

V.3-DISOLUCIÓN ANÓDICA Y ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO EN MEDIO ÁCIDO, PROVENIENTE DE BOQUILLAS DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

S.S. Serrano López^{a,*}, V. E. Reyes Cruz^a, M. A. Veloz Rodríguez^a, G. Urbano Reyes^a, J. Hernández Ávila^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: ssaelserrano@gmail.com

RESUMEN

El iridio es considerado un material de interés desde el punto de vista tecnológico e industrial, debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas^[1-3]. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, es necesario su recuperación a partir de materiales postconsumidos empleando técnicas más selectivas que las técnicas tradicionales (pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas). En el presente trabajo se estudiaron las técnicas electroquímicas para la recuperación de iridio en forma de complejos metálicos en medio de cloruros y su posterior recuperación en forma metálica sobre electrodos de carbón vítreo (CV), acero inoxidable (304) y titanio (Ti) para su mejor disposición. Los resultados indican que el HCl a concentración de 2 M genera la formación de especies de Ir (III y IV) imponiendo una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$. Obteniéndose una concentración de 36.001 ppm de Ir en un proceso escalonado de lixiviación. Los estudios de electrodeposición indican que el sustrato con mayor depósito de Ir es acero inoxidable A304 con una masa de 1 mg aplicando una corriente constante $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ durante 7200 s. Estos resultados establecen las condiciones de proceso más económico, selectivo y amigable con el medio ambiente.

Palabras Clave: Iridio, disolución, cloruros, electrodeposición, electroquímica

ABSTRACT

Iridium is considered a material of interest from the point of view of technological and industrial due to its physical, chemical and electrocatalytic properties^[1-3]. Since natural sources for their production are limited and demand for iridium in the industry will continue to grow, it is necessary to recover from materials postconsumidos using more selective than traditional techniques (pyrometallurgical and hydrometallurgical) techniques. In this work the electrochemical techniques for the recovery of iridium in the form of metal complexes in the middle of chlorides and subsequent recovery in metallic form on glassy carbon electrodes (CV) stainless steel (304) and titanium (Ti) were studied for best arrangement. The results indicate that the HCl concentration of 2 M. generates speciation Ir (III and IV) applying a current density of $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$. Obtaining a concentration of 36.001 ppm Ir leaching in a process.

Studies indicate that the electrodeposition substrate more tank Ir is stainless steel A304 with a mass of 1 mg applying a constant current -4.7×10^{-2} A for 7200 s. This results establish the conditions for more economical, selective and process friendly to the environment.

Keywords: Iridium, dissolution, chlorides, electrodeposition, electrochemical

1. INTRODUCCIÓN

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 para mejorar sus propiedades físicas. ^[4,5] En la industria cerámica es utilizado como recubrimiento de boquillas dosificadoras de hornos calentados por arco eléctrico, este recubrimiento genera en la pieza una alta resistencia al desgaste mecánico, la corrosión y soportar elevadas temperaturas con la finalidad de soportar tiempos prolongados del proceso industrial. En México no se extraen 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, maquinaria y herramienta industrial que requiere resistencia a la abrasión y agentes oxidantes; el precio de la onza troy de iridio varía entre 1700 y 2000 USD ^[8]. Por sus propiedades y aplicaciones la demanda de iridio seguirá creciendo y los costos aumentarán ^[5-7] por lo que es necesario una alternativa para su recuperación de forma iónica y posterior recuperación metálica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para realizar la lixiviación de iridio se prepararon los electrodos a partir de las placas metálicas cortadas en secciones de 25 mm² de materiales postconsumidos, se encapsuló la placa metálica con resina epóxica dejando expuesta la superficie de la placa que presenta el recubrimiento de iridio, se limpia la superficie expuesta de la placa metálica utilizando una lija # \geq 1500, con la finalidad de eliminar impurezas visibles y el exceso de resina. Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica, cronoamperometría con la finalidad de encontrar las condiciones de corriente (i) y/o potencial (E) para la lixiviación del Ir. Se realizó el estudio de macroelectrólisis a tiempos largos con corriente controlados con la finalidad de disolver de manera selectiva el iridio de las placas metálicas en un sistema de dos electrodos. Las soluciones lixiviadas se utilizaron como electrolito para el estudio de electrodepósito de iridio en un sistema de dos electrodos sobre sustratos de Acero Inoxidable (A304), y Titanio (Ti) con la finalidad de encontrar las condiciones de corriente i y establecer el porcentaje de recuperación de iridio depositado. Se caracterizó el electrolito lixiviado y la superficie de los sustratos de depósito de Ir, por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y microscopía electrónica de barrido (MEB) respectivamente. Finalmente se realizó análisis gravimétrico con la finalidad de definir el porcentaje de recuperación de iridio en forma iónica y metálica

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ha sido demostrada la formación de especies complejas de iridio (III y IV) en presencia de cloruros ^[9]. Así mismo, análisis previos han demostrado que las placas metálicas tienen como base tungsteno y se encuentran recubiertas con iridio ^[10], por lo que es necesario realizar un control del área para lixiviar el iridio.

La figura 1 muestra el voltamperograma de placa PI2, en ácido clorhídrico 1 M embebida en resina en un intervalo de potencial entre -790 a 1700 mV vs ECS. El voltamperograma de la placa sin embeber (línea punteada) es mostrada con fines comparativos.

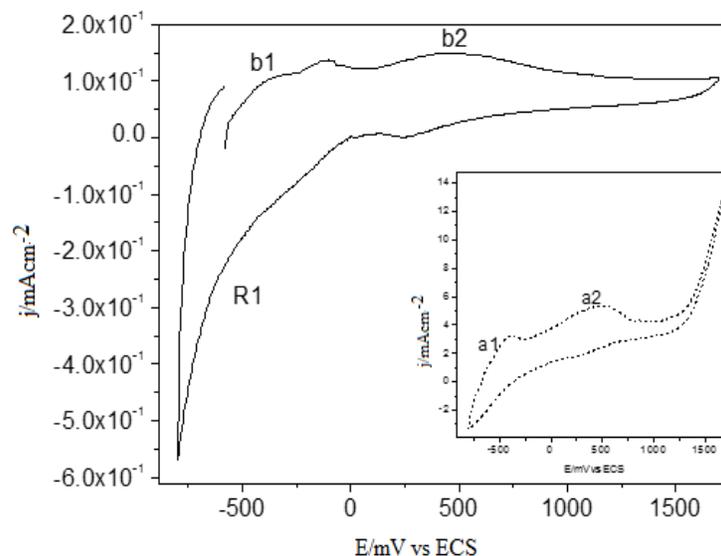


Figura 1. Voltamperogramas de PI2 realizados en ácido clorhídrico 1M en un intervalo de potencial de -790 a 1700 mV vs ECS, a una velocidad de barrido de 25 mVs-1. Embebida en resina (línea sólida) y sin embeber (línea punteada).

En la figura 1 (línea sólida) se observan dos procesos de oxidación b1 y b2 en el intervalo de -740 a 1 mV (b1) y 100 a 1000 mV vs ECS (b2) respectivamente. Los cuales son atribuidos a la disolución de Ir ya que concuerdan con el potencial de oxidación indicado en la literatura ^[9]. Al invertir el barrido de potencial se observa un proceso de reducción (R1) antes de la evolución de hidrogeno 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 la respuesta voltamperométrica de las placas 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 $1 \times 10^{-1} \text{ Acm}^{-2}$ en comparación de cuando esta embebida en resina (línea sólida).

Estos resultados permiten definir la corriente y potencial para llevar a cabo la electrolixiviación y electrodeposición de iridio; sin embargo, el intervalo es muy amplio, por lo que, se realizó un análisis cronopotenciométrico y cronoamperométrico con la finalidad de acotar las condiciones de potencial y corriente.

La figura 2 a) muestra los resultados del perfil cronopotenciométrico realizados a la placa P15a 1 M de HCl y la corriente anódica en el intervalo de 200 a 450 nA, La figura 2 b) 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.

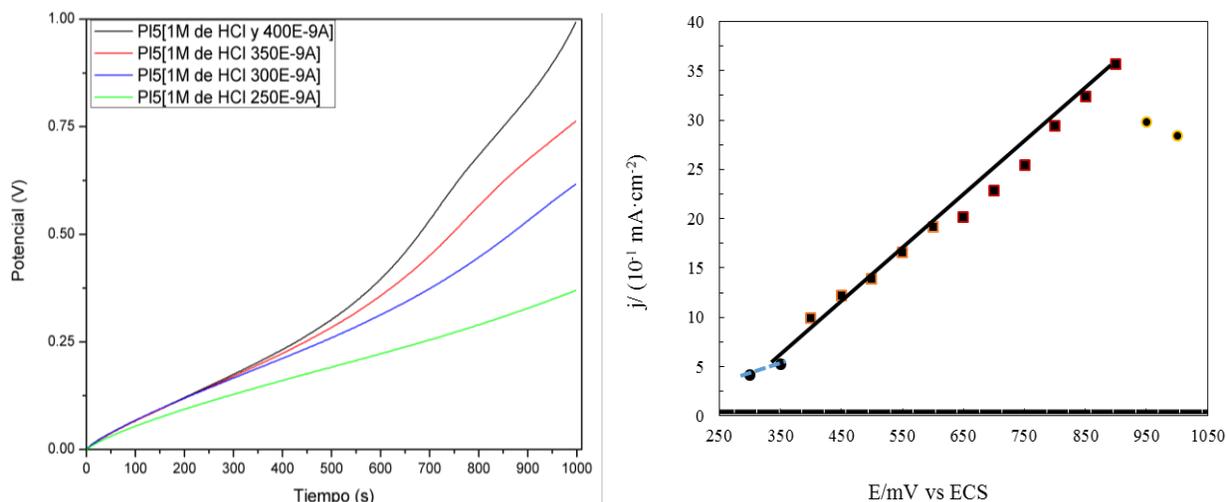


Figura 2. a) Perfil cronopotenciométrico de la placa 5 a concentración de 1 M de ácido clorhídrico
b) Curva j vs E obtenida de los perfiles cronoamperométricos de la placa metálica P18 en ácido clorhídrico 2 M

En la figura 2 a) se observan 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. Por otra parte, en la figura 2 b) se aprecia 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 1). Posteriormente se realizaron análisis a tiempos prolongados bajo las condiciones de potencial y corriente obtenidos en estos experimentos, los resultados indican que la mejor técnica para la electrolixiviación de iridio es cronopotenciometría; por lo que, se traslada el sistema a una celda de dos electrodos en HCl 2M.

La tabla 1 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 mayor 1.19 % (m/m), utilizando como electrodo auxiliar grafito en electrolito de ácido clorhídrico 2 M aplicando una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos.

La tabla 1 muestra los valores de iridio electrolixiviado, se puede observar que la concentración varía desde 0.133 hasta 3.666 ppm de Iridio, esta variación es ocasionada a las condiciones superficiales de la placa en contacto con el electrolito, estudios de caracterización^[10] indican que la superficie metálica contiene Cr, Si, Ca, elementos característicos para la generación de fibra cerámica los cuales están incrustados en el metal.

Con la finalidad de corroborar el lixiviado masivo de iridio, se realiza electrolixiviación a una placa durante un proceso escalonado a las mismas condiciones, obteniendo 36.001 ppm.

Tabla 1. 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

El electrodeposición se realiza utilizando como electrolito las soluciones obtenidas en el proceso de electrolixiviación que presenta una concentración de 3.666 ppm. Utilizando electrodos de titanio y acero inoxidable para el depósito y aplicando una corriente de -4.7×10^{-2} A durante 7200 segundos. Los depósitos sobre los sustratos de acero inoxidable y titanio se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente.

En la figura 3 se muestra con un aumento de 16X 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 presenta una mayor cantidad de iridio en las partes laterales de la placa. La imagen a 100X muestra el aglomerado del depósito de iridio.

En la figura 4 se muestra una imagen con un aumento de 33X y se aprecia menor cantidad de gránulos de iridio sobre la placa de Ti en comparación con el A304. Sin embargo, al realizar la ampliación a 300X se puede observar un aglomerado granular de tamaño cercano a los 200 micrómetros.

La tabla 2 muestra el análisis de emisión de energía de los elementos de interés sobre el sustrato de titanio y acero inoxidable A304 obtenidos por EDS cuando se aplica una corriente de -4.7×10^{-2} A durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio lixiviado.

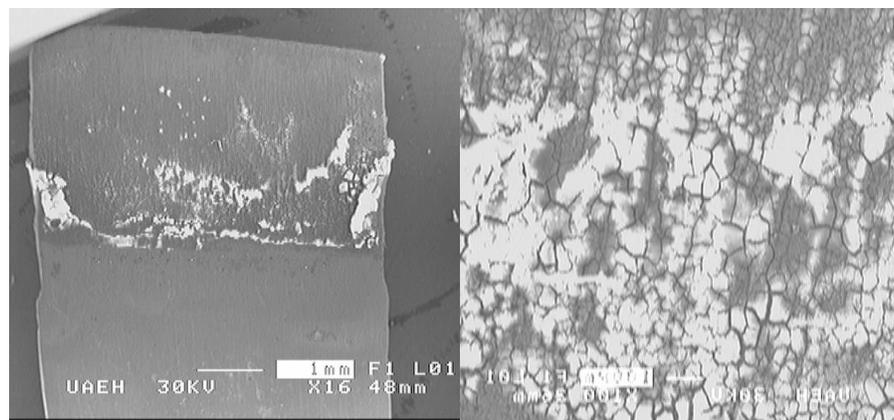


Figura 3. Microscopía de la placa de Acero Inoxidable A304 a magnificaciones de 16X y 100X.

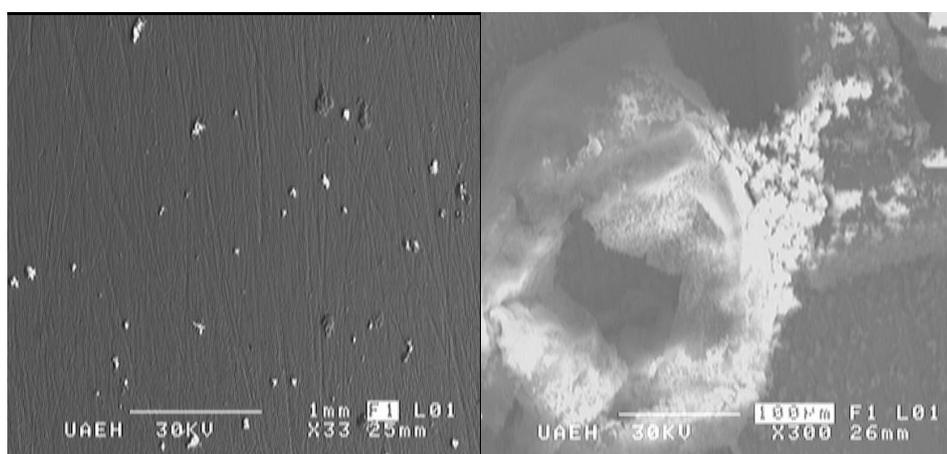


Figura 4. Microscopía de la placa de Titanio Ti a magnificaciones de 33X y 300X.

Tabla 2. Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el sustrato de titanio y acero inoxidable A304 a una magnificación de 1000X.

K. Ratio (calc)	% Elemental (m/m)	
	Sobre Titanio	Sobre Acero Inoxidable A304
Ir-L	1.10	1.11
WO ₃ -L	1.22	0.00
TiO ₂ -K	94.30	0.11
Fe ₂ O ₃ -K	2.75	69.55
CO ₂ -K	0.61	1.53
Cl-K	0.02	8.50
Cr ₂ O ₃ -K	0.00	19.20
Total	100.00	100.00

La tabla 2 indica que el contenido de iridio presente sobre el sustrato de titanio es de 1.10 % y 94.30% de Ti, y para el sustrato de acero inoxidable A304 un 1.11 % de Ir. Aunque el contenido presente de iridio es muy cercano, la adsorción y distribución de iridio sobre el acero inoxidable es mayor como se aprecia en las figuras 3 y 4.

Se realizó el análisis gravimétrico del proceso de electrodeposición el cual considera la diferencia de masa de las placas, antes y después del proceso de electrodeposición. La diferencia de peso proporciona la masa de iridio presente el sustrato. El depósito sobre acero inoxidable fue de 1 mg de Ir, lo que corresponde a un rendimiento de recuperación en forma metálica de 43.10 %. Es importante mencionar no fue posible obtener una diferencia de peso sobre el sustrato de titanio debido a la sensibilidad de la balanza analítica, sin embargo, si presento gránulos de depósito los cuales se muestran y se consideran en la microscopía y EDS.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas electroquímicas se muestran como una alternativa viable para la recuperación de metales en su forma iónica y metálica. El análisis electroquímico de los materiales postconsumidos permitió definir las condiciones de formación de iridio en forma iónica y metálica.

Se recuperó hasta 36.001 ppm de iridio en forma iónica aplicando una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos en HCl 2M y se recuperó 43.10% de iridio en forma metálica al aplica una corriente de $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio.

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 Tsympkin, Lars-Erik Owe, Svein Sunde (2010) “Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645; 135–142
- [4] Michael, W.G. (2007). "Platinum-Group Metals." U.S. Geological Survey.
- [5] Hunt L. B. (1969). "Availability of the Platinum Metals." *Platinum Metals Rev*, 4: 126-138
- [6] 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
- [7] Stéphane Fierro, Agnieszka Kapałka, Olivier Frey, Milena Koudelka, Christos Comninellis, (2010). “Microelectrode-array of IrO₂ prepared by thermal treatment of pure Ir” *Electrochemistry Communications*, 12, 587–591
- [8] George M. W. (2008). “Platinum-group metals” U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries (*USGS Mineral Resources Program*).
- [9] 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

[10] 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