

---

## **TÓPICO V: ELECTROQUÍMICA**

---

## ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO SOBRE LA ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE 304

J. A. Corona Castro, L. H. Mendoza–Huizar

Área Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
azaeljair999@hotmail.com; hhuizar@uaeh.edu.mx

### RESUMEN

En el presente trabajo, se realizó un estudio voltamperométrico a partir del sistema SSE304/Aspirina 0.001M + 0.2M KCl para identificar la ventana de potencial, en la cual la aspirina puede ser electrodepositada. Los resultados indican que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por difusión y la película de aspirina formada sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento de tipo progresiva.

**Palabras Clave:** Aspirina, electrodeposición, SSE304, progresivo, difusión.

### ABSTRACT

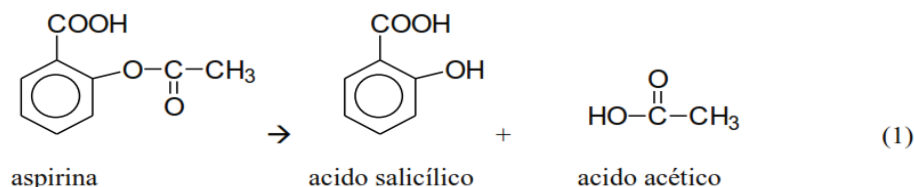
In the present work, we have carried out a voltamperometric study from SSE304/Aspirin 0.001M + 0.2M KCl system, in order to identify the range potential where it is possible to electrodeposit aspirin. The results obtained suggest that aspirin electrodeposition is diffusional controlled while the nucleation and growth process of aspirin film follows a progressive nucleation and growth mechanism.

**Keywords:** Aspirin, electrodeposition, SSE304, progressive, diffusion.

### 1. INTRODUCCIÓN

La aspirina es uno de los fármacos más antiguos y mejor conocidos por la humanidad. Este medicamento tiene propiedades antiinflamatorias, antipiréticas, antioxidantes y analgésicas [1,2]. Se utiliza para aliviar los síntomas ocasionados por dolores de cabeza, artralgia y mialgia entre otras. Esto último es debido a que una vez que se ha ingerido, el cuerpo la hidroliza rápidamente provocando un efecto analgésico [1,2]. Estudios recientes han mostrado que administrada en dosis específicas, la aspirina tiene la capacidad de prevenir problemas cardiovasculares así como algunos tipos de cáncer, además reduce la incidencia de la enfermedad de Alzheimer [3]. Aunque la aspirina es un medicamento bastante seguro de usar, el organismo no es capaz de metabolizar totalmente este fármaco y una parte es desechada al drenaje por mecanismos fisiológicos. Esto ha ocasionado que su

concentración en las aguas residuales de las grandes poblaciones humanas se haya incrementado notablemente en los últimos años. Dado lo anterior ha habido una búsqueda extensa de métodos de degradación que permitan la mineralización de este compuesto en aguas residuales con la intención de volver a incorporarlas a las diferentes actividades humanas [4-13]. El mecanismo de degradación de la aspirina mas aceptado es aquel que involucra una hidrolización de acuerdo a la siguiente reacción:



*Figura 1.* Hidrólisis de la aspirina.

Se ha reportado que la velocidad de hidrólisis de la reacción (1) depende de la temperatura y el pH principalmente. Sin embargo, cuando se emplean métodos de oxidación avanzada o métodos biológicos esta hidrólisis es poco eficiente. Es importante mencionar que los dos métodos anteriores son los más utilizados a nivel industrial para llevar a cabo la degradación de fármacos.

Recientemente los métodos electroquímicos han sido reconocidos como una alternativa viable al tratamiento convencional de aguas residuales, pues con ellos es posible la degradación de algunas sustancias orgánicas. Aunque la degradación es una forma eficiente de eliminar los compuestos peligrosos de las aguas residuales, provoca la formación de metabolitos que a su vez pueden reaccionar con otros presentes en el medio. Otra posible forma de lograr la remediación es recuperar la aspirina a través de un proceso conocido como electrodeposición. El proceso de electrodeposición tiene la ventaja de ser una técnica económica, sencilla, confiable y reproducible que se puede realizar en condiciones normales de presión y temperatura. Lo anterior es posible si se tiene un buen conocimiento de los parámetros de nucleación y crecimiento involucrados en el proceso. Por lo tanto, en el presente trabajo analizamos los procesos oxido-reducción y los parámetros cinéticos de electrocristalización de la aspirina sobre substratos de carbón con la intención de identificar los potenciales de cristalización en donde la aspirina puede depositarse. Lo anterior con la intención de remediar aguas contaminadas con este fármaco.

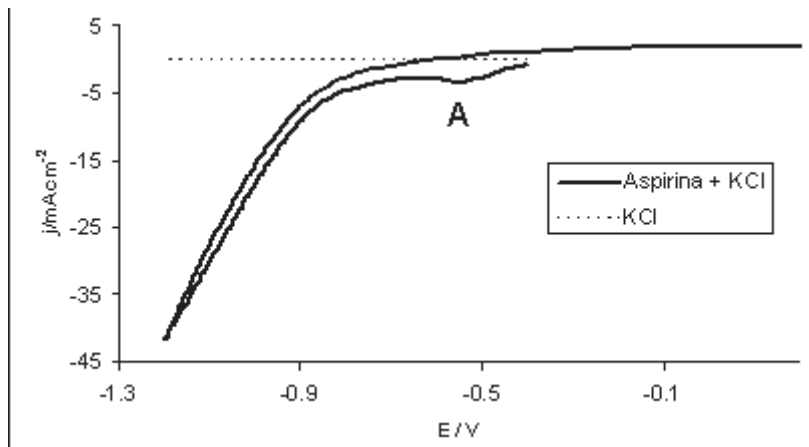
## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó un estudio voltamperométrico a partir de una solución conteniendo Aspirina 0.001M y 0.2M de KCl como electrolito soporte, sobre un electrodo de acero inoxidable 304, con un electrodo Ag/AgCl como referencia y como auxiliar uno de grafito de área superficial mucho mayor que la del electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron a diferentes velocidades de barrido ubicados en el rango de potencial de 20 – 300 mvs<sup>-1</sup> para determinar si el proceso está controlado por la difusión.

El control de los experimentos se realizó a través del software Épsilon EC-USB y un potenciostato-galvanostato marca EPSILON.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra un voltamperograma cíclico típico a partir del sistema Acero Inoxidable/Aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl comparado con el sistema Acero Inoxidable/KCl, ambos con una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Durante el barrido directo en la dirección catódica se observa la formación de un pico de reducción A en  $-0.640 \text{ V}$  correspondiente a la aspirina, esto lo podemos constatar ya que en el barrido directo del electrolito soporte, KCl, no se observa la formación de ningún pico. Para el barrido inverso no se nota la formación de señales electroquímicas para ninguna de las dos especies. Con la ayuda de estos experimentos se constato que la aspirina se reduce en una ventana de potencial de  $-0.6 - -1.2 \text{ V}$ .

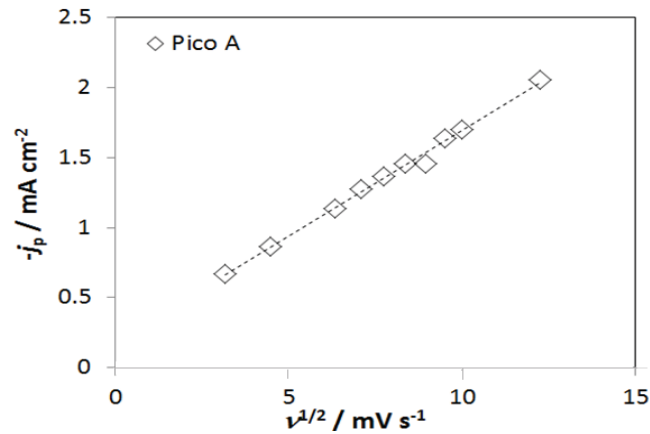


**Figura 2.** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema Acero Inoxidable / Aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema Acero Inoxidable / KCl, ambos a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Con la intención de determinar el tipo de control cinético en nuestro sistema, se graficó la corriente de pico catódica contra la velocidad de barrido a la 1/2, de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay. [14]

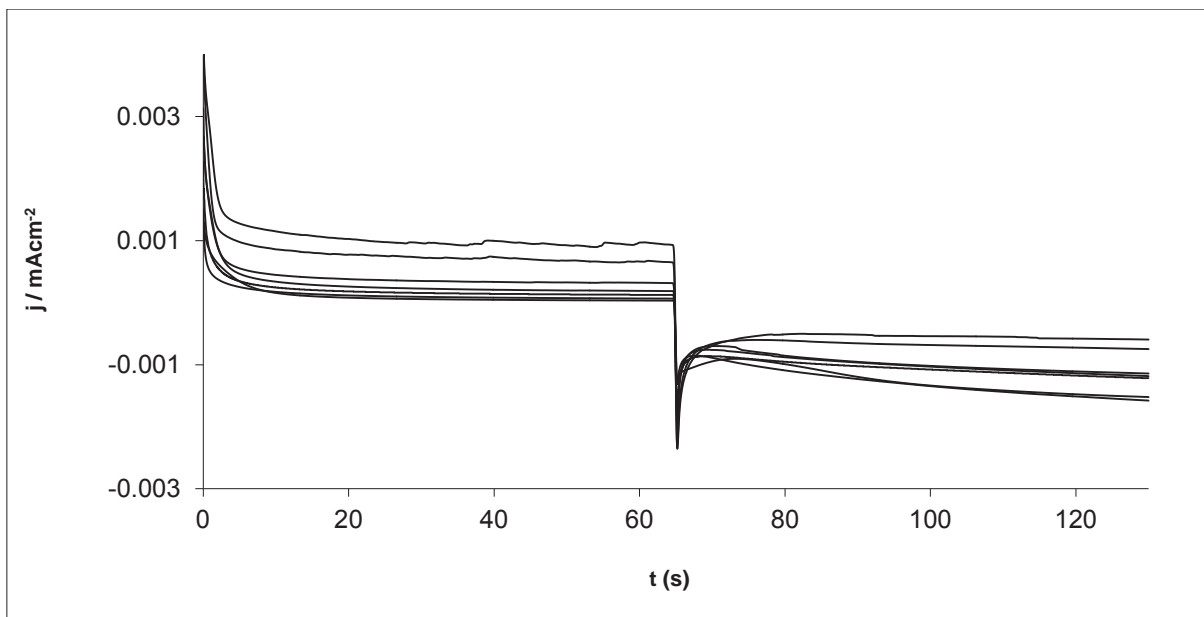
$$j_p = i_p/A = 367 n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

En todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal observado en la figura 3, lo que indica un proceso controlado por difusión.



**Figura 3.** Trazado de la corriente de pico vs  $v^{1/2}$  de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay.

La figura 4 muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -620 a -1000 mV. Todos los pulsos se realizaron a 65 segundos e iniciaron en -400 mV.

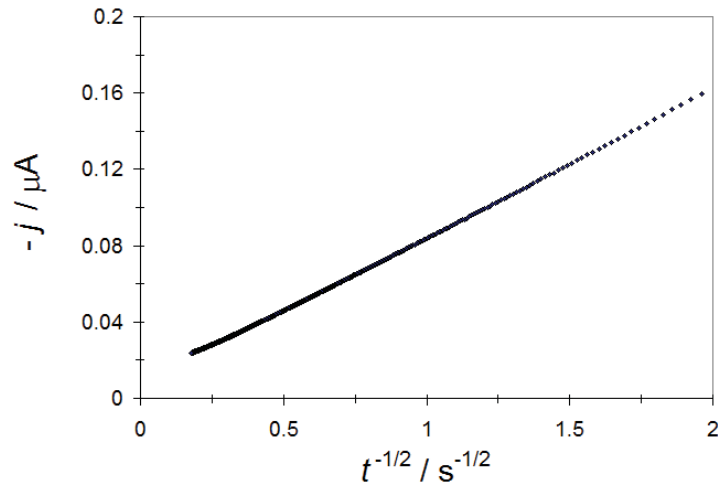


**Figura 4.** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -620 a -1000 mV.

La corriente que cae en los transitorios mostradas en la Figura 4, se analizó utilizando la ecuación de Cottrell [13].

$$I(t) = nFAC_0 \frac{D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2)$$

En todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal mostrado en la Figura 5. Esto sugiere que el proceso de reducción se encuentra controlado por difusión.



**Figura 5.** Trazado de la corriente de pico vs  $t^{-1/2} / s^{-1/2}$  de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

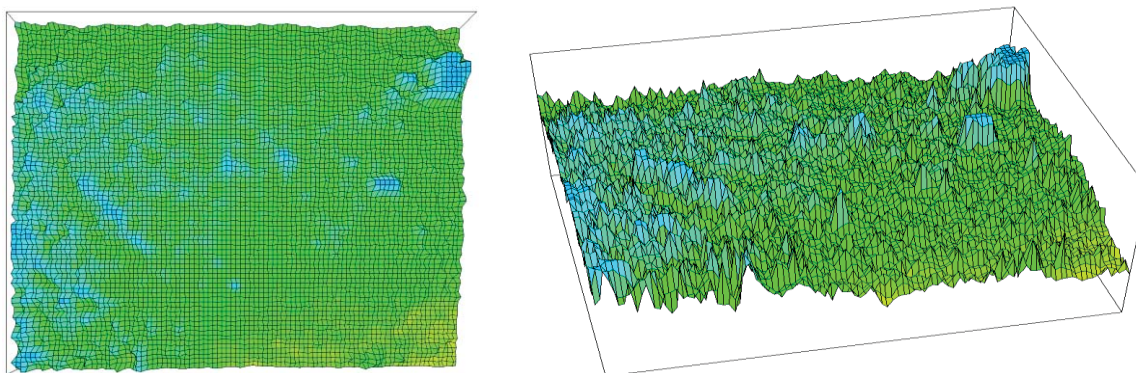
La morfología de los depósitos obtenidos se analizó mediante microscopía óptica y análisis 3D. En la figura 6, se muestra un depósito obtenido a un potencial de -1000 mV.



**Figura 6.** Análisis morfológico de un depósito obtenido a un potencial de -1000 mV.

En la Figura 7, se muestra el análisis 3D de la microscopía óptica mostrada en la Figura 6. Note la presencia de un depósito tridimensional de aspirina, el depósito de aspirina se comprobó por medio

de los voltamperogramas indicados en la Figura 2, además de que el depósito ocurrió de manera progresiva.



**Figura 7.** Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido a un potencial de -1000 mV.

#### 4. CONCLUSIONES

El proceso de reducción de la aspirina se lleva a cabo en la ventana de potencial de [0.6 - -1.2] V. El proceso se encuentra controlado por difusión. El análisis morfológico por microscopía óptica indica la presencia de aspirina electrodepositada sobre acero inoxidable.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. VANE, J. R., BOTTING, R. M. *Aspirin and other salicylates*, Chapman & Hall, London, 1992.
2. AWTRY, E. H., LOSCALZO, J. *Circulation*, Vol. 101, 2000, pp.1206
3. MAJDI, S., JABBARI, A., HELI, H. *J. Solid State Electrochem*, Vol. 11, 2007, pp. 601.
4. RUIZ MEDINA, FERNÁNDEZ DE CÓRDOBA, L., MOLINA DÍAZ, A. *J. Anal. Chem.*, Vol. 365, 1999, pp. 619.
5. VILCHEZ, J. L., BLANC, R., AVIDAD, R., NAVALON, A. *J.Pharm. Biomed. Anal.*, Vol. 13, 1995, pp. 1119.
6. ERK, N., OZKAN, Y., BANOGLU, E., OZKAN, S., SENTURK, Z. *J.Pharm. Biomed. Anal.* Vol. 24, 2001, pp. 469.
7. NOGOWSKA, M., MUSZALSKA, I., ZAJAC, M. *Chem. Anal.*, Vol. 44, 1999, pp.1041.
8. ROCKVILLE, M. *United States Pharmacopeial XXII*. US Pharmacopeial Convention, 1990, pp. 113.

9. SPEED, D., DICKSON, S., CAIRNS, R., KIM, M. *J. Anal. Toxicol.*, Vol. 25, 2001, pp.198.
10. JUNIOR NETO, G., FERNÁNDEZ, J., KUBATA, L. *Talanta*, Vol. 51, 2000, pp.547.
11. LOGMAN, M., BUDYGIN, E., GAINETDINOV, R., WIGHTMAN, R. *J. Neurosci. Method.*, Vol 95, 2000, pp. 95.
12. HOLZLE, M., RETTER, U., KOLB, D. *J. Electroanal. Chem.*” Vol. 371, 2006, pp. 101.
13. BARD, A. and FAULKNER, L. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley. ISBN0-471-05542-5.
14. DELAHAY, P., BERZINS, T. *Theory of Irreversible Polarographic Waves-Case of Two Consecutive Electrochemical Reactions*, Vol. 75, 1953, pp. 1193.



## ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE UN ELECTRODO DE HOPG EN SOLUCIONES AMONIACALES

David Garrido Márquez, Luís Humberto Mendoza-Huizar

\*Área Académica de Ciencia Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
adam\_ddemon02@yahoo.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

### RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio cinético y morfológico de la electrodeposición de paladio en un electrodo de grafito pirolítico altamente orientado a partir de una solución [0.001 M PdCl<sub>2</sub> + 1 M NH<sub>4</sub>Cl (pH=7)]. A partir de un estudio potencioestático se calculó el coeficiente de difusión ( $1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), el número de sitios activos de nucleación ( $N_0$ ), la velocidad de nucleación ( $A$ ) y la constante del proceso de reducción de protones ( $k_{PR}$ ). Se encontró que los valores de  $A$ ,  $N_0$  y  $k_{PR}$  son dependientes del potencial y estos incrementan con el aumento del mismo. A mayores sobrepotenciales, es posible inducir a la formación de pequeños cúmulos de Pd con una altura de 5 nm y un tamaño promedio de 20-30 nm de diámetro.

**Palabras clave:** Paladio, cúmulos, electrodeposición, cinético, nucleación.

### ABSTRACT

In the present work we have carried out a kinetic and morphological study of the palladium electrodeposition onto highly oriented pirolytic graphite electrode from an aqueous solution [0.001 M PdCl<sub>2</sub> + 1 M NH<sub>4</sub>Cl (pH=7)]. From the potentiostatic study were calculated the diffusion coefficient ( $1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), the number of active nucleation sites ( $N_0$ ), the nucleation rate ( $A$ ) and the rate constant of the proton reduction process ( $k_{PR}$ ).  $A$ ,  $N_0$  and  $k_{PR}$  values were potential dependent and they increased with an augment in the applied overpotential. At higher overpotential, it is possible to induce the formation of small Pd clusters with 5 nm in height and an average size of 20–30 nm in diameter.

Keywords: Palladium, Cluster, Electrodeposition, Kinetic, Nucleation.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales basados en paladio han sido de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de celdas de combustible [1,2], el almacenamiento de hidrógeno [3], en la catálisis [4] y en el uso de sensores [5-7]. Sin embargo, debido a su alto costo el paladio no puede ser utilizado en

varias áreas a nivel industrial. Es por eso que se ha tratado de resolver esta situación mediante el incremento del área específica a través de la electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre un sustrato más económico, como los formados a base de carbono.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para los experimentos sobre el electrodo de HOPG se utilizaron películas de diferente área, obtenidas mediante el desprendimiento de las mismas a partir de una placa de HOPG con una cinta adhesiva. Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato-galvanostato EPSILON conectado a un ordenador personal que ejecuta el software BASI-EPSILON EC para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos. Los estudios voltamperométricos se llevaron a cabo en el rango de 0.800 V a -1.100 V a diferentes velocidades de barrido. El mecanismo cinético de Pd sobre HOPG fue estudiado en condiciones potenciostáticas por medio del análisis de los transitorios de corriente experimentales, obtenido con la técnica de doble paso de potencial. La perturbación del potencial de electrodo comenzó siempre en 0.800 V.



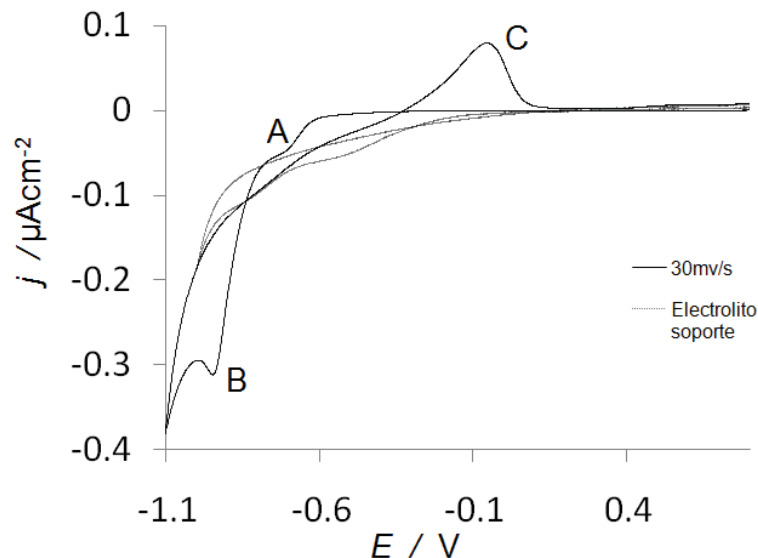
**Figura 1.** Imagen del potenciostato EPSILON conectado al ordenador personal que ejecuta el software de BASI EPSILON EC, junto con la celda electroquímica utilizada durante los experimentos.

Los electrodeósitos sobre HOPG se llevaron a cabo a partir de una solución acuosa que contiene  $10^{-3}$  M de  $\text{PdCl}_2$  y 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a un pH de 7. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico en agua ultra pura (*sistema Millipore-Q*) y desoxigenada por burbujeo en  $\text{N}_2$  durante 15 minutos antes de cada experimento. Con el fin de verificar el comportamiento electroquímico del electrodo en el baño de electrodeposición, se llevó a cabo una voltamperometría en el rango de 0.800 a -1.100 V de potencial. En cuanto al estudio potenciostático, el paso de potencial en cada experimento se impuso a diferentes potenciales, los que se detallan en este trabajo. Para el tratamiento de los datos obtenidos durante los experimentos se utilizaron hojas de cálculos en el software Microsoft Excel y también se utilizó el software Origin 6.1. Finalmente se realizó el análisis morfológico del depósito obtenido sobre el sustrato de HOPG; tratando de establecer una

correlación entre las condiciones experimentales de obtención del electrodepósito y las estructuras que presentan, por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA), cuyas imágenes fueron obtenidas con un microscopio JEOL JSPM 4210 en su modo de elevación.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra un voltamperograma cíclico típico obtenido a una velocidad de barrido de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inició en  $0.800 \text{ V}$  en la región de corriente nula, donde no se presentan procesos electroquímicos sobre la superficie del electrodo y en  $-1.100 \text{ V}$  se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica. Durante el barrido directo, es posible notar la formación de dos picos en  $-0.720 \text{ V}$  (pico A) y  $-0.950 \text{ V}$  (pico B). Para poder analizar si los picos A y B corresponden a la electrodeposición del paladio se realizó un estudio voltamperométrico sobre el electrodo de HOPG inmerso en una solución acuosa que contenía solo el electrolito soporte ( $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ). A partir de la comparación entre los voltamperogramas mencionados, se pudo concluir que efectivamente los picos A y B corresponden al paladio electrodepositado durante el barrido directo. La existencia de estos picos puede ser asociada con la presencia de dos complejos predominantes de paladio en el baño a  $\text{pH}=7$ . Observe que a potenciales más catódicos que el correspondiente al pico B, existe un cambio de pendiente, el cual puede ser asociado con la reacción de evolución de hidrógeno. La que está ocurriendo sobre el paladio previamente formado sobre la superficie del electrodo. Al invertir el barrido de potencial hacia la región anódica se pudo registrar la formación del pico C en  $-0.056 \text{ V}$ . Este pico fue asociado con la disolución de paladio previamente electrodepositado durante el barrido directo.

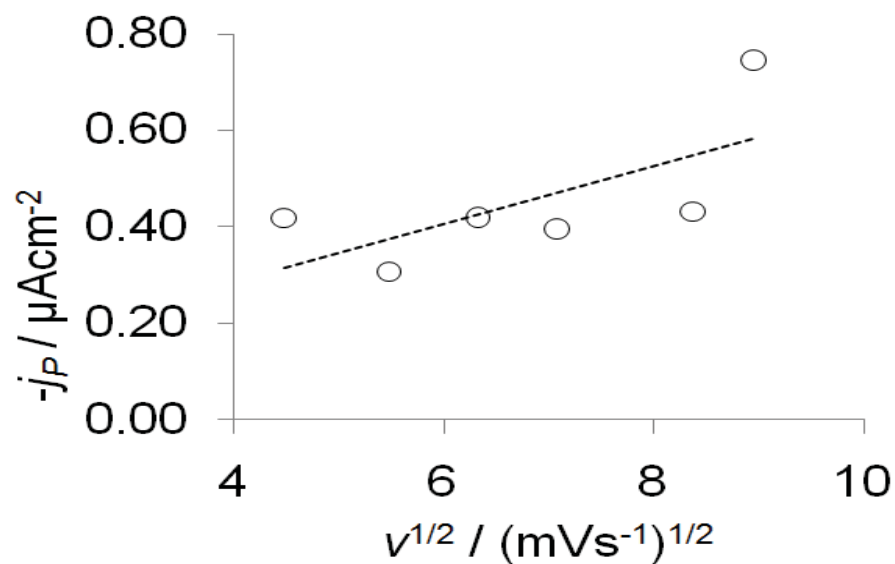


**Figura 2.** Voltamperograma cíclico registrado a una velocidad de barrido de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  obtenido a partir del sistema  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{PdCl}_2$  +  $1 \text{ M}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH}=7$  sobre HOPG (línea gruesa) y voltamperograma cíclico para el sistema  $1 \text{ M}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (línea tenue).

Mediante el uso de la ecuación 1, es posible determinar la etapa limitante de la electrodeposición del paladio asociada al pico B.

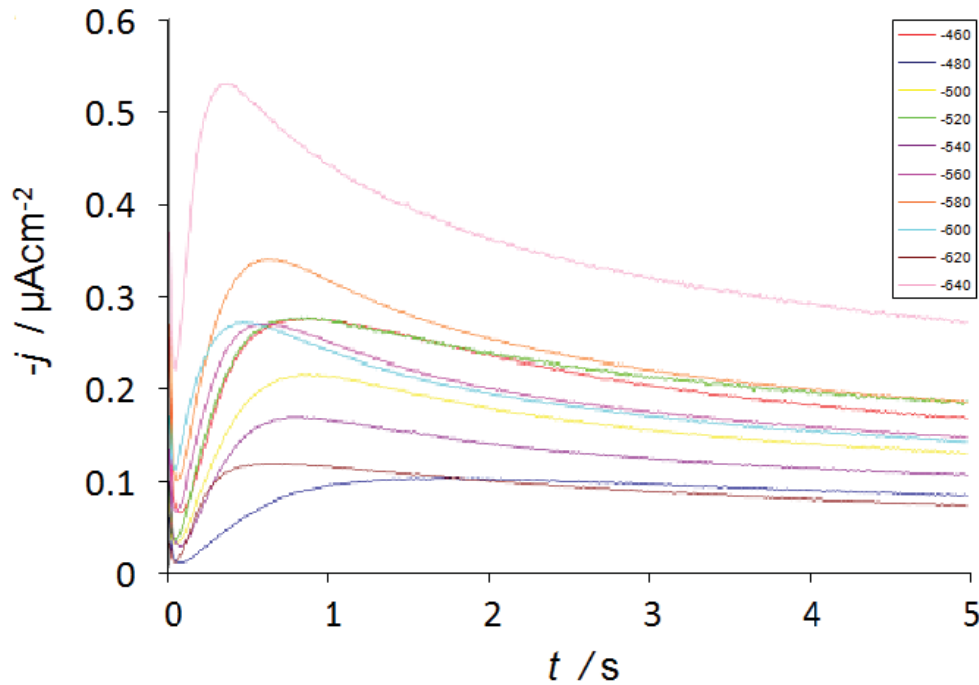
$$j_p = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (1)$$

Observe la existencia de una relación lineal en la figura 3, lo que sugiere un proceso controlado por difusión para la electrodeposición del ion paladio en estas condiciones de trabajo. A partir de la pendiente obtenida en esta gráfica y la ecuación de Berzins-Delahay (ecuación 1), se obtuvo el valor del coeficiente de difusión calculado de  $1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 3.** Gráfico experimental de la máxima densidad de corriente catódica ( $j_p$ ) en función de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) para el pico A. La línea punteada corresponde a la tendencia de los datos experimentales.

La figura 4 muestra un conjunto de cronoamperogramas (densidad de corriente ( $j$ ) vs tiempo ( $t$ )) adquiridos a diferentes potenciales mediante la técnica de doble pulso de potencial. En la misma figura observamos que a tiempos cortos hay una caída de corriente, que puede asociarse a un proceso de adsorción y corriente capacitiva. Después de esta primera caída de corriente, en cada caso,  $j$  vs  $t$  pasa por un máximo y entonces se aproxima a la corriente de difusión límite planar. Por lo cual es importante mencionar que este comportamiento se relaciona con una nucleación tridimensional múltiple y con un proceso de crecimiento controlado por transferencia de masa.



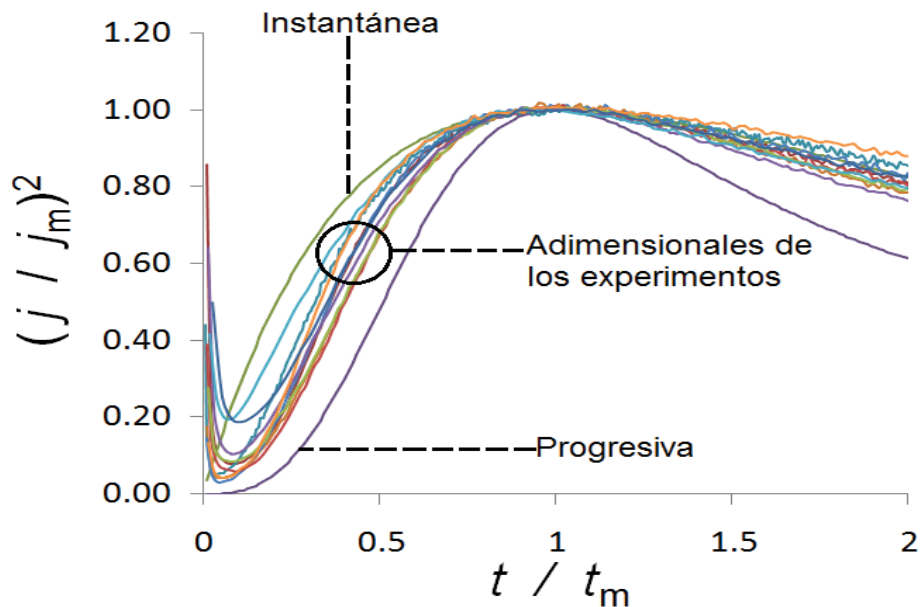
**Figura 4.** Conjunto de transitorios obtenidos del sistema  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{PdCl}_2$  + 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH}=7$  sobre HOPG. El sistema fue obtenido por medio de la técnica de doble pulso de potencial para diferentes valores de potencial (mV) como se indica en la figura.

Para poder clasificar la nucleación de los transitorios mostrados en la figura 3 como instantánea o progresiva, se utilizaron las ecuaciones (2) y (3), respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (2)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (3)$$

La figura 5 muestra la comparación de los transitorios teóricos, generados por las ecuaciones (2) y (3), con los transitorios experimentales obtenidos del sistema  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  + 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre HOPG. Observe que en  $t/t_m < 0.5$  las curvas experimentales no siguen la respuesta para la nucleación progresiva ni la nucleación instantánea. Sin embargo, en  $t/t_m > 0.5$  las curvas experimentales siguen de cerca la respuesta esperada para una nucleación instantánea 3D, este comportamiento de las curvas puede ser asociado al proceso adicional de la reacción de evolución de hidrógeno.



**Figura 5.** Comparación de los diferentes transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m, j_m$ ), con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación 3D instantánea (ecuación 2) y nucleación 3D progresiva (ecuación 3).

Los parámetros físicos obtenidos a partir de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación (4) se resumen en la tabla 1[9]. Note un incremento de  $A$  cuando el sobrepotencial aplicado es mayor. Sin embargo, podemos observar un decremento en el valor de  $k_{PR}$  en un potencial de  $-0.600$  V, esto sugiere un cambio en el control cinético durante la electrodeposición del paladio sobre HOPG. Posiblemente esto se deba a la formación de una capa delgada de hidróxido sobre los cúmulos de paladio formados sobre la superficie del electrodo de trabajo

$$j_T = j_{dl} + j_{3D} \tag{4}$$

Donde:

$$j_{3D}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) * \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \tag{5}$$

Y:

$$j_{dl}(t) = k_1 e^{-k_2 t} \tag{6}$$

Tabla 1. Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio en el electrodo de HOPG.

$E / mV$	$k_{PR} \times 10^6 / cm^2 s^{-1}$	$A \times 10^2 / cm^2 s$	$N_0 \times 10^8 / cm^{-2}$	$Q_{ad}/C$
-540	10.305	8.493	1.363	8.330
-560	12.650	14.718	1.704	8.178
-580	16.606	20.298	1.332	13.732
-600	9.814	24.436	1.467	7.371
-620	7.352	25.570	1.250	6.479
-640	27.776	26.624	2.241	13.650

De los valores de nucleación presentados en la tabla 1, es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la ecuación (5):

$$A = k_3 \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = k_3 \exp\left(-\frac{k_4}{\eta^2}\right) \quad (7)$$

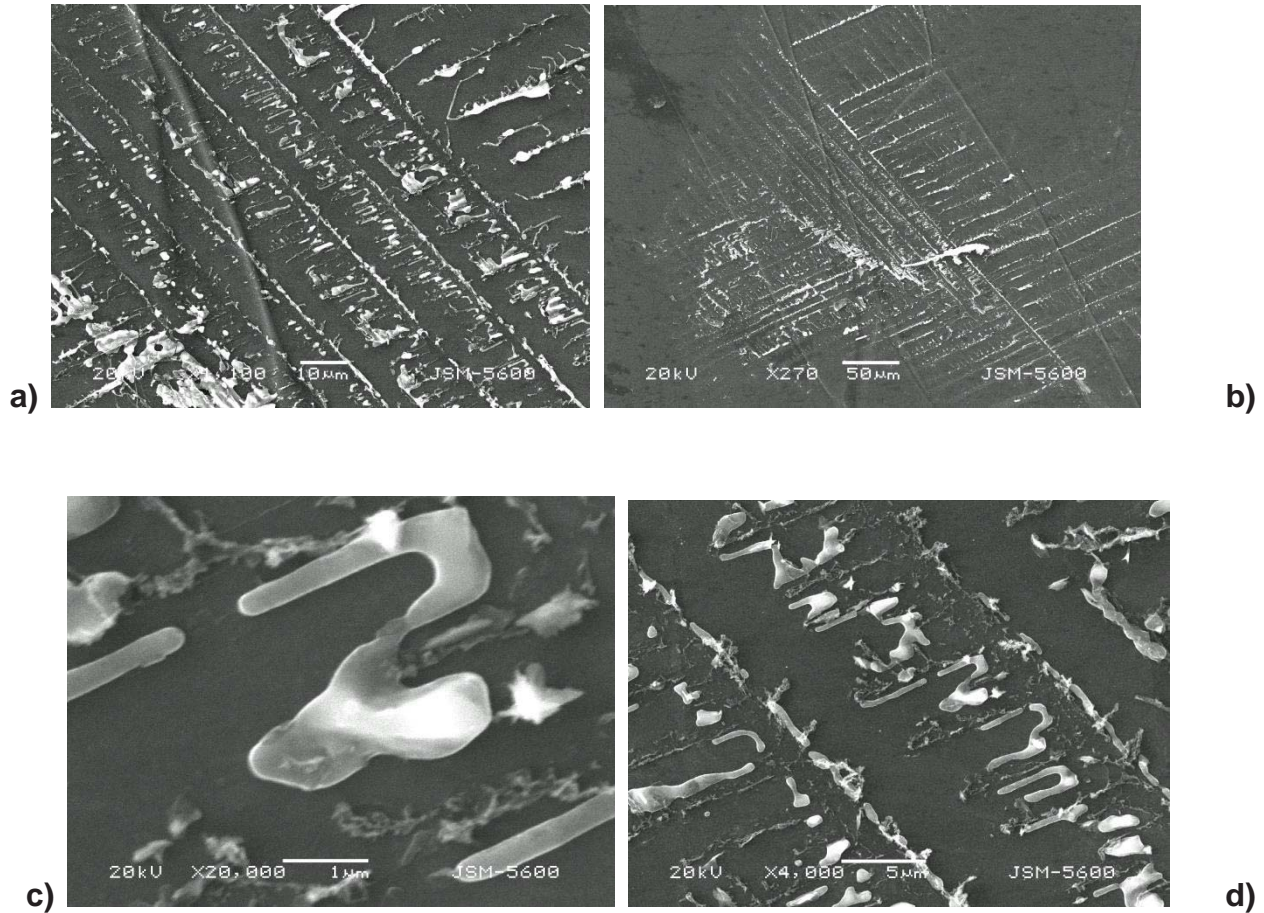
Con el fin de calcular el valor de la energía libre de Gibbs de la nucleación de los transitorios experimentales, se construyó una gráfica  $\ln A$  vs  $\eta^2$  de acuerdo a la ecuación 7, posteriormente de la pendiente  $k_4$  de la relación lineal observada,  $\Delta G$  fue calculada en cada potencial particular mediante la siguiente ecuación:

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_4}{\eta^2} \quad (8)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $K$ . Los gráficos de  $\ln A$  vs  $\eta^2$ , mostraron una relación lineal dando un valor de pendiente de 0.060 y 0.688 para los rangos de potenciales: -0.540 V a -0.580 V y -0.600 V a -0.640 V, respectivamente. El valor de  $\Delta G$  calculado para cada rango de potenciales fue  $2.469 \times 10^{-22}$  J/núcleo y  $2.831 \times 10^{-21}$  J/núcleo respectivamente.

La morfología de los electrodepósitos fue estudiada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mediante un microscopio modelo JEOL JSPM 4210. Las figuras (6a), (6b), (6c) y (6d) muestran los depósitos obtenidos a -0.560 V, puede observarse que a este potencial puede obtenerse depósitos altamente ordenados al igual que bien definidos en sus contornos con una estructura del tipo núcleo hemisférico.

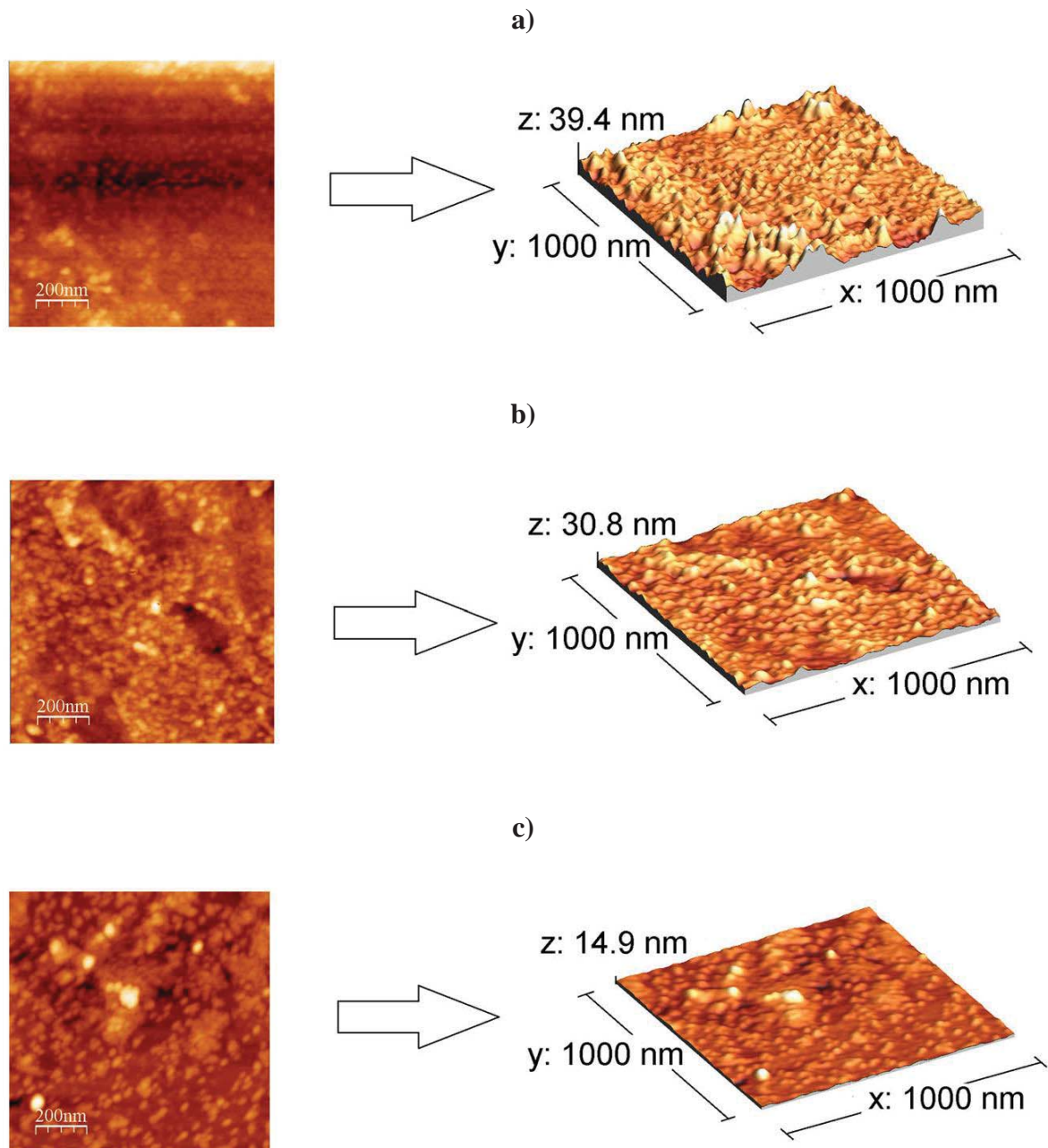




**Figura 6.** Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de  $-0.560$  V: a) 270X, b) 1100X, c) 4000X y d) 20000X del sistema HOPG/ $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{PdCl}_2$  + 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH}=7$ .

Adicionalmente, la morfología de los electrodepósitos fue estudiada mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), las imágenes de los electrodepósitos formados potencioestáticamente a  $-0.560$  V,  $-0.580$  V y  $-0.620$  V son mostradas en la figura 7. Sólo estos potenciales fueron analizados porque en los depósitos obtenidos a sobrepotenciales mayores ( $< -0.620$  V), el traslape de núcleos es mayor, y no fue posible analizar la distribución de núcleos en las imágenes. De la figura (7a), es posible notar la formación de pequeños cúmulos dispersos con tamaño promedio de 30-50 nm de diámetro y 9-11 nm de altura a un potencial de  $-0.560$  V. En  $-0.580$  V (ver figura (7b)), los cúmulos de paladio son de 30-40 nm de diámetro y 7 nm de altura, mientras que a  $-0.620$  V la altura promedio es de 5 nm y su diámetro es de 20-30 nm, figura (7c).





**Figura 7.** Imágenes AFM de electrodepositos de Pd a un sobrepotencial de a)-0.560 V, b)-0.580 V y c)-0.620 V del sistema HOPG/ $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{PdCl}_2$  + 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{pH}=7$ .

#### 4. CONCLUSIONES

Por medio del estudio voltamperométrico de la solución del depósito se determinó que el proceso de electrodeposición de paladio sobre el sustrato de HOPG es controlado por difusión. El análisis de los transitorios  $j$  vs  $t$ , en el baño electrolítico y a las condiciones de trabajo, reveló que el proceso de

electrodeposición de paladio sigue un modelo tridimensional e instantáneo. El estudio por AFM, permitió estimar las dimensiones de los cúmulos de paladio, los que se encontraron en un rango de 5 a 11 nm de altura y un diámetro de 30-50 nm aproximadamente, cuando se sintetiza sobre la superficie de un electrodo de HOPG.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mis estudios de Licenciatura y agradezco al personal académico del Área Académica de Química por el apoyo brindado.

## BIBLIOGRAFÍA

1. HSEIH C.T., LIU Y. Y., ROY A. K. Roy. *Electrochim. Acta*, 64, 2010, p. 205.
2. RISE C., HA S., MASEL R. I., WIECKOWSKI. A. *Journal of Power Source*, 2003, p.115, 229.
3. JEON S.Y., IM H.N., LIM J.S., Wachsman E. D., SONG S. J. *Ionics*, 2013, p. 19, 171.
4. KAPOOR M. P., RAJ A., MATSUMURA Y. *Microporous and Mesoporous Material*, 2001, p. 44-45, 565.
5. ZHANG M., CHENG F. CAI, Z., YAO H. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010, 5, p. 1026.
6. YANG D., CARPENA-NÚÑEZ J., FONSECA L.F., BIAGGI-LABIOSA A., HUNTER G. W. *Scientific Reports*, 2014.
7. NOH J., LEE J. M., LEE W. *Sensors*, 2011, p.11, 825.
8. MENDOZA-HUIZAR L. H., GARRIDO-MÁRQUEZ D., RÍOS-REYES C. H., RIVERA M., GARCÍA-SÁNCHEZ E., GALÁN-VIDAL C. J. *Clust. Sci.*, 2015, p. 26, 337.
9. PALOMAR-PARDAVÉ M. E., SCHARIFKER B .R., ARCE E. ROMERO-ROMO M., M. *Electrochimica Acta*, 2005, p. 50, 4736.

## APLICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE HIERRO EN EL ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE NITRO COMPUESTOS

Evelin Gutiérrez<sup>a</sup>, C. A. Sánchez<sup>a</sup>, José A. Rodríguez<sup>a\*</sup>, Julián Cruz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

josear@uaeh.edu.mx

### RESUMEN

Los nitrocompuestos se utilizan en productos comunes para la sociedad como disolventes, fumigantes, aditivos para gasolina, e incluso explosivos. Una ventaja de los nitrocompuestos es su propiedad de reducirse a su correspondiente amina con cantidades mínimas de intermediarios como hidroxilaminas y compuestos nitrosos mediante técnicas químicas y electroquímicas. En este proyecto se propone un método de análisis de 2-metil-5-nitroimidazol empleando voltamperometría diferencial de pulso y electrodos de trabajo de pasta de carbono modificados con nanopartículas de hierro. La modificación de los electrodos resulta positiva en la determinación del nitrocompuesto, lo que se ve traducido en un aumento en la sensibilidad analítica. La espontaneidad del mecanismo de reducción propuesto se comprobó mediante la construcción del perfil energía de la reacción calculado mediante la teoría de funcionales de la densidad.

**Palabras Clave:** nitrocompuesto, reducción, voltamperometría, nanopartículas, hierro

### ABSTRACT

Nitro compounds are used in common products for society as solvents, fumigants, gasoline additives, and even explosives. An advantage of the property of nitro compounds is its property to be reduced to the corresponding amine with minimal amounts of intermediates nitroso and hydroxylamines compounds by chemical and electrochemical techniques. In this project was proposed a method of analysis of 2-methyl-5-nitroimidazole using differential pulse voltammetry and working electrodes carbon paste modified with iron nanoparticles. The modification of the electrodes results positive in determining the nitro compound, which is translated into an increase in assay sensitivity. Spontaneity reduction mechanism proposed was checked by construction of energy profile calculated employing functional theory of density.

**Keywords:** nitro compounds, reduction, voltammetry, nanoparticles, iron

## 1. INTRODUCCIÓN

Los nitrocompuestos son especies interesantes para el desarrollo de investigación química, pues se encuentran dentro de los contaminantes antropogénicos más comunes, debido a su uso en productos como municiones, insecticidas, herbicidas, plásticos, colorantes y farmacéuticos [1]. Algunos nitrocompuestos pueden causar efectos nocivos tras la inhalación de vapores que los contengan, cuando la exposición con este tipo de compuestos es prolongada se incrementa el riesgo de carcinogenicidad. En condiciones de alta temperatura, presencia de llamas o impactos ciertos nitrocompuestos pueden incendiarse e incluso generar explosiones. Dentro de los explosivos tradicionales usados comúnmente se encuentran dos nitrocompuestos que son, la nitroglicerina y el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

Entre los procesos que contribuyen al destino ambiental de los nitrocompuestos aromáticos, la reducción del grupo nitro es el más característico. La reacción de transformación generalmente produce la correspondiente amina aromática, con cantidades pequeñas de intermediarios (hidroxilaminas y compuestos nitrosos), las aminas resultantes son también contaminantes. Una de las alternativas para la remediación de esta situación es la biodegradación, que ocurre de manera más simple y rápida a partir de la correspondiente amina del compuesto aromático en cuestión [1]. Para la reducción de nitrocompuestos a la correspondiente amina se han desarrollado métodos como por ejemplo: la reducción metal/acido, empleando metales como pueden ser Fe, Zn, Sn y la hidrogenación catalítica [2].

Un campo de investigación importante consiste en la generación de instrumentos y metodologías analíticas sensibles y selectivas para la detección de nitrocompuestos [3]. En el presente estudio, se aprovechó la posibilidad de llevar a cabo la reducción de los nitrocompuestos mediante técnicas electroquímicas en conjunto con el uso de hierro. Se realizó la preparación de un electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de hierro (NpFe), el cual se aplicó en la detección del nitrocompuesto, 2-metil-5-nitroimidazol. La detección se llevó a cabo mediante voltamperometría diferencial de pulsos. Para comprobar la espontaneidad de la reacción química para la formación de un compuesto amino a partir de su precursor nitro en presencia de hierro, se empleó la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional B3LYP y la base orbital 6-311++G\*\*.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

La preparación NpFe se llevó a cabo a partir de una solución acuosa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$  y carboximetilcelulosa. Se preparó una solución de carboximetilcelulosa al 0.5% (p/v) en agua desionizada, se mantuvo en agitación durante 40 min. Las NpFe fueron sintetizadas a partir de Fe(II) por reducción con  $\text{NaBH}_4$  en carboximetilcelulosa. Para llevar a cabo una reducción completa la relación molar del  $\text{NaBH}_4$  fue seis veces mayor a la del Fe(II). Se preparó una solución de 13.9 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 3 mL de agua desionizada y se adicionó en 3 mL de carboximetilcelulosa (0.5% p/v). Una solución recién preparada con 11.34 mg de  $\text{NaBH}_4$  en 3 mL de agua desionizada se agregó a la solución de  $\text{FeSO}_4$ -carboximetilcelulosa lentamente para evitar que la mezcla desbordara del matraz por la evolución del hidrógeno, se observó la formación de un precipitado de color negro que correspondía a las NpFe y finalmente se aforó a 10 mL [4]. La mezcla se mantuvo en agitación durante 10 minutos.

## 2.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

Los electrodos de trabajo se prepararon para detectar el 2-metil-5-nitroimidazol partiendo de una mezcla de 20 mg de grafito con 10 mg de aceite mineral. El grafito utilizado se modificó adicionando a 20 mg del sólido, 250 y 500  $\mu\text{L}$  de la suspensión de NpFe preparada anteriormente. Las mezclas fueron secadas a  $70^\circ\text{C}$  por 20 min. De manera paralela se construye un electrodo sin modificar para contrastar los resultados obtenidos.

La obtención de los electrodos se realizó colocando cada una de las mezclas de grafito-aceite mineral en un tubo de metacrilato de diámetro interno 3.5 mm, en el cual fue colocado un metal conductor como contacto.

## 2.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

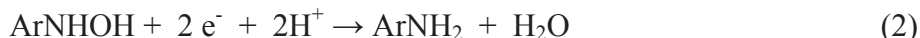
Se utilizó el compuesto 2-metil-5-nitroimidazol preparado en buffer Britton-Robinson (0.01 M de cada componente, pH 2.6). El análisis electroquímico se llevó a cabo empleando la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos, partiendo de un potencial de 0.43 V a -1.3 V, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  con un potencial de paso de 25 mV utilizando como electrodo de trabajo el carbono modificado y sin modificar, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl 3.0 M KCl) en un potencióstato AutoLab PGSTAT 30.

## 2.4 ANÁLISIS TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN

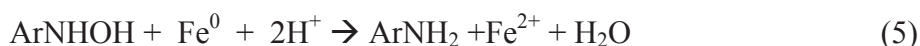
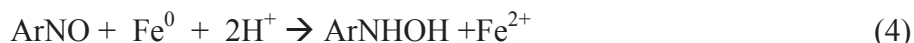
Para la optimización de las moléculas se utilizó el programa de cálculo Gaussian 09 y la visualización se efectuó en el programa Gauss View 5.0. Los cálculos teóricos se realizaron utilizando el funcional B3LYP y la base orbital 6-311++G\*\*.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha descrito que el proceso de reducción electroquímica de nitrocompuestos se lleva a cabo en un proceso de dos etapas. El primer paso consiste en la reducción electroquímica de nitrocompuesto a la correspondiente hidroxilamina en donde se involucran cuatro electrones (1) y posteriormente la reducción a amina involucrando dos electrones (2), como se muestra en las siguientes ecuaciones [5]:

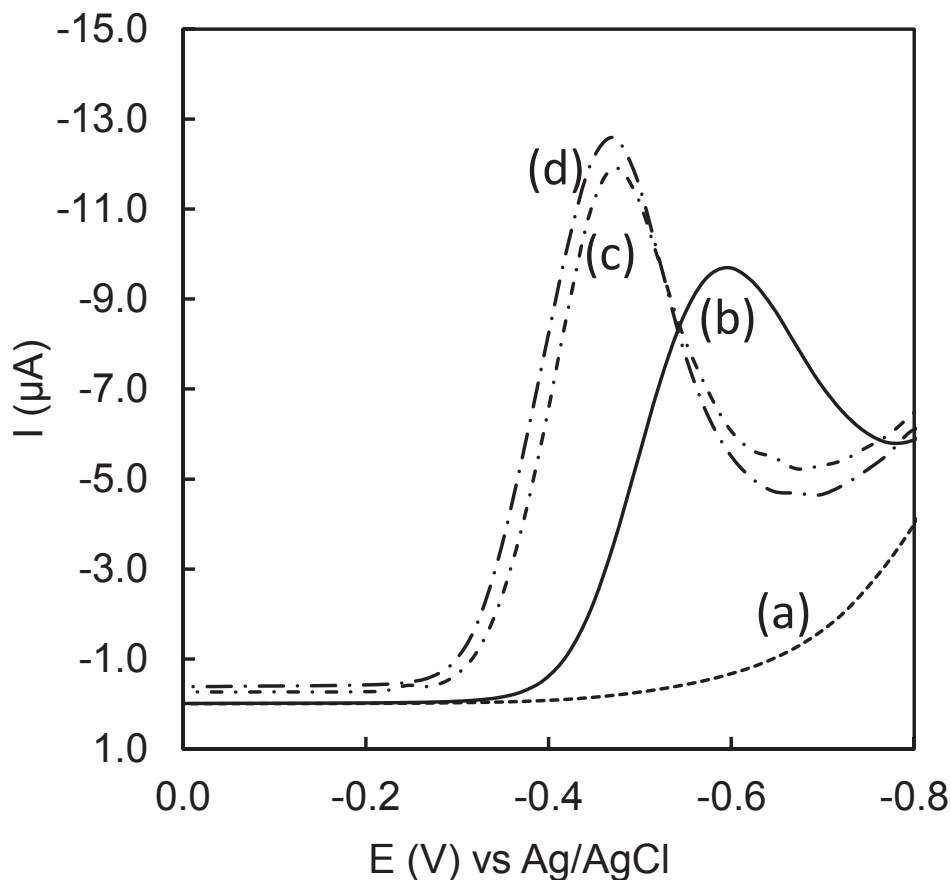


Adicionalmente al proceso de reducción antes descrito, una técnica para la transformación de nitrocompuestos es el empleo de metales como hierro, que permite la reducción de contaminantes tales como nitrocompuestos aromáticos. La oxidación de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , puede generar la reducción de nitrocompuestos en un proceso de tres etapas, que incluyen la formación de los compuestos intermediarios, nitroso e hidroxilamina correspondientes al nitrocompuesto empleado, cada una de las etapas de la reacción involucran dos electrones, con el hierro como electrodonador [1]:



En el presente trabajo, el análisis de la reducción del 2-metil-5-nitroimidazol preparado en buffer Britton Robinson se llevó a cabo empleando los tres electrodos preparados. El objetivo fue analizar el efecto de las NpFe presentes en el electrodo, para poder verificar si es posible incrementar la eficiencia en la reducción de este tipo de compuestos al combinar la reducción química por la presencia de hierro y la reducción electroquímica asociada a las condiciones aplicadas en la técnica electroquímica seleccionada.

Empleando la voltamperometría diferencial de pulsos fue posible observar la señal correspondiente a la reducción del 2-metil-5-nitroimidazol. Se ha descrito que en la reducción de nitrocompuestos este pico corresponde a la primera etapa de reducción del compuesto, es decir a la formación de la hidroxilamina. Los voltamperogramas correspondientes a este tipo de compuestos no muestran el pico de reducción del paso del grupo nitro a la amina, que implicaría una transferencia de seis electrones, pues antes de que se lleve a cabo la reducción de la hidroxilamina se presenta la evolución del hidrógeno [6-7]. La *Figura 1* muestra los voltamperogramas obtenidos del análisis de una disolución de 2-metil-5-nitroimidazol (1 mM) utilizando los electrodos de pasta de carbono preparados. La *Figura 1* (b) corresponde a la señal del electrodo no modificado, donde se observa una señal catódica en un potencial de -0.57 V.



**Figura 1.** Voltamperometría diferencial de pulsos del análisis de reducción de 2-metil-5-nitroimidazol (a) Blanco, (b) detección con electrodo no modificado, (c) electrodo modificado con 250  $\mu\text{L}$  NpFe, (d) electrodo modificado con 500  $\mu\text{L}$  NpFe.



Los electrodos modificados con 250 y 500  $\mu\text{L}$  de NpFe (*Figuras 1(c)* y *1(d)*, respectivamente), presentan un incremento en la señal, así como un desplazamiento a un potencial aproximado de  $-0.47$  V. Este desplazamiento es característica de una reacción electrocatalítica debido a la presencia de NpFe en el electrodo, en casos cuando la reacción redox que se utiliza como base del método electroanalítico implica una cinética de transferencia electrónica lenta sobre los electrodos convencionales, esta se puede ver favorecida mediante la modificación química que facilita la transferencia de carga entre el electrodo y un analito en disolución, este proceso ocurre a potenciales menores de lo que sería posible en ausencia de las NpFe [8].

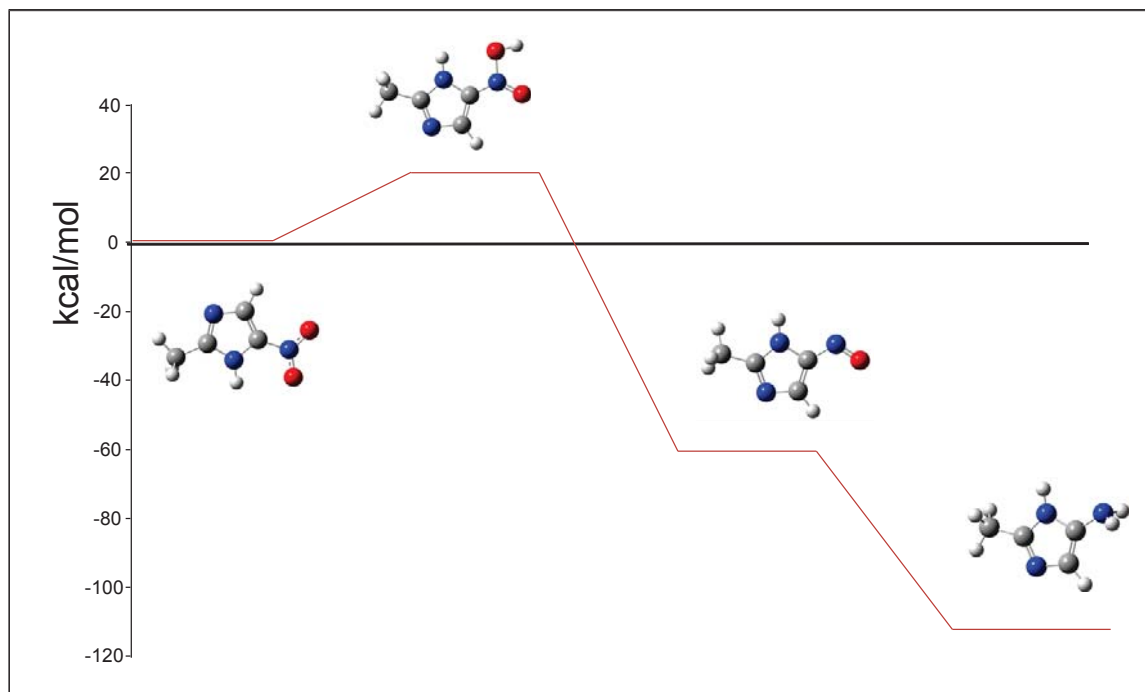
Para el caso de los electrodos modificados, de acuerdo con la *Figura 1* no se observa una diferencia notoria entre las intensidades de señal asociadas a la reducción del 2-metil-5-nitroimidazol, Por lo que no se puede atribuir una mejora respecto a la proporción de NpFe empleadas en la modificación de electrodos de este estudio. Resulta claro que la presencia de NpFe ocasiona un cambio en la intensidad de la señal y en el potencial de pico respecto al electrodo no modificado.

La modificación afecta de manera positiva la sensibilidad analítica cuando se utilizan los electrodos preparados. La *Tabla 1* muestra los valores de la sensibilidad y del límite de detección obtenidos con los tres electrodos preparados. La sensibilidad se mejora con la presencia de NpFe, y el límite de detección se puede disminuir, lo que puede favorecer en la generación de un electrodo modificado con NpFe que permita diferenciar variaciones en la concentración de compuestos nitro de manera precisa.

**Tabla 1.** Datos de sensibilidad y detección.

Electrodo	Sensibilidad ( $\mu\text{A mM}^{-1}$ )	Límite de detección (mM)
0 NpFe	$6.9 \pm 0.5$	0.31
250 NpFe	$9.2 \pm 0.4$	0.22
500 NpFe	$10.4 \pm 0.5$	0.21

El mecanismo de reacción propuesto para la reducción de los nitrocompuestos transcurre a través de intermediarios, como la hidroxilamina y el compuesto nitroso. Para verificar este mecanismo de reacción se realizó un estudio computacional utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Los resultados indican que la reacción de reducción del nitrocompuesto es espontánea y exotérmica como puede apreciarse en la *Figura 2*, favoreciéndose la formación de la amina correspondiente al nitrocompuesto evaluado.



**Figura 2.** Perfil energético de la reacción para la formación de amina a partir de nitro con B3LYP/6-311++G\*\*

Finalmente, se requiere desarrollar un análisis adicional para analizar el número de electrones involucrados en el pico de reducción obtenido en los voltamperogramas mostrados en la *Figura 1* y así poder determinar si la señal corresponde a la transferencia de 4 o 6 electrones.

#### 4. CONCLUSIONES

Llevando a cabo la modificación de la superficie de contacto en un electrodo de pasta de carbono, empleando NpFe, se incrementa la intensidad de la señal de reducción del nitrocompuesto 2-metil-5-nitroimidazol. Se puede concluir por tanto que la reacción de reducción del nitrocompuesto se llevó a cabo en los electrodos modificados mediante un proceso químico-electroquímico. El incremento en la sensibilidad del electrodo puede servir para llevar a cabo la detección de nitrocompuestos de manera más eficiente. Es necesaria la búsqueda de condiciones de preparación de los electrodos, que permitan mejorar los límites de detección, pues el análisis de nitrocompuestos es importante en la detección de explosivos y contaminantes ambientales.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. AGRAWAL, Abinash; TRATNYEK, Paul G. "Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero Valent Iron Metal". *Environmental Science & Technology*. 1996, Vol. 30, p. 153-160.



2. NOEL, M.; ANANTHARAMAN, P. N.; UDUPA, H. V. K. “*An electrochemical technique for the reduction of aromatic nitro compounds*”. Journal of Applied Electrochemistry. 1982, Vol. 12, p. 291-298.
3. TOURNÉ, Marilyn. “*Developments in Explosives Characterization and Detection*”. Forensic Research. 2013, p.1-10.
4. BING, Geng; ZHAOHUI, Ji; TIELONG, Li; XINHUA, Qi. “*Preparation of chitosan-stabilized FeO nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water*”. Science of the Total Environment. 2009, Vol. 407, p. 4994-5000.
5. SAIDI, I.; SOUTREL, I.; FLONER, D.; FOURCADE, F.; BELLAKHAL, N.; AMRANE, A.; GENESTE, F. “*Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole*”. Journal of Hazardous Materials. 2014, Vol. 278, p. 172-179.
6. ÖZKAN, S. A.; ÖZKAN, Y.; SENTÜRK Z. “*Electrochemical reduction of metronidazole at activated glassy carbon electrode and its determination in pharmaceutical dosage forms*”. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 1998, Vol. 17, p. 299-305.
7. MOLLAMAHALE, Bahari; GHORBANI, Mohammad; GHALKHANI, Masoumeh; VOSSOUGH, Manouchehr; DOLATI, Abolghasem. “*Highly sensitive 3D gold nanotube ensembles: Application to electrochemical determination of metronidazole*”. Electrochimica Acta. 2013, Vol. 106, p. 288-292.
8. PINGARRON, José M.; SÁNCHEZ, Pedro. *Química Electroanalítica, Fundamentos y Aplicaciones*. Madrid: Síntesis, 2003, p. 382, ISBN: 84-7738-663-3.

## LIXIVIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE Au Y Pt, EMPLEANDO UN MEDIO ELECTROLÍTICO DE ÁCIDO NÍTRICO

C. Cortés<sup>a</sup>, V.E. Reyes Cruz<sup>a</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>a</sup>, J.A. Cobos Murcia<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
reyescruz16@yahoo.com.mx

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940  
catseven78@hotmail.com

### RESUMEN

La lixiviación metálica mediante un proceso de electrólisis, se manifiesta cuando en una reacción química se genera una corriente eléctrica o se establece un voltaje en sentido anódico, que estimule dicha reacción. El medio electrolítico, juega un papel importante desde el punto de vista industrial y ambiental. Es por ello que se busca el uso de electrolitos de baja concentración, a temperatura ambiente. La adecuada determinación de estos parámetros, puede ser trasladada a diferentes sistemas para su aprovechamiento. Tal es el caso de la recuperación de metales de alto interés económico como el Au y el Pt contenidos en desechos. Los diagramas de Pourbaix, han mostrado, en muchos trabajos, ser una herramienta muy útil en el planteamiento de las posibles reacciones involucradas en los procesos de oxidación y reducción. Sin embargo no sustituyen la cinética experimental. En el presente trabajo se estudia mediante diagramas de Pourbaix y voltamperometría cíclica la electrolixiviación de Au y Pt en un medio de ácido nítrico de baja concentración (pH 1.03). Para lo cual se empleó un sistema electroquímico de tres electrodos. Los resultados indican que la ventana de potencial para lograr la lixiviación de estos metales (Au y Pt) está entre 1.05V y 0.78V vs SCE y desde 0.8V a 1.2V vs SCE, respectivamente.

**Palabras Clave:** Lixiviación, electroquímica, oro, platino, ácido nítrico.

### ABSTRACT

The metal leaching through a process of electrolysis is manifested when in a chemical reaction an electric current is generated or when an anodic voltage is established that stimulates such reaction. The electrolytic medium plays an important role from the industrial and environmental point of view. That is why researchers are looking for the use of low concentration electrolytes at room temperature. The proper determination of these parameters can be transferred to different systems for their use. Such is the case of the recovery of metals of high economic interest as Au and Pt contained in waste. Pourbaix diagrams have shown, in many works, to be a very useful tool in the sketch of possible reactions involved in the oxidation and reduction processes. However, these diagrams do

not substitute experimental kinetics. In this work, the electrochemical leaching of Au and Pt in a nitric acid medium of low concentration (pH 1.03) it is studied by using Pourbaix diagrams and cyclic voltamperometry. For this purpose a three electrode electrochemical system was used. The results indicate that the potential window to reach the metals (Au and Pt) leaching is between 1.05V and 0.78V vs SCE and from 0.8V to 1.2V vs SCE, respectively.

**Keywords:** Leaching, electrochemistry, gold, platinum, nitric acid.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agotamiento de metales valiosos y su creciente demanda en el ámbito industrial como son el oro y el platino, han conducido a la búsqueda de formas más eficientes y sustentables de recuperarlos.

El Oro, es un metal de transición blando, brillante, amarillo, pesado, maleable y dúctil. No reacciona con la mayoría de los productos químicos, pero es muy sensible al cianuro, mercurio, agua regia, cloro y lejía. El platino, es un metal noble blanco, blando y dúctil que al igual que el oro puede ser lixiviado con agua regia [1].

Los medios complejantes más ampliamente utilizados para lixiviar el Au y el Pt han sido por mucho tiempo ácidos o bases agresivos de alta concentración como tiourea, tiosulfato, tiocianato, amoníaco, cloruro, yoduro y bromuro [2]. Una ola creciente de conciencia ecológica, ha promovido que los investigadores busquen metodologías de lixiviación y lixiviantes que sean más amigables con el medio ambiente. En este sentido las técnicas electroquímicas pueden ser una alternativa viable para la lixiviación de Au y Pt, debido a que generan menos subproductos en comparación con otras técnicas. Las técnicas electroquímicas de recuperación de metales en solución permiten entre otras cosas, trabajar con medios electrolíticos de concentración controlada, manejables a temperatura ambiente. Dentro de estas técnicas, el uso de herramientas analíticas como los Diagramas de Pourbaix permiten observar teóricamente los intervalos de potencial en los cuales es probable que se lleven a cabo los procesos de oxidación (lixiviación), considerando algún medio electrolítico en particular; como es el caso de ácidos o bases [3].

El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) es un lixivante usualmente utilizado en agua regia con ácido clorhídrico (HCl) en una relación de 1:3; sin embargo, esta mezcla presenta la desventaja de ser muy agresiva. Por sí solo el ácido nítrico ataca a la mayoría de los metales (excepto al platino y oro); en el caso de metales como aluminio y cromo los pasiva presentando un ataque muy leve. Algunos metales son convertidos a óxidos por el  $\text{HNO}_3$ , como en el caso de arsénico, antimonio y estaño; mientras que algunos otros metales son convertidos a complejos nitrogenados [4].

Sin embargo, se ha demostrado en diversas investigaciones [3] que en el proceso de electrolixiviación; la influencia de la corriente o el potencial tienen un efecto positivo sobre las propiedades del medio complejante, beneficiando de esta forma la lixiviación de metales en sistemas específicos.

Es por ello que en el presente trabajo se realiza un estudio termodinámico de los metales nobles Au y Pt, mediante diagramas de Pourbaix y se evalúa la respuesta voltamperométrica de la lixiviación de Au y Pt, en un medio de  $\text{HNO}_3$  al 10%.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Elaborar diagramas de Pourbaix de las especies de Au y Pt empleando el Software libre HSC Chemistry 5. La simulación fue hecha considerando una solución de ácido nítrico al 10%, una temperatura de 25°C y una concentración de Au y Pt de 1M respectivamente.

Estudio voltamperométrico en placas de Au y Pt en una celda de tres electrodos. Para ello se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un contraelectrodo de Ti. Esto en una ventana de potencial de 1.2V a 0.15V y de 1.5 a 0.15V vs SCE.

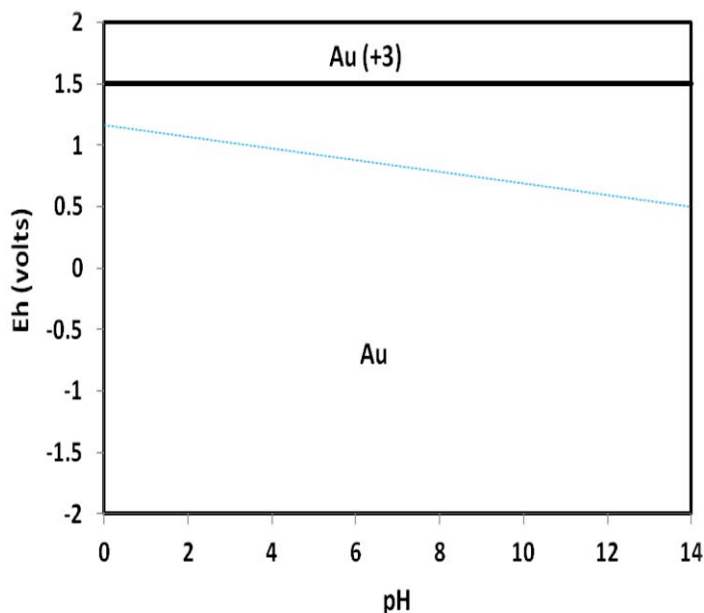
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las reacciones que se esperan durante una lixiviación electroquímica, en condiciones estándar son:



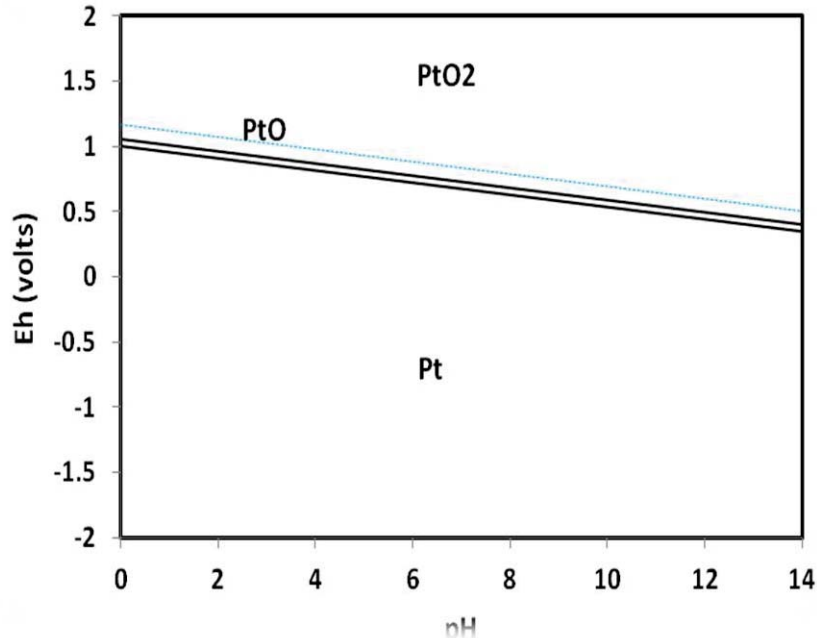
Sin embargo es común que exista una desviación del potencial en el que ocurre la oxidación, debido al uso de electrolitos diferentes. Por lo que es necesario llevar a cabo una simulación del sistema a estudiar, mediante diagramas de Pourbaix.

Las Figuras 1 y 2, muestran los Diagramas de Pourbaix, obtenidos para los metales nobles Au y Pt respectivamente. Estos diagramas fueron elaborados considerando una concentración de HNO<sub>3</sub> al 10%, para lo cual se tendría un pH de 1.03 y concentraciones de 1M para cada metal.



**Figura 1.** Diagrama del Pourbaix del Au con una concentración de HNO<sub>3</sub> 2.4M.

En la Figura 1, se aprecia que el Au se compleja en la especie  $\text{Au}^{(+3)}$  únicamente. Esta especie, aparece a partir de 1.45 vs SCE a lo largo de todo el intervalo de pH. Además, se observa que la lixiviación  $\text{Au}^{(+3)}$  tiene acoplada la evolución de oxígeno, ya que ésta inicia en un potencial menos anódico; comenzando en 1.17V vs SCE para el pH de trabajo (1.03).

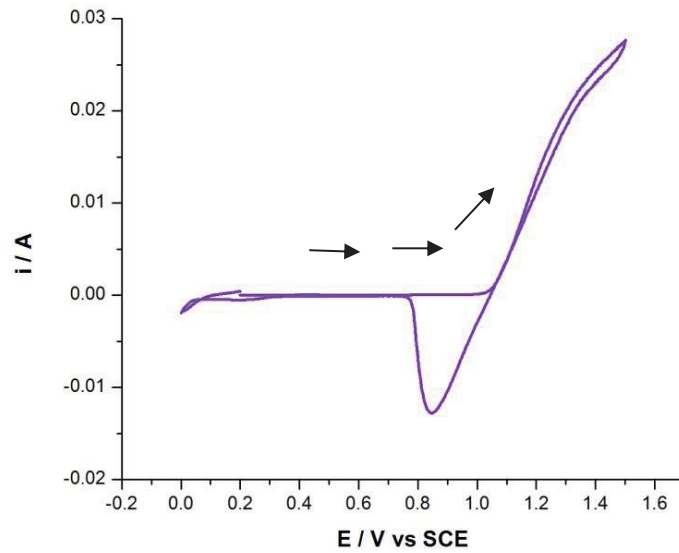


**Figura 2.** Diagrama del Pourbaix del Pt con una concentración de  $\text{HNO}_3$  2.4M.

En la Figura 2, se aprecia que el Pt se compleja en las especies PtO y PtO<sub>2</sub>, en todo el intervalo de pH. Sin embargo, bajo las condiciones de trabajo pH=1.03, no se obtiene ninguna especie iónica de Pt.

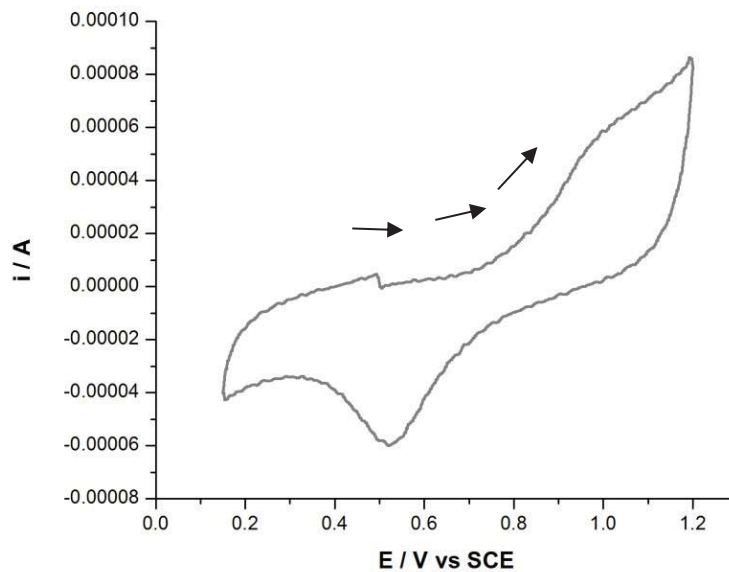
Los resultados termodinámicos indican que se puede tener la presencia de la especie iónica de  $\text{Au}^{+3}$  pero no de Pt; en las condiciones de trabajo de 10% de  $\text{HNO}_3$  (pH=1.03). Sin embargo, es importante mencionar que estos resultados no toman en cuenta otros factores importantes como la naturaleza de los electrodos. Por ello se hace necesario llevar a cabo un estudio voltamperométrico que proporcione los intervalos de potencial en los que se logra la lixiviación de Au y Pt de forma real.

Las Figuras 3 y 4 muestran los voltamperogramas en dirección anódica que se efectuaron empleando como electrodos de trabajo placas de Au y Pt en una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10%, utilizando como contra electrodo una placa Ti en una ventana de potencial de -0.5V a 1.5V vs SCE a una velocidad de barrido de 25mV/s.



**Figura 3.** Voltamperograma en dirección anódica de una placa de Au, utilizando como electrolito HNO<sub>3</sub> al 10% con una velocidad de barrido de 25mV/s.

En la Figura 3 se puede apreciar el proceso de oxidación del Au en una ventana de potencial de 1.05V a 1.5V vs SCE y su correspondiente reducción en un intervalo de potencial de 1.05V a 0.78V vs SCE. También se puede observar una corriente de oxidación máxima de 0.028A debido a la lixiviación del Au.



**Figura 4.** Voltamperograma en dirección anódica de una placa de Pt, utilizando como electrolito HNO<sub>3</sub> al 10% con una velocidad de barridos de 25 mV/s.

En la Figura 4 se observa el proceso de oxidación del Pt en una ventana de potencial de 0.8V a 1.2V vs SCE y su correspondiente reducción en un intervalo de potencial de 0.2V a 0.6V vs SCE; con una corriente máxima de oxidación de 0.000085A debida a la lixiviación del Pt. Experimentalmente se observa la reacción de evolución de oxígeno en 0.7V vs SCE, para la lixiviación de Au y Pt.

Lo anterior ubica la ventana de potencial para la lixiviación de estos metales nobles (Au y Pt) en un intervalo de 0.8V a 1.5V vs SCE, bajo las condiciones de pH de trabajo. Lo cual indica que es posible la lixiviación de estos metales en HNO<sub>3</sub> de baja concentración y que se presenta la reacción de evolución de oxígeno a partir de 0.7V vs SCE.

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio termodinámico indica que es posible obtener la especie Au<sup>(3+)</sup> en HNO<sub>3</sub> al 10 % (pH 1.03). Además indica que la lixiviación del Au tiene acoplada la reacción de evolución de oxígeno debido a que se lleva a cabo a un potencial menos anódico de 1.17V vs SCE. También indican que el Pt forma las especies oxidadas de PtO y PtO<sub>2</sub>. El estudio voltamperométrico de las placas de Au y Pt, indica que es posible la lixiviación de estos metales nobles en HNO<sub>3</sub> al 10 %, en una ventana de potencial de 0.8V a 1.5V vs SCE y que experimentalmente se tiene la evolución de oxígeno a partir de 0.7V vs SCE, lo que indica que el estudio termodinámico no sustituye a la cinética experimental.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT a través del programa de Cátedras para Jóvenes Investigadores. Carmen Cortés agradece la beca otorgada para sus estudios doctorales.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. GRAY, T., *Los Elementos*. USA: Silver Dolphin, 2009, Segunda Edición, p. 132-136.
2. PLASKIN, I. & KOZHUKHOVA, M.. *The solubility of gold and silver in thiourea*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Francia, 1941, p. 671-674.
3. POISOT, M. E., *Estudio de los factores que afectan el electrodeposito de Au y Ag a partir de soluciones de tiourea en un reactor tipo filtro prensa*, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias, Mexico D.F, Universidad Autonoma Metropolitana, Sept., 2010, p. 18-20.
4. GUTIERREZ RIOS E., *Química*, Primera Ed., Barcelona 1985, p. 342-344.



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

S.S. Serrano López<sup>a</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>a</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>b</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>a</sup>

<sup>a</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

reyescruz16@yahoo.com;ssaelserrano@gmail.com

<sup>b</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

### RESUMEN

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 ha mostrado 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 consiste en utilizar un electrolito estándar de iridio y armar una celda electroquímica, utilizando como electrodo de trabajo acero inoxidable (A316) y (A304), Titanio (Ti) y carbón vítreo (CV). Como contraelectrodos grafito (Gr) y titanio con óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>). Los resultados voltamperométricos para el electrólito sin iridio cuando se utilizan los tres electrodos de trabajo con los dos contraelectrodos presentan un comportamiento similar. Sin embargo, al incorporar iridio en el electrólito, los arreglos de celda con el contraelectrodo de (Ti-RuO<sub>2</sub>) no muestran una tendencia proporcional al tiempo de electrodeposición en la respuesta voltamperométrica cuando se fija el potencial catódico de inversión en el electrodo de trabajo. Por otra parte, los arreglos de celda con A316 y ambos contraelectrodos presentan un proceso de disolución correspondiente al acero en las respuestas voltamperométricas. Estos resultados indican que los electrodos de Ti, A304 y CV son sustratos viables en la recuperación de iridio en forma metálica.

**Palabras Clave:** Recuperación de iridio, electrodeósitos, voltamperometría de inversión catódica.

### ABSTRACT

Iridium leachate from postconsumed materials used in the ceramics industry has a high economic and technological value. To have Iridium easily available it is necessary recover it in its metallic form. Electrodeposition is a method that has been shown as a viable alternative to obtain iridium in a selective way on surfaces used as cathodes. This work shows a preliminary study to the iridium deposit in acidic medium on different substrates in order to establish the optimum energetic conditions to its easy recovery. The strategy consists in the use of a standard iridium electrolyte in



electrochemical cell with A316 and A304 stainless steel, titanium (Ti) and vitreous carbon (CV) as working electrodes. As counter electrodes Graphite (Gr) and Titanium with ruthenium oxide (Ti-RuO<sub>2</sub>) were used. Voltammetric results using the three substrates with the two counter electrodes showed similar behavior. However, when iridium is added to the electrolyte, cell arrangement with Ti-RuO<sub>2</sub> does not show voltammetric responses proportional to the electrodeposition time and when inversion cathodic potential is fixed on the working electrode. On the other hand, arrangements with A316 and the two counter electrodes used, show a dissolution process corresponding to the steel in the voltammograms obtained. These results indicate that Ti, A304 and CV electrodes are substrates viable for iridium recovery in its metallic form.

**Keywords:** Iridium recovery, electrodeposits, cathodic inversion voltammetry.

## 1. INTRODUCCIÓN

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 [1,2]. 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 [3]. 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.

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 Titanio-óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>) para el electrodeposición de iridio en medio ácido.

## 2. PROCEDIMIENTO 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 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.

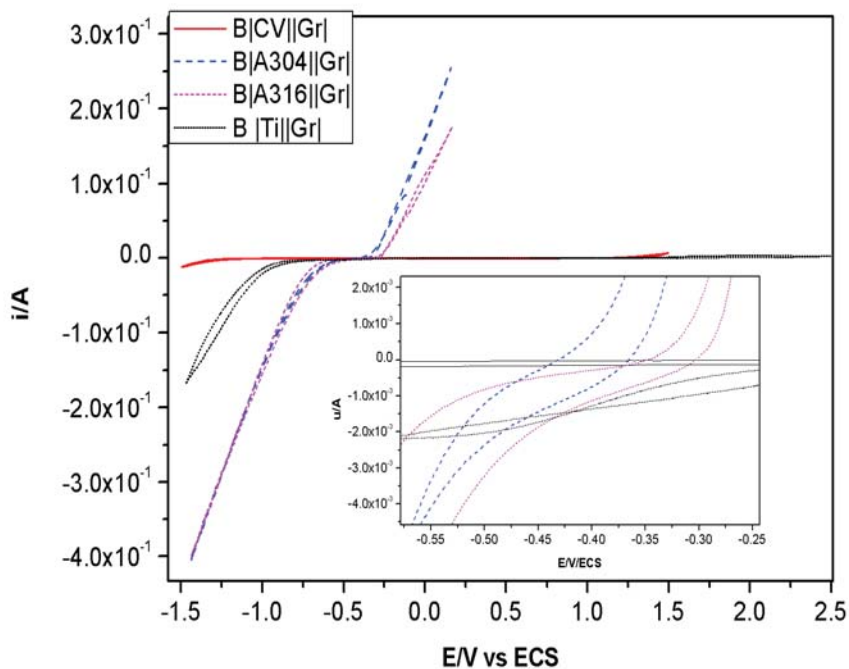
Los estudios voltamperométricos cíclicos en dirección catódica se realizaron en un rango de potencial de -1.0 a 1.5 V vs SCE a una velocidad de barrido de 25 mV •seg<sup>-1</sup>, para todas las configuraciones de celda del medio electrolítico sin iridio. Las voltamperometrías cíclicas

manteniendo el potencial catódico en una solución con iridio se realizaron manteniendo el potencial a  $-0.6$  v vs ECS durante 0, 300, 600 y 900 segundos de electrólisis.

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.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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.

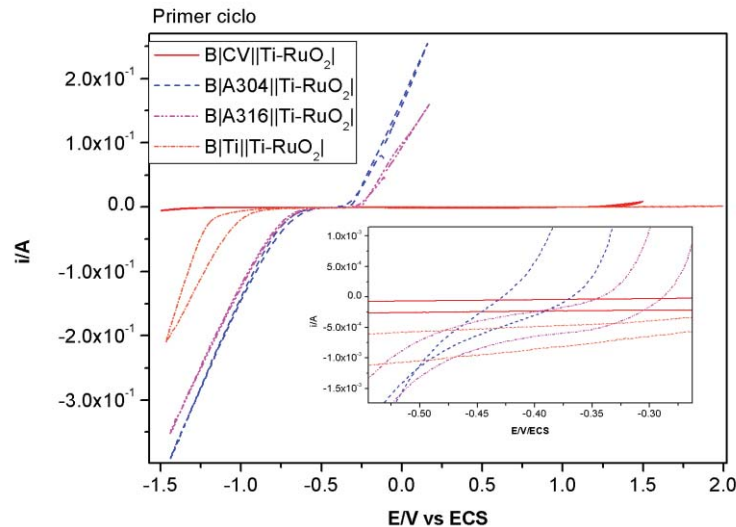


**Figura 1.** Voltamperograma en arreglo de celda |ET-||Gr| en ácido clorhídrico 3.1 M a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>

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 indican que los electrodos de (CV) y (Ti) se presentan como candidatos para ser utilizados como sustratos en el electrodepósito 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 Titanio-óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>) en ácido clorhídrico 3.1 M.



**Figura 2.** 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 2 se puede observar que el electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV) cuando se utiliza el contraelectrodo de (Ti-RuO<sub>2</sub>), 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  $-0.8$  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 electrodepósito 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).

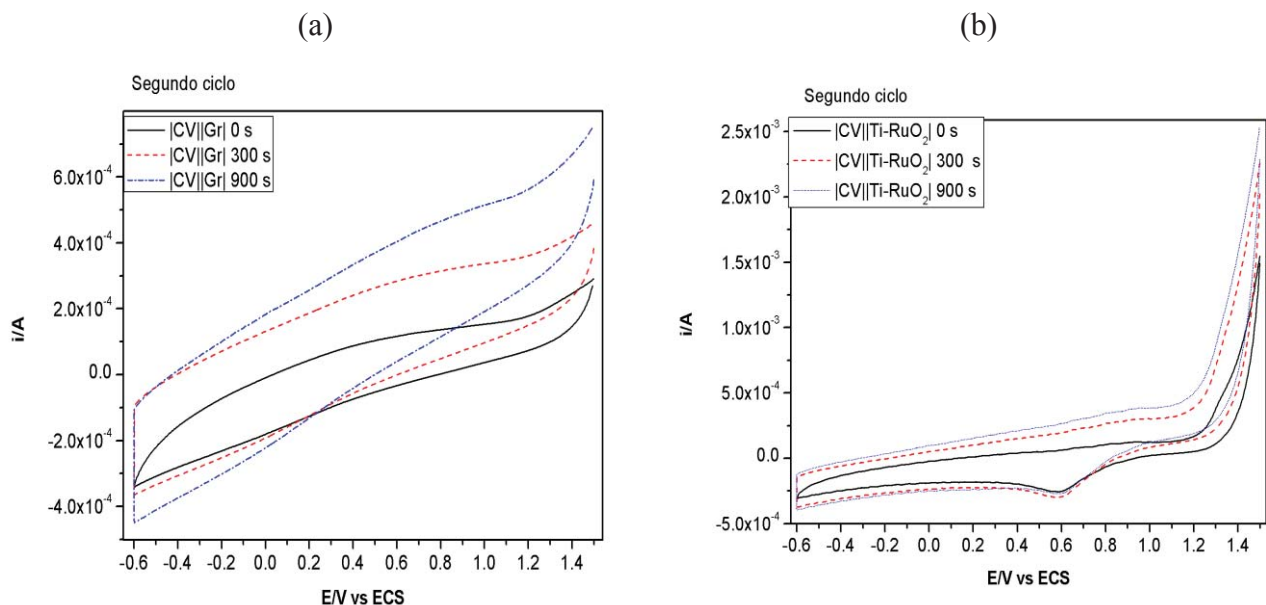
Por otra parte se observa que el electrodo de (Ti) cuando se utiliza como contraelectrodo (Gr) tiene una baja corriente capacitiva en los voltamperogramas de estudio (Figura 1). Mientras que el sistema  $|Ti||Ti-RuO_2|$  presenta una ventana de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno de  $-0.8$  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-RuO<sub>2</sub>) (Figura 2).

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 1 y 2).

Las voltamperometrías de la figura 3 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 los sistemas a) |CV||Gr| y b) |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| 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-||Gr| y b) |CV-||Ti-RuO<sub>2</sub>| 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 u /velocidad de barrido de 25 mVs-1

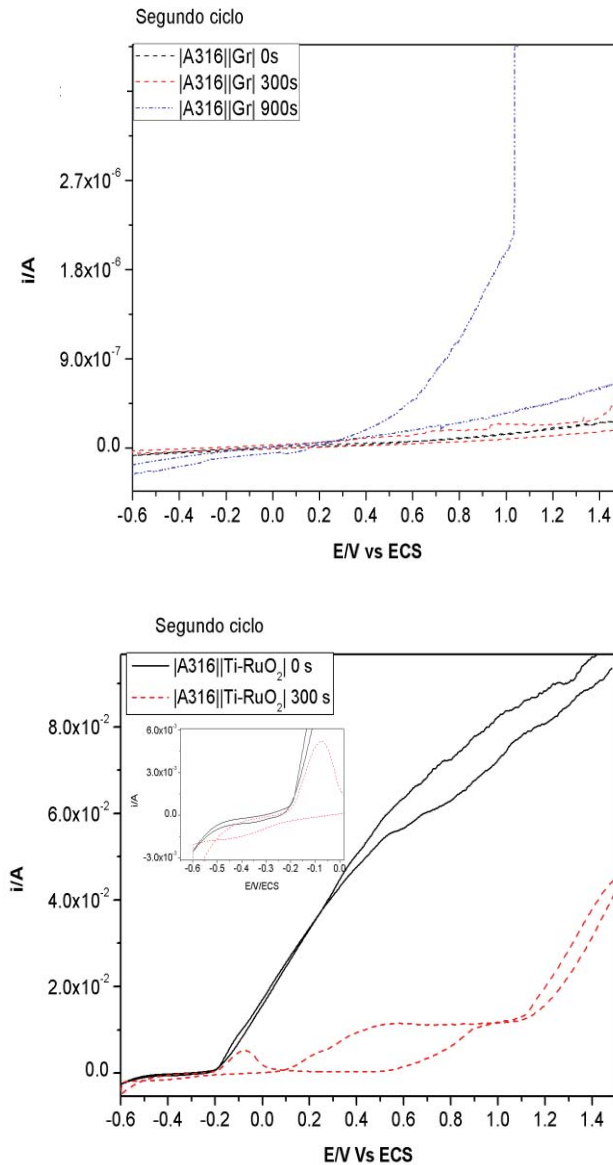
En la figura 3a del sistema |CV||Gr| se aprecia una tendencia de aumento en la corriente en el barrido anódico al incrementar el tiempo en que se fija el potencial catódico de -0.6 V vs ECS. En la figura 3b del sistema |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| se observa nuevamente un aumento en la corriente anódica 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-RuO<sub>2</sub>|; atribuido al proceso de reducción de iridio.

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 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-RuO<sub>2</sub>| (figura 2).

La figura 4 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 -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



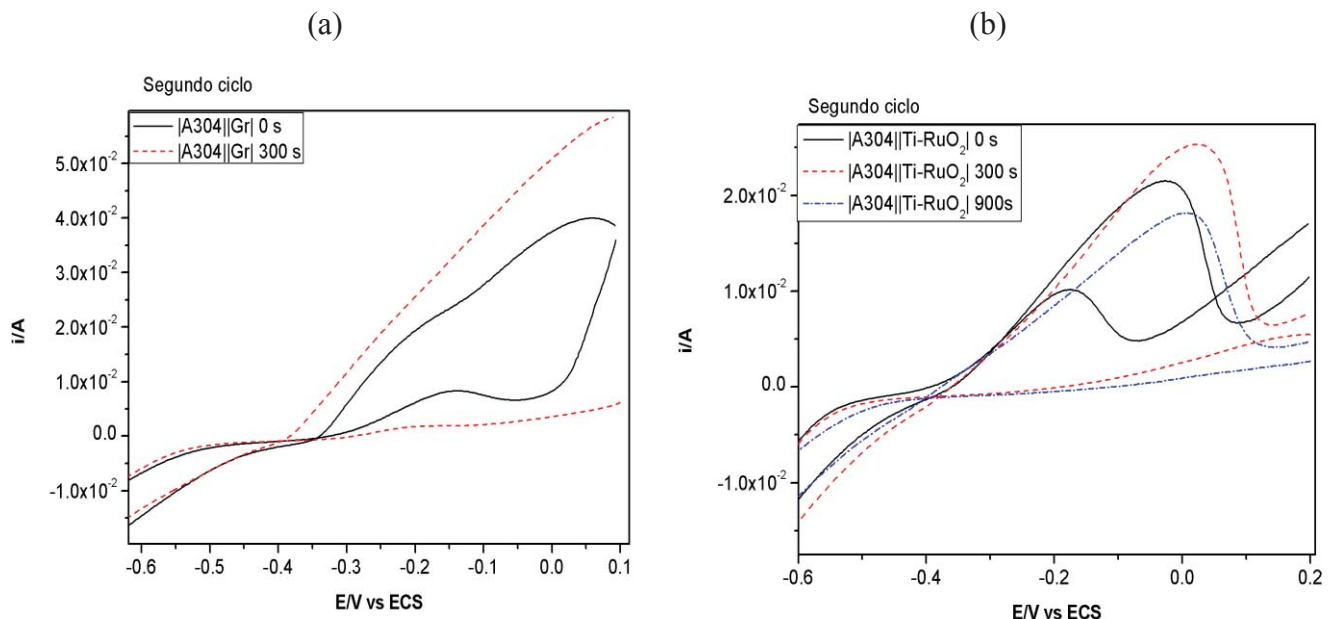
**Figura 4.** Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a) |A316||Gr| y b) |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>

En la figura 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 -0.6V 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  $|A316||Ti-RuO_2|$  muestra que al mantener el potencial de -0.6V vs ECS hasta 300 segundos en el proceso de disolución del electrodo inicia a potencial de -0.2V vs ECS y el proceso de reducción a -0.5V vs ECS atribuido a la reducción de iridio acoplada a la evolución de hidrógeno.

Por otra parte, al mantener el potencial catódico a -0.6V 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  $|A316||Ti-RuO_2|$ . 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)  $|A304||Ti-RuO_2|$  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)  $|A304||Ti-RuO_2|$  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  $25 \text{ mVs}^{-1}$

En la figura 5a se observa que existe un incremento en la corriente anódica a partir del potencial de -0.4 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 -0.4V vs ECS atribuido a la reducción de iridio.

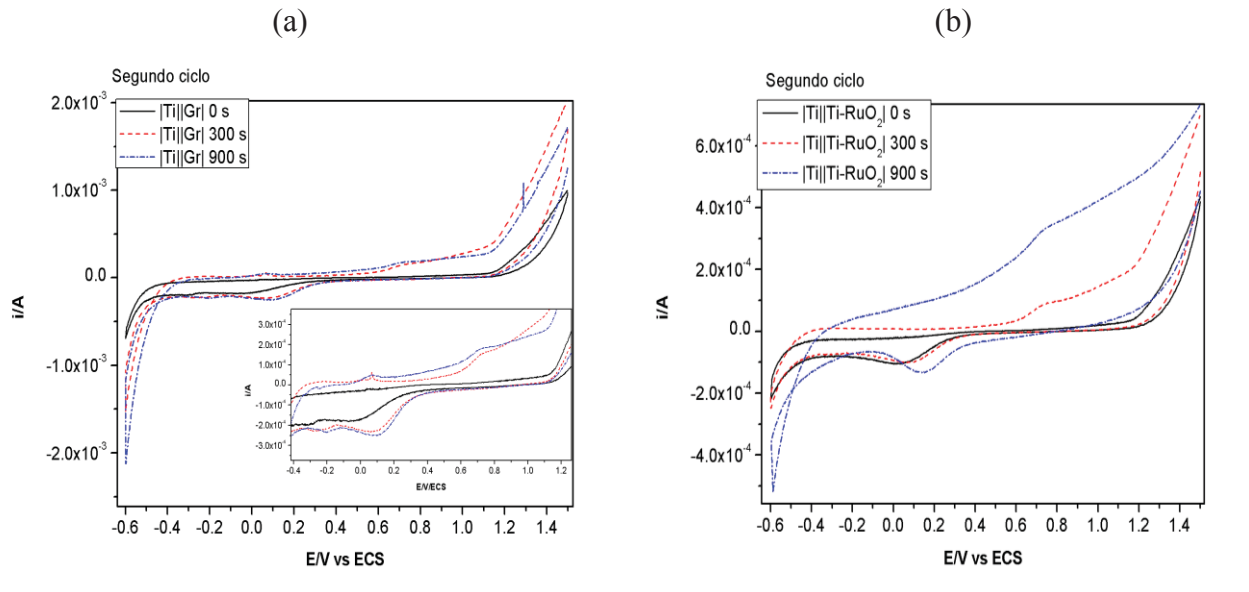


El voltamperograma del sistema  $|A304||Gr|$  manteniendo constante el potencial a 900 segundos no se muestra debido a que el electrodo se disolvió sobre el medio electrolítico.

En la figura 5b se observan que el sistema  $|A304||Ti-RuO_2|$  el cual muestra un procesos de oxidación en el rango de  $-0.3$  a  $0.1$  V vs ECS, atribuido a la disolución del electrodo.

Por otro lado, el proceso de reducción del sistema  $|A304||Ti-RuO_2|$  inicia a partir de  $-0.4$  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 ( $1 \times 10^{-2}$  A) en comparación con el electrodo (A316) al usar (Gr) y (Ti-Ru) como contraelectrodos ( $1 \times 10^{-6}$  A) esto permite que el iridio pueda depositarse y disolverse más rápido sobre el electrodo (A304).

La figura 6 a) muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema  $|Ti||Gr|$  y b)  $|Ti||Ti-RuO_2|$  en una solución de iridio a 100 ppm catódico  $-0.6$  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)  $|Ti||RuO_2|$  en ácido clorhídrico con iridio manteniendo 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 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  $|Ti||Ti-RuO_2|$  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-RuO<sub>2</sub>| (-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|.

#### 4. 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-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 -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-RuO<sub>2</sub>) como contraelectrodo.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT a través del programa de Cátedras para Jóvenes Investigadores.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. SENTHAMARAI R. and RAJENDRAN L. A. Comparison of diffusion-limited currents at microelectrodes of various geometries for EC' reactions. *Electrochimica Acta* (2008) no. 53. P. 3566–3578
2. CAÑIZARES P, MARTÍNEZ F, SÁEZ C, RODRIGO M.A, La electrocoagulación, una alternativa al proceso convencional de coagulación de aguas residuales, *AFINIDAD LXVI*, (2009) no. 539. P. 27-37.
3. ÁVILA J. y GENESCÁ J., *Más Allá de la Herrumbre II La lucha contra la corrosión*. Fondo de Cultura Económica 3ra. Ed. 2003, P. 72-77.