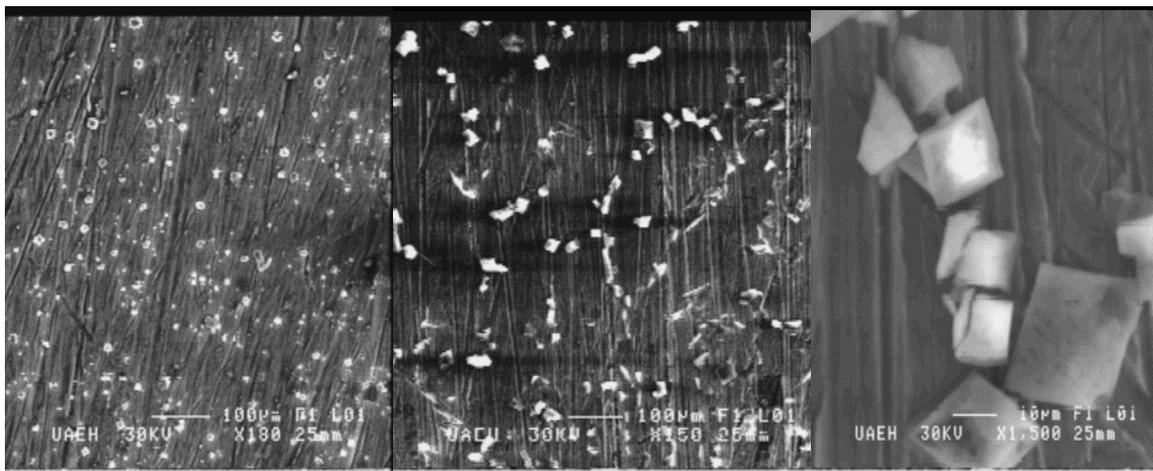
**Tabla 4.3** Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el sustrato de acero inoxidable A304

<b>K. Ratio (calc)</b>	<b>% Elemental (m/m)</b>
<b>Ir-L</b>	1.11
<b>WO<sub>3</sub>-L</b>	0.00
<b>TiO<sub>2</sub>-K</b>	0.11
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K</b>	69.55
<b>CO<sub>2</sub>-K</b>	1.53
<b>Cl-K</b>	8.50
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K</b>	19.20
<b>Total</b>	100.00



La tabla 4.3 indica que se tiene un depósito 1.11 % de iridio (m/m) sobre un área analizada a 1500X. Los resultados del análisis gravimétrico indican que se realizó el depósito de una masa de 1 mg.

La figura 4.14 muestra las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido a magnificaciones de 180X, 750X y 1500X sobre el sustrato de acero inoxidable A304, al aplicar una densidad de corriente de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  (corriente de  $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ ) durante 7200 segundos.



**Figura 4.14** Micrografías del sustrato de acero inoxidable A304 después del electrodeposición imponiendo una densidad de corriente de  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 7200 segundos a magnificaciones de 180X, 750X y 1500X.

Las micrografías de la figura 4.14 indican mayor cantidad de depósito de iridio en comparación con el electrodo de titanio en todas las magnificaciones. El depósito sobre el electrodo de acero inoxidable A304 presenta un tamaño promedio de 20 micrómetros a magnificaciones de 1500X y una forma cristalina con superficie laminar.

El bajo contenido de gránulos de depósito sobre el sustrato de Ti es debido a la alta adsorción de cloruros sobre la superficie del electrodo y concuerda con lo reportado en la literatura <sup>[12]</sup>. Siendo el electrodo de acero inoxidable A304 el electrodo con mejor posibilidad de depositar el iridio con una eficiencia de 43.10 % sobre una solución de 7.756 ppm de iridio lixiviado proveniente de las boquillas de hornos calentados por arco eléctrico.



#### 4.4 Análisis gravimétrico para el depósito de iridio

El análisis gravimétrico del proceso de electrodeposición considera la diferencia de masa de las placas utilizadas como sustrato, antes y después del proceso de electrodeposición ( $m_1$ ) y ( $m_2$ ) respectivamente. Esta diferencia de peso proporciona la masa de iridio presente en el sustrato ( $m_{dep}$ ); la cual corresponde a 1 mg depositado sobre acero inoxidable. Además se utiliza el resultado de la caracterización de iridio presente en el electrolito por ICP el cual corresponde a 7.756 ppm ( $m_{lix}$ ). Para posteriormente obtener el rendimiento de iridio depositado mediante la ecuación 17, el cual representa un 43.10 % de iridio electrodepositado en el sustrato de acero inoxidable A304.

$$R_{dep} = \frac{m_{lix} - m_{dep}}{m_{lix}} * 100 \quad \text{Ecuación (17)}$$

Los resultados obtenidos en este capítulo 4 indican que el Ir proveniente de soluciones de la electrolixiviación de placas de las boquillas de hornos calentados por arco eléctrico, se recupera en su forma metálica sobre Ti y A304. Presentando una recuperación de 43.10 % cuando se utiliza un arreglo de electrodo con grafito como contraelectrodo y utilizando cronpotenciometría aplicando a una densidad de corriente de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  (corriente de  $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ ) sobre el electrodo de acero inoxidable A304.

# Conclusiones



El proyecto de Disolución anódica y electrodeposición de iridio en medio ácido, proveniente de boquillas de hornos de arco eléctrico presenta las siguientes conclusiones.

### ***DEL PROCESO DE ELECTROLIXIVIACIÓN***

- El estudio de dureza y de caracterización morfológica y química de placas metálicas de los materiales postconsumidos indica que el iridio se encuentra disperso en las paredes de la placa metálica con una profundidad de 214.71  $\mu\text{m}$  con una dureza promedio de 36.5 HRD, por lo que se utiliza para la configuración de los electrodos un disco de corte de MetAbrase para materiales no ferrosos con una mezcla de SiC número 10-4250-010. Así mismo la caracterización morfológica indica que las boquillas de hornos de arco eléctrico tienen una superficie rugosa ocasionada por la abrasión de flujo de la fibra cerámica y que estas tienen incrustaciones de cerámica que hacen de la boquilla una superficie metálica irregular.
- El estudio termodinámico indica la formación de dos especies de complejos metálicos de Ir con cloruros, (III y IV), el análisis de las concentraciones de ácido clorhídrico indica que la ventana de pH aumenta al aumentar la concentración de HCl. Las especies de iridio (III)  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  y (IV)  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  aparecen en función de la concentración de iridio, en el sistema Ir-Cl. Por lo que; para obtener las especies complejas es necesario aplicar un potencial superior de 579 mV vs ECS y mantener un pH inferior a 2.5.
- El estudio de microelectrólisis por voltamperometría cíclica con arreglo de celda de 3 electrodos con placas metálicas embebidas en resina como electrodo de trabajo, usando grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de calomel saturado indica 2 procesos (b1 y b2) durante el barrido anódico atribuidos a la lixiviación de iridio. Los cuales presentan en los intervalos de potencial de  $-700$  a  $-294$  mV vs ECS y de  $-294$  a  $796$  mV vs ECS respectivamente. El barrido de potencial catódico indica reducción atribuido a las especies oxidadas de Ir disueltas en el barrido directo y la reacción acoplada de evolución de hidrógeno. También indican que la densidad de corriente en donde inicia el proceso de lixiviación de iridio es de  $1 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ .



- El estudio de microelectrólisis por cronopotenciometría a 120 minutos variando la concentración a 2, 1.5, 1 y 0.5 M de HCl, indica la aparición de 2 pendientes, la primera pendiente atribuida a la disolución del medio y la segunda a las especies solubles de Ir (III) y (IV). La segunda pendiente inicia en un potencial que oscila entre de 300 y 350 mV vs ECS para todas en las concentraciones de HCl en estudio. Este intervalo de potencial concuerda con el segundo procesos de lixiviación (b2) presente en los resultados de voltamperometría cíclica.
- Los resultados de microelectrólisis por cronoamperometría permitió generar curvas  $j$  vs  $E$  indicando que el potencial de lixiviación de iridio es de 350 a 1000 mV vs ECS, y la densidad de corriente de lixiviación de es  $5 \times 10^{-1}$  a  $35 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ . El intervalo de potencial obtenido en las curvas  $j$  vs  $E$  concuerda con la pendiente de lixiviación mostrada en la cronopotenciometria atribuida a la lixiviación de iridio, así como el proceso (b2) mostrado en el voltamperograma y el potencial obtenido en el diagrama de Pourbaix. El rango de densidad de corriente en las curvas  $j$  vs  $E$  se encuentra en un orden de magnitud menor  $1 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$  al obtenido por voltamperometria, este resultado se debe a la modificación en la superficie de la placa después de realizar diversos análisis electroquímicos.
- Los estudios de macroelectrólisis por cronopotenciometría en un sistema de 3 electrodos aplicando una densidad de corriente de a  $4 \times 10^{-1} \text{ mA}$  indica que se tiene una mayor lixiviación de Ir que al aplicar un potencial de 500 mV vs ECS, 0.2 y 0.172 ppm de Ir respectivamente. Lo que define a la técnica de cronopotenciometría como la mejor técnica para la lixiviación de iridio en un arreglo de 2 electrodos.
- Los estudios de macroelectrólisis por cronopotenciometría en un sistema de 2 electrodos aplicando una densidad de corriente de  $35 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$  indican que se lleva a cabo la lixiviación de Iridio. La caracterización de las soluciones obtenidas de la macroelectrólisis por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento (ICP) indica que se obtiene 7.756 ppm de Ir en un tiempo de 7200 segundos en 30 ml de solución de HCl 2 M. El iridio total recuperado en una muestra indica que el mejor proceso para su recuperacion es de forma escalonada obteniendo Ir lixiviado de 36.001 ppm que corresponde a 52.31 % de iridio recuperado.



## ***DEL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO***

- El análisis termodinámico a las condiciones de obtenido por electrolixiviación a una concentración de 2M de HCl y  $1.56 \times 10^{-5}$  M de Ir. indica que las especies complejas de Ir (IV) y (III) se reduce en un potencial de 610 mV vs ECS.  
La especie compleja de Ir (III) se reduce en un potencial de 406 mV vs ECS a la especie metálica.
- Los estudios de microelectrólisis por voltamperometría cíclica manteniendo el potencial catódico a -600 mV vs ECS, en una solución sintética de 6 ppm de Ir indican que los mejores arreglos de celdas para el depósito de Ir es cuando se emplean CV, Acero Inoxidable A304 y Ti como electrodos de trabajo y grafito como contraelectrodo. Debido a que se obtiene una mayor transformación de las especies iónicas de Ir a su forma metálica respecto a los arreglos que emplean como contraelectrodo [Ti-RuO<sub>2</sub>]
- El estudio de microelectrólisis por cronoamperometría en soluciones sintética de Ir permite construir curvas  $j$  vs  $E$ , que indican que le proceso de depósito está controlado por el transporte de masa. Los intervalos de potencial para el depósito de Ir en una solución sintética de 3 ppm son de -400 a -1000 mV vs ECS, -300 a -900 mV vs ECS y -400 a -1000 mV vs ECS para los electrodos de Ti, acero inoxidable A304 y CV respetivamente. Mientras que para una solución de 6 ppm de Ir los intervalos de potencial para el depósito de Ir son de -400 a -1000 mV vs ECS, -300 a -1000 mV vs ECS y -400 a -1000 mV vs ECS para los electrodos de Ti, A304 y CV respetivamente. Los intervalos de corriente para el depósito de iridio a concentración de 3 ppm es de  $-3.9 \times 10^{-4}$  a  $-7.2 \times 10^{-4}$  A,  $-5 \times 10^{-4}$  a  $-1.3 \times 10^{-2}$  A,  $-1.2 \times 10^{-2}$  a  $-8.2 \times 10^{-2}$  A y para CV, A304 y Ti respectivamente. Mientras que para soluciones de 6 ppm de Ir los intervalos de corriente son de  $-1.1 \times 10^{-3}$  a  $-2.1 \times 10^{-2}$  A  $-1.3 \times 10^{-2}$  a  $-9.6 \times 10^{-2}$  A -  $3.4 \times 10^{-4}$  a  $-1.7 \times 10^{-3}$  A para Ti, A304 y CV.
- El coeficiente de difusión de Ir obtenido de soluciones sintéticas cuando se utiliza de CV, A304 y Ti ( $0.401 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>,  $6.47 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> y  $1.25 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> respectivamente) concuerda con lo reportado por Ermakov y colaboradores  $D_{Ir}$  de



$4.95 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; lo cual indica que se está llevando a cabo el depósito de Ir en las superficies de CV, A304 y Ti.

- El estudio de microelectrólisis por cronopotenciometría al mantener constante una corriente de  $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$  en un sistema de 3 electrodos en una solución de Ir de 3ppm indica que se obtiene mayor cantidad de gránulos de depósito sobre acero inoxidable A304 y Ti. Estos substratos son utilizados en el proceso de electrodeposición de Ir proveniente del electrolito de la lixiviación las boquillas de los hornos eléctricos en un sistema de 2 electrodos.
- Los estudios de macroelectrólisis a densidad de corriente constante  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 7200 s de la solución lixiviada de los hornos calentados por arco eléctrico en el sistema de 2 electrodos indican que el mejor electrodo para llevar a cabo el depósito de Ir es el acero inoxidable A304. Generando un depósito de iridio metálico con una masa de 1 mg el cual representa un 43.10 % de iridio.

Este trabajo de investigación sirvió para comprobar la viabilidad de la recuperación de Ir en solución y en forma metálica proveniente de materiales postconsumidos utilizando técnicas electroquímicas. Debido a que se logró un control galvanostático con 52.31 % de Ir en forma de iones en una solución de HCl, no agresiva, menos tóxicas y con menor concentración de ácido que los métodos tradicionales. Así como un 43.10 % de Ir recuperado de forma metálica al encontrar el mejor arreglo de celda y las condiciones de control energético de densidad de corriente para llevar a cabo el depósito. Además los resultados y publicaciones obtenidas en este trabajo se suman a las escasas referencias de procesos de recuperación de iridio en su forma iónica y metálica <sup>[82,83]</sup>.

Estos resultados establecen objetivos para realizar estudios sistemáticos y de escalamiento de recuperación de Ir de desechos industriales en su forma de iones metálicos y en forma metálica. Más allá de un estudio electroquímico fundamental, se establecen las condiciones de procesos más económicos para la recuperación y disposición de Ir, metal de alto valor económico y tecnológico.



## Bibliografía

- [1] Wen-Ding Huang, Hung Cao, Sanchali Deb, Mu Chiao, J.C. Chiao (2011) A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film, *Sensors and Actuators A*, 169; 1– 11
- [2] T. M. Silva, A. M. P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Walls, M. Da Cunha Belo (1998) “Electronic structure of iridium oxide films formed in neutral phosphate buffer solution” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 441; 5-12
- [3] Ingrid Anne Lervik, Mikhail Tsyarkin, Lars-Erik Owe, Svein Sunde (2010) “Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645; 135–142
- [4] Dana-Hurlbut (1959) “Manual de Mineralogía” 2da. Edición. Ed. Reverte, México: 578
- [5] Anuario estadístico (2011) Dirección General de Minas, Secretaria de Economía, Instituto Nacional de Estadística y Geografía
- [6] National Academy of sciences (1961) “The radiochemistry of iridium” *National Research Council Report NAS-3045*
- [7] Innocenzo G. Casella, Michela Contursi, Rosanna Toniolo (2015) “Anodic electrodeposition of iridium oxide particles on glassy carbon surfaces and their electrochemical/SEM/XPS characterization” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736; 147–152
- [8] Cobos, H. O. F. y Tistancho, R. J. L. (2006) "Estudio de electroquímico de la reducción del peróxido de hidrógeno sobre aleaciones en la industria joyera." *Scientia et Technica* 12 (30): 349 - 354.
- [9] Méndez G. M. E., Richard B. J. M. (2008) "Electrochemical growth of hydrous iridium (III) and (IV) oxide on platinum substrate." *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 31(1): 71-78
- [10] George B. Kauffman and Robin D. Myers (1978) “The recovery of iridium from laboratory residues” *Journal of the Less-Common Metals*, 60, 1 - 3
- [11] Grajales T. M., Palacios, M. F., López G. J. E. (2007). "Disolución de platino en ácido clorhídrico inducida por voltaje alterno." *El hombre y la maquina* (28): 46-53
- [12] J. M. Bisang (2006) “Producción electroquímica de polvos metálicos”. *Asociación Argentina de Materiales*, 3(12): 2-13



- [13] Norazzizi Nordin, Siti Fathrita Mohd Amir, Riyanto, Mohamed Rozali Othman (2013) “Textile Industries Wastewater Treatment by Electrochemical Oxidation Technique Using Metal Plate” *Int. J. Electrochem. Sci*, 8 11403 – 11415
- [14] K. K. Chatterjee (2007) “Uso de los metales y minerales metálicos” Ed. New Age International Publisher, New Delhi
- [15] George M. W. (2008). “Platinum-group metals” U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries (*USGS Mineral Resources Program*).
- [16] Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada versión (2012) Estadísticas básicas por producto para minerales metálicos y no metálicos Capítulo IV: 515
- [17] Cotton y Wilkinson, (1996). “*Química Inorgánica Avanzada*” Ed. Limusa, México: 1669
- [18] Michael, W.G. (2007). “*Platinum-Group Metals*.” U.S. Geological Survey.
- [19] Hunt L. B. (1969). “*Availability of the Platinum Metals*.” *Platinum Metals Rev*, 4: 126-138
- [20] Z. B. Bao, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai (2011). “Effects of thermal exposure on Ir-based alloys with and without Pt coating” *Corrosion Science*, 53, 1224– 1229
- [21] Stéphane Fierro, Agnieszka Kapałka, Olivier Frey, Milena Koudelka, Christos Comninellis, (2010). “Microelectrode-array of IrO<sub>2</sub> prepared by thermal treatment of pure Ir” *Electrochemistry Communications*, 12, 587–591
- [22] Takeuchi R., (2000) “Iridium complex-catalyzed allylic alkylation” *Polihedrom*, 19, 557-561
- [23] Cifuentes L. and Glasner R., (2003) “Kinetics of the electrolytic Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oxidation on various anode materials” *Revista de Metalurgia*, 39, 260-267
- [24] Rodríguez H. y Hoyos B., (2004) “Electro-oxidación de etanol en mezclas platino-iridio codepositadas sobre carbón vítreo” *Dyna, Universidad Nacional de Colombia*, 71, 55-56
- [25] Ríos M. L. M., Macias Z.J.V., Zirino W.A.R., (2003) “Iridio, una opción para medir el potencial redox” *Ciencias Marianas*, 29 (4): 509-520
- [26] Saeid Kakooei, Mokhtar Che Ismail, Bambang Ari Wahjoedi, (2013) “Electrochemical Study of Iridium Oxide Coating on Stainless Steel Substrate” *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 3290 – 3301



- [27] Scott H. Brewer, Dwi Wicaksana, Jon-Paul Maria, Angus I. Kingon, Stefan Franzen, (2005) “Investigation of the electrical and optical properties of iridium oxide by reflectance FTIR spectroscopy and density functional theory calculations” *Chemical Physics* 313, 25–31
- [28] Juan Francisco Rivera, Isabelle Pignot-Paintrand, Eduardo Pereira, Bernabé L. Rivas, Jean-Claude Moutet, (2013) “Electrosynthesized iridium oxide-polymer nanocomposite thin films for electrocatalytic oxidation of arsenic (III)” *Electrochimica Acta*, 110, 465–473
- [29] Patrick Steegstra and Elisabet Ahlberg, (2012) “Involvement of nanoparticles in the electrodeposition of hydrous iridium oxide films” *Electrochimica Acta*, 68, 206–213
- [30] Wen-Ding Huang, Hung Cao, Sanchali Deb, Mu Chiao, J.C. Chiao (2011) A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film, *Sensors and Actuators A*, 169; 1– 11
- [31] Alguacil, F.J. (1995). “El refinado de los metales del grupo del platino.” *Rev. Metal. Madrid*, 31(4): 246-255
- [32] LinHua Zoua, Jing Chen, Yong Huang, (2004) “An alternative way to separating Ir (IV) and Rh (III) ions from a mixed chloride solution with added stannous chloride” *Hydrometallurgy*, 72, 31–37
- [33] P. P. Sun, M.S. Lee (2011) “Separation of Ir(IV) and Rh(III) from mixed chloride solutions by solvent extraction” *Hydrometallurgy*, 105, 334–340
- [34] N. Schubert, M. Schneider, A. Michealis, (2013) “The mechanism of anodic dissolution of cobalt in neutral and alkaline electrolyte at high current density” *Electrochimica Acta*, 113, 748-754
- [35] C. Dorfling, G. Akdogan, S.M. Bradshaw, J.J. Eksteen, (2013) “Estimation of Rh, Ru, and Ir leaching kinetics during the sulfuric acid pressure leaching of Ni–Cu matte as a function of temperature, pressure, and acid concentration” *Hydrometallurgy*, 138, 21–32
- [36] Ashok Mhaske and Purushottam Dhadke, (2002) “Extraction separation studies of Os, Ru and Ir using Cyanex 921 in toluene” *Hydrometallurgy*, 63, 207– 214
- [37] E. K. Ohriner (2008) “Purification of iridium by electron beam melting” *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 633–640



- [38] Elaheh Baghban, Arjomand Mehrabani-Zeinabad, Ahmad Moheb, (2014) “The effects of operational parameters on the electrochemical removal of cadmium ion from dilute aqueous solutions” *Hydrometallurgy*, 149, 97–105
- [39] G. Benke and W. Gnot, (2002) “The electrochemical dissolution of platinum” *Hydrometallurgy*, 64, 205–218
- [40] Anant Patel, Richard Dawson (2015) “Recovery of platinum group metal value via potassium iodide leaching” *Hydrometallurgy*, 157, 219–225
- [41] P. S. Patil, R.K. Kawar, S.B. Sadale, (2005) “Electrochromism in spray deposited iridium oxide thin films” *Electrochimica Acta*, 50, 2527–2532
- [42] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, (2000) “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry” *Electrochimica Acta*, 45, 2575–2594
- [43] Francesco Ricci, Gianluca Adornetto, Giuseppe Palleschi, (2012) “A review of experimental aspects of electrochemical immunosensors” *Electrochimica Acta*, 84, 74– 83
- [44] O. N. Kononova \*, A.M. Melnikov, T.V. Borisova (2012) “Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate–chloride solutions” *Hydrometallurgy* 117-118; 101–107
- [45] M. Knothe, k. Schwarz y H. Förster (1991), “Iridium Recovery from Compact Metal Scrap” *Journal of the Less-Common Metals*, 168, 249-255
- [46] B. Heshmatpour y R. L. Heestand (1985) “Recovery of iridium from scrap and residues” *Journal of the Less-Common Metals*, 105 119 – 128
- [47] D. F. C. Morris y T. J. Ritter (1978) “separation of iridium by use of sodium tetrahydroborate” *Hydrometallurgy*, 3 297—300
- [48] Emre Birinci, Mustafa Gülfen, Ali Osman Aydın, (2009) “Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin” *Hydrometallurgy* 95; 15–21
- [49] Aleksandar N. Nikoloski, Kwang-Loon Ang, Dan Li (2015) “Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins” *Hydrometallurgy*; 152; 20–32
- [50] P. P. Sun, J.Y. Lee, M.S. Lee (2012) “Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins” *Hydrometallurgy*, 113–114; 200–204



- [51] Pickering W. F. (1976). “Química Analítica Moderna”. Ed. Reverte, 688 páginas
- [52] Javier Ávila and Joan Genescá, (1987) Mas allá de la Herrumbre, Fondo de Cultura Económica 1ra. Ed., ISBN 968-16-2396-7
- [53] John C. Eklund, Frank Marken, David N. Waller and Richard G. Compton, (1996) “Voltammetry in the presence of ultrasound: A novel sono-electrode geometry” *Electrochimica Acta*, 41, 1541-1547
- [54] R. Senthamarai, L. Rajendran, (2008) “A comparison of diffusion-limited currents at microelectrodes of various geometries for EC’ reactions” *Electrochimica Acta*, 53, 3566–3578
- [55] Román Bataller, José Manuel Gandía, Eduardo García-Breijo, Miguel Alcañiz, Juan Soto (2015) “A study of the importance of the cell geometry in non-Faradaic systems. A new definition of the cell constant for conductivity measurement” *Electrochimica Acta* 153 263–272
- [56] Enrique Otero Huerta, Corrosión y degradación de materiales, Ed. Síntesis, España, (2001) ISBN847-73-8518-1
- [57] Pingarrón Carrazón J.M. y Sánchez Batanero, Química electroanalítica, Ed. Síntesis, España 2003.
- [58] “Recuperación selectiva de “DORE” (Au-Ag) de disoluciones provenientes de la lixiviación de minerales, utilizando un reactor electroquímico, FM01-LC” M.C. Víctor Esteban Reyes Cruz, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias, UAM, México 2002
- [59] Gilbert W. Castellán, Físicoquímica, Ed. Addison Wesley Longman.
- [60] Química Física Termodinámica química, Toray-Masson, S.A. Barcelona
- [61] [https://www5.uva.es/guia\\_docente/uploads/2011/446/42089/1/Documento36.pdf](https://www5.uva.es/guia_docente/uploads/2011/446/42089/1/Documento36.pdf)
- [62] Manis Kumar Jha, Jae-chun Lee, Min-seuk Kim, Jinki Jeong, Byung-Su Kim, Vinay Kumar (2013) “Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review” *Hydrometallurgy*, 133; 23–32
- [63] Yoshinao Hoshi, Eiji Tada, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru, (2012) “Effect of potential cycling on dissolution of equimolar Pt–M (M: Co, Ni, Fe) alloys in sulfuric acid solution” *Electrochimica Acta*, 85, 268-272



- [64] J. Greeley, J.K. Nørskov, (2007) “Electrochemical dissolution of Surface alloys in acids: Thermodynamic trends from first principles calculations” *Electrochimica Acta*, 52, 5829-5836
- [65] K. Joudkazis, J. Joudkazytê, T. Joudienê, V. Šukiene, I. Savickaja, (2006) “Alternative view of anodic Surface oxidation of noble metals” *Electrochimica Acta*, 51, 6159-6169
- [66] Inês T.E. Fonseca, M. Irene Lopes, M. Teresa C. Portela (1996) “A comparative voltammetric study of the Ir||H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Ir||HClO<sub>4</sub> aqueous interfaces” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 415, 89-96
- [67] Anna Ignaszak y Előd Gyenge (2013) “Differential potential pulse deposition of amorphous osmium thin films and electrocatalytic activity for borohydride oxidation in alkaline media” *Electrochimica Acta*, 95; 268-274
- [68] Susan Warren, Rodica Doaga, Timothy McCormac, Eithne Dempsey (2008) Electrochemical studies of osmium-(pyrrole-methyl) pyridine-co-polymers deposited using the membrane template method, *Electrochimica Acta*, 53; 4550-4556
- [69] M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao (2009) “Studies on the feasibility of electrochemicals recovery of palladium from high-level liquid waste” *Electrochimica Acta* 54, 1083–1088
- [70] Ya Li, Rou Yuan, Yaqin Chai, Zhongju Song (2011) “Electrodeposition of gold-platinum alloy nanoparticles on carbon nanotubes as electrochemical sensing interface of sensitive detection of number marker” *Electrochimica Acta* 56, 6715–6721
- [71] V.S. Bagotzky y A.M. Skundin (1985) “Electrocatalysts on supports—III. Electrocatalytic and adsorption properties of microdeposits and thin films of platinum group metals” *Electrochimica Acta*, 30, 485-491
- [72] Shulin Qina, Xiangdong Lib, Ting Zhangb, Weiguo Ronga, (2011) “Pretreatment of Chemical Cleaning Wastewater by Microelectrolysis Process” *Procedia Environmental Sciences*, 10 1154 – 1158
- [73] Sydney H. Avner, (1998), Introducción a la Metalurgia Física, 2da Edición, Ed. McGrawHill, México, ISBN 968-6046-01-1
- [74]<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/101a200/nspn0163.pdf>



- [75] Angus J. Wilkinson and Peter B. Hirsch, (1997) Electron Diffraction Based Techniques in Scanning Electron Microscopy of Bulk Materials, *Micron* Vol. 28, No. 4, pp. 279-308, 1997
- [76] <http://www.kemi.kth.se/medusa/>
- [77] Advanced Measurement Technology. Inc. Princeton Applied Research, Command set Handbook, Potentiostat/Galvanostat Model 263<sup>a</sup>
- [78] Ya Li, Ruo Yuan, Yaqin Chai, Zhongju Song, (2011) “Electrodeposition of gold–platinum alloy nanoparticles on carbon nanotubes as electrochemical sensing interface for sensitive detection of tumor marker” *Electrochimica Acta* 56 6715– 6721
- [79] <https://smp.es/tungsteno>
- [80] J. R. Parga y F.R. Carrillo (1995) <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>
- [81] Cañizares P., Martínez F. Sáez C., Rodrigo M. A. (2009) “La electrocoagulación, una alternativa al proceso convencional de coagulación de aguas residuales” *AFINIDAD LXVI*, 539, 27-37.
- [82] Sixto Sael Serrano López, Víctor Esteban Reyes-Cruz, Clara Hilda Rios-Reyes and María Aurora Veloz Rodríguez, (2014) “Thermodynamic study of Iridium in HCl: The effect of concentration” *Advanced Materials Research*. 976  
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.976.179
- [83] S. S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, J. A. Cobos-Murcia, M. A. Veloz Rodríguez, J. Hernandez Avila, (2015) “Study of Iridium electrodeposition on Ti and A304” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 9933 – 9942

## ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO SOBRE DISTINTOS SUBSTRATOS

S.S. Serrano Lopez<sup>1</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>1\*</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>2</sup>, J. Hernandez Avila<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. <sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras. Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D. F. C.P. 03840 México.

\*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

### RESUMEN

El iridio es considerado un material valioso debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas[1,2,3]. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, es necesaria su recuperación a partir de materiales industriales postconsumidos y de los efluentes industriales [4,5]. En este trabajo se presenta el estudio del depósito de iridio sobre substratos de Titanio (Ti), Carbón Vítreo (CV) y Acero Inoxidable (A304) utilizando técnicas electroquímicas. Los resultados de voltamperometría cíclica muestran respuesta de reducción de iridio en soluciones estándares de 50 a 3 ppm para los 3 electrodos de trabajo. Los resultados del análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) confirman el depósito de iridio mayoritariamente en acero inoxidable A304.

**Palabras Clave:** Voltamperometría Cíclica, Cronoamperometría, Iridio, Substratos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El iridio es considerado un material valioso debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas aunado a esto la extracción de este metal en el mundo es limitada ocupando el lugar 77 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre [1,2,3]. Para la recuperación de iridio se utilizan las técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas; sin embargo, estas técnicas incluyen el uso de resinas iónicas, extracción con solventes y la recuperación por agentes reductores. Lo que implica gran cantidad de solventes y un limitado porcentaje de recuperación dada la baja selectividad del metal [4,5]. Las técnicas electroquímicas se muestran como una alternativa en la recuperación del grupo del platino [6,7,8]; sin embargo, actualmente la recuperación de iridio por vía electroquímica no ha sido ampliamente explorada [9,10]. Serrano y colaboradores (2014), han mostrado la viabilidad de electrolixiviación de iridio en forma de complejos en ácido clorhídrico a partir de los materiales postconsumidos de la industria, obteniendo una concentración de 3 ppm. En este trabajo aborda la recuperación de iridio en forma metálica a partir de soluciones estándar sobre distintos substratos que permitan su mayor disponibilidad con el menor gasto energético de recuperación dada su importancia comercial y tecnológica.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Estudio termodinámico

Se realizaron los diagramas de Pourbaix para el sistema 2M de HCl y  $1.56 \times 10^{-7}$  M de iridio utilizando  $\log K = 0.35$  y  $\log K = 15.01$  para las especies complejas de Ir (IV) y (III).

### 2.2. Caracterización Electroquímica

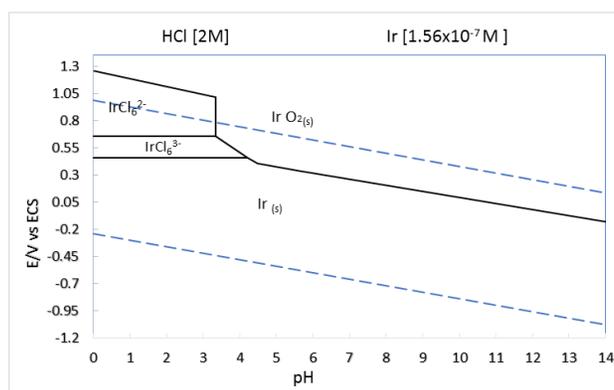
#### 2.2.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, se utilizó como electrodos de trabajo titanio (Ti), carbón vítreo (CV) y acero inoxidable (A304); grafito como contraelectrodo y con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Se prepararon soluciones a concentración de 50, 25, 12.5 y 3 ppm de iridio con agua desionizada de alta pureza con  $14.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  de resistividad, ácido clorhídrico grado

analítico con 37% de pureza y un estándar de iridio de 1000 ppm en una matriz de HCl. La celda se instaló en el equipo potencióstato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56. Los estudios voltamperométricos se realizaron a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$  y las cronoamperometrías se realizaron a 7200 segundos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las condiciones termodinámicas del sistema Iridio (Ir) en ácido clorhídrico (HCl).

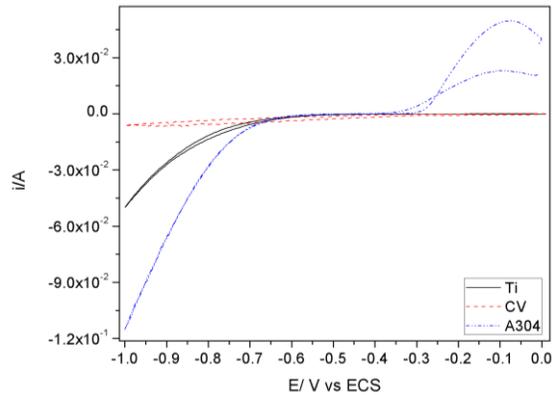


**Figura 1.** Diagrama de Pourbaix del sistema Ir- HCl a concentración de  $1.56 \times 10^{-7} \text{ M}$  y 2M respectivamente.

En la figura 1 se aprecia que la especie compleja de iridio (III) se deposita en el intervalo de pH de 0 a 4 y a potenciales menores de 0.456 V vs ECS. Además de que el proceso de evolución de hidrógeno no interfiere en el depósito de iridio.

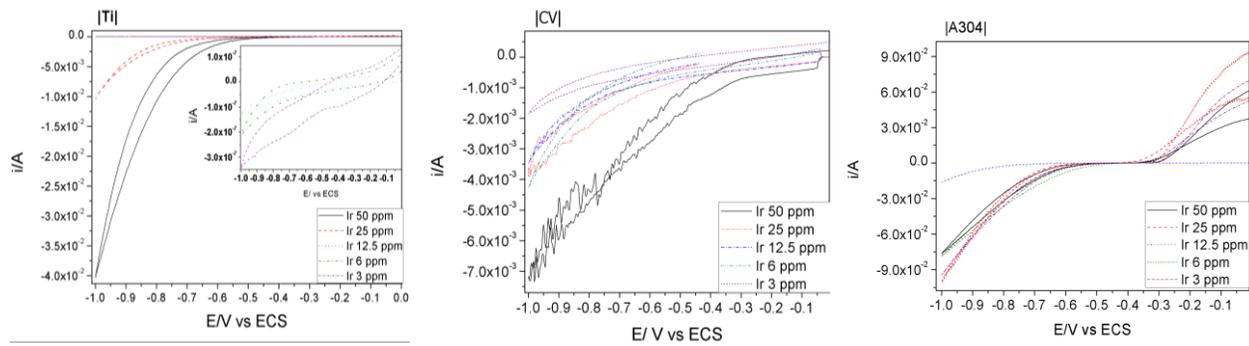
La figura 2 muestra los voltamperogramas de los distintos electrodos de trabajo: Ti, CV y A304. En la figura 2 se observa que el electrodo de A304, el proceso de evolución de hidrógeno inicia a partir del potencial de -0.7 V vs ECS y presenta un proceso de oxidación en el intervalo de -0.3 a -0.01 V vs ECS, el cual es atribuido a la disolución del electrodo. El sistema con el electrodo de Ti la evolución de hidrógeno se lleva a cabo a partir de -0.7 V vs ECS y no presenta procesos de oxidación. Mientras que en el electrodo de CV no presenta procesos de evolución de hidrógeno y oxígeno en la ventana de potencial de estudio.

Es importante destacar que el electrodo de A304 presenta mayor corriente catódica en comparación con el electrodo de Ti



**Figura 2.** Voltamperogramas de los electrodos de Ti, CV y A304 en HCl 2M de -0.01 a -1.0 V vs ECS a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$

La figura 3 se muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo (Ti, CV y A304) a distintas concentraciones de iridio de 50 a 3 ppm.

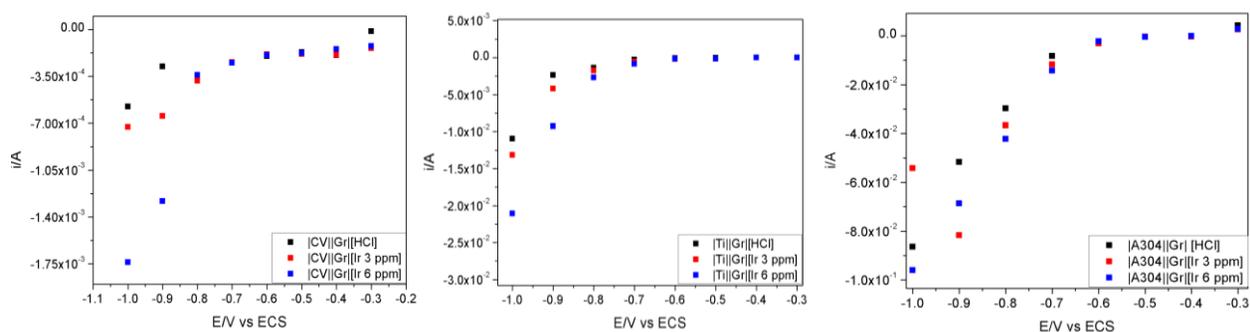


**Figura 3.** Voltamperogramas de -0.01 a -1.0 V vs ECS en dirección catódica de los electrodos de trabajo Ti, CV, A304, a concentraciones de iridio de 50 a 3 ppm en una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV s}^{-1}$

En la figura 3 se observar un aumento en la corriente catódica del proceso de reducción en los electrodos de Ti y CV al incrementar la concentración de iridio. Mientras que el electrodo de A304 no presenta esta tendencia. La presencia de iridio en la solución desplaza el potencial de reducción del electrolito a valores menos catódicos de -0.7 a -0.5 V vs ECS para Ti, de -0.7 a -0.6 V vs ECS para A304 en comparación con el electrolito sin iridio. Además la presencia de Ir en la solución modifica la corriente catódica de reducción del medio. Este comportamiento en la corriente catódica puede ser atribuido al depósito de iridio sobre los diferentes electrodos de trabajo en estudio.

Con la finalidad de acotar los intervalos de potencial y/o corriente catódica donde se lleva a cabo el depósito de iridio se realizan estudios cronoamperométricos y se elaboran las curvas  $i$  vs  $E$  en un rango de potencial de  $-0.3$  a  $-1.0$  V vs ECS de los electrodos de trabajo Ti, CV y A304.

La figura 4 muestra las gráficas  $i$  vs  $E$  del electrolito de ácido clorhídrico sin iridio y con iridio a 3 y 6 ppm realizada a los distintos electrodos Ti, CV y A304.



**Figura 4.** Gráfica  $i$  vs  $E$  de los distintos electrodos de trabajo (Ti, CV, A304) a partir de potencial de  $-0.3$  a  $1.0$  V vs ECS

En la figura 4 se observa que al incrementar la concentración de iridio aumenta la corriente catódica del depósito iridio en los electrodos de Ti y A304 a partir de un potencial de  $-0.7$  V vs ECS. Mientras que para el electrodo de CV el incremento en la corriente catódica del depósito de iridio inicia a partir del potencial  $-0.8$  V vs ECS. Las curvas  $i$  vs  $E$  indican que el proceso de depósito de Ir está controlado por el transporte de masa en el intervalo de potencial de  $-0.3$  a  $-0.7$  V vs ECS para el Ti; de  $-0.3$  a  $-0.6$  V vs ECS para el electrodo de A304 y de  $-0.4$  a  $-0.7$  V vs ECS para el electrodo de CV.

Con el fin de verificar el depósito masivo sobre los substratos de estudio se realizan cronoamperometrías en una solución 3 ppm durante 7200 segundos; imponiendo una potencial constante de  $-0.7$  V vs ECS para el electrodo de A304 y de  $-0.8$  V vs ECS para los electrodos de Ti y CV y finalmente se realiza la caracterización semicuantitativa por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X a los electrodos de Ti, A304 y CV.

El análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) muestra la presencia de iridio en porcentajes de 1 % (p/p) en acero inoxidable (A304) cuando se realiza la cronoamperometría a potencial de -0.7 V vs ECS durante 7200 segundos en una solución de 3 ppm de iridio. La ausencia del depósito de iridio en los electrodos de CV y Ti (cuando se impone un potencial de -0.8 V vs ECS) se debe al corto tiempo de electrólisis ya que la corriente catódica de estos electrodos está en el orden de magnitud de  $10^{-4}$  A y la del acero inoxidable A304 de  $10^{-2}$  A.

#### **4. CONCLUSIONES**

Los estudios termodinámicos indican que es posible el depósito de iridio sin la interferencia de la evolución de hidrógeno. Mientras que los estudios voltamperométricos del electrolito soporte indican que la evolución de hidrógeno se lleva a cabo a partir de -0.7 V vs ECS para los electrodos de Ti y A304 y que el electrodo de CV no presenta este proceso. Por otra parte, se observa que se está llevando a cabo el depósito de iridio en las diferentes concentraciones de estudio, debido a los desplazamientos de potencial a valores menos negativos y cambios de corriente catódica cuando hay presencia de iridio en la solución. Las curvas  $i$  vs  $E$  indican que el depósito masivo de iridio se lleva a cabo a partir de -0.7 V vs ECS para el electrodo A304 y a -0.8 V vs ECS para los electrodos de Ti y CV. El análisis químico por EDS del electrodo A304 después de la cronoamperometría a potencial -0.7 V vs ECS durante 7200 segundos presenta un porcentaje de 1 % (p/p) de iridio depositado.

#### **5. AGRADECIMIENTOS**

Los autores externan su gratitud al PROFOCIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

#### **6. REFERENCIAS**

- [1] Michael, W.G. *Platinum-Group Metals*. U.S. Geological Survey (2007).
- [2] Hunt, L.B. *Platinum Metals Rev*, **4** 126-138 (1969).
- [3] Z.B. Bao, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai *Corrosion Science* **53** 1224–p 1229 (2011)
- [4] Lei Zhang, Na Li, Ping Fan, Xiaojun Chu, Shuai An, jing Zhang, Xin Wang, *Hydrometallurgy journal*; 8-15 (2012)
- [5] LinHua Zou., Jing Chen, Yong Huang *Hydrometallurgy journal*; **72** 31–37 (2004).
- [6] Grajales, T. M., Palacios, M. F., López G. J. E. *El hombre y la maquina*; **28** 46-53 (2007).
- [7] M.Knothe, k. Schwarz y H. Förster, *Journal of the Less-Common Metals*; **168** 249-255 (1991).
- [8] K. Ju' ttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochimica Acta*; **45** 2575–2594 (2000)
- [9] Patrick Steegstra, Elisabet Ahlberg. *Electrochimica Acta*; **68** 206– 213 (2012)
- [10] M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Electrochimica Acta*; **54** 1083–1088 (2009)
- [11] Serrano L.S.S., Reyes C. V.E., Veloz R. M.A., Domínguez S. J.M. *Memorias en extenso del International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2014)* p 210-211, Acapulco, México, (2014)

## ESTUDIO DE ELECTRODOS SOBRE ARREGLO DE CELDA PARA EL DEPÓSITO DE IRIDIO.

S.S. Serrano Lopez<sup>1\*</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>1</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>2</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales., Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. <sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras. Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D. F. C.P. 03840 México.

\*E-mail Responsable de la investigación: ssaelserrano@gmail.com

El iridio lixiviado proveniente de los materiales postconsumidos utilizados en la industria cerámica presenta alto valor económico y tecnológico. Es necesario para su fácil disponibilidad recuperarlo en forma metálica. La electrodeposición es un método que se muestra como una alternativa viable para obtener de manera selectiva iridio sobre superficies utilizadas como cátodos. El presente trabajo muestra un estudio preliminar para el depósito de iridio en medio ácido sobre distintos sustratos, con la finalidad de establecer las condiciones energéticas óptimas para su fácil disposición. La estrategia empleada consiste en utilizar un electrolito estándar de iridio y armar una celda electrolítica utilizando como electrodo de trabajo acero inoxidable (A316) y (A304), Titanio (Ti) y carbón vítreo (CV). Usar como contraelectrodos grafito (Gr) y titanio con óxido de rutenio (Ti-Ru). Los resultados voltamperométricos para el electrolito sin iridio cuando se utilizan los tres electrodos de trabajo con los dos contraelectrodos grafito (Gr) y óxido de rutenio (Ti-Ru) presentan un comportamiento similar en la respuesta voltamperométrica. Sin embargo; al incorporar iridio en el electrolito, los arreglos de celda con el contraelectrodo de (Ti-Ru) no muestran una tendencia en la respuesta voltamperométrica cuando se fija el potencial catódico de inversión en el electrodo de trabajo proporcional al tiempo de electrodeposición. Por otra parte, los arreglos de celda con (A316) y ambos contraelectrodos presentan un proceso de disolución correspondiente al acero en las respuestas voltamperométricas. Por lo que, los electrodos de (Ti), (A304) y (CV) se muestran como potenciales sustratos para la recuperación de iridio en forma metálica.

Palabras clave: Arreglo de celda, Electrodeposición, Contraelectrodos,

### Introducción.

La electrodeposición de metales de interés económico y tecnológico es una técnica que permite controlar de manera selectiva el comportamiento del ion. Sin embargo, algunos aspectos de diseño a tener en cuenta relacionados con la celda son los electrodos, los materiales de este, la geometría y la disposición de los electrodos [1] son fundamentales para que la electrodeposición tenga resultados óptimos; ejemplo de ello, es el electrodo utilizado como cátodo el cual debe presentar una tendencia grande a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras (debidas a las reacciones químicas en su superficie) y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno [2]. Por otra parte, el contraelectrodo o electrodo utilizado como ánodo debe poseer las siguientes propiedades:

- A) Bajo degradación
- B) Densidad de corriente erogada elevada
- C) Grandes dimensiones
- D) Baja resistividad
- E) Buena resistencia mecánica
- F) Elevado potencial de ruptura.

En este trabajo se evalúan los cátodos de acero inoxidable (A316), y (A304), Titanio (Ti) y Carbón Vítreo (CV) y los ánodos de Grafito (Gr) y de óxido de titanio-óxido de rutenio (Ti-Ru) para el electrodeposición de iridio en medio ácido.

### Desarrollo experimental

Se configuró la celda electrolítica de tres electrodos utilizando Acero inoxidable (316) y (304) Titanio (Ti), Carbón Vítreo (CV), como electrodos de trabajo y Óxido de titanio-óxido de rutenio (Ti-Ru), y Grafito (Gr) como contraelectrodos y un Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) para realizar estudios voltamperométrico cíclicos y voltamperométrico cíclicos manteniendo el potencial catódico.

Los estudios voltamperométricos cíclicos en dirección catódica se realizaron en un rango de potencial de -1.0 a 1.5 V vs SCE a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ , para todas las configuraciones de celda del medio electrolítico sin iridio. Las voltamperometrías cíclicas manteniendo el potencial catódico en una solución con iridio se realizaron manteniendo el potencial a -0.6 v vs ECS durante 0, 300, 600 y 900 segundos de electrolisis.

Se preparó una solución de ácido clorhídrico a concentración de 3.1 M, con la finalidad de servir como electrolito soporte de iridio. Se prepararon soluciones de 100 ppm a partir del estándar de iridio sobre el electrolito soporte de iridio con agua desionizada de alta pureza con  $14.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  de resistividad, ácido clorhídrico grado analítico con 37% de pureza y un estándar de iridio de 1000 ppm en una matriz de HCl. La celda se instaló en el equipo potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56.

### Resultados

La figura 1. Muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo (CV), (A304), (A316) y (Ti) con grafito (Gr) como contraelectrodo en ácido clorhídrico 3.1 M.

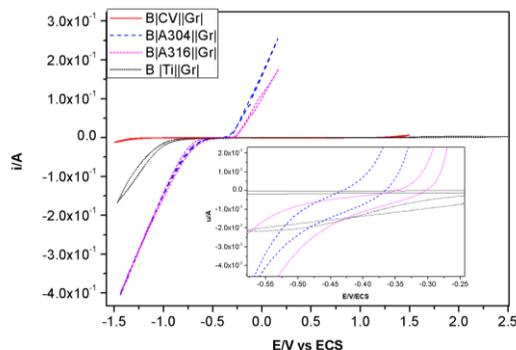


Figura 1 Voltamperograma en arreglo de celda  $|\text{ET}^-||\text{Gr}^+$  en ácido clorhídrico 3.1M a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$

En la figura 1 se puede observar que el electrodo de trabajo de Carbón Vítreo (CV) utilizando grafito como contraelectrodo no presenta evolución de hidrógeno y oxígeno en el potencial de estudio. El electrodo de titanio (Ti) presenta el proceso de evolución de hidrógeno a partir de  $-0.7$  V vs ECS y no presenta evolución de oxígeno. Los electrodos de acero inoxidable (A304) y (A316) presentan evolución de hidrógeno a partir de  $-0.45$  V vs ECS y la evolución de oxígeno a partir de  $-0.3$  V vs ECS.

Los resultados indica que los electrodos de (CV) y (Ti) se presentan como candidatos para ser utilizados como sustratos en el electrodeposición de iridio ya que el (CV) no presenta evolución de hidrógeno y el electrodo de (Ti) tiene un valor de potencial para la evolución de hidrógeno más catódico ( $-0.7$  V vs ECS) respecto los electrodos de acero inoxidable (A304) y (A316) ( $-0.45$  V vs ECS).

La figura 2 muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo de (CV), (A304), (A316) y (Ti) utilizando el contraelectrodo de óxido de titanio-óxido de rutenio (Ti-Ru) en ácido clorhídrico 3.1 M.

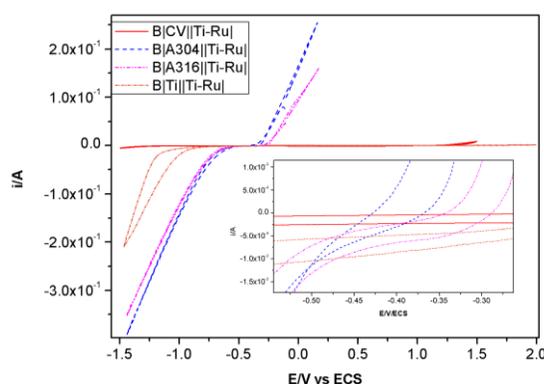


Figura2 Voltamperograma en arreglo de celda  $|ET^-||Ti-Ru^+|$  en ácido clorhídrico 3.1M a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$

En la figura 2 se puede observar que el electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV) cuando se utiliza el contraelectrodo de (Ti-Ru), no presentan procesos de evolución de hidrógeno y oxígeno en la ventana de potencial de estudio. El electrodo de (Ti) presenta el proceso de evolución de hidrógeno a partir de  $-0.8$  V vs ECS, además de un aumento en la corriente capacitiva en comparación con el sistema  $|Ti||Gr|$  (Figura 1). Por otra parte el electrodo de (Ti) no presenta evolución de oxígeno. Los electrodos de acero inoxidable presentan la evolución de hidrógeno a  $-0.45$  V vs ECS y evolución de oxígeno a partir de  $-0.3$  y  $-0.4$  V vs ECS para (A304) y (A316) respectivamente.

Estos resultados indican y confirman que los electrodos de (CV) y (Ti) pueden ser utilizados como sustratos en el electrodeposición de iridio ya que el (CV) no presenta evolución de hidrógeno y el electrodo de (Ti) la presenta a un valor de potencial más catódico respecto a los electrodos de (A304) y (A316).

Por otra parte se observa que el electrodo de (Ti) cuando se utiliza como contraelectrodo (Gr) tiene una baja corriente capacitiva en los voltamperogramas de estudio (Figura 1). Mientras que el sistema  $|Ti||Ti-Ru|$  presenta una ventana de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno de  $-0.8$  V vs ECS mayor a la del sistema  $|Ti||Gr|$  de  $-0.7$  V vs ECS (Figura 1 y 2). Además los electrodos (A304) y (A316) tienen una baja corriente capacitiva cuando se utiliza el contraelectrodo de (Ti-Ru) (Figura 2).

Los arreglos de celda utilizando (CV), (A304) y (A316) como electrodos de trabajo y (Gr) y (Ti-Ru) como contraelectrodos presentan la misma ventana de potencial previa a la evolución de hidrógeno y oxígeno (Figura 1 y 2).

Las siguientes voltamperometrías se muestran como segundo ciclo después de mantener el potencial catódico (-0.6 V vs ECS) a tiempos de 0, 300, 600 y 900 segundos; el cual es el límite de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno.

La figura 3 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas de los sistema a) |CV||Gr| y b) |CV||Ti-Ru| en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.

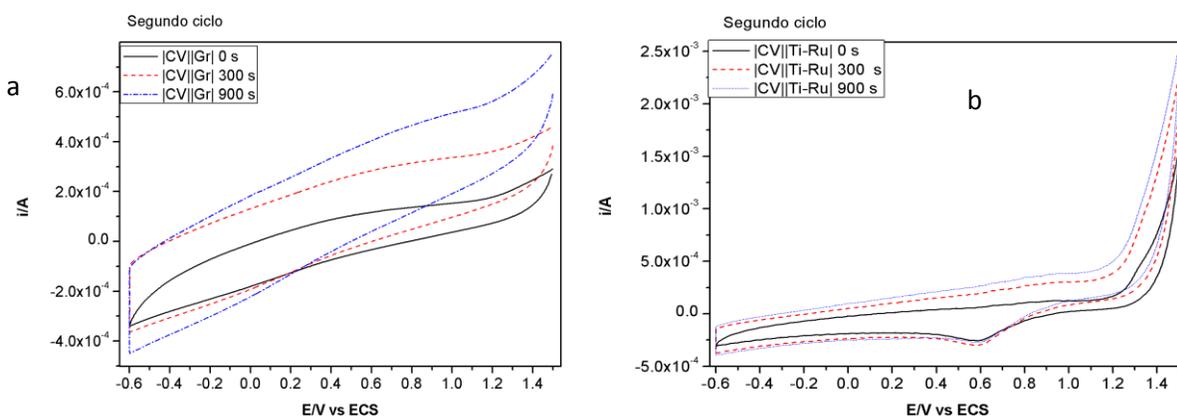


Figura 3. Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a) |CV<sup>-</sup>||Gr<sup>+</sup>| y b) |CV<sup>-</sup>||Ti-Ru<sup>+</sup>| en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>

En la figura 3a del sistema |CV||Gr| se aprecia una tendencia de aumento en la corriente en el barrido anódico al incrementar el tiempo en que se fija el potencial catódico de -0.6 V vs ECS. En la figura 3b del sistema |CV||Ti-Ru| se observa nuevamente un aumento en la corriente anódica después de mantener el potencial catódico constante en -0.6 V vs ECS. Este aumento en la corriente anódica en ambos arreglos es atribuido a la oxidación de iridio depositado en el barrido directo.

Por otra parte, se muestra un pico catódico en un potencial de 0.6 V vs ECS en el arreglo de celda |CV||Ti-Ru|; atribuido al proceso de reducción de iridio.

Al comparar los arreglos de celda |CV||Gr| y |CV||Ti-Ru| se puede apreciar que al utilizar grafito como contraelectrodo se tiene un rango de potencial de 0.1 a -0.6 V vs ECS (figura 1) en el proceso de depósito de iridio sobre carbón vítreo lo que permite reducir el iridio a valores menos energéticos en comparación al arreglo |CV||Ti-Ru| (figura 2).

La figura 4 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema a) |A316||Gr| y b) |A316||Ti-Ru| en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.

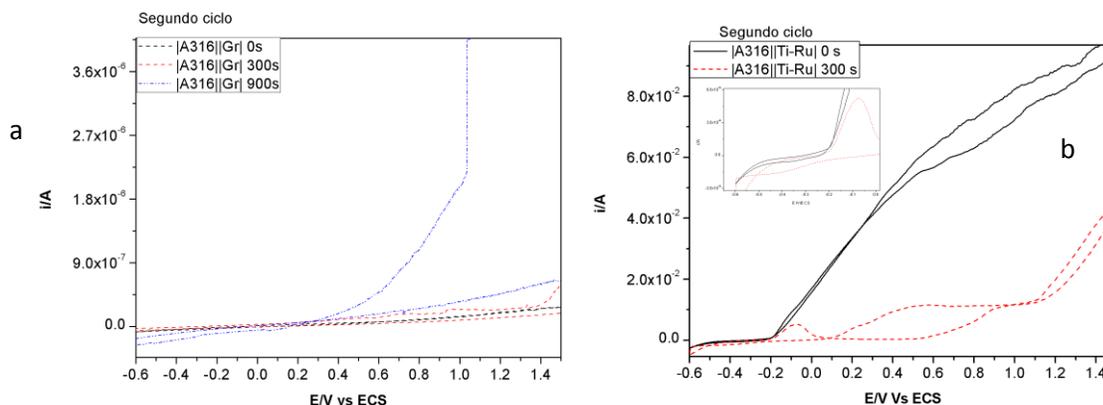


Figura 4. Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a)  $|A316||Gr^+$  y b)  $|A316||Ti-Ru^+$  en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a  $-0.6$  V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25$   $mVs^{-1}$

En la figura 4a se observa en el arreglo de celda  $|A316||Gr|$  un aumento en la corriente en el barrido anódico a partir de  $0.2$  V vs ECS al mantener el potencial catódico hasta 900 segundos, sin embargo se observa la disolución del electrodo en el barrido anódico después de mantener el potencial catódico a  $-0.6$  V vs ECS durante 900 segundos. Además se puede observar que el proceso de reducción del medio y el iridio inician a  $-0.2$  V vs ECS. La figura 4b del arreglo de celda  $|A316||Ti-Ru|$  muestra que al mantener el potencial de  $-0.6$  V vs ECS hasta 300 segundos en el proceso de disolución del electrodo inicia a potencial de  $-0.2$  V vs ECS y el proceso de reducción a  $-0.5$  V vs ECS atribuido a la reducción de iridio acoplada a la evolución de hidrógeno.

Por otra parte, al mantener el potencial catódico a  $-0.6$  V vs ECS durante 900 segundos el electrodo de (A316) se disolvía en el medio ácido usado como electrolito.

Al comparar los arreglos de celda para el electrodo de trabajo (A316) se puede observar que el sistema  $|A316||Gr|$  presenta el potencial más anódico para la disolución del electrodo en comparación con el arreglo de celda  $|A316||Ti-Ru|$ . Sin embargo; ambos arreglos de celda presentan la disolución del electrodo ocasionada por el medio.

La figura 5 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema a)  $|A304||Gr|$  y b)  $|A304||Ru|$  en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico  $-0.6$  V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.

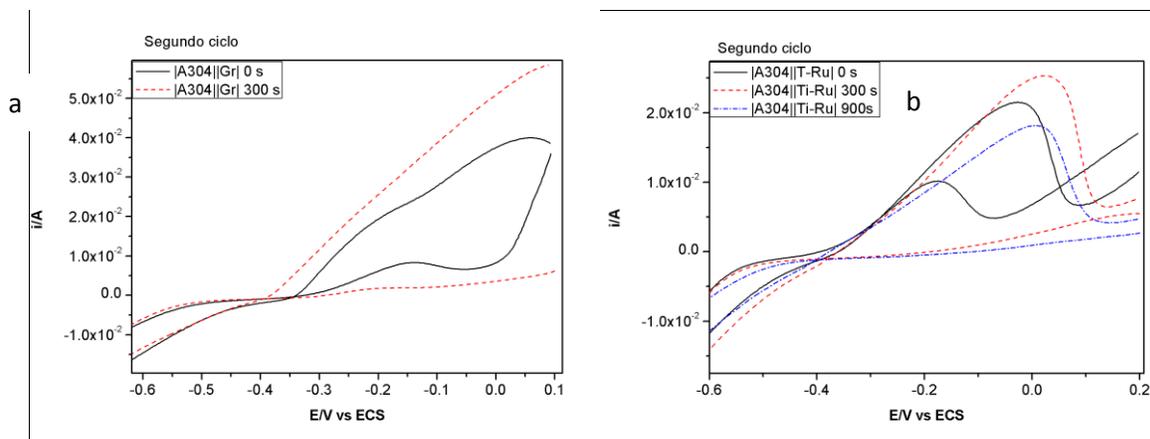


Figura 5. Segundo ciclo de voltamperogramas en arreglo de celda a)  $|A304||Gr^+$  y b)  $|A304||Ti-Ru^+$  en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a  $-0.6\text{ V vs ECS}$  a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25\text{ mVs}^{-1}$

En la figura 5a se observa que existe un incremento en la corriente anódica a partir del potencial de  $-0.4\text{ V vs ECS}$  del sistema  $|A304||Gr|$  al prolongar el tiempo del potencial catódico constante el cual es atribuido a la oxidación de iridio y la disolución del electrodo de (A304). El proceso de reducción del arreglo de celda  $|A304||Gr|$  inicia a  $-0.4\text{V vs ECS}$  atribuido a la reducción de iridio.

El voltamperograma del sistema  $|A304||Gr|$  manteniendo constante el potencial a 900 segundos no se muestra debido a que el electrodo se disolvió sobre el medio electrolítico.

En la figura 5b se observan que el sistema  $|A304||Ti-Ru|$  el cual muestra un procesos de oxidación en el rango de  $-0.3$  a  $0.1\text{ V vs ECS}$ , atribuido a la disolución del electrodo.

Por otro lado, el proceso de reducción del sistema  $|A304||Ti-Ru|$  inicia a partir de  $-0.4\text{ V vs ECS}$ , mismo potencial que el sistema  $|A304||Gr|$  ambos atribuido al depósito de iridio y la evolución de hidrógeno.

Al comparar el comportamiento de los arreglos de celda se puede observar que ambos sistemas disuelven el electrodo de (A304) sin embargo; el orden de la corriente es mayor ( $1 \times 10^{-2}\text{A}$ ) en comparación con el electrodo (A316) al usar (Gr) y (Ti-Ru) como contraelectrodos ( $1 \times 10^{-6}\text{A}$ ) esto permite que el iridio pueda depositarse y disolverse más rápido sobre el electrodo (A304).

La figura 6. a) Muestra segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema  $|Ti||Gr|$  y b)  $|Ti||Ti-Ru|$  en una solución de iridio a 100 ppm catódico  $-0.6\text{ V vs ECS}$  a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.

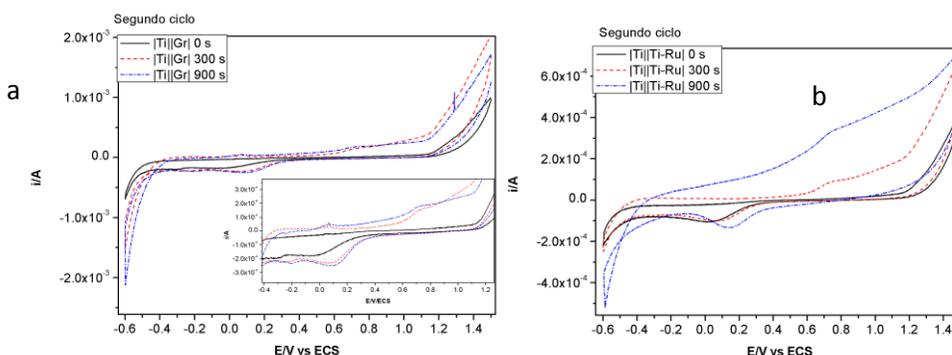


Figura 6. Voltamperograma de los electrodos de trabajo en arreglo de celda a)  $|Ti||Gr^+$  y b)  $|Ti||Ru^+$  en ácido clorhídrico con iridio manteniendo el potencial a  $-0.6\text{ V vs ECS}$  a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25\text{ mVs}^{-1}$

En la figura 6a del sistema |Ti||Gr| se aprecia una tendencia de aumento de la corriente en los barridos anódicos al aumentar el tiempo en que el potencial catódico se mantiene constante. Se aprecian dos picos de oxidación antes de la evolución de oxígeno, a valores de 0.1 y 0.6 V vs ECS característicos de la oxidación de iridio (III) y (IV). Además se observa un pico de reducción definido a potencial de 0.1 V vs ECS, atribuido a la reducción de iridio.

En la figura 6b del sistema |Ti||Ti-Ru| se aprecia una tendencia de aumento de la corriente en los barridos anódicos al aumentar el tiempo en que el potencial catódico se mantiene fijo, además se observa un hombro a 0.6 V vs ECS en el barrido anódico, el cual es atribuido al proceso de oxidación de iridio y se prolonga hasta la evolución de oxígeno. También se aprecia un proceso de reducción en el rango de 0.3 a 0.1 V vs ECS en el barrido catódico, atribuido a la reducción de iridio.

Al comparar ambos arreglos de celda se puede observar que el sistema |Ti||Gr| presenta un potencial más anódico (6.0 V vs ECS) para llevar a cabo la oxidación de iridio, en comparación con |Ti||Ti-Ru| (-0.3 V vs ECS), esto permite que se pueda disponer del iridio sobre el sustrato de (Ti) a valores de potencial más anódicos y en consecuencia mayor depósito sobre el arreglo de celda |Ti||Gr|.

## Conclusiones

- Los electrodos de (CV) y (Ti), pueden ser utilizados como sustratos para el depósito de iridio, ya que la ventana de potencial previa a la evolución de hidrógeno es mayor en comparación con los electrodos de acero inoxidable (A316) y (A304) cuando no está presente el Ir mayor de -1.5 V vs ECS para el (CV) -0.7 V vs ECS para el (Ti) y de -0.4 V vs ECS de los electrodos de (A304) y (316).
- El electrodo de acero inoxidable (A316) en ambos arreglos de celda con (Ti-Ru) y (Gr) como contraelectrodos es muy sensible al medio electrolítico y al barrido anódico, ya que se disuelve a partir de potencial de -0.2 V vs ECS y el proceso de evolución de hidrógeno inicia a -0.4 V vs ECS, por lo que no puede ser utilizado como sustrato en el depósito de iridio.
- El electrodo de acero inoxidable (A304) no es resistente al medio electrolítico en ambos arreglos de celda, sin embargo el orden de corriente permite el depósito masivo de iridio al mantener constante el potencial catódico (-0.6 V vs ECS) hasta 300 segundos. Por otro lado, su potencial previo a la disolución del mismo es de -0.4 V vs ECS, lo cual define la ventana de potencial para realizar el depósito de iridio preferentemente en el arreglo de celda |A304||Gr|.
- El arreglo de celda, utilizando (CV) y (Ti) como electrodos de trabajo y (Gr) como contraelectrodo se muestra como la mejor alternativa; ya que muestra una tendencia al aumento de corriente en el barrido anódico al mantener el potencial catódico a -0.6V vs ECS y es posible obtener la reducción de iridio en un rango de potencial menor al que se tiene en los arreglos de celda utilizando (Ti-Ru) como contraelectrodo.

## Referencias:

- Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Cristina Sáez, Manuel Andrés Rodrigo, AFINIDAD LXVI 539 27-37 (2009).
- Javier Ávila, Joan Genescá, Fondo de Cultura Económica 1ra. Ed. 1987, ISBN 968-16-2396-7.

## Study of Iridium electrodeposition on Ti and A304

S.S. Serrano Lopez<sup>1</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>1,\*</sup>, J. A. Cobos-Murcia<sup>1,2</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>,  
J. Hernandez Avila<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras. Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D. F. C.P. 03840 México.

\*E-mail: [reyescruz16@yahoo.com](mailto:reyescruz16@yahoo.com)

Received: 21 September 2015 / Accepted: 25 October 2015 / Published: 4 November 2015

---

Iridium is considered a valuable material due to its physical, chemical and electrocatalytic properties [1-3]. Iridium recovery from post-consumed industrial materials and effluents [4, 5] is necessary, since the natural resources for its production are limited and its demand in the industry will continue growing. This paper presents the electrochemical study of the iridium deposit on titanium (Ti) and stainless steel (A304) substrates in an electrolytic medium of HCl. Cyclic voltammetry results show iridium reduction response in standard solutions from 12.5 to 3 ppm for the two electrodes used. The study of the cathodic charge, current (*i*) vs. Potential (*E*) curves, the results of semi-quantitative chemical analysis by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and the diffusion coefficient of iridium  $D_{Ir}$ , confirm the deposit of iridium on Ti electrodes and A304.

---

**Keywords:** iridium, stainless steel, titanium, electrodeposition, iridium diffusion coefficient

### 1. INTRODUCTION

Iridium is considered a valuable material due to its physical, chemical and electrocatalytic properties [1-3]. The extraction of this metal in the world is limited, ranking 77th in abundance among the elements of the Earth crust [4, 5], that is the reason to encourage the Ir recovery from post-consumed industrial materials. Pyrometallurgical and hydrometallurgical techniques are used for the recovery of iridium; however, these techniques include the use of ionic resins, extraction with solvents and recovery by reducing agents. This requires large amounts of solvents and a limited recovery rate, given the low selectivity of the metal [6-8].

The electrochemical techniques represent an alternative in the recovery of the platinum group [9-13], yet iridium recovery through an electrochemical procedure has not been extensively explored [14-17]. The most recent research about electrochemical recovery of Ir, is that of the anodic deposit of iridium

oxidized particles on vitreous carbon [17], using a perchloric acid solution ( $\text{HClO}_4$ ) with 1000 ppm of Ir species. So that, the research on the Ir deposit from sulphate and bromide solutions with Ir concentrations up to 2000 ppm [18]. Nevertheless, metallic massive deposition or recovering of iridium from post-consumed industrial materials is not considered. On the other hand, in a previous work of our group [4, 19], we used a less strong acid, i.e. hydrochloric acid to use in Iridium leaching. There, we have shown the feasibility of iridium electroleaching in the form of complexes in hydrochloric acid from post-consumed industry materials, obtaining a concentration of 3 ppm. In the Ir metallic recovering, chloride ion used to leach looks for the potential displacement to more negative values and to diminish the hydrogen evolution such as has been observed with deposit of other noble metals [20-22]. This paper presents the recovery of metallic iridium from standard solutions that simulate the concentration of iridium leach form post-consumed products in HCl medium, using electrochemical techniques, on stainless steel electrodes (A304) and Titanium (Ti). Energetic conditions found in this work will be used to carry out the Ir deposition from solutions with Ir low concentrations.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1. Thermodynamic study

Pourbaix diagrams of Ir- (acidic) were constructed using the computer program Hydra-Medusa from Royal Institute of Technology (KTH) Stockholm, Sweden in order to obtain thermodynamic conditions of E and pH for iridium electrochemical deposition. The system conditions were HCl 2M and  $1.56 \times 10^{-7}$  M of iridium, using  $\log K = 0.35$  and  $\log K = 15.01$  for complex species of Ir (IV) and (III).

### 2.2. Electrochemical study

Voltammetric studies with cathodic direction were performed in a potential range between -0.3 and -1.0 V vs. SCE at a potential sweep rate of  $25 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ , for the two electrodes under study; with or without iridium. Chronoamperometric profiles were obtained in the potential range between -0.3 and -1.0 V vs. SCE during 600 seconds of electrolysis, with and without iridium, using Ti and A304 electrodes. After,  $i$  vs. E curves were constructed taking the data of the current of different potentials at an electrolysis time of 300 seconds. Chronopotentiometric profiles were obtained at a constant cathodic current of -47 mA during 7200 seconds for the two electrodes in study.

All experiments were performed in a conventional electrochemical cell of three electrodes. Titanium (Ti) and stainless steel (A304) were used as working electrodes, graphite as counter electrode and as reference standard calomel electrode (SCE). Electrolytic solutions were prepared with deionized water of high purity with  $14.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  resistivity at three concentrations of iridium; 3, 6 and 12.5 ppm. Solutions were prepared by dissolving a standard solution of 1000 ppm iridium in a 1 M solution of

hydrochloric acid, analytical grade and with a purity of 37%. The cell was coupled to the Princeton Applied Research potentiostat/galvanostat Model 263A equipment with a PowerSuite 2.56 interface.

### 2.3. Chemical characterization

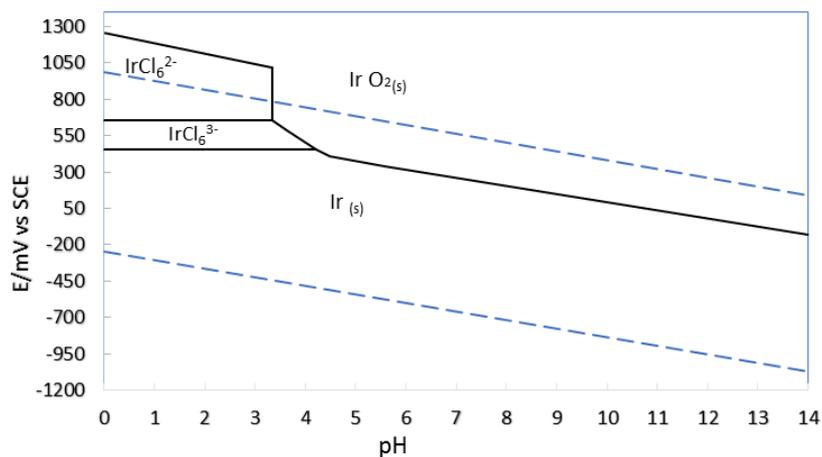
After the chronopotentiometric profile, the characterization of Ti and A304 electrodes was performed by scanning electron microscopy on a JEOL JSM-6300 microscope, operated at 30 KV power. The images were obtained by secondary electron emission. The semi-quantitative analysis on the studied electrodes was performed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) of the emission signals K and L of the interest elements (Ir, C, Cl, Fe, Ti, W).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Thermodynamic analysis

Figure 1 shows the Pourbaix diagram with the thermodynamic conditions of the system Iridium (Ir) in hydrochloric acid (HCl). Figure 1 demonstrates that ionic species of  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  is deposited in the pH range from 0 to 4.2 and lower potentials than 456 mV vs. SCE. The diagram also shows that the hydrogen evolution process does not interfere in the iridium deposit.

The reaction (1) of the iridium deposit is:

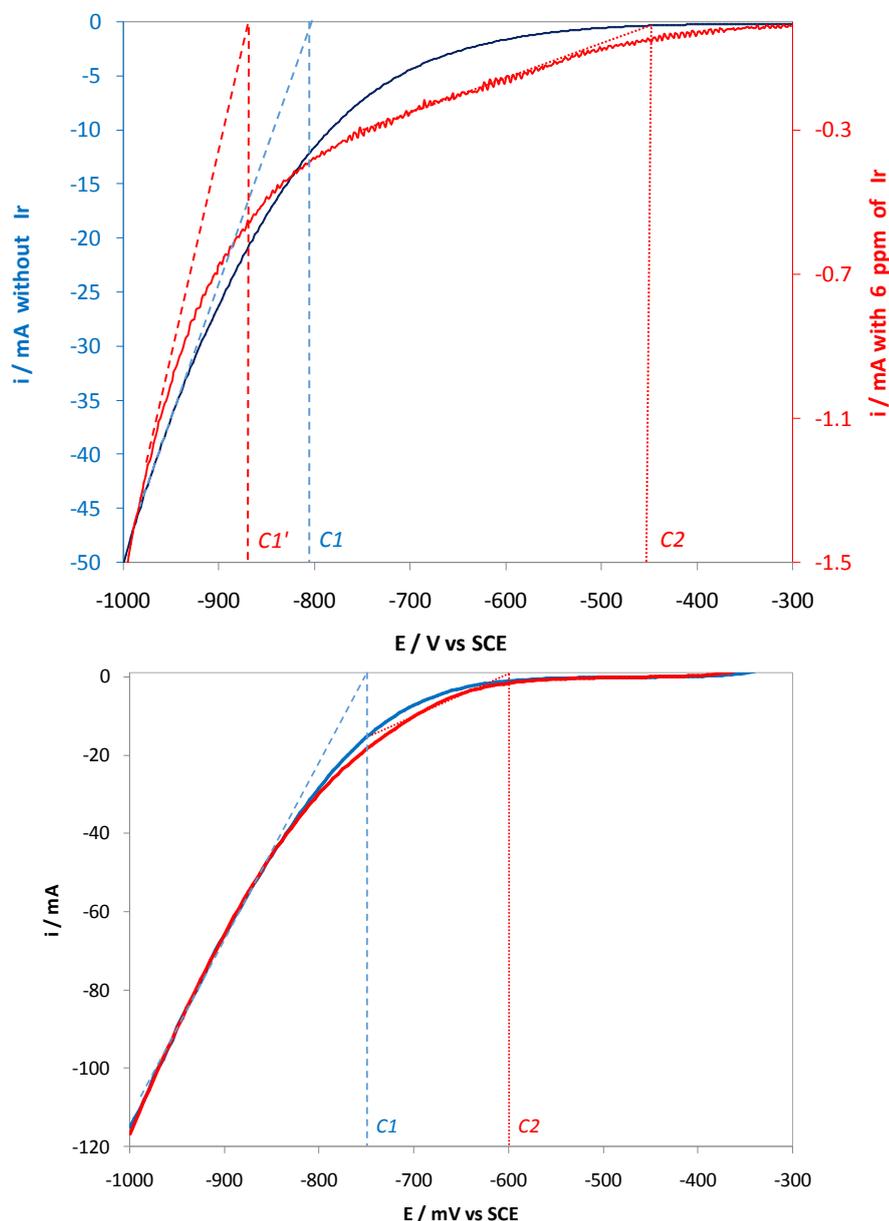


**Figure 1.** Pourbaix diagram of the system Ir-HCl with concentrations of iridium of  $1.56 \times 10^{-7}$  M and 2 M, respectively.

### 3.2. Kinetic analysis

Figure 2 shows the voltammograms of Ti (2a) and A304 (2b) electrodes in 2 M HCl, without iridium (blue) and with 6 ppm (red). It can be observed on the figure (line blue) a reduction process,

C1, which starts from the potential -810 and -750 mV vs. SCE for Ti and A304, respectively; this process is attributed to hydrogen evolution. It is important to mention that the A304 electrode has a higher cathodic current compared to the Ti electrode for the potential -1000 mV vs. SCE (115 and 49 mA respectively). This behaviour is attributed to the substitution of the hydrogen adsorbed on the surface by the chloride ion, which is concordant with results of the literature [20, 22-24].



**Figure 2.** Voltammograms obtained from the electrodes (a) Ti and (b) A304 in a solution without iridium (blue) and [Ir]= 6 ppm at a sweep rate of 25 mV s<sup>-1</sup>

The presence of iridium in the solution displaces the reduction potential of the process C1 within more cathodic values (-810 to -870 mV vs. SCE) for Ti, compared to the electrolyte without iridium (-610 mV vs. SCE). While the potential value for the process C1 on the A304 electrode remains without changes. In the figure 2 (red line), the current curve exhibits an increase, respect to the base line of the process C2, when iridium is present (for both electrodes) from the potential of -440 or -

600 mV vs. SCE for Ti and A304, respectively. This increase is attributed to Ir deposit on the different working electrodes under study. The deposition process is coupled to the hydrogen evolution and is carried out from -870 mV vs. SCE for the Ti electrode and -750 mV vs. SCE for the A304.

A study of cathodic charges was performed from the linear voltammograms with the aim of finding the effect that the Ir concentration has on the response of the reduction charge for the system (electrode/solution). Table 1 shows the cathodic charge calculated for both electrodes (Ti and A304) as a function of the Ir concentration (0, 3, 6 and 12.5 ppm).

Table 1 shows that, on Ti electrode, there is an important diminish on the cathodic charge when the Ir is present in the solution (plus to 97%) with the three concentrations under study, compared to the solution without Ir. This behaviour is associated to the adsorbed hydrogen substitution on the surface of the electrode by chloride and Iridium complex ( $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ). This substitution modifies the kinetic and thermodynamic conduct; it depends on the electrode nature [18] and inhibit the electrochemical Ir deposition reaction as the hydrogen evolution. On the other hand, it is observed that when Ir concentration increases there is a slight increase in the cathodic charge, which is attributed mainly to the Ir deposition on Ti electrode.

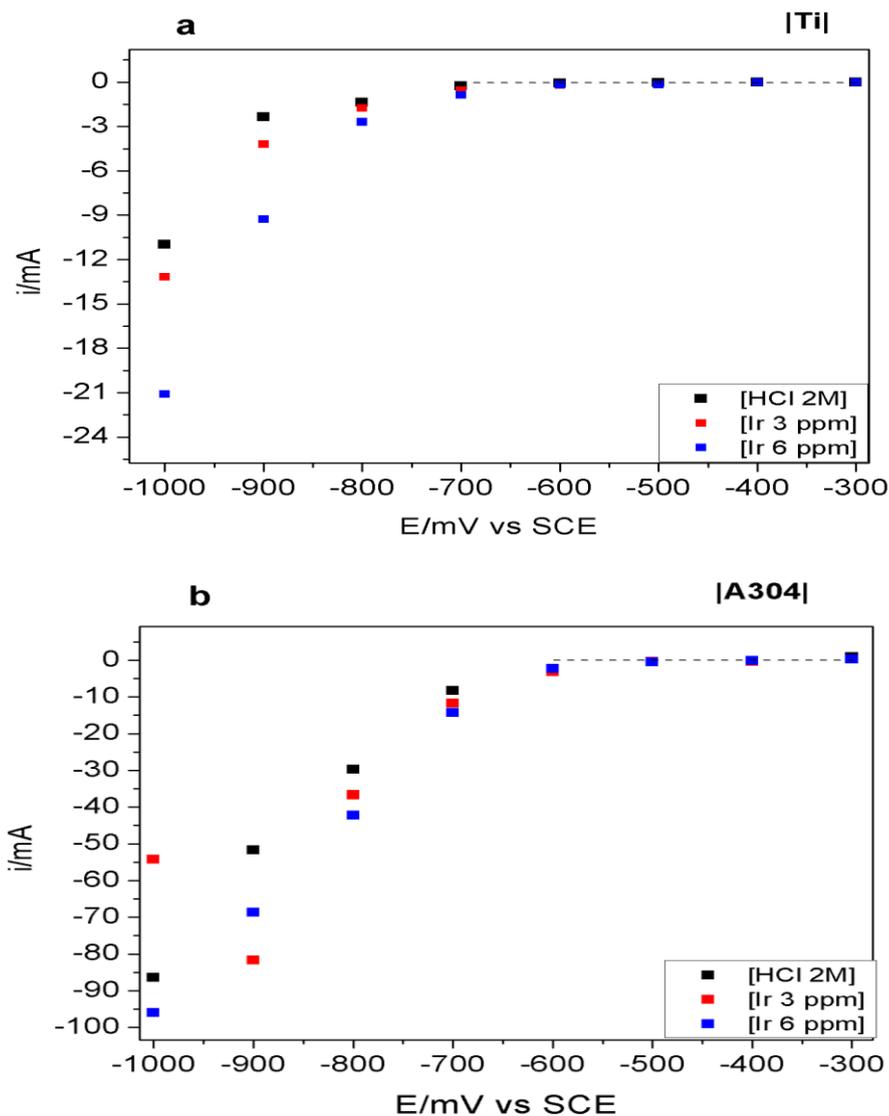
In the case of the A304 electrode, there is an important increase of the cathodic charge of about 200% when Ir is present. This conduct is attributed to the lack of hydrogen substitution by the chloride ion, since soluble iron complex species with chloride are thermodynamically easier to obtain than the adsorbed chloride ones [18]. Iron complex species with chloride give place to increases on the Ir deposit and on the hydrogen evolution on A304 surface. Moreover, when the Ir concentration increases, the cathodic charge growths until it reaches a limit charge for the concentrations 6 and 12.5 ppm; which is indicative that the process is controlled by the electron transference.

**Table 1.** Cathodic charges obtained from the voltammograms and with different Ir concentrations in the electrolytic bath.

	Ti   Gr	A304  Gr
[Iridium] / ppm	Charge / mC•cm-2	
0	67	310
3	2.5	672
6	4	842
12.5	5	840

It is worth to mention the use of the chloride ion has more adsorption on the Ti electrode surface and other noble metals [25] than the A304 electrode, where there is more cathodic charge.

In order to narrow the potential range and/or cathodic current where the iridium deposit is carried out, *i* vs. *E* curves were elaborated from chronoamperometric studies in the potential range of -300 to -1000 mV vs. SCE on Ti and A304 electrodes at 3 and 6 ppm which simulates the concentration of leached iridium from post-consumed materials of the ceramics industry.



**Figure 4.** *i* vs. *E* curve obtained from the (a) Ti and (b) A304 electrodes chronoamperometric profiles at potential range -300 to -1000 mV vs. SCE.

Figure 4 shows that when the iridium concentration is increased, the cathodic current of iridium deposit rises in the Ti and A304 electrodes from a potential of -700 mV vs. SCE. Figure 4a demonstrates that the potential range for the Ir deposit with the least interference of the hydrogen evolution is -300 to -1000 mV vs. SCE for the Ti electrode at 3 and 6 ppm of iridium. While the current range for the Ir deposit on Ti for the concentration of 3 ppm is 0.5 a 13 mA and 1.1 a 21 mA for the concentration of 6 ppm.

Figure 4b shows that for the A304 electrode the potential range of Ir deposit with the least hydrogen evolution interference takes place from -300 to -800 mV vs. SCE for the 3 ppm iridium concentration. While the current range for the Ir deposit on A304 electrode for the 3 ppm concentration is 12 to 38 mA and 13 to 42 mA, for the 6 ppm concentration. It is important to mention that on A304 electrode the hydrogen evolution is observed from a potential of -800 mV vs. SCE.

The *i* vs. *E* curves indicate that the process of the Ir deposit is controlled by the mass transport in the potential range from -300 to -700 mV vs. SCE for Ti and -300 to -600 mV vs. SCE for A304 electrode. From the data obtained in the chronoamperometric studies the Ir diffusion coefficient ( $D_{Ir}$ ) can be calculated by the Cottrell equation (Equation 1). This equation is restricted to deposition processes controlled by the mass transport of ionic complex on the electrode surface [12].

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{(\pi t)^{1/2}} \quad \text{Equation (1)}$$

Where

$$D_{Ir} = \frac{m^2\pi}{(nFAC)^2}$$

In the equation *m* is the plotted slope from *i* vs.  $t^{-1/2}$ , *n* is the number of electrodes, *F* is the Faraday constant, *A* is the area of the working electrode, *C* is the concentration of the specie, *t* is time and *D* is the diffusion coefficient.

Table 2 shows the diffusion coefficient of Ir ( $D_{Ir}$ ) calculated, pondering *n*=3, *F*= 96500 C/mol, *C* = 1.56x10<sup>-7</sup> mol/cm<sup>3</sup> and the chronoamperometric profiles from the potentials -600 and -700 mV vs. SCE at 300 seconds for A304 and Ti electrodes respectively.

Table 2 demonstrates that the calculated value of  $D_{Ir}$  is different for the two electrodes under study and has the same order of magnitude. The order of magnitude of the  $D_{Ir}$  values of this research are consistent with those reported [26],  $D_{Ir}$  de 4.95x10<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. The results of the  $D_{Ir}$  values indicate that Ir can be deposited on the surfaces of the Ti and A304 electrodes.

**Table 2.** Diffusion coefficient of iridium ( $D_{Ir}$ ) calculated on a 3 ppm solution of Ir (1.56x10<sup>-7</sup> molcm<sup>-3</sup>).

Electrode	Area (cm <sup>2</sup> )	chronoamperometric profiles E/mV vs. SCE	$D_{Ir}$ (cm <sup>2</sup> /s)	R
Ti	0.50	-700	1.25x10 <sup>-1</sup>	0.8560
A304	0.20	-600	6.47x10 <sup>-1</sup>	0.9460

In order to verify the massive deposit on the studied substrates, chronopotentiometric analysis on a 3 ppm solution for 7200 seconds were performed with a constant current of -47 mA on both electrodes. Finally, the surfaces of the Ti and A304 electrodes were characterized semi-quantitatively using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy X-ray.

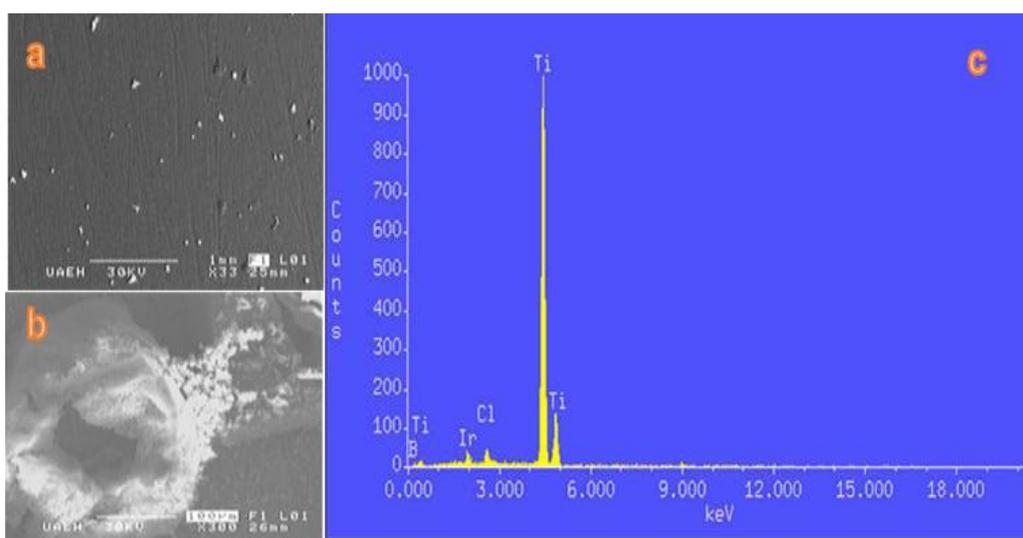
### 3.3. Chemical characterization

Figure 5 shows images of scanning electron microscopy and energy emission spectrum of elements deposited upon the Ti electrode after performing a chronopotentiometric profile of -47 mA for 7200 seconds. Figure 5a of the electron microscopy image at 33X exhibits a low density of beads

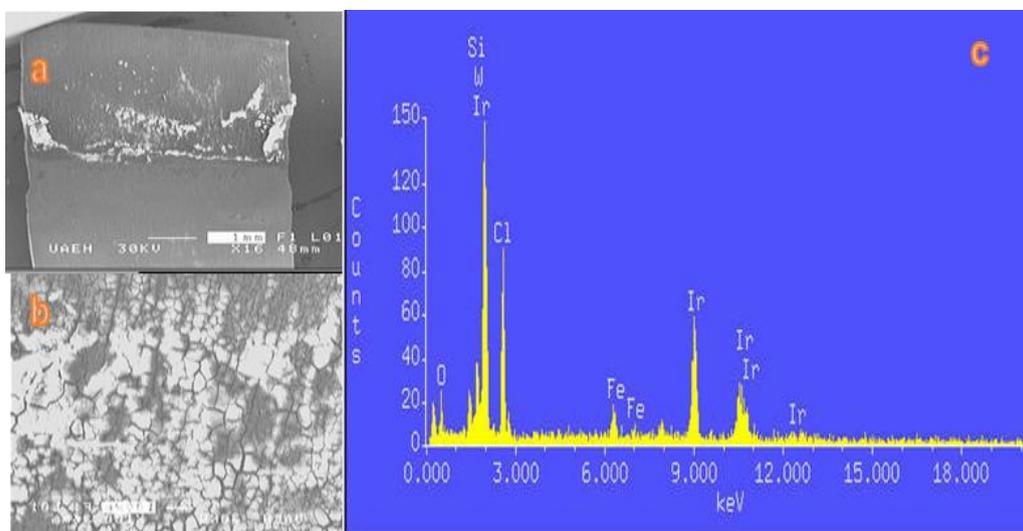
on Ti compared to electrode A304. However, when a 300X amplification (Figure 5b) was obtained, a granular agglomerate size close to 200 microns is shown. In the emission spectrum (Figure 5c) the peaks of the Ir, Ti and Cl elements are observed. The Ti and Cl peaks are shown due to the base element electrode and the chlorine from the electrolyte.

Figure 6 shows the images of the scanning electron microscopy and the emission spectrum of the elements deposited on A304 after the chronopotentiometric profile at -47 mA during 7200 s.

Figure 6a of the electron microscopy at 16X presents the formation of deposits in beads form on the stainless steel (A304). Furthermore, it also shows that the deposits are irregular and that there is a greater amount in the lateral sides of the A304 electrode. The image at 100X (Figure 6b) shows the agglomerate of the deposit of 100 microns. The energy spectrum (Figure 6c) displays the emission peaks of the Ir, Fe and Cl elements.



**Figure 5.** Microscopies at 33X (a) and 300x (b) and emission spectrum (c) of the Titanium electrode (Ti).



**Figure 6.** Microscopies at 16X (a) and 100 X (b) and emission spectrum (c) of the stainless steel electrode (A304).

The analysis by energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS) indicates the iridium deposit of 5.09% (w/w) on A304 and 0.61% (w/w) on Ti. It is important to indicate that the potential of chronopotentiometric studies on A304 and Ti agrees with the potential of the Ir deposit determined by the curves  $i$  vs.  $E$ .

#### 4. CONCLUSIONS

Thermodynamic studies indicate that the iridium deposit without interference of the hydrogen evolution is possible. While the electrochemical studies indicate that the Ir deposit on A304 and Ti surfaces, has the hydrogen evolution coupled on potentials above of -700 mV vs. SCE.

The potential displacement of reduction process at less negative values in the voltammograms and the changes in cathodic charge when iridium is present in the solution at different concentrations, indicate that the iridium deposit on the Ti and A304 electrodes surfaces is being carried out.  $i$  vs.  $E$  curves indicate that the massive deposit of iridium is reached from -700 mV vs. SCE for the electrode A304 and -800 mV vs. SCE for the Ti electrodes. Chemical analysis by EDS of the Ti and A304 electrodes after the chronopotentiometry, at a current of -47 mA for 7200 seconds, confirm the iridium deposit of 5.09 and 0.61% (w / w) on stainless steel (A304) and titanium (Ti) respectively. The  $D_{Ir}$  is also confirming the Ir deposition.  $D_{Ir}$  in this work is  $6.47 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

A304 is the best electrode to carry out the Ir deposition from low concentration solutions which come from the leaching of post-consumed materials in chloride medium; due to the low adsorption of the chloride ion on the A304 surface.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank UAEH for the infrastructure used and PROFOCIES federal program in the preparation of this article. JACM acknowledges support of Cátedras CONACYT program.

#### References

1. D. R. Wilburn and D. I. Bleiwas, *Platinum-Group Metals*. U.S. Geological Survey (2004)
2. L.B. Hunt, *Platinum Metals Rev*, 4 (1969) 126
3. Z. B. Bao, H. Murakami, and Y. Yamabe-Mitarai, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 1224
4. S. S. Serrano López, V. E. Reyes-Cruz, H. Rios-Reyes., and M.A. Veloz Rodríguez, *Adv. Mat. Res.*, 976 (2014) 179
5. C. S. Maayan, E. Noam, G. Eliezer, *Electrochim. Acta*, 88 (2013) 240
6. C. Dorfling, G. Akdogan, S.M. Bradshaw, J.J. Eksteen, *Hydrometallurgy*, 138 (2013) 21–32
7. Alguacil, F.J., *Rev. Metal. Madrid*, 31(1995) 246-255
8. P.P. Sun and M.S. Lee, *Hydrometallurgy*, 105 (2011) 334
9. T. M. Grajales, M. F. Palacios, and G. J. E. López, *El hombre y la máquina*, 28 (2007) 46
10. N. Schubert, M. Schneider and A. Michealis, *Electrochim. Acta*, 113 (2013) 748
11. K. Jüttner, U. Galla, and H. Schmieder, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2575
12. G. Benke and W. Gnot, *Hydrometallurgy*, 64 (2002) 205

13. Saeid Kakooei, Mokhtar Che Ismail, Bambang Ari Wahjoedi, *J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 3290-3301
14. S. Patrick and A. Elisabet, *Electrochim. Acta*, 68 (2012) 206
15. M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva-Rao, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1083
16. P.S. Patil, R.K. Kawar and S.B. Sadale, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2527
17. I. G. Casella, M. Contursi and T. Rosanna, *J. Electroanal. Chem.*, 736 (2015) 147
18. S. Le Vot, Lionel Roué, Daniel Bélanger, *Electrochim. Acta*, 59 (2012) 49–56
19. S.S. Serrano-López, V.E. Reyes-Cruz, M.A. Veloz-Rodríguez, J.M. Domínguez, *International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2014)*, Acapulco, México, (2014) 210
20. M. Alon, A. Blum, E. Peled, *J. Power Sources*, 240 (2013) 417e420
21. F. Hisaaki, A. Tetsuya, Y. Masaaki, I. Tatsuo and K. Roland, *ISIJ Int.*, 33 (1993) 9 I009-1015
22. N. Garcia-Araez, V. C., Paramaconi Rodriguez and J. M. Feliu, *Langmuir* 26 (2010) 12408–12417
23. M. Goor-Dar, N. Travitsky, E. Peled, *J. Power Source*, 197 (2012) 111–115
24. J. Eugene. Kelly and H. R. Bronstein, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) (10): 2232-2238
25. I. T.E. Fonseca, M. Irene Lopes, M. Teresa C. Portela, *J. Electroanal. Chem.*, 415 (1996) 89-96
26. A. V. Ermakov, S. M. Klotsman, S. A. Matveev, G. N. Tatarinova, A. N. Timofeev, V. K. Rudenko, N. I. Timofeev, and G. F. Kuzmenko, *Phys. Met. Metallogr., Metallogr.*, 93 (2002) 435

© 2015 The Authors. Published by ESG ([www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## Thermodynamic study of Iridium in HCl: The effect of concentration

Sixto Sael Serrano López<sup>a</sup>, Víctor Esteban Reyes-Cruz,

Clara Hilda Rios-Reyes and María Aurora Veloz Rodríguez

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Ciudad del Conocimiento. Carretera Pachuca-Tulancingo. Km. 4.5, Col. Carboneras, C.P. 42186, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

<sup>a</sup> quim\_sael@yahoo.com.mx

**Key words:** Ir, HCl, Pourbaix diagrams

### Abstract

In this work, the dissolution of iridium was studied through a thermodynamic theoretic study with different concentrations of hydrochloric acid (HCl) and Iridium (Ir). Three different acid conditions and three different concentrations of iridium were analyzed: 1, 0.1 and 0.01 M HCl and 0.86, 0.021 and 0.002 M of iridium. The system 1 M HCl was the only one that presented soluble species of Ir. Results showed that as the Ir concentration diminished from 0.86 to 0.002 M, the pH range where it is possible to obtain Ir soluble species, increased (from 0-1.2 to 0-2). The presence of two Ir species (valences III and IV) for 0.021M and 0.002 M Ir concentrations was determined from the Pourbaix diagrams; while for the 0.086 M concentration, only the Ir (IV) species was observed. The Pourbaix diagrams showed that it is possible to obtain the species iridium (IV) from a potential range of 0.823 V vs SHE to 1.422 V vs SHE and at a pH between 0 and 1.2 in the 1 M HCl solution.

### Introduction

The elements of the platinum group are: platinum, iridium and osmium. These metals have a crystallographic hexaquisoctahedral cubic structure. The crystals are rare and usually deformed. They are frequently found as small grains and flakes, as irregular masses and as large sizes nuggets. They are magnetic when abundant in iron, they do not melt, they are very stable against ordinary reagents, and they only become soluble in hot aqua regia<sup>[1]</sup>. They are widely used in industry due to their properties as coatings on metallic pieces to which these metals provide their hardness, high resistance to prolonged exposure to oxidizing agents and corrosion<sup>[2]</sup>, even when their cost is high and their abundance is low.

Iridium is considered a valuable material because of its properties, but its extraction in the world is limited; that is why it is important to recover it from post consumed materials, such as the nozzles of electric arc furnaces. Although the most common refining processes for the metals of platinum group (and therefore including Ir) are *INCO*, *MRR*, *MINTEK*, *LONRHO*<sup>[3]</sup> processes; they are costly in terms of the employment of multiple stages of leaching and reprecipitation. The need to recycle provokes the production of effluents containing precious metals, whose recovery involves costly materials. A viable alternative to the use of these processes, which implies a major recovery and the minimal environmental impact, is the electrochemical techniques. However, there is a lack of studies to this item<sup>[4,5]</sup>. Prior to the experimental electrochemical recovery of Ir, it is convenient to perform a thermodynamic study by using the Pourbaix diagrams in order to establish the chemical in solution speciation, since it allows the knowledge of the experimental conditions economizing resources and reagents. From the above, a thermodynamic study performed with the HYDRA-MEDUSA software<sup>[6]</sup>, is presented in this work. This study allowed the elaboration of Pourbaix diagrams for the Ir system in acidic conditions that will be used as a support of the electrochemical study of the iridium recovery.

## Methodology

This study began in a previous work<sup>[7]</sup>, with the EDS characterization of the nozzles. Results indicated iridium content of 3.88% and this concentration was used to elaborate the Pourbaix diagrams of the soluble species and insoluble species of iridium in acidic conditions for the system Ir-HCl with the Hydra-Medusa software<sup>[6]</sup>. The concentrations to elaborate the diagrams are presented in Table 1.

Table 1. Hydrochloric acid and iridium concentration for the elaboration of Pourbaix diagrams.

HCl Concentration [M]	Ir Concentration [M]
1.0	0.086
0.10	0.021
0.01	0.002

## Results

The main objective for elaborating Pourbaix diagrams is to obtain the theoretical electrochemical potential of the iridium dissolution that can be used with electrochemical techniques. Figures 1 to 5 show the diagrams obtained for the conditions pointed out in Table 1. For the acidic concentrations 0.10 and 0.01 M HCl the diagrams showed that there are not iridium dissolved species.

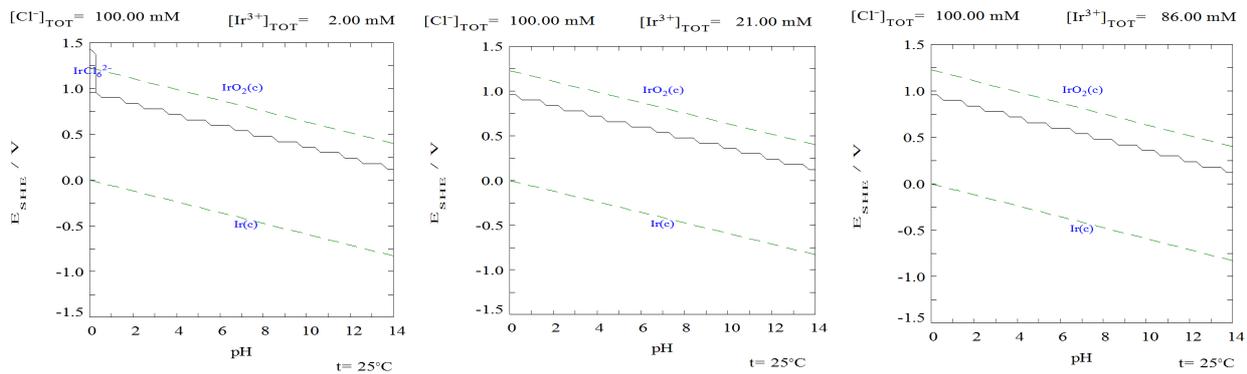


Figure 1. Pourbaix diagrams elaborated for 0.1 M HCl and 0.86, 0.21, 0.02 M Ir at 25°C.

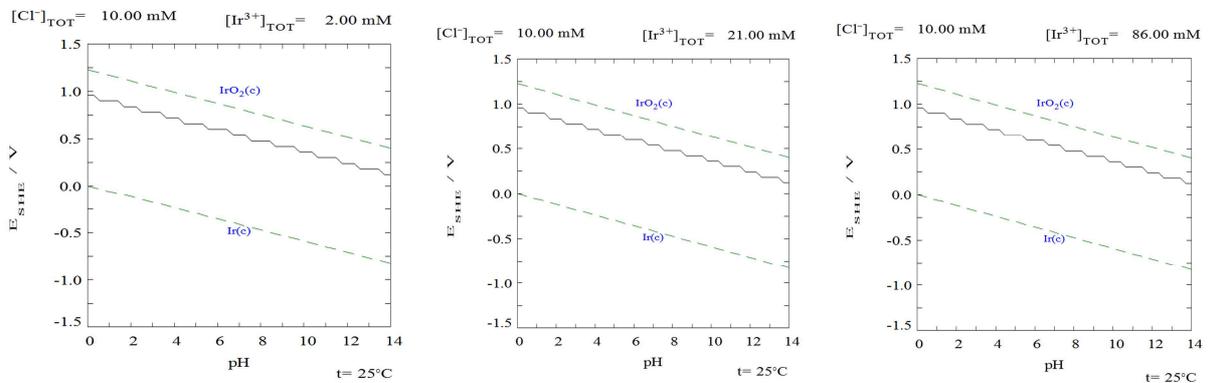


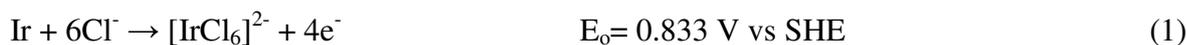
Figure 2. Pourbaix diagrams elaborated for 0.01 M HCl and 0.86, 0.21 0.02 M Ir at 25°C.

From Fig. 3 and 4, it was observed the presence of two iridium species, valences (III) and (IV), for the acidic concentration 1 M HCl y 0.21 y 0.02 M de Ir.

However, Fig. 5 (1M HCl and 0.86 M Ir) only shows the iridium (IV) species. Also, it is possible to observe an increase of the pH range where iridium can be dissolved with the decrease of iridium concentration.

The suggested processes for the mechanism of iridium dissolution under the conditions exposed in the thermodynamic analysis are the following:

The dissolution of the Ir (IV) specie to 0.86 M of Ir and 1 M of HCl in solution is indicated in the equation (1)



Meanwhile, to obtain the Ir(III) and Ir (IV) species under the conditions of 0.002 or 0.21 M of Ir in HCl 1M. The mechanism is indicated in the equation (2 and 3)

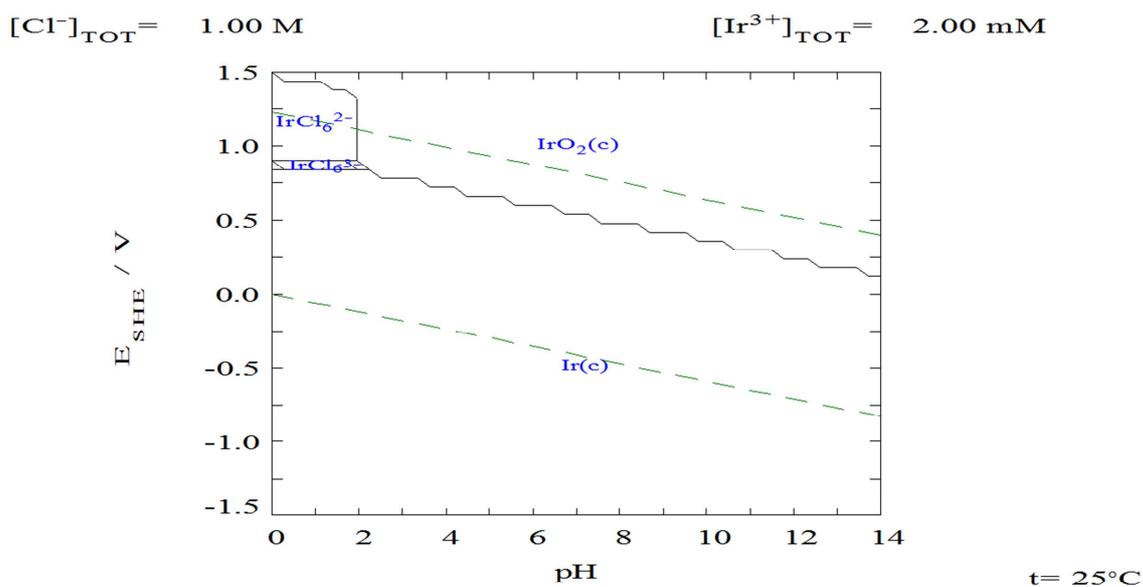
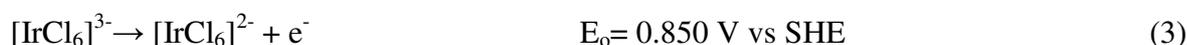
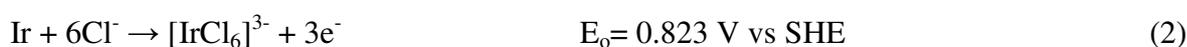


Figure 3. Pourbaix diagram elaborated for 1 M HCl and 0.002 M Ir at  $25^\circ\text{C}$ .

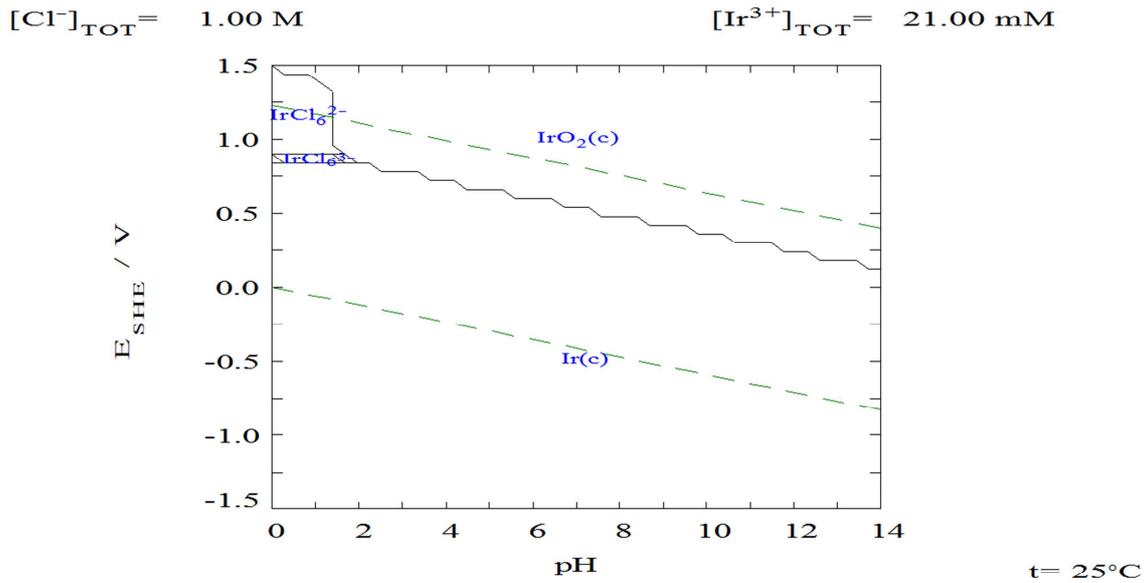


Figure 4. Pourbaix diagram elaborated for 1 M HCl and 0.021 M Ir at 25° C.

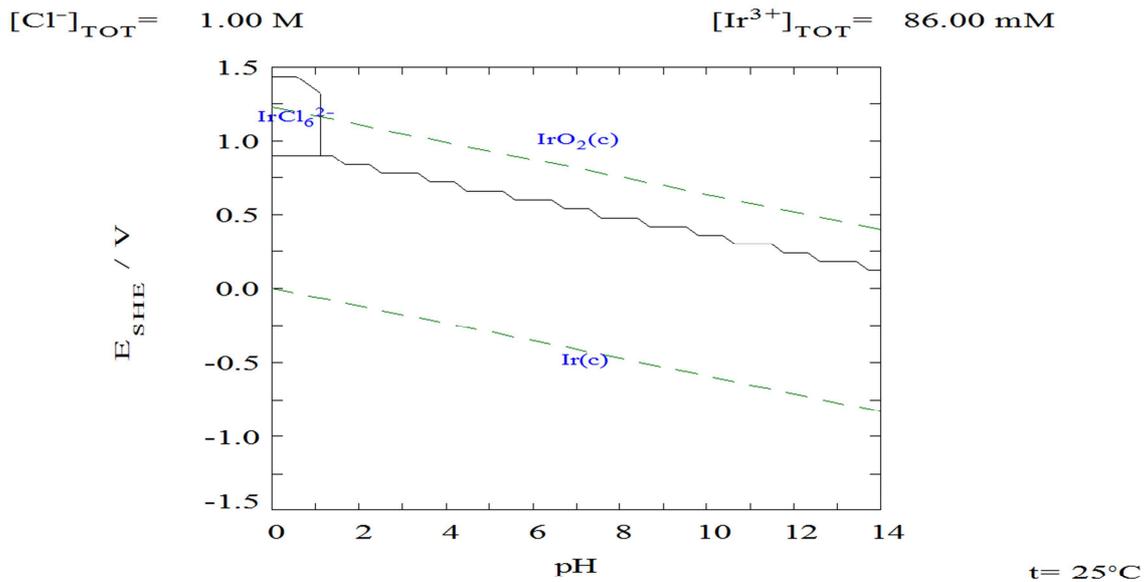


Figure 5. Pourbaix diagram elaborated for the 1 M HCl and 0.086 M Ir at 25° C.

## Conclusions

It was observed that the 1M HCl acidic medium is the best way to obtain soluble species of iridium at all concentrations; therefore it is the best way of obtaining iridium dissolution using electrochemical techniques.

It is possible to obtain in solution the Ir (IV) species to a potential range between 0.833 and 1.5 V vs SHE and the Ir (III) species in from 0.823 to 0.833 V vs SHE

---

**References**

- [1]. W.G. Michael, Platinum-Group Metals. (U.S. Geological Survey. 2007).
- [2]. L.B. Hunt. Platinum Metals Rev, Vol. 4 (1969), p. 126-138
- [3]. F.J. Alguacil. Rev. Metal. Madrid, Vol. 31 No. 4 (1995), p. 246-255
- [4]. H. O. F. Cobos, y R. J. L. Trisancho. Scientia et. Technica Vol. 12 (2006), p. 349 - 354.
- [5]. G. M. E. Méndez and B. J. M. Richard. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia Vol. 31 (2008), p. 71-78
- [6]. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>
- [7]. S.L. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez, C. H. Ríos Reyes, Recuperación de iridio proveniente de boquillas de hornos de arco eléctrico: estudios previos, Memorias del V Encuentro de Investigación del AACTyM, Hidalgo, México. (2012)