

## **CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS PARA LA EXTRACCIÓN DE Gd (III)**

QUIROZ MARTÍNEZ, R., VELOZ RODRÍGUEZ, M. A.,  
HERNÁNDEZ CRUZ, L., Y REYES CRUZ, V.

Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia,  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,  
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42072,

Pachuca Hgo., México,

Tel. (017)7172000 ext. 6729,

Fax (017)7172000\*6730,

e-mail: [hcruz@uaeh.reduaeh.mx](mailto:hcruz@uaeh.reduaeh.mx).

### **RESUMEN**

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la caracterización electroquímica indirecta de una membrana líquida soportada propuesta para la extracción de Gadolinio (III). Esta parte del estudio se llevó a cabo utilizando la técnica de voltamperometría cíclica observándose los efectos de la velocidad de barrido, del tipo de electrodo utilizado y la modificación de la fuerza iónica en la solución de despojo del sistema.

### **ABSTRACT**

This work presents the preliminary results of the indirect electrochemical characterization of a liquid-supported membrane proposed for the Gadolinium (III) extraction. This part of the study was done by using the Cyclic Voltammetry technique. The effect of the scan speed, the working electrode material and the change of ionic strength in the receiving phase of the system are showed here.

### **INTRODUCCIÓN**

Día con día la aplicación e innovación en materiales y sus usos, logra avances que permiten un desarrollo tecnológico inimaginable. Hoy en día, la innovación tecnológica, principalmente para la separación de materiales metálicos de gran interés, está dirigida hacia el uso de membranas líquidas soportadas. Su importancia proviene porque permite la separación de materiales disueltos, en una fase acuosa o desde un solvente, sin cambio de la fase. Esta técnica es muy simple, pues consiste en poner una fase de alimentación que contenga al metal en estudio, en contacto con una fase de recuperación, separadas únicamente por una capa porosa bañada en sustancias orgánicas que permiten solo el paso del metal de interés para después ser recuperado por otros métodos.

Aunque los procesos de membrana han sido estudiados por más de un siglo, sólo hasta la década pasada han empezado a ser de interés para las separaciones industriales, ya que presentan ventajas sobre las demás técnicas de separación en cuestión de costos operacionales, bajo consumo de energía, altos factores de separación y la posibilidad de concentrar el metal recuperado en una sola etapa (1).

Actualmente, se están buscando nuevas aplicaciones para nuevos materiales o materiales ya existentes, tal es el caso de las llamadas "Tierras Raras", cuyas aplicaciones van desde dar color a los tubos de televisión, hasta componentes electrónicos de sistemas sofisticados. Específicamente el Gadolinio es un elemento cuyas aplicaciones están en aumento constante ya que se encuentra desde los componentes de microondas, hasta súper conductores y es tan común este elemento que se encuentra en los discos compactos y las televisiones.

Debido a lo anterior, se busca implementar la separación por membranas líquidas soportadas para metales de transición, principalmente el Europio y el Gadolinio y para poder lograrlo se hace uso de diferentes técnicas de análisis que permitan conocer las condiciones de selectividad, permeabilidad y estabilidad óptimas de las membranas.

Este trabajo forma parte de un proyecto para el estudio de membranas líquidas soportadas que puedan ser utilizadas en la recuperación de tierras raras, específicamente Europio y Gadolinio. Aquí se presentan los resultados preliminares de un estudio electroquímico de la respuesta del Gd (III), variando las condiciones de operación del sistema, para después poder extrapolar los resultados a un sistema en el que se tengan membranas líquidas soportadas.

## **EXPERIMENTACIÓN**

### **EQUIPO Y ARREGLO EXPERIMENTAL**

El estudio se realizó con ayuda de un Potenciostato-Galvanostato Modelo PGSTAT 30 de la marca Autolab, con el software que proporciona la misma compañía; utilizando para todas las pruebas una celda típica de tres electrodos: grafito como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Calomel saturado y como electrodos de trabajo se utilizaron Carbón Vítreo y Platino.

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

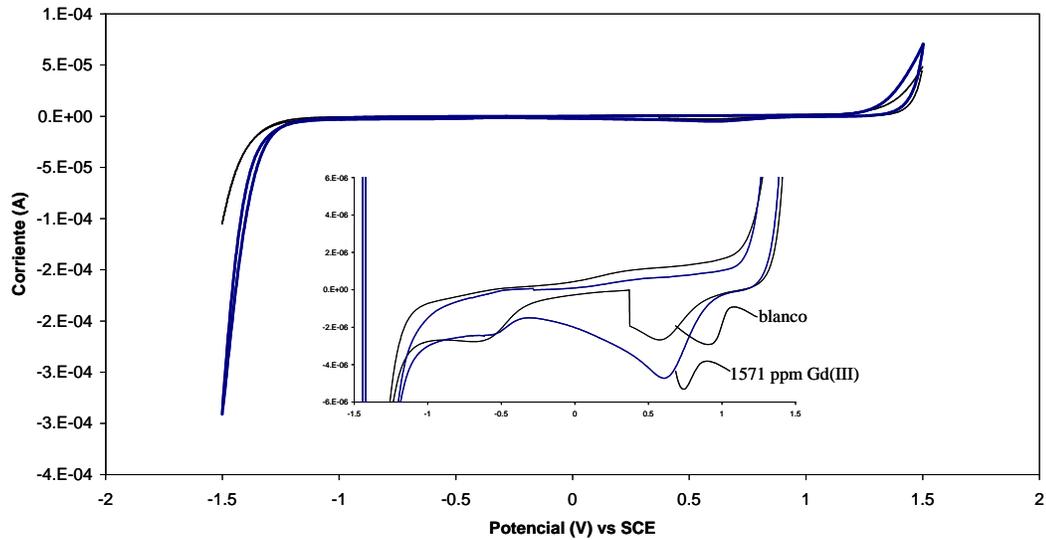
Para la realización del presente estudio se prepararon soluciones de Gd(III), con diferentes concentraciones (0, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1571 ppm) en ácido clorhídrico (HCl 0.5%v).

La técnica aplicada para estas pruebas fue la voltamperometría cíclica. Se obtuvieron los voltamperogramas por duplicado, con el fin de observar repetibilidad en los experimentos. Las condiciones que se tuvieron fueron:

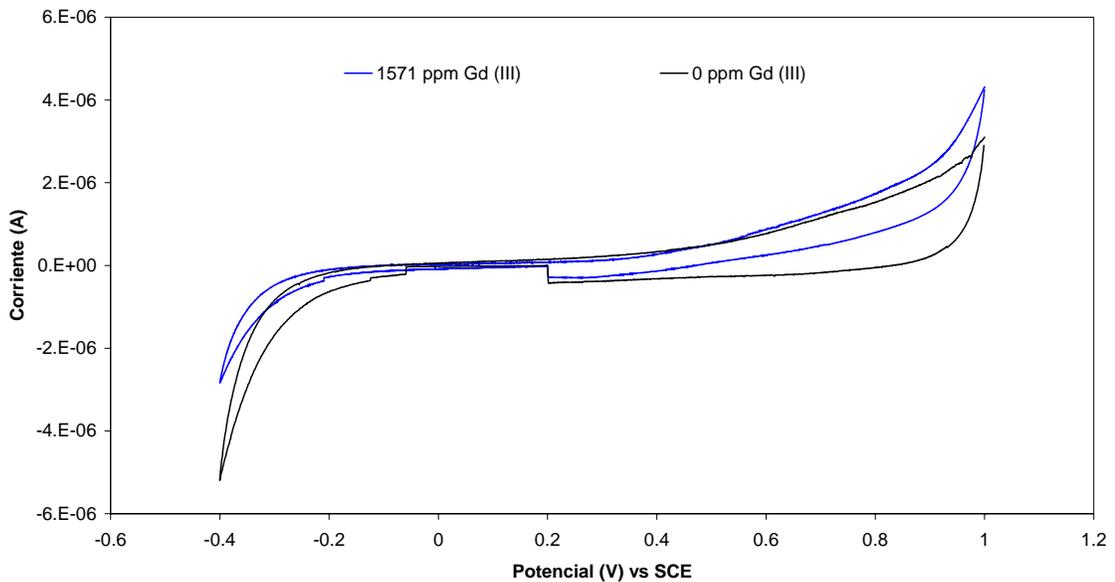
- a) Electrodo de carbón vítreo a diferentes velocidades de barrido: 0.05, 0.03, 0.02, 0.01, 0.005<sup>V</sup>/s para las soluciones de diferentes concentraciones de Gd(III).
- b) Electrodo de carbón vítreo, con una solución adicionada con un electrolito soporte, NaCl 0.1M, a diferentes velocidades de barrido 0.03 y 0.005<sup>V</sup>/s para las soluciones de 0 y 1571 ppm de Gd(III).
- c) Electrodo de carbón vítreo a diferentes velocidades de barrido: 0.03 y 0.005<sup>V</sup>/s para las soluciones de 0 y 1571 ppm de Gd(III), en HNO<sub>3</sub> (20%v).
- d) Electrodo de platino a diferentes velocidades de barrido: 0.05, 0.03, 0.01, 0.005, 0.001<sup>V</sup>/s para las soluciones de 0 y 1571 ppm de Gd(III).
- e) Electrodo de platino en soluciones con diferentes concentraciones de Gd (III) 0, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1571 ppm, a una velocidad de barrido de 0.001<sup>V</sup>/s.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1 y 2 muestran los resultados de los barridos con electrodos de carbón vítreo, a velocidades 0.030 y 0.005<sup>V</sup>/s respectivamente.

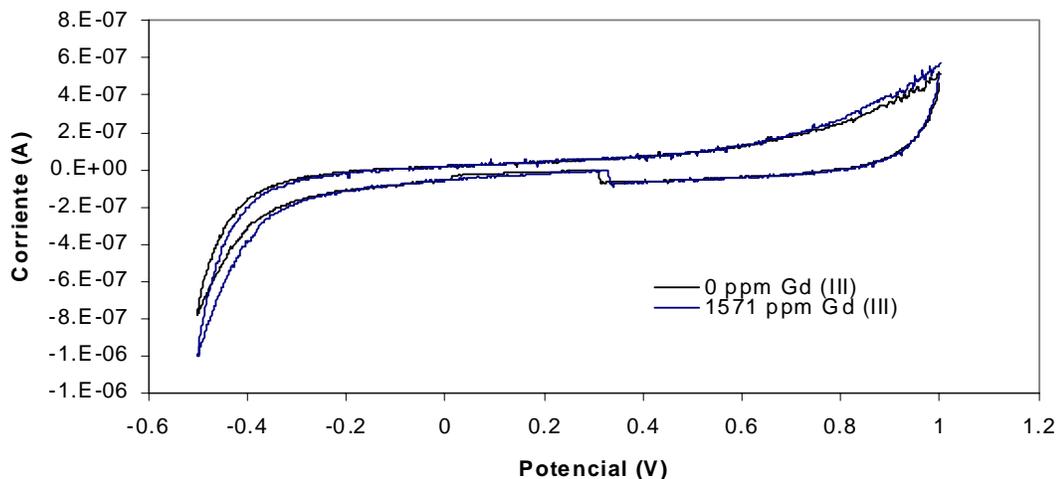


**Figura 1.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) obtenidas con electrodo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 0.030 V/s.



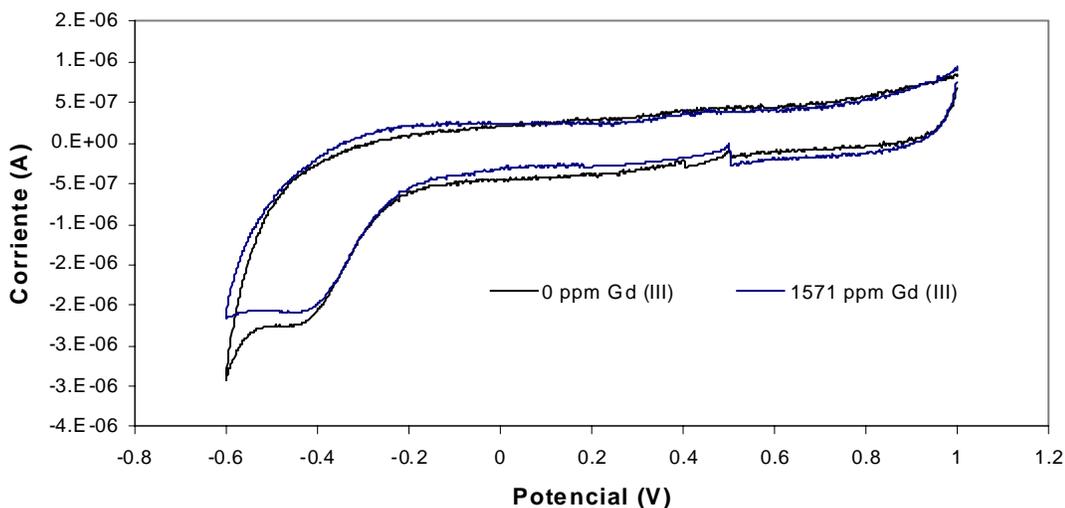
**Figura 2.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) obtenidas con electrodo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 0.005 V/s.

Los voltamperogramas obtenidos con diferentes velocidades de barrido, muestran tendencias muy similares en ausencia o presencia del gadolinio por lo que se decidió enriquecer la solución con un electrolito soporte de NaCl (0.1M) y poder hacer que algunos procesos sean más visibles. Los resultados de aumentar la fuerza iónica se muestran en la figura 3.



**Figura 3.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) con electrolito soporte NaCl (0.1M) obtenidas de un barridos a  $0.030 \text{ V/s}$  con electrodo de carbón vítreo.

En la figura se observa que en presencia y ausencia de gadolinio se tiene prácticamente el mismo proceso en la ventana de potenciales utilizada, por lo que no es posible, en estas condiciones, observar la respuesta atribuible a los procesos reducción-oxidación del gadolinio. Lo anterior llevó a proponer un cambio en el medio de disolución, de HCl (0.5%v) a  $\text{HNO}_3$  (20%v). Las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.

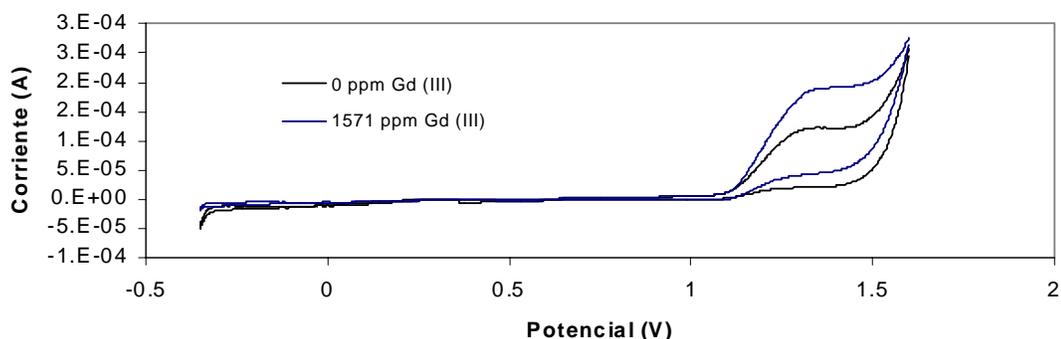


**Figura 4.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) con disolvente  $\text{HNO}_3$  (20%v) obtenidas de un barridos a  $0.030 \text{ V/s}$  con electrodo de carbón vítreo.

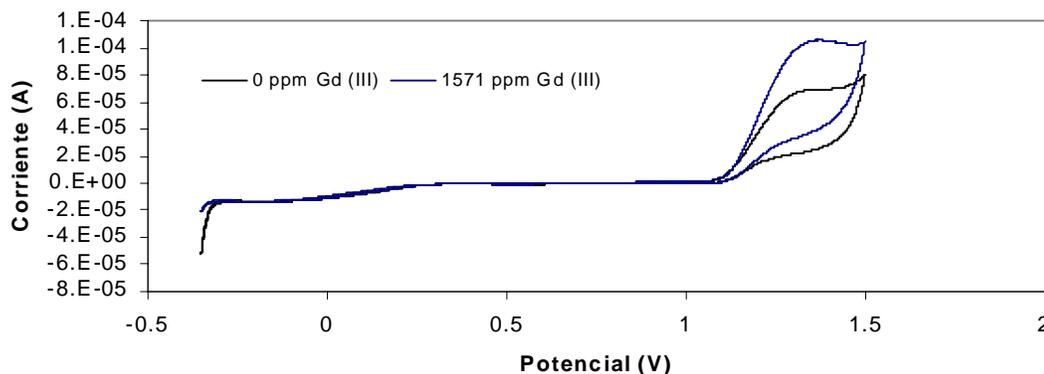
En la Figura 4 se observa que los voltamperogramas obtenidos para ambas soluciones son muy similares y, nuevamente, no se observa respuesta

atribuible al gadolinio, por lo que se decidió cambiar el electrodo de trabajo por un electrodo de platino.

Las Figuras 5, 6, 7 muestran los resultados del análisis del efecto de la velocidad de barrido, en el sistema, utilizando un electrodo de platino. Las curvas voltamperométricas muestran que en el barrido hacia la reducción no es fácil observar la diferencia entre la solución sin gadolinio y con gadolinio.

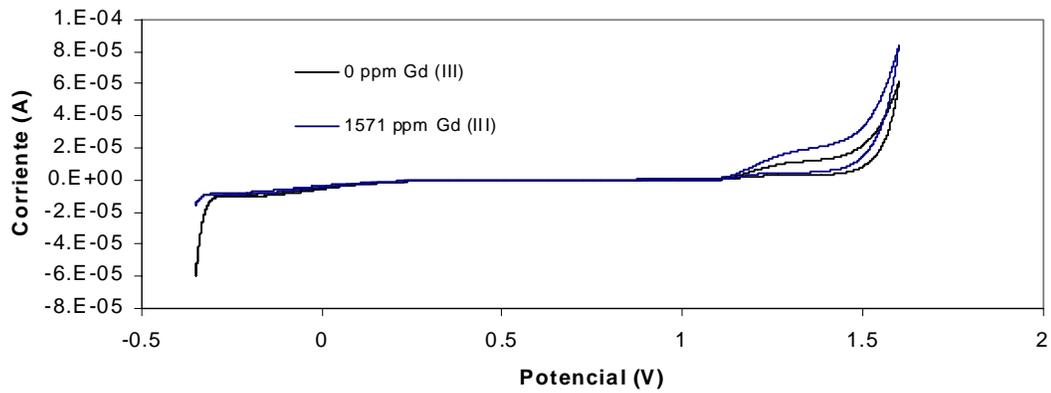


**Figura 5.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) obtenidas de un barridos a  $0.030 \text{ V/s}$  con electrodo de platino.



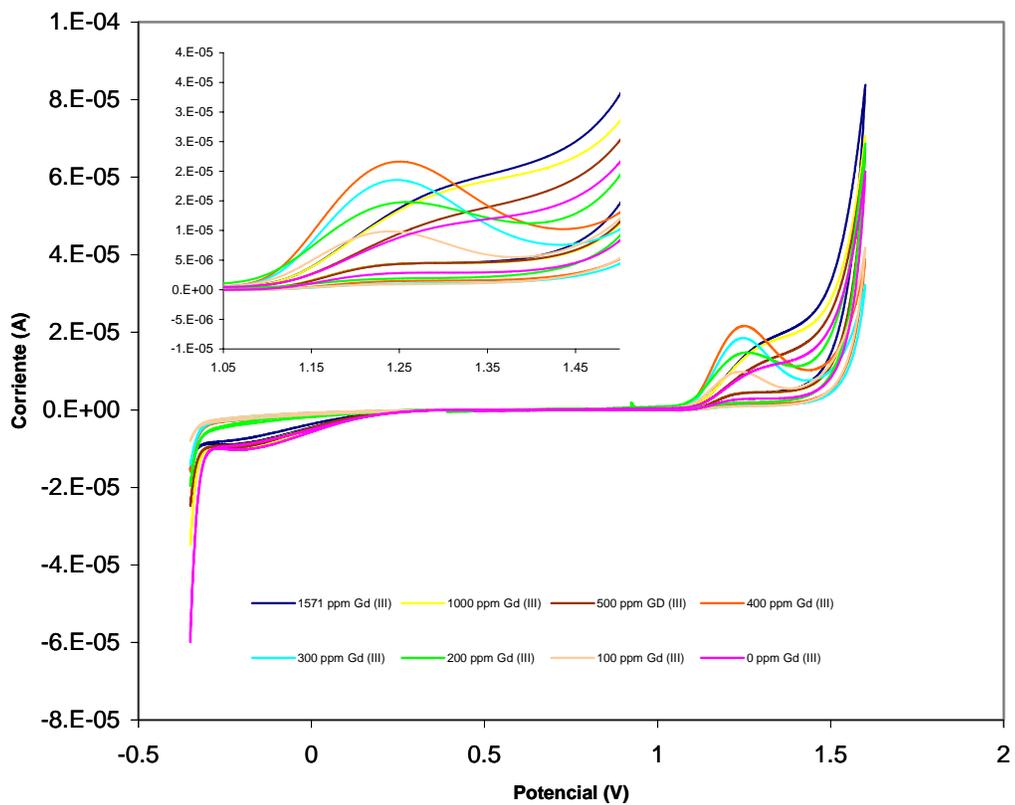
**Figura 6.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) obtenidas de un barridos a  $0.005 \text{ V/s}$  con electrodo de platino.

Por otro lado, a una menor velocidad de barrido, las curvas se van suavizando debido a la disminución de la corriente capacitiva, lo que permite una mejor respuesta, ya que evita que se solapen los resultados de la oxidación de Gd (III) con los del proceso de oxidación de otras especies presentes en la solución; es por ello que se decidió trabajar a una velocidad de barrido de  $0.001 \text{ V/s}$ .



**Figura 7.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) (0 y 1571ppm) obtenidas de un barridos a  $0.001 \text{ V/s}$  con electrodo de platino.

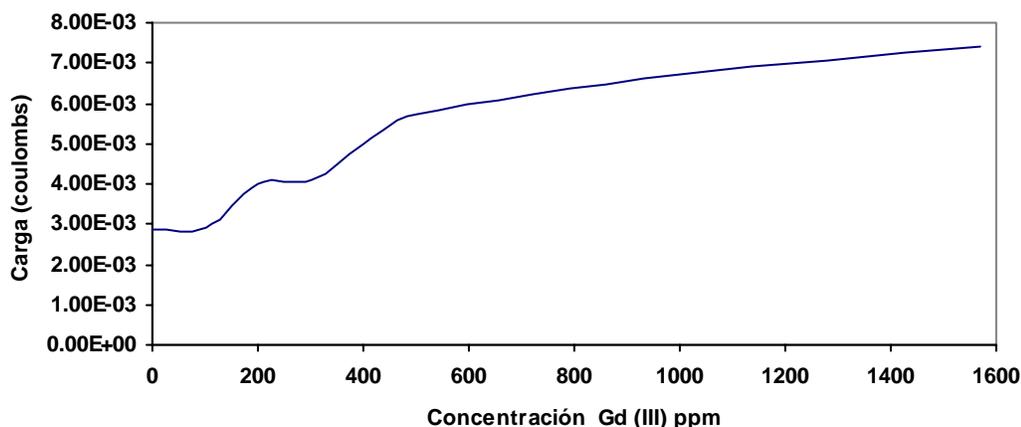
La Figura 8 presenta las curvas obtenidas de las diversas concentraciones de Gadolinio (III) en barridos de velocidad  $0.001 \text{ V/s}$ .



**Figura 8.** Curvas voltamperométricas de soluciones de Gd (III) obtenidas de un barridos a  $0.001 \text{ V/s}$  con electrodo de platino.

En la Figura 8 se puede apreciar que se tiene un proceso de oxidación que inicia en un potencial de 1.09 V independiente de la concentración, y a su vez, se observa cierta correlación entre la concentración y la corriente obtenida, para todos los experimentos. Dicha relación se hace difícil de distinguir a partir de las 500 ppm de la especie, por lo que se toma la carga transferida en cada muestra, la cual se obtiene al integrar el área bajo la curva existente entre 1.09 y 1.45V, intervalo de potenciales en el que ocurre la oxidación del Gd (III), para cada uno de los experimentos

La Figura 9 muestra la relación concentración-carga para el sistema Gd(III) en HCl (0.05%v).



**Figura 9.** Gráfico Concentración de Gd vs Carga

Esta gráfica podría indicar la forma en la que el gadolinio pasa a través de sus diferentes formas iónicas, lo que se comprobará más adelante con el uso de otras técnicas electroquímicas. Aunque, la gráfica anterior también puede ser utilizada como curva de calibración para el sistema Gd-HCl y los parámetros obtenidos anteriormente (potencial de reducción, efecto de la velocidad de barrido y efecto del cambio en la fuerza iónica) podrían servir para continuar el estudio cinético de la membrana en cuestión.

## CONCLUSIONES

- El electrodo de carbón vítreo no presentó picos de reducción u oxidación atribuibles al Gd (III), así como tampoco en los diferentes medios utilizados, lo que lo hace una alternativa poco viable para las condiciones experimentales de este estudio.
- El electrodo de platino permitió observar los picos de oxidación del Gd (III), pero la reducción del mismo no fue visible en las condiciones utilizadas.

- c) Los resultados anteriores, permitirán continuar con el estudio del sistema en el que se encuentra presente el Gadolinio.

### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la UAEH por el financiamiento otorgado a través del programa de proyectos de investigación internos. Raúl Quiroz agradece la beca otorgada para la elaboración de su tesis de licenciatura.

### **REFERENCIAS**

1. Juárez Islas, F., Tesis: "Extracción de metales por transporte facilitado", México D.F., Septiembre del 2000.
2. <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ>
3. <http://citeseer.ist.psu.edu/401526.html>
4. <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/properiodicas.html>
5. <http://www.angel.qui.ub.es/~curco/Wecomuns.htm>