

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

“ELECTRODEPOSICIÓN DE LANTANO A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO FORMADO POR CLORURO DE COLINA Y UREA SOBRE CARBÓN VÍTREO”

Modalidad: Proyecto de Investigación

Trimestre lectivo: 20-P

Alumno: Jesus Humberto Assad Castell

Matrícula: 2133035259

al213303035259@azc.uam.mx

Asesor: Dr. Mario Alberto Romero Romo

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales

mariusromo@hotmail.com

Asesora: Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales

mgmy@correo.azc.uam.mx

Noviembre 2020

Yo, Mario Alberto Romero Romo, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Dr. Mario Alberto Romero Romo

Asesor

Yo, María Guadalupe Montes de Oca Yemha, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Asesora

Yo, Jesus Humberto Assad Castell, doy mi autorización a la Coordinación de Servicios de Información de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Assad Castell Jesus Humberto

Alumno

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mis padres Carlos Enrique Assad Azuara y Rosa Lilia Castell Meraz, a mis hermanos Carlos Enrique y Olga Lilia, por su apoyo incondicional a lo largo de toda la carrera y toda mi vida, sé que siempre puedo contar con ellos.

A todos aquellos amigos con quien logré forjar una amistad a lo largo de mi trayectoria en la Universidad Autónoma Metropolitana, con ellos viví, aprobé materias, crecí como persona, nos conocimos, puedo contar con su apoyo.

Doy un agradecimiento especial a todas las personas que me ayudaron a forjar mis conocimientos y aptitudes durante este trayecto, a todo el personal del área de metalurgia, a la dedicación de mis asesores el Dr. Mario Alberto Romero Romo y a la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha a quienes respeto y admiro. De igual manera agradezco a los maestros Midori y Victor que me apoyaron y orientaron en todo momento.

¡MUCHAS GRACIAS!

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se evaluó mediante técnicas electroquímicas la electrodeposición de Lantano (La) en un medio conocido como Disolvente Eutéctico Profundo (DES, *Deep Eutectic Solvent*). El cual consta de la formación de una mezcla eutéctica de Cloruro de Colina: Urea y como precursor del metal una sal rica en Lantano.

La electrodeposición de Lantano metálico fue evaluada a diferentes concentraciones y temperaturas sobre una superficie de carbón vítreo. Los potenciales para la formación del electrodepósito se estudiaron mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

Como parámetro de inicio, se trabajó a una concentración de 80.0 mM de Cloruro de Lantano (LaCl_3) a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C, en una ventana de potencial de -1.9 a 2.4 V, donde en el intervalo de potenciales de -1.6 a -0.8 V en dirección catódica se visualizaron señales asociadas a la reducción de La (III), distintos autores relacionan esto con la electrodeposición de Lantano.

Posteriormente, se trabajó a una concentración de 150.0 mM de LaCl_3 a las temperaturas de 50 y 60 °C, donde se observó que conforme se incrementa la temperatura de trabajo, la densidad de corriente aumenta y se afina la señal de la reducción del La (III).

A la concentración de 350.0 mM a las temperaturas de 75 y 85 °C, el ensayo a la temperatura de 75 °C presentó la mejor señal de la reducción de La (III) en comparación a las distintas concentraciones y temperaturas trabajadas.

También, se observó que a la temperatura de 85 °C el DES comienza a degradarse debido a la saturación de los iones precursores de la sal metálica en el seno de la disolución. Mediante la ecuación de Randles-Sevcik se confirmó que el proceso de electrodepósito de lantano se encuentra controlado por difusión.

Índice

Agradecimientos	3
Resumen.....	4
Índice de figuras	7
1 Introducción	8
2 Antecedentes	9
2.1 Tierras raras.....	9
2.2 Lantano.....	10
2.3 Electrodeposición.....	12
2.4 Líquidos iónicos	12
2.5 Disolventes Eutécticos Profundos.....	13
2.6 Cloruro de colina	15
2.7 Urea	16
3 Justificación.....	16
3.1 Ambiental:.....	16
3.2 Científico – técnica:.....	16
3.3 Social:	16
4 Objetivos	17
4.1 Objetivo general.....	17
4.2 Objetivos específicos.....	17
4.3 Objetivos operativos	17
5 Marco Teórico	17
5.1 Reacciones redox	17
5.2 Viscosidad y conductividad de los DES.....	18
5.3 Nucleación y crecimiento	19
6 Desarrollo del proyecto.....	21
6.1 Elaboración del DES.....	21
6.2 Preparación de las disoluciones	21
6.3 Detalles de electrodeposición de lantano.....	22
7 Resultados	23
7.1 Estudio electroquímico del electrodepósito de Lantano	23
7.1.1 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 80.0 mM LaCl_3 a diferentes temperaturas.	23

7.1.2	Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 150.0 mM LaCl ₃ a diferentes temperaturas.	27
7.1.3	Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 350.0 mM LaCl ₃ a diferentes temperaturas.	30
8	Análisis y discusión de resultados	33
8.1	Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 80.0 mM LaCl ₃ a diferentes temperaturas.....	33
8.2	Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 150.0 mM LaCl ₃ a diferentes temperaturas.....	34
8.3	Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 350.0 mM LaCl ₃ a diferentes temperaturas.....	34
9	Conclusiones.....	35
10	Referencias bibliográficas	36
11	Entregables comprometidos en la propuesta.....	38

Índice de figuras

Figura 1. Logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura para distintos DES [28].	18
Figura 2. Conductividad en función de la fluidez para disolventes eutécticos profundos de cloruro de colina [29].	19
Figura 3. DES ChCl:U en relación molar 1:2 preparando a 80 °C en una parrilla en agitación constante.	21
Figura 4. DES ChCl:U con LaCl ₃ con una concentración 350.0 mM.	21
Figura 5. Celda electroquímica para las técnicas de voltamperometría (VC).	22
Figura 6. Voltamperograma cíclico del DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo. Velocidad de barrido= 10 mVs ⁻¹ , temperaturas indicadas en la figura.	23
Figura 7. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 50 °C.	24
Figura 8. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 60 °C.	24
Figura 9. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 70 °C.	25
Figura 10. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la figura 7 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ a 50 °C.	26
Figura 11. Densidad de corriente de pico catódico obtenido de la figura 8 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ a 60 °C.	26
Figura 12. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la figura 9 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl ₃ a 70 °C.	27
Figura 13. Voltamperogramas cíclicos del DES ChCl:U y 150.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo. Velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹ , las dos temperaturas de trabajo son indicadas en la Figura.	28
Figura 14. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 150.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 50 °C.	28
Figura 15. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 150.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 60 °C.	29
Figura 16. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 14 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 150.0 mM LaCl ₃ a 50 °C.	29
Figura 17. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 15 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 150.0 mM LaCl ₃ a 60 °C.	30
Figura 18. Voltamperogramas cíclicos del DES ChCl:U y 350.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo. Velocidad de barrido de 10 mVs ⁻¹ , las dos temperaturas de trabajo son indicadas en la figura.	31
Figura 19. Voltamperometrías de ChCl:U y 350.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 85 °C.	31
Figura 20. Voltamperométricas cíclicas de ChCl:U y 350.0 mM LaCl ₃ , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 75 °C.	32
Figura 21. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 19 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 350.0 mM LaCl ₃ a 85 °C.	32
Figura 22. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 20 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 350.0 mM LaCl ₃ a 75 °C.	33

1 Introducción

Se otorga como nombre común: tierras raras, a los elementos químicos que se encuentran en el grupo de los lantanoides. Actualmente éstos han tomado gran relevancia en un sin número de investigaciones de la química extractiva, conectadas a sus aplicaciones en distintos sectores industriales, por lo que las tierras raras son consideradas elementos estratégicos, que juegan un papel geopolítico importante en las economías desarrolladas. Más aún, el metal ha ganado un papel estratégico en la vida moderna a nivel mundial, por ejemplo, por su aplicación en el desarrollo reciente de materiales para aplicaciones tecnológicas relativas a la cosecha fotovoltaica de energía.

El lantano es el segundo elemento del grupo de los lantánidos más utilizado actualmente, por lo que su estudio se ha enfocado en gran medida a procesos de extracción y procesamiento. Sin embargo, el reciclaje de este elemento se asocia a contaminación por sustancias tóxicas y dañinas para el ambiente.

En la actualidad el reciclaje de las tierras raras es casi inexistente en relación con otros elementos metálicos utilizados, por ejemplo, en la manufactura de baterías recargables, que por su naturaleza su reciclaje se lleva a cabo en forma creciente. Por lo que es importante analizar y diseñar métodos alternativos que tenga como eje central el cuidado del ambiente, el ahorro energético y la rentabilidad económica.

El concepto de “química verde” surgió en los años noventa por la necesidad de reducir los altos índices de contaminación presentes, en general consiste en la mejora de productos y procesos químicos, con la finalidad de reducir el uso de sustancias peligrosas que afecten al medio ambiente.

Este proyecto en particular estudia el tema de la electrodeposición del La utilizando un Disolvente Eutéctico Profundo como electrolito, con el fin de estudiar los potenciales de electrodeposición del La (III) en el DES, en un futuro aplicar esta tecnología en el recobro del La, mediante técnicas electroquímicas. Los DES son disolventes, que presentan ventajas debido a su bajo costo, su baja o nula toxicidad, y biodegradabilidad.

Estos sistemas son conformados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases de Lewis y Brønsted, llamados eutécticos, debido a que se forman a partir de dos componentes, con diferentes puntos de fusión y que al formarse el DES posee el

menor punto de fusión en relación con sus componentes, que se conoce como punto eutéctico.

2 Antecedentes

2.1 Tierras raras

Las tierras raras se componen de un conjunto de 17 elementos químicos que se enumeran en la tabla periódica, que incluyen 15 lantánidos desde el Lantano (La, 57) hasta el Lutecio (Lu, 71), más el Escandio e Itrio; éstos se consideran elementos de tierras raras porque tienden a ocurrir en los mismos depósitos centrales que los lantánidos y exhiben propiedades químicas y físicas idénticas [2]. Los elementos de tierras raras se dividen en dos grupos de acuerdo a su número atómico, el primer grupo llamado tierras raras ligeras (LREE, *Light Rare Earth Elements*) se encuentra al Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu y Gd, mientras que el segundo grupo llamado tierras raras pesadas (HREE, *Heavy Rare Earth Elements*) que incluye al Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

De hecho, en términos de su abundancia general en la corteza terrestre, los elementos de las tierras raras no son particularmente raros. En promedio, como proporción de la corteza continental terrestre, el Cerio (Ce) es el más abundante, con 43 partes por millón (ppm), seguido del Lantano con 20 ppm y Neodimio con 20 ppm [1].

Los elementos de tierras raras (REE, *Rare Earth Elements*) desempeñan un papel cada vez más crítico en la economía mundial debido a su uso y aplicación generalizados en muchas industrias, incluidas la de los semiconductores, los imanes, los catalizadores, entre otros. Desde 2009, China, tiene un papel central en la producción de estos elementos (97% de la producción mundial), con una política de extracción de tierras raras para su venta a nivel mundial como materia prima para las diferentes industrias del mundo. En 2020, China cambia su posición respecto a las tierras raras, y decide introducir cuotas de producción, cuotas de exportación e impuestos a la exportación, con una política ambiental severa, que derivó en no otorgar nuevas licencias de minería para la extracción de tierras raras.

Esto causó ansiedad en todo el mundo entre los fabricantes de equipos de alta tecnología, debido a que gran parte de las aplicaciones de alta tecnología de hoy en día no son factibles sin elementos de tierras raras. Este período, que comenzó en 2009 y se conoce como la "Crisis de tierras raras", causó que el tema de las tierras

raras fuera discutido ampliamente en instituciones de investigación, universidades, órganos de gobierno, y por la sociedad en general. [2]

Las tierras raras son un grupo de elementos que en la actualidad tienen una demanda que va en aumento debido a su gran gama de aplicaciones en equipos de alta tecnología que no serían posibles sin estos metales, por lo cual es importante la investigación en este sentido, debido a los altos costos ambientales en su extracción y el mínimo reciclaje que se realiza hoy en día [1].

Las principales aplicaciones de las tierras raras se encuentran en su uso para aleaciones, baterías, iluminación, cerámicos, compuestos para pulir, imanes de alta resistencia, catalizadores, entre otras. Son elementos utilizados en la industria pasando por la agricultura hasta llegar a su utilización en tecnologías de gama alta. A partir de lo anterior, la extracción, producción y reciclaje de tierras raras es central en la investigación actual considerando la creciente demanda, los altos costos ambientales debido a la extracción y por el hecho de que los equipos de alta tecnología no son posibles sin estos elementos hoy en día.

En la metalurgia, las tierras raras son utilizadas de forma general en la modificación de inclusiones en una aleación, en la purificación de aceros y por último como aditivo en diferentes aleaciones de acero y aleaciones no ferrosas [2].

2.2 Lantano

El lantano (La) es un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras con número atómico 57. Se encuentra en algunos minerales de las tierras raras, generalmente en combinación con Cerio y otros elementos de tierras raras. [4] En su forma elemental, es un metal de color blanco plateado con una brillantez significativa. Además, es lo suficientemente blando para cortarlo fácilmente en trozos con una navaja. Reacciona positivamente con nitrógeno, carbono elemental, selenio, boro, fósforo, silicio, y otros más. Es muy reactivo a la intemperie con el oxígeno del aire y a temperatura ambiente, por lo cual tiende a formar un óxido metálico, que además se combina fácilmente con otros minerales.

El lantano y sus aleaciones tienen interesantes propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, y propiedades de almacenamiento de hidrógeno que han sido utilizadas para el desarrollo de diversos materiales funcionales, como los magnéticos, termoeléctricos, electrodos para baterías de níquel hidruro metálico (Ni-MH),

materiales fotocatalíticos, revestimientos de barrera térmica o películas dieléctricas. También, se ha informado que la adición de elementos de tierras raras es efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión del acero. [3]

Respecto al uso del lantano en la metalurgia, una de sus aplicaciones más relevantes es como aditivo en porcentajes mínimos en conjunto con el Cerio, para aumentar la resistencia a la corrosión a nivel superficial, con la variante de que el lantano puede ser utilizado como aditivo o solo como recubrimiento superficial. [4]

Las soluciones acuosas que contienen iones La (III) no son adecuadas para la electrodeposición de lantano ya que durante el proceso electroquímico de reducción, el hidrógeno se desprende a valores menores del potencial requerido para la electrodeposición del metal. La electrodeposición de lantano se realiza convencionalmente en disolventes orgánicos [5] o sales fundidas a alta temperatura [6], ambos medios presentan importantes inconvenientes. Los disolventes orgánicos son volátiles e inflamables. Las sales fundidas son altamente corrosivas y la electrodeposición debe realizarse a alta temperatura. Además, ambos tipos de los medios son higroscópicos y necesitan trabajar en atmósfera inerte.

El lantano es el segundo elemento de las tierras raras más utilizado, por lo que su estudio es importante, debido a que en su conjunto las tierras raras en su proceso de extracción generan grandes cantidades de sustancias tóxicas y dañinas para el ambiente, aunado a esto, en la actualidad el reciclaje de las tierras raras es casi inexistente, mientras que en otros metales utilizados el reciclaje es de gran facilidad. Por lo que es importante el diseño, investigación y desarrollo de métodos alternativos que tenga como eje central el cuidado del ambiente, el ahorro energético y la rentabilidad económica [7].

Respecto al reciclaje, las investigaciones son recientes. Se puede considerar los siguientes tipos:

- Reciclaje directo de chatarra y virutas de metal durante la producción.
- Materiales de desecho (reciclaje y minería urbana), que son productos que contienen el metal.
- Explotación minera de residuos sólidos urbanos históricos
- Recuperación de metales a partir de flujos de residuos de procesos industriales
- Recuperación de metales en residuos de procesos industriales en vertederos.

2.3 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso en el cual un recubrimiento metálico es aplicado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica, generalmente continua. Para hacer una electrodeposición se necesitan algunos componentes, los cuales son: un electrolito, un cátodo, un ánodo y un circuito conductor externo [8].

El electrolito es la solución que contiene los iones del metal que se desea depositar, el cátodo es la superficie donde se realiza la reacción de reducción también conocido como electrodo de trabajo, el ánodo es la superficie en donde se produce la reacción de oxidación y la corriente eléctrica puede ser directa o alterna.

Esta técnica es muy interesante debido al bajo costo de producción y a la posibilidad de cambiar propiedades mecánicas al recubrirlas metálicamente. La electrodeposición se puede usar para revestir piezas de grandes dimensiones con bajos costos de operación [9].

Los recubrimientos de metales pueden ser de un metal solamente, una aleación o recubrimientos compuestos metal-polímero o metal-cerámicos. Por lo general se usan recubrimientos de capas delgadas de metales económicos para mejorar las propiedades de los metales.

Las tierras raras como el samario, cerio y lantano se utilizan como tratamiento superficial sobre los aceros [10], recubrimientos de zinc [11], aluminio y sus aleaciones [12] con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión.

Se ha encontrado evidencia de que los antiguos egipcios pudieron haber empleado algún electrolito ácido de cobre para obtener, con ayuda de láminas de zinc en contacto con la superficie a recubrir, hojas de espadas, estatuillas y objetos encontrados en las tumbas de los faraones. [13]

2.4 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (ILs, *ionic liquids*) son sales con un punto de fusión por debajo de los 100 °C, son alternativas relevantes a los solventes tradicionales acuosos u orgánicos. Por lo que durante las últimas dos décadas han sido investigados de forma intensa [15].

Estos solventes fueron la primera alternativa potencialmente buena a los solventes orgánicos, debido a que no son volátiles, a su estabilidad térmica, a sus altas propiedades de solvatación y su posibilidad de ser usados a temperatura ambiente. Las principales limitaciones de estos líquidos iónicos son su costo, su difícil síntesis y su necesidad de ser altamente puros ya que la presencia de impurezas puede afectar seriamente sus propiedades, además de que su posible toxicidad y la muy baja biodegradabilidad con la que cuentan. [20]

Los ILs a temperatura ambiente son caracterizados por bajas presiones de vapor y buenas conductividades iónicas [14], presentan amplios intervalos para la electrodeposición, los metales y aleaciones convencionalmente pueden electrodepositarse mediante sales fundidas a alta temperatura [15].

En la última década, se ha informado de la electrodeposición de metales de tierras raras en ILs de primera generación [16]. Sin embargo, estos ILs de cloroaluminatos a temperatura ambiente son altamente higroscópicos y la exposición a la humedad debe ser evitada trabajando en una caja de atmósfera inerte.

En 1992, Wilkes et al. informaron de los primeros ILs a temperatura ambiente son estables al aire y a la humedad con tetrafluoroborato o hexafluorofosfato [17].

En 2008, se logró la electrodeposición de La (III) utilizando un líquido iónico (IL) en atmósfera ambiente usando 1- Butil -1 - metilpirrolidinio bis (trifluorometilsulfonil) imida. Este electrolito exhibe un amplio intervalo de potencial, con una fuerte estabilidad catódica y un bajo carácter higroscópico que permite la electrodeposición sin necesidad de atmósfera inerte [18].

También en otros estudios se ha logrado electrodepositar lantano sobre sustrato de platino mediante ILs a temperatura ambiente. La electrodeposición se ha realizado mediante las técnicas electroquímicas [19].

2.5 Disolventes Eutécticos Profundos

Desde los años noventa, que surgió el concepto de “química verde” que consiste en diseñar productos y procesos químicos para reducir el uso de sustancias peligrosas, un conjunto creciente de estudios se ha dedicado al descubrimiento de nuevos medios de reacción adecuados para los procesos electroquímicos. Los primeros esfuerzos se centraron en el desarrollo de ILs, que resultan de la combinación de un catión orgánico (principalmente piridinio o imidazolio) con una amplia gama de

aniones. Estos solventes fueron la primera alternativa potencialmente buena a los solventes orgánicos, debido a que no son volátiles, a su estabilidad térmica, a sus altas propiedades de solvatación y su posibilidad de ser usados a temperatura ambiente. Las principales limitaciones de estos ILs son su costo, su difícil síntesis y su necesidad de ser altamente puros ya que la presencia de impurezas puede afectar seriamente sus propiedades, además de que su posible toxicidad y la muy baja biodegradabilidad con la que cuentan. [20]

Debido a estas limitaciones a principios de los años 2000 se desarrolló una nueva generación de medios: los disolventes eutécticos profundos (DES), estos son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases de Lewis o Brønsted que pueden contener una gran variedad de especies aniónicas y/o catiónicas. Los ILs y DES tienen propiedades físicas similares como lo son punto de fusión cercano a la temperatura ambiente, exhiben baja volatilidad y una alta estabilidad térmica [21]. Pero a diferencia de la mayoría de los DES son biodegradables, económicos y muy fáciles de preparar. Gracias a esto los DES se han estudiado en mayor medida en los últimos años.

Los DES se definen como mezclas eutécticas formadas entre sales de amonio cuaternario, fosfonio o sulfonio y donantes de enlaces de hidrógeno (HBD) con la temperatura de congelación más baja que sus componentes. [22]

Los DES se clasifican en general en cuatro categorías dependiendo de la naturaleza del agente complejante utilizado. Los DES Tipo I están compuestos de sal de amonio cuaternario y cloruro de metal, el tipo II está compuesto de sal de amonio cuaternario y el hidrato de cloruro de metal, el tipo III está compuesto de la sal de amonio cuaternario y el donante de enlace de hidrógeno (HBD), como aminas, amidas, alcoholes y ácidos carboxílicos, que forman un eutéctico con un punto de fusión significativamente más bajo que el de sus componentes individuales y el tipo IV están compuestos de cloruro de metal y el donante de enlace de hidrógeno [23].

El presente trabajo hace énfasis en los DES de tipo III porque son fáciles de preparar, económicos, ajustables, relativamente no reactivos con agua y muchos no son tóxicos y biodegradables.

Uno de los ejemplos más explícitos es la mezcla de un mol de cloruro de colina y dos moles de urea (con puntos de fusión de 247 y 133 ° C, respectivamente) que dan como resultado un DES que tiene un punto de fusión de 12 °C. En el punto eutéctico, cada ión cloruro proporcionado por la sal de amonio está complejado por dos moléculas de urea [20].

Debido a sus propiedades únicas, los DES tienen una amplia gama de aplicaciones, tales como síntesis orgánicas, biocatálisis o electroquímica. La principal aplicación de los DES en electroquímica es para la electrodeposición de metales, debido que tiene la ventaja de que las sales de metales son altamente solubles. Las películas metálicas más gruesas se pueden depositar más fácilmente en los DES porque el efecto de pasivación no se observa debido a la alta solubilidad de los óxidos e hidróxidos metálicos en los DES.

Se ha estudiado una variedad de procesos de reducción de metales en los DES, incluidos Zn, Sn, Cu, Ni, Ag, Cr, Al, Co y Sm. Los depósitos metálicos se obtienen mediante técnicas electroquímicas, la morfología y la adhesión del depósito a menudo dependen en gran medida de la densidad de corriente, como se observa en los electrolitos acuosos; la morfología de los depósitos metálicos también puede ajustarse variando la composición del DES y utilizando aditivos. Cinco procesos de deposición de metales se han estudiado con bastante detalle y discutidos en forma detallada: cromo, aluminio, cobre, níquel y zinc. Cada uno de estos resalta diferentes aspectos del comportamiento de los iones metálicos que son diferentes de las soluciones acuosas y deben considerarse en aplicaciones a gran escala. Los DES ahora están emergiendo como medios adecuados para la síntesis de forma controlada de NPs que podrían ser clave en aplicaciones como electro-catalizadores, sensores electroquímicos, baterías de aire y celdas de combustible [21].

El tema central de este trabajo es la obtención de NPs, mediante su electrodeposición en carbón vítreo, que es una técnica electroquímica; aquí es donde los DES tienen una aplicación relevante como disolvente de la sal metálica de cloruro de lantano.

2.6 Cloruro de colina

El cloruro de colina (ChCl) se produce en la escala de toneladas métricas por año como un aditivo para la alimentación de pollos y una amplia gama de otras aplicaciones. Entre sus ventajas, se encuentra el que es un aditivo económico, alrededor de dos dólares por kilogramo. Otras de las ventajas del ChCl es su biodegradabilidad y no toxicidad. Por lo tanto, no es peligroso incluso si se libera nuevamente en la naturaleza como ChCl o su mezcla eutéctica profunda. Por lo tanto, los DES basados en ChCl tienen gran potencial para ser utilizados en procesos

de extracción, síntesis, etc. Debido a las posibles ventajas económicas y medioambientales. [22]

2.7 Urea

La urea es un compuesto natural, biocompatible y ambientalmente seguro que se usa ampliamente en fertilizantes como fuente de nitrógeno. El nitrógeno en la urea también lo convierte en una buena opción para la alimentación del ganado. [22]

3 Justificación

3.1 Ambiental:

El lantano es el segundo elemento de las tierras raras más utilizado, por lo que su estudio es importante, debido a que en su conjunto las tierras raras en su proceso de extracción generan grandes cantidades de sustancias tóxicas y dañinas para el ambiente, aunado a esto, en la actualidad el reciclaje de las tierras raras es casi inexistente, mientras que en otros materiales utilizados el reciclaje es de gran facilidad. Por lo que es importante el diseño, investigación y desarrollo de métodos alternativos que tenga como eje central el cuidado del ambiente, el ahorro energético y la rentabilidad económica.

3.2 Científico – técnica:

Los disolventes eutécticos profundos son biodegradables, económicos y muy fáciles de preparar con respecto de otras técnicas de reciclaje o recuperación de metales.

3.3 Social:

El presente proyecto contribuye con la información relevante respecto a la generación de nuevos métodos de extracción, procesamiento y reciclaje del lantano, a pesar de su abundancia, es poco común encontrar a este elemento de las tierras raras en concentraciones suficientes como para que la extracción sea económicamente viable, amigable con el medio ambiente y no sea nocivo para la vida humana.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

- Estudiar la cinética de nucleación y crecimiento de electrodepositos de lantano, a partir de una disolución compuesta por un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina y urea, y el Cloruro de Lantano como sal precursora.

4.2 Objetivos específicos

- Realizar la síntesis del disolvente eutéctico profundo (ChCl:Urea)
- Evaluar la influencia de la concentración de iones lantano, La (III), mediante técnicas electroquímicas, Voltamperometría Cíclica (VC) para el electrodeposito de lantano.
- Analizar los electrodepositos de Lantano sobre carbón vítreo a diferentes temperaturas.

4.3 Objetivos operativos

- Preparar el disolvente eutéctico profundo (ChCl:Urea), constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea en proporción molar de 1: 2 a 50, 60 y 70 °C.
- Obtener la disolución 80.0 mM de cloruro de lantano (LaCl_3) como sal precursora. Cambiar las concentraciones de LaCl_3 para investigar la influencia de los iones La (III) en la electrodeposición.
- Analizar mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) el electrodeposito de lantano, en el DES a diferentes temperaturas, concentraciones y observar el efecto que tienen sobre el electrodeposito.

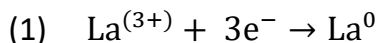
5 Marco Teórico

5.1 Reacciones redox

Reacciones redox son mejor conocidas como reacciones de reducción y oxidación, estas son aquellas que ocurren mediante transferencia de electrones, por lo tanto, hay sustancias que pierden electrones (se oxidan) y otras que ganan electrones (se reducen).

La gran mayoría de reacciones que son de interés, en química son reacciones de reducción y oxidación, como ejemplos se tiene: la combustión de los hidrocarburos, la acción de los agentes blanqueadores de uso doméstico, la obtención de los metales a partir de sus minerales, el proceso de respiración, proceso de digestión, reacción que ocurre en la pila seca y baterías, etc.

En este caso se muestra la reacción de reducción de lantano, como se muestra en la reacción (1):



El ion de $\text{La}^{(3+)}$ se reduce y gana 3 electrones.

5.2 Viscosidad y conductividad de los DES

Una clave para el diseño de los ILs es optimizar la fluidez por el hecho de que suelen ser más viscosos que los líquidos moleculares. Se ha comprobado que las propiedades de fluidos de los DES están relacionadas con el tamaño de los iones de la especie móvil y la disponibilidad de huecos de las dimensiones para permitir la movilidad de los iones.

La viscosidad de los DES cambia en función de la temperatura. El cambio en la viscosidad ψ con la temperatura se describe en la Figura 1 y la ecuación (2).

$$(2) \quad \ln \psi = \ln \psi_0 + \frac{E_\psi}{RT}$$

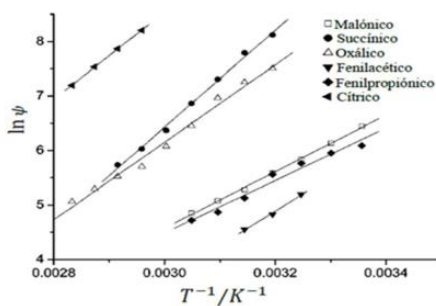


Figura 1. Logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura para distintos DES [28].

Donde ψ_0 es constante y E_ψ es la energía de activación para la fluidización frente a un esfuerzo cortante. Los DES obedecen la ecuación (2) como se muestra en la Figura 1. En la Figura 2. se muestra la gráfica de la conductividad en función de la viscosidad.

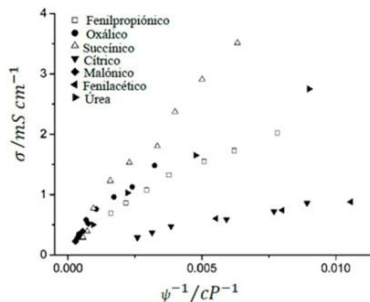


Figura 2. Conductividad en función de la fluidez para disolventes eutécticos profundos de cloruro de colina [29].

Debido a lo anterior se obtiene que la movilidad iónica es controlada por el volumen libre en un líquido y el tamaño de los iones. El tamaño de los huecos y su efecto del líquido puede ser controlado disminuyendo las interacciones ion-ion. Esto se manifiesta por una disminución de la tensión superficial. Los ILs con menor tensión superficial tendrán menor viscosidad y mayor conductividad.

Se han estudiado densidades y viscosidades dinámicas del DES compuesto por cloruro de colina y urea en una relación molar de 1: 2, en la cual se han encontrado que la densidad y viscosidad disminuyen al aumentar la temperatura.

Para comprender los procesos que están involucrados en el depósito electroquímico de La a partir de La (III) utilizando los DES se hace necesario conocer los fundamentos termodinámicos de procesos de reducción de metales cuando estos ocurren en solución acuosa.

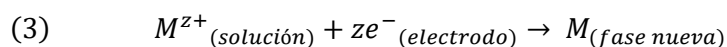
5.3 Nucleación y crecimiento

Conocer cómo y a que velocidad ocurren las transiciones de fase siempre es de gran interés, la descripción termodinámica de las transiciones de fase se desarrolla en términos de las propiedades en equilibrio de las fases voluminosas involucradas. La descripción de la formación de una fase nueva requiere, tomar en cuenta dos factores: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de fase.

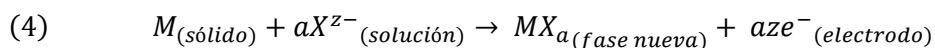
La transformación de una fase en otra ocurrirá solamente cuando las dos fases no estén en equilibrio mutuo. Cuanto mayor sea la desviación del equilibrio, tanto mayor será la tendencia para la transformación. Si ambas fases están bien desarrolladas, es decir, si son solo suficientemente grandes como para que se

puedan ignorar los efectos superficiales, entonces la menor desviación del equilibrio que se imponga ocasionara un desplazamiento del borde entre las fases tendientes a minimizar el desequilibrio. Aunque, si las fases no están lo suficientemente desarrolladas, por ejemplo, cuando una de ellas ni siquiera se ha formado, la contribución de la superficie inicial a la energía total puede llegar a ser lo suficientemente grande como para impedir la formación de fase nueva. Tales sistemas están en equilibrio metaestable y pueden subsistir en esa condición por periodos considerables. Ejemplos comunes de este tipo de equilibrios metaestables son los vapores sobresaturados, los líquidos sobrecalentados y los líquidos sobreenfriados, algunos de los cuales, como los vidrios, se mantienen indefinidamente como solidos amorfos estables. La fase nueva se genera a partir del sistema metaestable necesariamente en la forma de núcleos. Estos son conglomerados pequeños de moléculas que, en las condiciones prevalecientes, se han desarrollado hasta un tamaño lo suficientemente grande como para crecer espontáneamente y por ende asegurar su viabilidad y eventualmente la estabilidad de la fase nueva. Sus propiedades intensivas se diferencian de las de la fase voluminosa correspondiente solo en cuanto a su pequeño tamaño. Este punto de vista no es necesariamente correcto debido a que las propiedades, la estructura e incluso la composición de los conglomerados pequeños pueden no ser iguales a la de la fase voluminosa, pero este concepto de un núcleo, determinado principalmente por su tamaño, es muy útil en el procedimiento de relacionar las descripciones macroscópicas y microscópicas de la formación de fases. Dejando por ahora de lado el problema del origen de un núcleo y considerando solamente las condiciones de su crecimiento interior, el efecto de su pequeñez se manifiesta en la desmesuradamente alta relación de superficie a volumen que presenta, la cual para los cuerpos macroscópicos ordinarios tienden a cero.

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (iones o electrones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como se muestra en (3):



Para la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente:



6 Desarrollo del proyecto

6.1 Elaboración del DES

El disolvente eutéctico profundo se elaboró mediante la mezcla de sus dos constituyentes cloruro de colina y urea en relación molar 1:2, se mantuvo en agitación constante a 50, 60, 70, 75 y 85 °C, empleando una parrilla eléctrica y con el uso de un agitador magnético, como se muestra en la Figura 3.

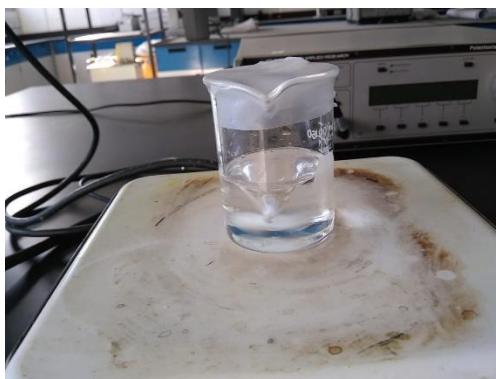


Figura 3. DES ChCl:U en relación molar 1:2 preparando a 80 °C en una parrilla en agitación constante.

6.2 Preparación de las disoluciones

El cloruro de lantano, LaCl_3 , se agregó en las concentraciones de 80.0, 150.0 y 350.0 mM al DES, manteniéndolo en una agitación constante a 50, 60, 70, 75 y 85 °C, empleando una parrilla eléctrica y con el uso de un agitador magnético. En la Figura 4, se muestra la solución de LaCl_3 y ChCl:U.



Figura 4. DES ChCl:U con LaCl_3 con una concentración 350.0 mM.

6.3 Detalles de electrodeposición de lantano

Se empleó una celda electroquímica de 3 electrodos:

1. Electrodo de trabajo (ET): carbón vítreo pulido con alúmina $0.3 \mu\text{m}$.
2. Contra-electrodo (CE), espiral de platino de alta pureza
3. Electrodo de referencia (ER), alambre de plata.

El DES fue usado como disolvente de la sal precursora LaCl_3 y como electrolito. Se conectó la celda a un potenciostato-galvanostato de la marca ModuLab Solartron Analytical para realizar la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, conectados a una computadora para ser operado con el software ModuLab, como se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Celda electroquímica para las técnicas de voltamperometría (VC).

La voltamperometría cíclica fue estudiada en diferentes ventanas de potencial para realizar la electrodeposición del Lantano a 50, 60, 70, 75 y 85 °C, a diferentes velocidades de barrido (200 a 10 mVs^{-1}) disminuyendo de 200 a 100 mVs^{-1} en un escalón de 50 mVs^{-1} y posteriormente de 100 a 10 mVs^{-1} en un escalón de 10 mVs^{-1} , para conocer el tipo de control del sistema (difusión, absorción o mixto), además de encontrar el potencial en donde el La (III) se reduce.

Las técnicas electroquímicas se realizaron 3 veces para garantizar su reproducibilidad y obtener la desviación estándar.

7 Resultados

7.1 Estudio electroquímico del electrodeposición de Lantano

7.1.1 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 80.0 mM LaCl_3 a diferentes temperaturas.

Con uso de la voltamperometría cíclica se determinó el intervalo de potenciales para evaluar inicialmente la electrodeposición, se empleó carbón vítreo y una la solución de 80.0 mM de cloruro de lantano (LaCl_3) en DES constituido por cloruro de colina y urea en una relación molar 2:1 para diferentes temperaturas (50, 60 y 70 °C). El voltamperograma se inició desde el potencial de circuito abierto (OCP) en dirección catódica desde -1.9 a 2.4 V.

Los resultados voltamperométricos se muestran en la Figura 6, para las diferentes temperaturas y a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} .

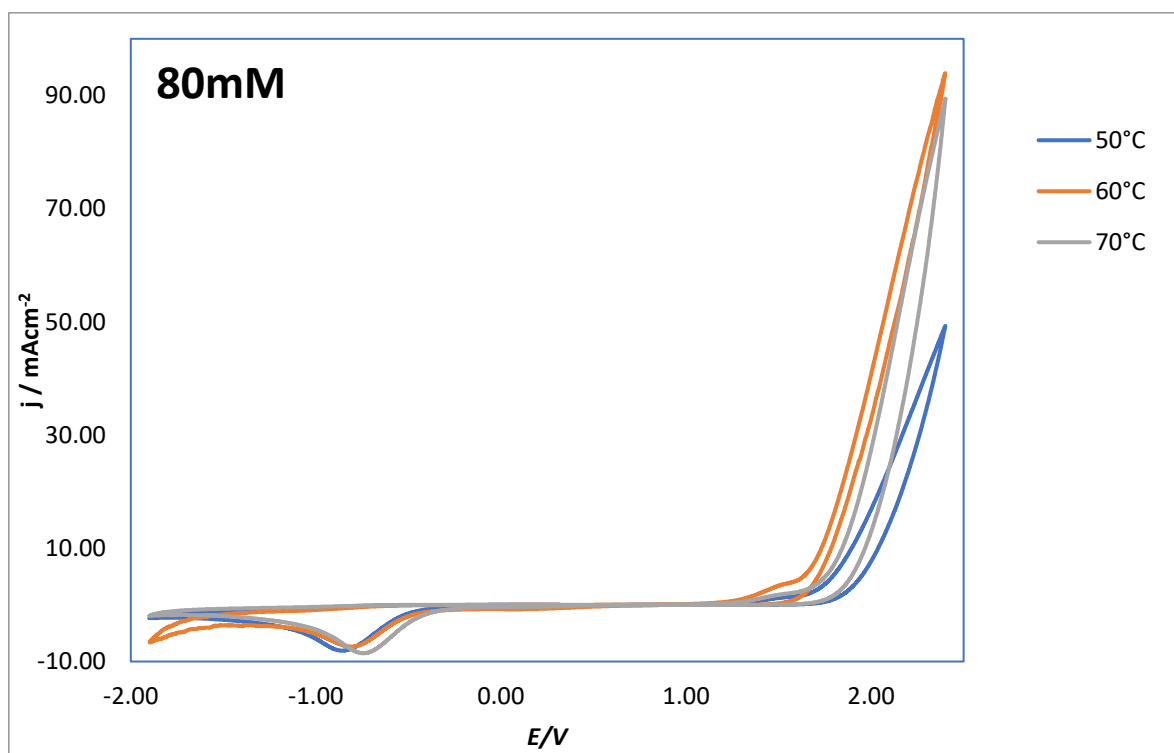


Figura 6. Voltamperograma cíclico del DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl_3 , usando un ET de carbón vítreo. Velocidad de barrido= 10 mVs^{-1} , temperaturas indicadas en la figura.

En las Figuras 7-9, se muestran los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para las tres temperaturas bajo las mismas condiciones mostradas en la Figura 6.

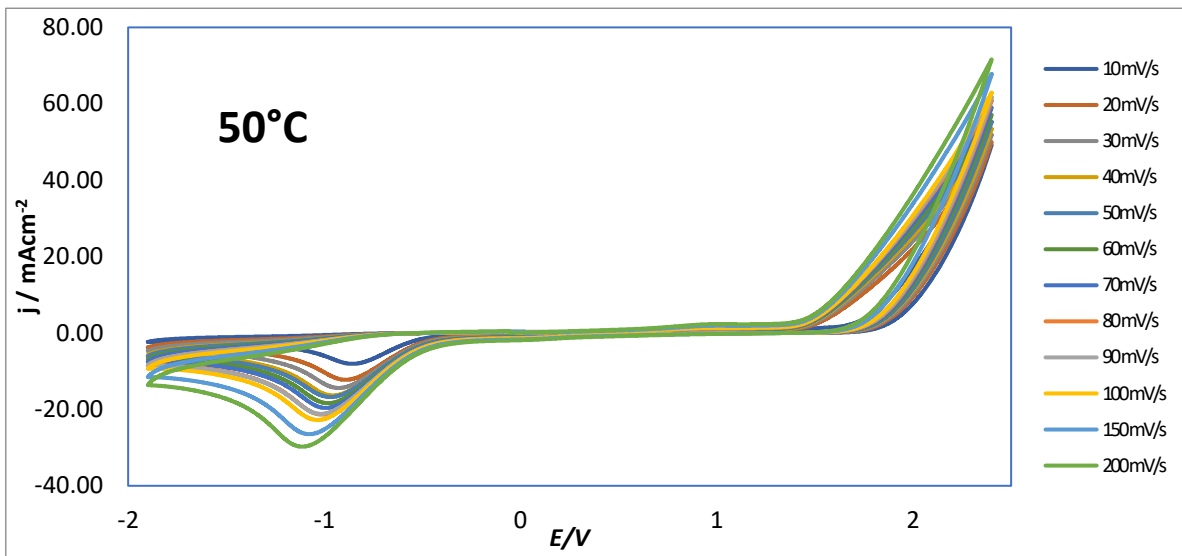


Figura 7. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 80.0 mM LaCl_3 , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 50°C .

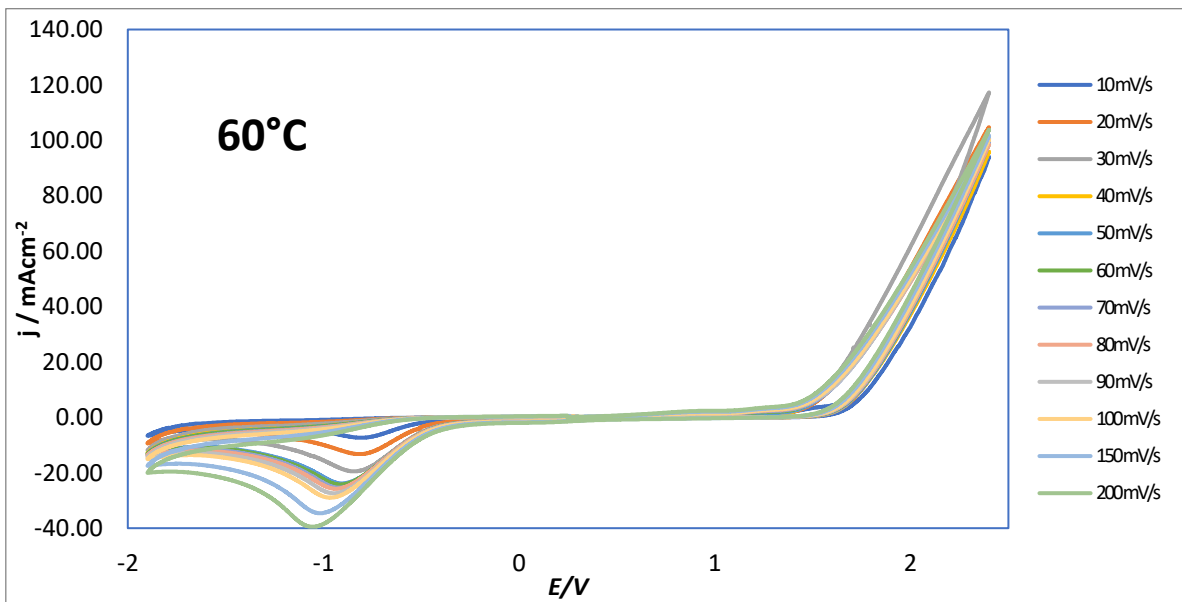


Figura 8. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 80.0 mM LaCl_3 , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 60°C .

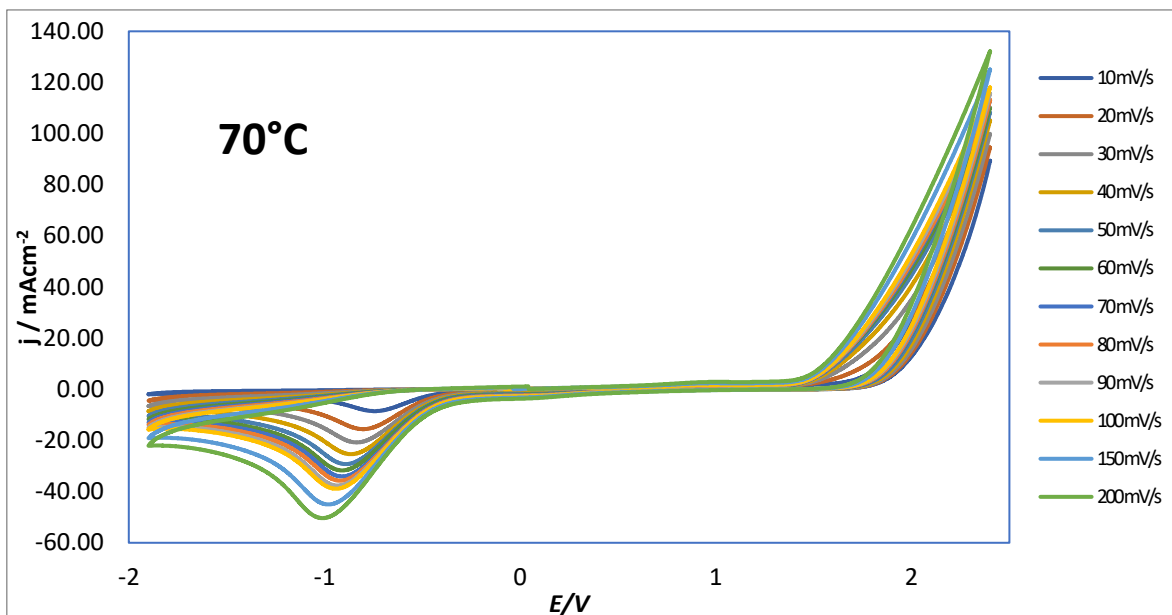


Figura 9. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 80.0 mM LaCl₃, usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 70 °C.

Para determinar la naturaleza de control del proceso, se usa la ecuación de Randles-Sevcik [27], Ecuación (5)

$$i_p = (2.69 \times 10^2) n^3 A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \dots (5)$$

Dónde:

n: Número de electrones involucrados en el proceso de reducción

D: Coeficiente de difusión

C: Concentración de la especie electroactiva

A: Área geométrica del electrodo

v: Velocidad de barrido

En la cual, la corriente de pico catódico presenta un comportamiento lineal en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, teniendo en este caso un control difusional.

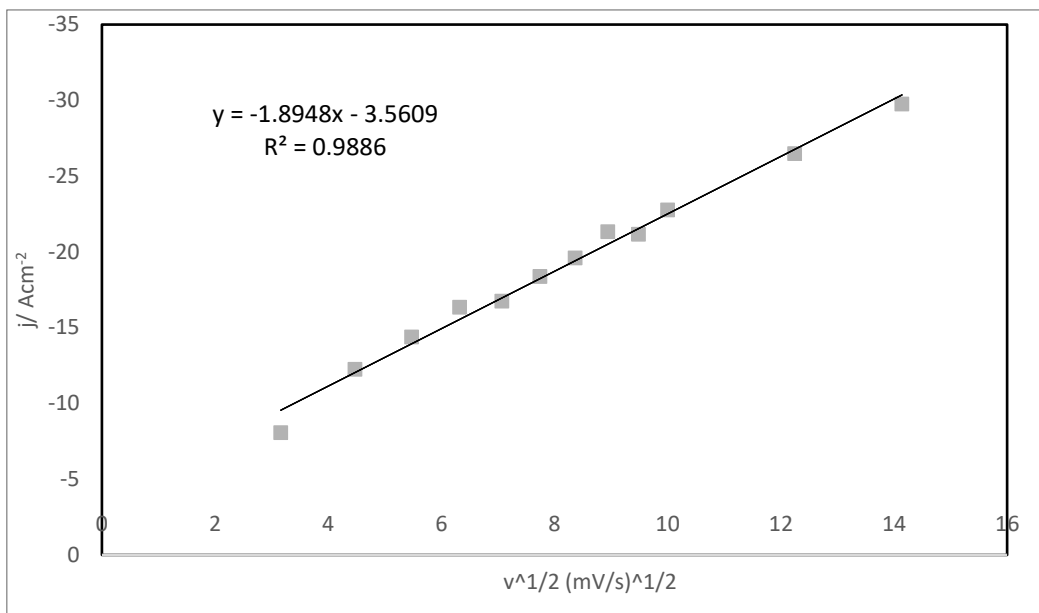


Figura 10. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la figura 7 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl_3 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

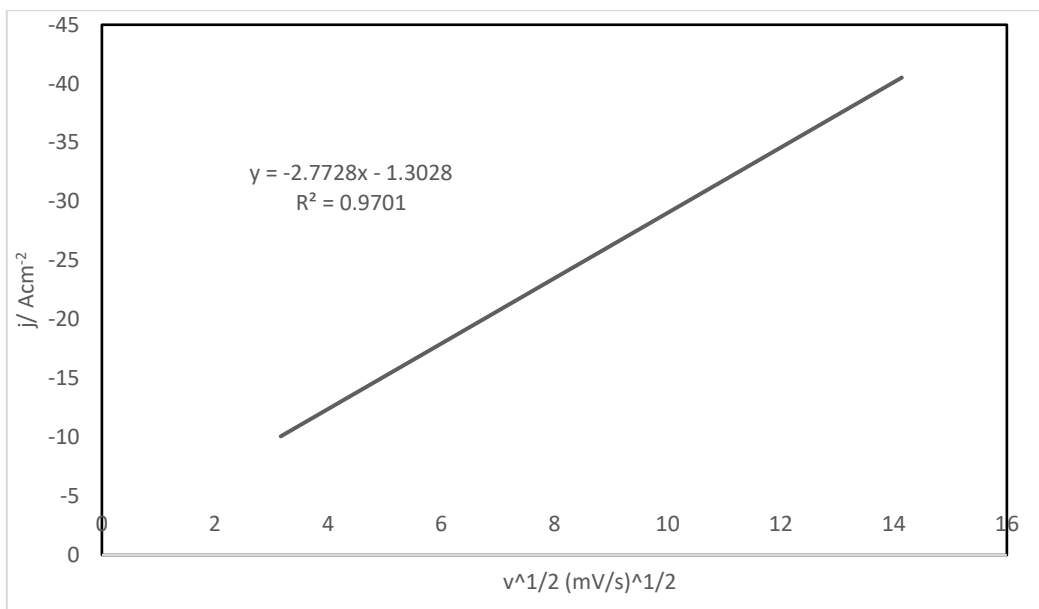


Figura 11. Densidad de corriente de pico catódico obtenido de la figura 8 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl_3 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

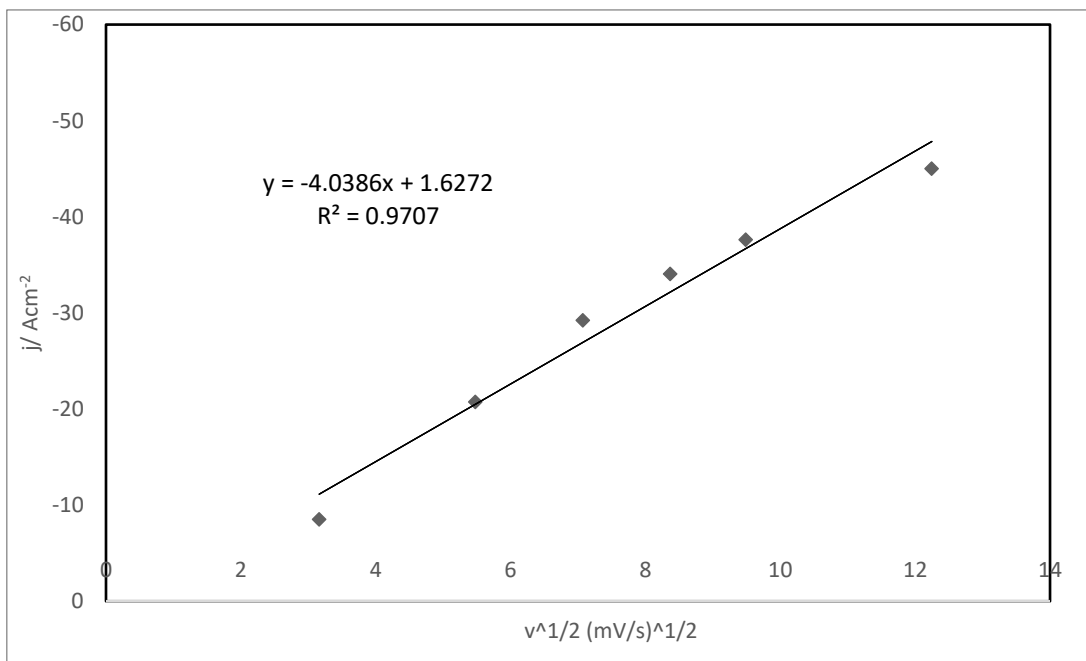


Figura 12. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la figura 9 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 80.0 mM LaCl₃ a 70 °C.

Como se muestra en las Figuras 10-12, se confirma un comportamiento lineal, conforme a la ecuación de Randles-Sevcik (5), es por ello que las diversas temperaturas del proceso de electrodeposición de lantano se encuentran controlados por un sistema de difusión.

7.1.2 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 150.0 mM LaCl₃ a diferentes temperaturas.

Con uso de la voltamperometría cíclica se determinó el intervalo de potenciales para evaluar inicialmente la electrodeposición, empleando carbón vítreo en la solución de 150.0 mM LaCl₃ en DES de cloruro de colina: urea para las temperaturas de 50 y 60 °C. El voltamperograma cíclico se inició desde el potencial de circuito abierto (OCP) en dirección catódica desde – 1.9 a 2.4 V.

Los resultados voltamperométricos se muestran en la Figura 13 para las temperaturas de 50 y 60 °C y a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹.

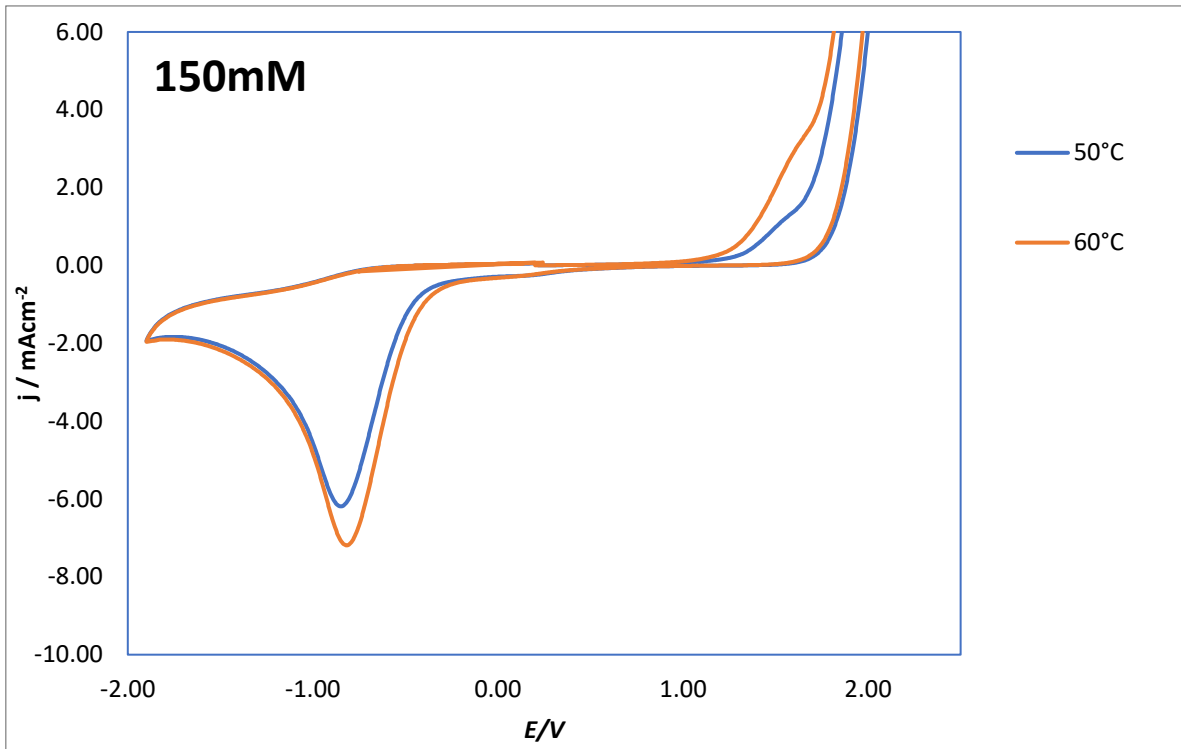


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos del DES ChCl:U y 150.0 mM LaCl₃, usando un ET de carbón vítreo. Velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹, las dos temperaturas de trabajo son indicadas en la Figura.

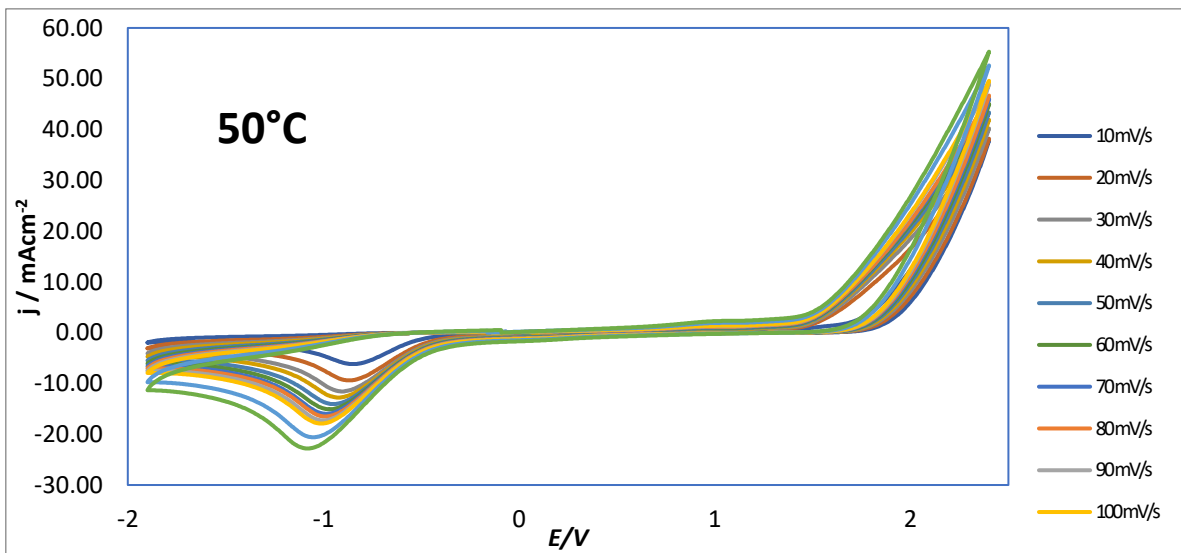


Figura 14. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 150.0 mM LaCl₃, usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 50 °C.

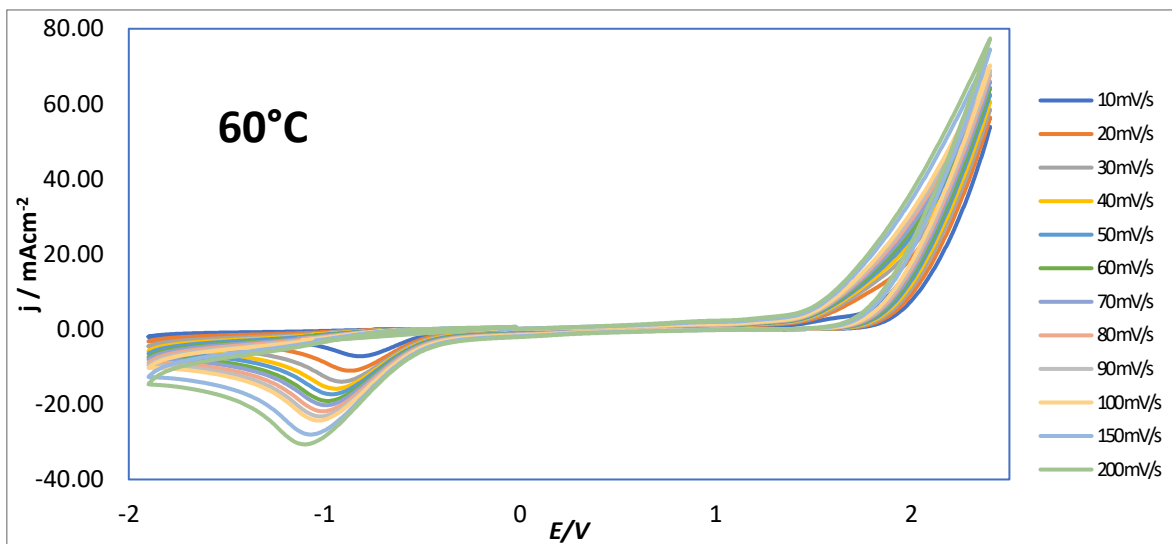


Figura 15. Voltamperometrías cíclicas de ChCl:U y 150.0 mM LaCl₃, usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 60 °C.

Para determinar la naturaleza de control del proceso, se usa la ecuación de Randles-Sevcik (5), como se muestra en la Figura 16. En la cual, la corriente de pico catódico obtenidas de la Figura 14 presenta un comportamiento lineal en función a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, teniendo en este caso nuevamente un control difusional.

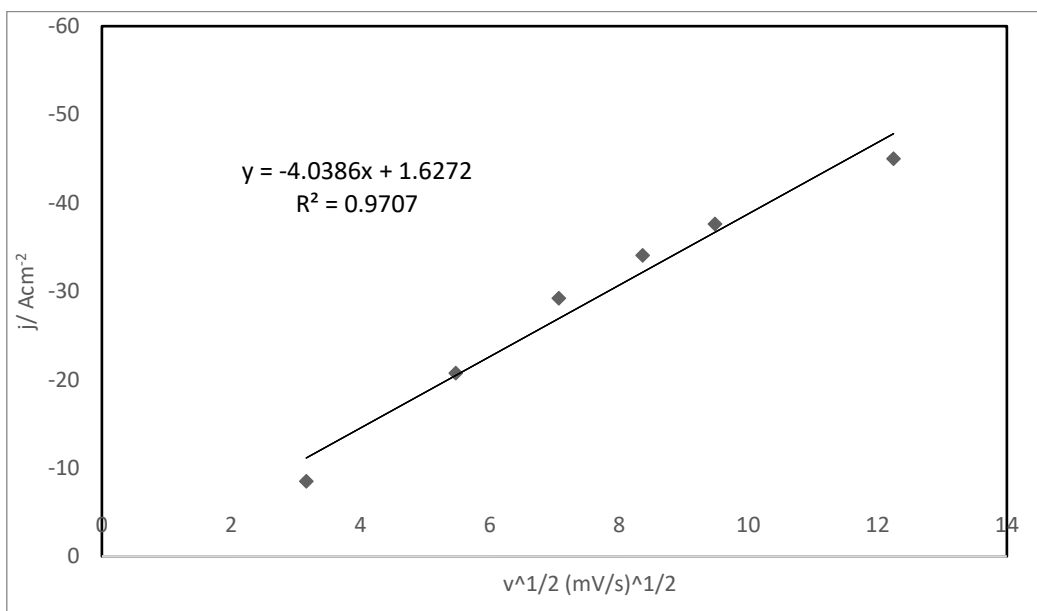


Figura 16. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 14 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 150.0 mM LaCl₃ a 50 °C.

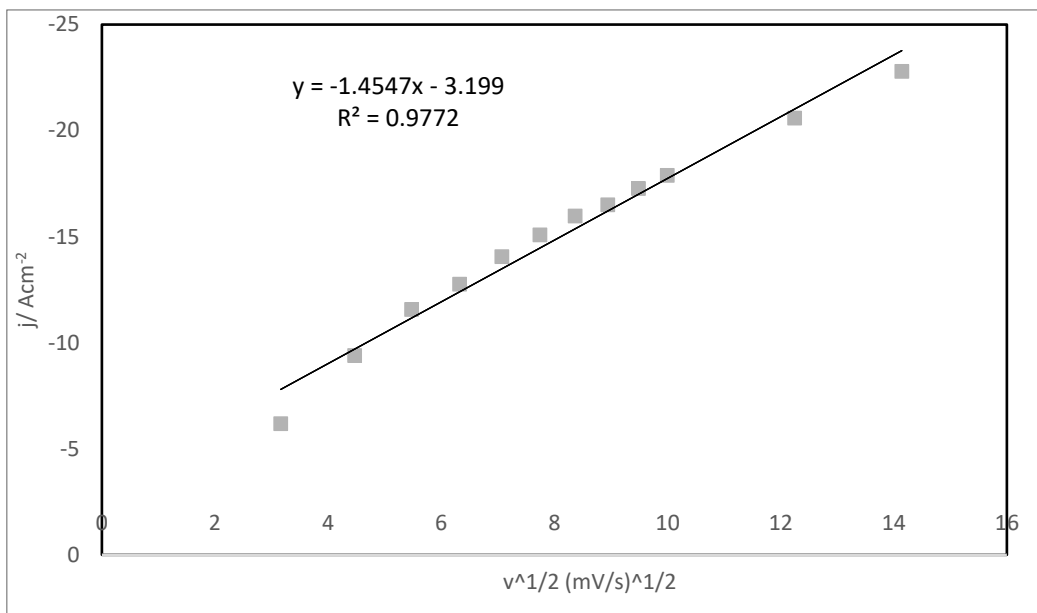


Figura 17. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 15 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 150.0 mM LaCl₃ a 60 °C.

Como se muestra en las Figuras 16 y 17, se confirma que con una concentración de 150.0 mM se tiene un comportamiento lineal, conforme a la ecuación de Randles-Sevcik (5), es por este motivo que a las temperaturas de 50 y 60 °C el proceso de electrodeposición de Lantano se encuentra controlado por difusión.

7.1.3 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 350.0 mM LaCl₃ a diferentes temperaturas.

Con uso de la voltamperometría cíclica se determinó el intervalo de potenciales para evaluar inicialmente la electrodeposición de La sobre carbón vítreo a partir de la solución de 350.0 mM LaCl₃ para cada una de las temperaturas (75 y 85 °C). El voltamperograma se inició desde el potencial de circuito abierto (OCP) en dirección catódica desde -1.7 a 1 V.

Los resultados voltamperométricos se muestran en la Figura 18 para las temperaturas de 75 y 85 °C y a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹.

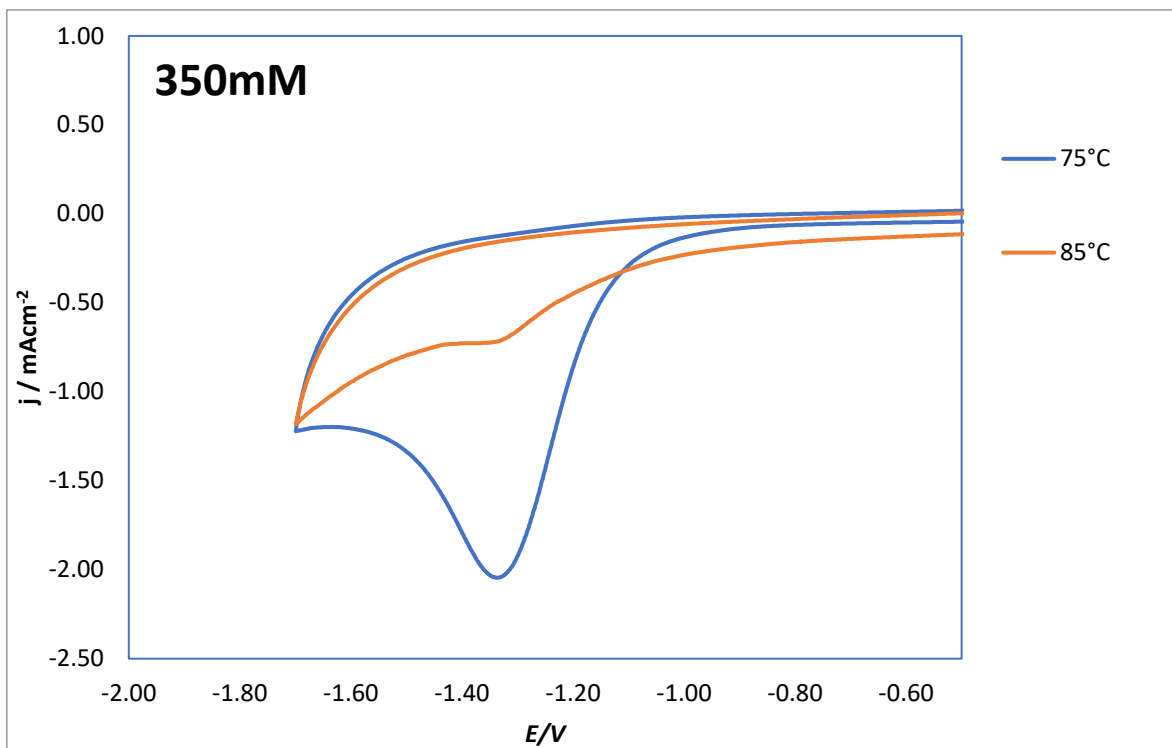


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos del DES ChCl:U y 350.0 mM LaCl₃, usando un ET de carbón vítreo. Velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹, las dos temperaturas de trabajo son indicadas en la figura.

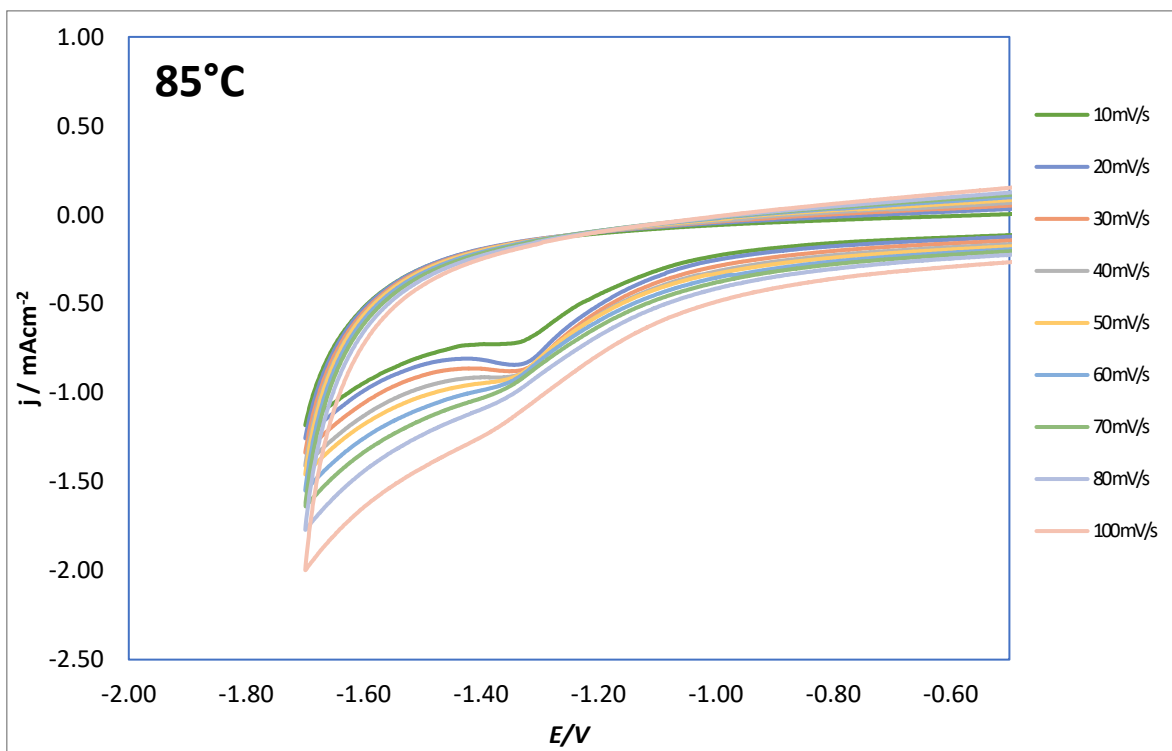


Figura 19. Voltamperometrías de ChCl:U y 350.0 mM LaCl₃, usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de 85 °C.

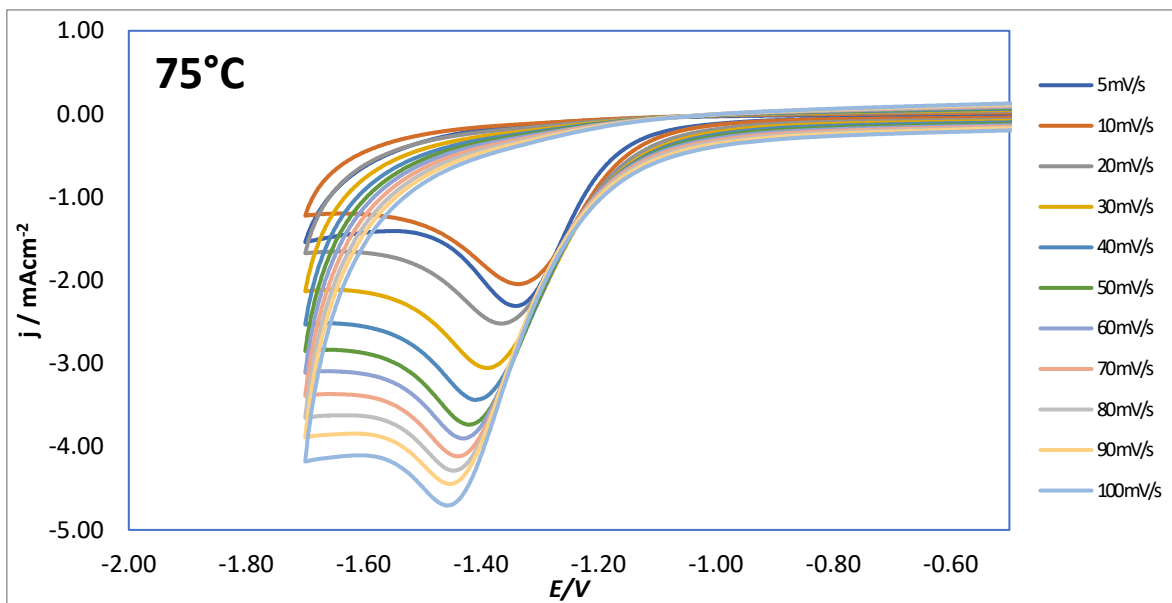


Figura 20. Voltamperométricas cíclicas de ChCl:U y 350.0 mM LaCl_3 , usando un ET de carbón vítreo a una temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para determinar la naturaleza de control del proceso a esta concentración y temperaturas, se utiliza la ecuación de Randles-Sevcik (5).

En la cual, la corriente del pico catódico obtenidas en la Figura 19 presenta un comportamiento lineal en función a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, teniendo en estas condiciones un control difusional del sistema.

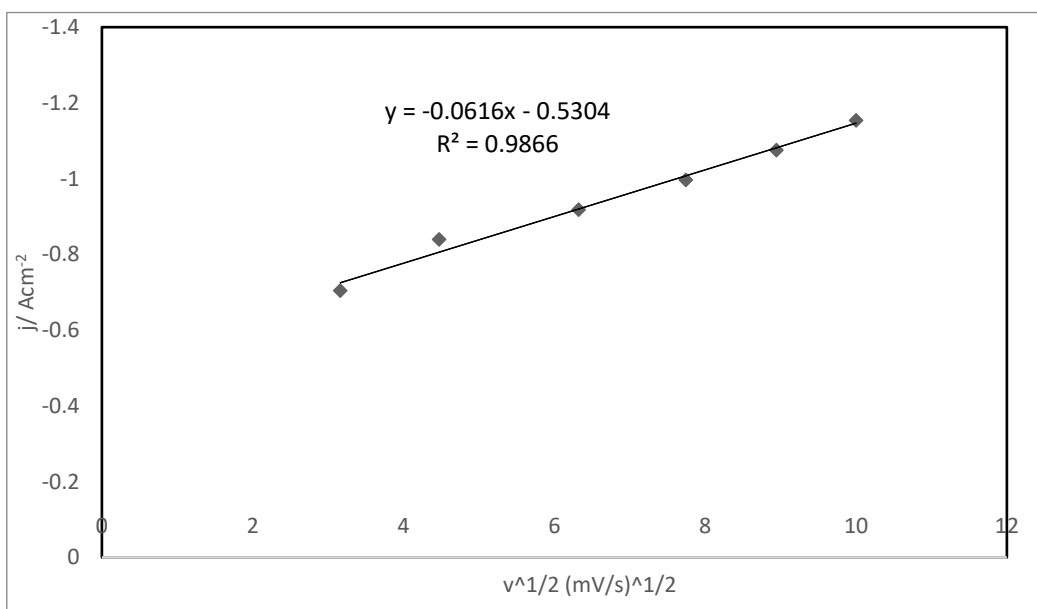


Figura 21. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 19 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 350.0 mM LaCl_3 a $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

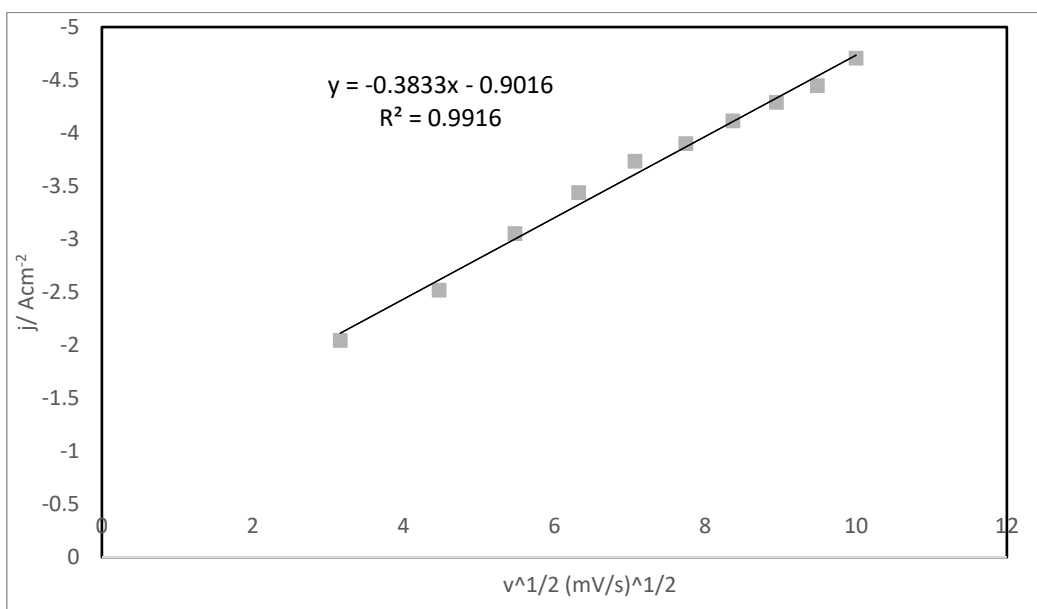


Figura 22. Densidad de corriente de pico catódico obtenidos de la Figura 20 en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el DES ChCl:U y 350.0 mM LaCl₃ a 75 °C.

Como se muestra en las Figuras 21 y 22, se confirmó el comportamiento lineal, conforme a la ecuación de Randles-Sevcik (5), por tal motivo las diversas temperaturas el proceso de electrodeposición de Lantano se encuentra controlado por difusión.

Al estar controlado el proceso por difusión, es necesario realizar los estudios cronoamperométricos a potenciales donde exista la reducción que fue determinado a partir de los estudios voltamperométricos realizados.

8 Análisis y discusión de resultados

8.1 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 80.0 mM LaCl₃ a diferentes temperaturas.

Se puede apreciar en la Figura 6, un aumento en la densidad de corriente, donde se identifica un pico bien definido en la dirección catódica cerca de un valor de potencial de -0.8 V asociado con la reducción de La (III), en el barrido inverso se tiene un pico de oxidación cerca de un potencial de 1.6 V.

Conforme la temperatura es mayor, se observa que la densidad de corriente aumenta y define el pico catódico, así como todo el perfil voltamperométrico debido a que disminuye la viscosidad y aumenta la conductividad.

En las Figuras 7-9 se representan las tres diferentes temperaturas de los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido en un electrodo de carbón vítreo, es posible ver que las intensidades de corriente en el pico catódico fueron mayores conforme la velocidad de barrido aumentó, ya que existió un incremento en la velocidad de reacción.

De acuerdo con las Figuras 10-12, se confirma un comportamiento lineal, conforme a la ecuación de Randles-Sevcik (5), es por esto que en las diferentes temperaturas del proceso de electrodeposición de lantano (III) se encuentran controladas por un sistema de difusión.

8.2 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 150.0 mM LaCl₃ a diferentes temperaturas.

En la Figura 13, se aprecia un aumento en la densidad de corriente, donde se define a un más el pico catódico comparado con la Figura 6. Esto es provocado porque se utilizó una concentración mayor de la sal precursora de La (III), 150.0 mM, el pico catódico se observa cerca de un valor de potencial de -0.8 V este se asocia con la reducción de La (III).

Se repite el fenómeno que conforme a la temperatura es mayor, la densidad de corriente aumenta y se define el pico catódico como se observa en las Figuras 14 – 15.

Como se muestra en las Figuras 16 – 17, se confirma que a una concentración de 150.0 mM LaCl₃ se tiene un comportamiento lineal conforme a la ecuación de Randles-Sevcik.

8.3 Voltamperometría cíclica de La (III) a partir de la solución de 350.0 mM LaCl₃ a diferentes temperaturas.

En la Figura 18, un aumento en la densidad de corriente, donde se identifica un pico bien definido en la dirección catódica cerca de un valor de potencial de -1.3 V asociado con la reducción de La (III).

Conforme la temperatura de 75 °C se observa que la densidad de corriente aumenta y define el pico catódico, así como todo el perfil voltamperométrico debido a que disminuye la viscosidad y aumenta la conductividad.

Se observa que en la Figura 19 que la definición de los picos catódicos disminuye esto puede ser provocado porque el DES a temperaturas muy elevadas comienza a degradarse con mayor facilidad.

De nuevo en la Figura 20, se observa un pico muy definido en dirección catódica entre los valores de -1.3 y -1.5 V, estos asociados con la reducción de La (III).

Se confirma un comportamiento lineal a esta concentración de 350.0 mM LaCl_3 en las Figuras 21-22, conforme a la ecuación de Randles-Sevcik (5), es por lo que las diferentes temperaturas del proceso de electrodeposición de lantano (III) se encuentran controladas por un sistema de difusión.

9 Conclusiones

- Conforme a los resultados experimentales obtenidos se concluye que es posible depositar La a partir de La (III) haciendo uso de los DES (cloruro de colina:urea) en una relación molar de 1:2.
- Las condición para lograr este electrodeposición es un intervalo de potencial de -1.7 a 1.0 V en voltamperometría cíclica cuando se utiliza este DES (Cloruro de colina: urea) por lo cual también se recomienda trabajar con una alta concentración de LaCl_3 y a diferentes temperaturas. El electrodeposición de La (III) a La (0) ocurre a las diferentes concentraciones (80, 150 y 350 mM) y temperatura (50, 60, 70 y 75 °C).
- La mejor condición para trabajar un electrodeposito de La (III) es con una concentración de 350 mM y a una temperatura de 75 °C, de acuerdo con los voltamperogramas se observó un aumento en la densidad de corriente, así queda demostrado que a temperaturas altas disminuye la viscosidad el DES y aumenta la conductividad.
- El uso de los DES formados por cloruro de colina: urea, son una excelente alternativa para recuperar los elementos de tierras raras y en particular de Lantano.

10 Referencias bibliográficas

- [1] Moore, Ryan J., Lanthanum:Compounds, Production, and Applications, Nueva York, Nova Science Publishers, Inc., 2010.
- [2] Alfred Golloch, Handbook of Rare Earth Elements, Alemania, De Gruyter, 2017.
- [3] Sophie Legeai, Sébastien Diliberto, Nicolas Stein, Clotilde Boulanger, Julien Estager, Nicolas Papiconomou, Micheline Draye. (2008). Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition. ELSEVIER, 10, 1661-1664.
- [4]. Z. Mahidashti, B. Ramezanzadeh, Influence of lanthanum as additive and post-treatment on the corrosion protection properties and surface morphology of mild steel chemically treated by a cerium conversion coating, ELSEVIER, 36 1112-1120, 2018.
- [5] M.Z. An, J.L. Wang, D.Z. Sun, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 891.
- [6] H. Matsuura, H. Numata, R. Fujita, H. Akatsuka, J. Phys. Chem. Sol. 66 (2005) 439
- [7] N. T. Nassar, Xiaoyue Du, and T.E. Graedel, Criticality of the Rare Earth Elements, Journal of Industrial Ecology, Volumen 19, Numero 6, 2015.
- [8]. Y.Huang, F.Cui, Surf. Coat. Tech.201(2007),5416.
- [9]. R. Zeller, L. Salvati, Corrosion.50(1994),457.
- [10]. R. H. Guo, S. Q. Jiang, C. W. M. Yuen, M. C. F. Ng, Journal of Applied Electrochemistry 39 (2009) 907-912
- [11]. S. K. Ghosh, P. K. Limaye, B. P. Swain, N. L. Soni, R. G. Agrawal, R. O. Dusane, A. K. Grover; Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4609–4618
- [12]. X. K. HE, B. Z. CHEN, G. S. HU, L. F. DENG, N. B. ZHOU, W. Z. TIAN, Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16 (2006) 223-228
- [13] P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez. (2013). *First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium.* Electrochimica Acta. 112 (2013), 149-158.
- [14] J.L. Anthony, J.F. Bennecke, J.D. Holbrey, E.J. Maginn, R.A. Mantz, R.D. Rogers, P.C. Trulove, A.E. Visser, T. Welton, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. Chapter 3.

- [15] S. Zein El Abedin, E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 1111.
- [16] I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad, in: D. Aurbach (Ed.), *Nonaqueous Electrochemistry*, Springer Science, 1999, p. 461.
- [17] T.L. Riechel, J.S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.* 19 (1992) 977
- [18] Legeai, S., Diliberto, S., Stein, N., Boulanger, C., Estager, J., Papaiconomou, N., & Draye, M. (2008). Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition. *Electrochemistry Communications*, 10(11), 1661-1664.
- [19] Zhang, Q., Yang, C., Hua, Y., Li, Y., & Dong, P. (2015). Electrochemical preparation of nanostructured lanthanum using lanthanum chloride as a precursor in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(6), 4701-4707.
- [20] E. Durand, J. Lecomte and P. Villeneuve. (2013). Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 115, 379-385.
- [21] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott and Karl s. Ryder, *Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. Chem. Rev.*, 114 (21), pp 11060–11082, October 10, 2014.
- [22] DEGAM, G. (2017). Deep eutectic solvents synthesis, characterization, and applications in pretreatment of lignocellulosic biomass. Doctor of Philosophy. South Dakota State University.
- [23] Diego A. Alonso, Alejandro Baeza, Rafael Chinchilla, Cecilia Gómez, Gabriela Guillena, Xavier Marset, Isidro M. Pastor, Diego J. Ramón, Diego Ros Níguez y Beatriz Saavedra. (2014). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de Química*, 2, 79-87.
- [24] Villagran, P. A. (2014). Estudio de separación de las tierras en medio sulfato mediante SX desde concentrados producidos por Minera BioLantánidos.
- [25] Janiak C. *Metal Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg pp. 3-4, 2014.
- [26] MILAN PAUNOVIC, MORDECHAY SCHELESINGER. (2006). *FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION*. New Jersey: John Wiley & Sons.

[27] P. Kissinger, T. Heineman, R. William. (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. New York: Marcel Dekker, Inc.

[28] Tang, S.; Baker, G. A.; Zhao, H. "Ether-and Alcohol-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: Attractive Properties and pplications". Chem. Soc. Rev. (2012), 41, 4030–4066.

[29] Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jerome, F. "Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications". Chem. Soc. Rev. (2012), 41, 7108–7146.

11 Entregables comprometidos en la propuesta

Al concluir con el proyecto, se entregará un escrito detallado en formato PDF, en un CD del Proyecto de Integración de Ingeniería Metalúrgica.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica

Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica

**“Electrodeposición de lantano a partir de un disolvente eutéctico profundo
formado por cloruro de colina y urea sobre carbón vítreo”**

Trimestre lectivo: 19-P

Alumno: Jesus Humberto Assad Castell

Matrícula: 2133035259

al213303035259@azc.uam.mx

Asesor: Dr. Mario Alberto Romero Romo

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales

mariusromo@hotmail.com

Asesora: Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Profesor-Investigador, Departamento de Materiales

mgmy@correo.azc.uam.mx

Octubre 2019

Electrodeposición de lantano a partir de un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea sobre carbón vítreo

Octubre 2019

En caso de que el Comité de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica apruebe la realización de la presente propuesta, otorgamos nuestra autorización para su publicación en la página de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.



Dr. Mario Alberto Romero Romo

Asesor



Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Asesora



Jesus Humberto Assad Castell 2133035259

Alumno

Índice

1. Introducción:	4
2. Antecedentes:	5
3. Objetivos	9
4. Hipótesis:	10
5. Justificación	10
6. Metodología:	11
7. Cronograma de Actividades:	13
8. Análisis de costos:	14
9. Entregables:	14
10. Referencias:	15

1. Introducción:

Partiendo de las tierras raras, que son 17 elementos químicos que han tomado gran relevancia en la última década, debido a sus aplicaciones, por lo que han tomado un papel estratégico en la vida moderna a nivel mundial. Hoy en día las tierras raras son consideradas elementos estratégicos, que juegan un papel geopolítico importante en las economías desarrolladas.

El lantano es un elemento de las tierras raras, que tiene gran relevancia junto con el cerio. [7] El lantano es el segundo elemento de las tierras raras más utilizado, por lo que su estudio es importante, debido a que en su conjunto las tierras raras en su proceso de extracción generan grandes cantidades de sustancias tóxicas y dañinas para el ambiente, aunado a esto, en la actualidad el reciclaje de las tierras raras es casi inexistente, mientras que en otros metales utilizados el reciclaje es de gran facilidad. Por lo que es importante el diseño, investigación y desarrollo de métodos alternativos que tenga como eje central el cuidado del ambiente, el ahorro energético y la rentabilidad económica.

El concepto de “química verde” surgió en los años noventa, el que en general, consiste en el diseño de productos y procesos químicos para reducir el uso de sustancias peligrosas, así como la disminución del impacto ambiental de la industria. Por otra parte, este proyecto trata en particular el tema de la extracción de un elemento de tierras raras utilizando Disolventes Eutécticos Profundos (DES, por sus siglas en inglés), con el fin de estudiar la eficiencia del DES en la extracción del lantano, así como también estudiar este elemento, lo anterior mediante la técnica electroquímica de electrodeposición. [9]

Los DES son disolventes, que presentan ventajas debido a su bajo costo, su baja o nula toxicidad, y biodegradabilidad. Estos son sistemas conformados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases de Lewis o Bronsted, llamados eutécticos, debido que se forman a partir de dos componentes, con diferentes puntos de fusión, altos, y que al formarse el DES este tiene un punto de fusión muy bajo, eutéctico. [10]

El DES a utilizar en este caso, Cloruro de Colina (ChCl) con Urea, debido a que este en particular es uno de los DES más estudiados hasta ahora, es un DES tipo tres conformado por una sal de amonio cuaternaria y un donante de enlace de hidrogeno. [12] Este tipo de DES es fácil de preparar, económico y relativamente no reactivos con agua, no es tóxico y además es biodegradable.

La electrodeposición es la técnica electroquímica que se utilizará para depositar nanopartículas del lantano y el estudio del DES como disolvente en la electrodeposición de lantano. La electrodeposición se llevará a cabo con el uso de una celda electroquímica conformada por los electrodos de trabajo, electrodo de referencia y auxiliar. [13]

2. Antecedentes:

Tierras raras

Los materiales conocidos como tierras raras poseen varios nombres, tales como elementos de tierras raras (REE), metales de tierras raras (REM), óxidos de tierras raras o materiales de tierras raras. Esencialmente, los elementos de tierras raras se clasifican en dos categorías distintas: elementos ligeros de tierras raras (LREE, por sus iniciales del inglés) y elementos pesados de tierras raras (HREE, idem). Las tierras raras se componen de un conjunto de 17 elementos químicos que se enumeran en la tabla periódica, que incluyen 15 lantánidos, más el escandio e itrio; éstos se consideran elementos de tierras raras porque tienden a ocurrir en los mismos depósitos centrales que los lantánidos y exhiben propiedades químicas idénticas. [1]

El término “tierras raras” se utilizó por primera vez a fines del siglo XVIII y principios del siglo XIX, para referirse a minerales que contienen elementos de tierras raras y algunos otros metales; posteriormente se asoció el nombre de “Elementos de tierras raras” únicamente al conjunto específico diecisiete elementos mencionados anteriormente.

De hecho, en términos de su abundancia general en la corteza terrestre, los elementos de las tierras raras no son particularmente raros. En promedio, como proporción de la corteza continental terrestre, el Cerio (Ce) es el más abundante, con 43 partes por millón, seguido del Lantano con 20 partes por millón y Neodimio con 20 partes por millón. [2]

A pesar de su abundancia, es poco común encontrar elementos de tierras raras en concentraciones suficientes como para que la extracción sea económicamente viable. Los minerales de tierras raras tienen baja tendencia a concentrarse en depósitos explotables, en consecuencia, la mayor parte del suministro mundial proviene unas de pocas fuentes.

Los principales depósitos explorados durante los últimos años se encuentran en China, además de Rusia, Australia, E.U.A. y Kazajistán [3]. Los elementos de tierras raras (REE) desempeñan un papel cada vez más crítico en la economía mundial debido a su uso y aplicación generalizados en muchas industrias, incluidas la de los semiconductores, los imanes, los catalizadores, entre otros.

Teniendo en cuenta su aplicación generalizada en la economía moderna tanto para aplicaciones en medicina, industria metalúrgica, tecnología de gama alta como es la industria militar, y gran variedad de aplicaciones en la electrónica. Los REE se consideran materiales críticos, debido a su relativa escasez y altos costos de extracción, en la actualidad las investigaciones para la extracción, procesamiento y reciclaje aumentan cada año. Hoy en día los REE se separan utilizando un sistema de sales fundidas a alta temperatura debido a sus potenciales de reducción extremadamente catódicos. Este proceso de alta temperatura agrega enormes costos y desafíos operativos a las separaciones de los REE. Por lo que encontrar métodos alternativos de extracción, es central para el diseño de procesos que cuiden el ambiente. [4]

Desde 2009, China, tiene un papel central en la producción de estos elementos (97% de la producción mundial), con una política de extracción de tierras raras para su venta a nivel mundial como materia prima para las diferentes industrias del mundo, en este año, China cambia su posición respecto a las tierras raras, y decide introducir cuotas de producción, cuotas de exportación e impuestos a la exportación, con una política ambiental severa, que derivo en no otorgar nuevas licencias de minería para la extracción de tierras raras.

Esto causó ansiedad en todo el mundo entre los fabricantes de equipos de alta tecnología, debido a que gran parte de las aplicaciones de alta tecnología de hoy en día no son factibles sin elementos de tierras raras. Ejemplos notables son los dispositivos de almacenamiento, teléfonos inteligentes, televisores y monitores de pantalla plana, baterías recargables (domésticas y automotrices), en resumen, tecnología de gama alta con propiedades únicas que tiene como base las tierras raras. Otros son láseres, fuertes imanes permanentes para generadores eléctricos, polvos para pulir vidrio y lámparas de bajo consumo. Este período, que comenzó en 2009 y se conoce como la "Crisis de tierras raras", causó que el tema de las tierras raras fuera discutido ampliamente en instituciones de investigación, universidades, órganos de gobierno, y por la sociedad en general. [1]

Lantano

El lantano (La) es un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras con número atómico 57. Se encuentra en algunos minerales de las tierras raras, generalmente en combinación con Cerio y otros elementos de tierras raras. [5] En su forma elemental, es un metal de color blanco plateado con una brillantez significativa. Además, es lo suficientemente blando para cortarlo fácilmente en trozos con una navaja. Reacciona positivamente con nitrógeno, carbono elemental, selenio, boro, fósforo, silicio, y otros más. Es muy reactivo a la intemperie con el oxígeno del aire y a temperatura ambiente, por lo cual tiende a formar un óxido metálico, que además se combina fácilmente con otros minerales.

El lantano y sus aleaciones se caracterizan por poseer propiedades especiales que se han aplicado al desarrollo de materiales funcionales, como los magnéticos, termoeléctricos, electrodos para baterías de Ni-MH, materiales fotocatalíticos, revestimientos de barrera térmica o películas dieléctricas. También se ha informado que la adición de elementos de tierras raras es efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión del acero. [6]

Respecto al uso del lantano en la metalurgia, una de sus aplicaciones más relevantes es como aditivo en porcentajes mínimos en conjunto con el cerio, para aumentar la resistencia a la corrosión a nivel superficial, con la variante de que el lantano puede ser utilizado como aditivo o solo como recubrimiento superficial. [7]

Las soluciones acuosas no son adecuadas para la electrodeposición de lantano a medida que el hidrógeno evoluciona antes de la electrodeposición del metal. La electrodeposición de lantano se realiza convencionalmente en disolventes orgánicos o sales fundidas a alta temperatura, ambos medios presentan inconvenientes importantes. Los disolventes orgánicos son volátiles e inflamables. Las sales fundidas son altamente corrosivas y la

electrodeposición debe realizarse a alta temperatura. Además, ambos medios son higroscópicos y necesitan trabajar en atmósfera inerte. [6]

En la actualidad, los países en los que se genera entre el 90 y 95% de la producción mundial son: Estados Unidos, China y Australia. [8]

Disolventes eutécticos profundos.

Desde los años noventa, que surgió el concepto de “química verde” que consiste en diseñar productos y procesos químicos para reducir el uso de sustancias peligrosas, un conjunto creciente de estudios se ha dedicado al descubrimiento de nuevos medios de reacción adecuados para los procesos electroquímicos. Los primeros esfuerzos se centraron en el desarrollo de líquidos iónicos (IL), que resultan de la combinación de un catión orgánico (principalmente piridinio o imidazolio) con una amplia gama de aniones. Estos solventes fueron la primera alternativa potencialmente buena a los solventes orgánicos, debido a que no son volátiles, a su estabilidad térmica, a sus altas propiedades de solvatación y su posibilidad de ser usados a temperatura ambiente. Las principales limitaciones de estos líquidos iónicos son su costo, su difícil síntesis y su necesidad de ser altamente puros ya que la presencia de impurezas puede afectar seriamente sus propiedades, además de que su posible toxicidad y la muy baja biodegradabilidad con la que cuentan. [9]

Debido a estas limitaciones a principios de los años 2000 se desarrolló una nueva generación de medios: los disolventes eutécticos profundos (DES), estos son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases de Lewis o Bronsted que pueden contener una gran variedad de especies aniónicas y/o catiónicas. Los líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos tienen propiedades físicas similares como lo son punto de fusión cercano a la temperatura ambiente, exhiben baja volatilidad y una alta estabilidad térmica [10]. Pero a diferencia de la mayoría de los líquidos iónicos, los DES son biodegradables, baratos y muy fáciles de preparar. Gracias a esto los DES se han estudiado en mayor medida en los últimos años.

Los disolventes eutécticos profundos se definen como mezclas eutécticas formadas entre sales de amonio cuaternario, fosfonio o sulfonio y donantes de enlaces de hidrogeno (HBD) con la temperatura de congelación más baja que sus componentes. [11]

Los DES se clasifican en general en cuatro categorías dependiendo de la naturaleza del agente complejante utilizado. Los DES Tipo I están compuestos de sal de amonio cuaternario y cloruro de metal, el tipo II está compuesto de sal de amonio cuaternario y el hidrato de cloruro de metal, el tipo III está compuesto de la sal de amonio cuaternario y el donante de enlace de hidrogeno (HBD), como aminas, amidas, alcoholes y ácidos carboxílicos, que forman un eutéctico con un punto de fusión significativamente más bajo que el de sus componentes individuales y el tipo IV están compuestos de cloruro de metal y el donante de enlace de hidrogeno.[12]

El presente trabajo hace énfasis en los DES de tipo III porque son fáciles de preparar, económicos, ajustables, relativamente no reactivos con agua y muchos no son tóxicos y biodegradables.

Uno de los ejemplos más explícitos es la mezcla de un mol de cloruro de colina y dos moles de urea (con puntos de fusión de 247 y 133 ° C, respectivamente) que dan como resultado un DES que tiene un punto de fusión de doce grados centígrados. En el punto eutéctico, cada ión cloruro proporcionado por la sal de amonio está complejado por dos moléculas de urea. [9]

Debido a sus propiedades únicas, los DES tienen una amplia gama de aplicaciones, tales como síntesis orgánicas, biocatálisis o electroquímica. La principal aplicación de los DES en electroquímica es para la electrodeposición de metales, debido que tiene la ventaja de que las sales de metales son altamente solubles. Las películas metálicas más gruesas se pueden depositar más fácilmente en los DES porque el efecto de pasivación no se observa debido a la alta solubilidad de los óxidos e hidróxidos metálicos en los DES.

Se ha estudiado una variedad de procesos de reducción de metales en los DES, incluidos Zn, Sn, Cu, Ni, Ag, Cr, Al, Co y Sm. Los depósitos metálicos se pueden obtener mediante técnicas electroquímicas, la morfología y la adhesión del depósito a menudo dependen en gran medida de la densidad de corriente, como se observa en los electrolitos acuosos; La morfología de los depósitos metálicos también puede ajustarse variando la composición del DES y utilizando aditivos. Cinco procesos de deposición de metales se han estudiado con bastante detalle y discutidos en forma detallada: cromo, aluminio, cobre, níquel y zinc. Cada uno de estos resalta diferentes aspectos del comportamiento de los iones metálicos que son diferentes de las soluciones acuosas y deben considerarse en aplicaciones a gran escala. Los DES ahora están emergiendo como medios adecuados para la síntesis de forma controlada de nanopartículas que podrían ser clave en aplicaciones como electro-catalizadores, sensores electroquímicos, baterías de aire y celdas de combustible. [10]

El tema central de este trabajo es la obtención de nanopartículas, mediante la electrodeposición de lantano en carbón vitreo, que es una técnica electroquímica, es aquí donde los DES tienen una aplicación relevante como disolvente de la sal metálica de cloruro de lantano.

Cloruro de colina

El cloruro de colina (ChCl) se produce en la escala de toneladas métricas por año como un aditivo para la alimentación de pollos y una amplia gama de otras aplicaciones. Entre sus ventajas, se encuentra el que es un aditivo económico, alrededor de dos dólares por kilogramo. Otras de las ventajas del ChCl es su biodegradabilidad y no toxicidad. Por lo tanto, no es peligroso incluso si se libera nuevamente en la naturaleza como ChCl o su mezcla eutéctica profunda. Por lo tanto, los DES basados en ChCl tienen gran potencial para ser utilizados en procesos de extracción, síntesis, etc. Debido a las posibles ventajas económicas y medioambientales. [11]

Urea

La urea es un compuesto natural, biocompatible y ambientalmente seguro que se usa ampliamente en fertilizantes como fuente de nitrógeno. El nitrógeno en la urea también lo convierte en una buena opción para la alimentación del ganado. [11]

Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso, mediante el cual se obtienen materiales en estado sólido por medio de una reacción electroquímica en presencia de una fase líquida, llamada electrolito. Esto ocurre por la transferencia de carga entre el electrodo y los iones metálicos disueltos en el electrolito, lo que resulta en la deposición de esa especie de metal sobre la superficie del electrodo. [13]

3. Objetivos

General:

- ▶ Estudiar la cinética de nucleación y crecimiento de electrodepósitos de lantano, a partir de una disolución compuesta por un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina y urea, y el Cloruro de Lantano como sal precursora.

Específicos:

- ▶ Realizar la síntesis del disolvente eutéctico profundo (ChCl:Urea)
- ▶ Evaluar la influencia de la concentración de iones lantano, La (III), mediante técnicas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA) para el electrodepósito de lantano
- ▶ Analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y ajustar no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la cinética de la nucleación y crecimiento.
- ▶ Realizar la caracterización de los electrodepósitos de Lantano sobre el carbón vítreo a través de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

Operativos:

- ▶ Preparar el disolvente eutéctico profundo (ChCl-Urea), constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea en proporción de masa molar de 1:2, a 50, 60 y 70 °C.
- ▶ Obtener la disolución 80.0 mM de cloruro de lantano (LaCl_3) en el DES a utilizarse (ChCl-Urea)
- ▶ Electrodepositar lantano a partir de un DES utilizando cloruro de lantano (LaCl_3) como sal precursora.

- ▶ Analizar mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) el electrodeósito de lantano, en el DES a diferentes temperaturas y observar el efecto que tienen sobre el electrodeósito.
- ▶ Obtener microscopías electrónicas de barrido y espectros de energía dispersiva de rayos X para caracterizar el tamaño, morfología distribución y composición de los electrodeósitos.

4. Hipótesis:

- ▶ Las nanopartículas de lantano se electrodepositan sobre un electrodo de carbón vítreo, usando un disolvente eutéctico profundo, constituido por cloruro de colina: urea en una relación molar de 1:2, siendo el electrodeósito de lantano dependiente del potencial y de las temperaturas de 50, 60 y 70 °C.

5. Justificación

Ambiental: El lantano es el segundo elemento de las tierras raras más utilizado, por lo que su estudio es importante, debido a que en su conjunto las tierras raras en su proceso de extracción generan grandes cantidades de sustancias tóxicas y dañinas para el ambiente, aunado a esto, en la actualidad el reciclaje de las tierras raras es casi inexistente, mientras que en otros metales utilizados el reciclaje es de gran facilidad. Por lo que es importante el diseño, investigación y desarrollo de métodos alternativos que tenga como eje central el cuidado del ambiente, el ahorro energético y la rentabilidad económica.

Científico – técnica: Los Disolventes Eutécticos Profundos (DES por sus siglas en inglés) son biodegradables, baratos y muy fáciles de preparar respecto de otras técnicas de reciclaje o recuperación de metales.

Social: El presente proyecto contribuye con la información relevante respecto a la generación de nuevos métodos de extracción, procesamiento y reciclaje del Lantano, a pesar de su abundancia, es poco común encontrar a este elemento de las tierras raras en concentraciones suficientes como para que la extracción sea económicamente viable, amigable con el medio ambiente y no sea nocivo para la vida humana.

6. Metodología:

El trabajo experimental se llevará a cabo en las instalaciones de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, en el edificio W primer piso dentro del Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales.

- **Elaboración del disolvente eutéctico profundo**

El disolvente eutéctico profundo se elaborará mediante la mezcla de sus dos constituyentes cloruro de colina y urea en relación molar 1:2, se mantendrá en agitación constante a 50, 60 y 70 grados Celsius. Se utilizará una parrilla eléctrica y utilizando un agitador magnético.

- **Preparación de las disoluciones**

El cloruro de lantano (LaCl_3) se agregará en una concentración de 80.0 mM al DES, manteniendo la disolución en una agitación constante a las temperaturas de 50, 60 y 70 grados Celsius utilizando como en el paso anterior parrilla eléctrica y agitador magnético.

- **Electrodeposición de Lantano**

Se utilizará una celda electroquímica compuesta por tres electrodos:

- 1) Electrodo de trabajo (ET), carbón vitreo pulido con alúmina 0.3 μm .
- 2) Contra-electrodo (CE), espiral de platino de alta pureza
- 3) Electro de referencia (ER), alambre de plata

El DES será utilizado como disolvente de la sal precursora del metal (LaCl_3) y como electrolito. Se conectará la celda electroquímica a un potenciostato-galvanostato de la marca ModuLab Solartron Analytical con el objetivo de realizar voltamperometría cíclica y cronoamperometría, conectados a una computadora para ser operados con el software ModuLab.

La voltamperometría cíclica será estudiada en una ventana de potencial desde el potencial de 1.2 a 1.0 V con el fin de realizar la electrodeposición de lantano a las temperaturas de 50, 60 y 70 °C, con diferentes velocidades de barrido (100 a 5.0 mVs^{-1}), disminuyendo de 100 a 20 mVs^{-1} en un escalón de 20 mVs^{-1} y posteriormente de 20 a 5 mVs^{-1} en un escalón de 5 mVs^{-1} , para conocer el tipo de control del sistema (difusión, adsorción o mixto), también encontraremos el potencial en donde el lantano se reduce para posteriormente realizar las cronoamperometrías.

Las cronoamperometrías que serán evaluadas a temperaturas de 50, 60 y 70 grados Celsius para analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y ajustar no linealmente con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para poder determinar la naturaleza de la nucleación, así como la frecuencia de nucleación (A), densidad de sitios activos (N_0) y el coeficiente de difusión (D_0).

Ambas técnicas electroquímicas se realizarán con un mínimo de 3 veces para garantizar la reproductibilidad y obtener una desviación estándar.

- **Caracterización de la superficie**

Las muestras de lantano electro depositado en el carbón vítreo serán caracterizadas por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía de energías dispersas de rayos X (EDS). Utilizaremos un Microscopio electrónico SUPRA 55 P, Carl Zeiss y software de análisis de imagen. Las muestras de carbón vítreo con el electrodepósito de lantano se colocarán en el porta-muestras cilíndrico de aluminio sobre cinta de carbono.

7. Cronograma de Actividades:

Las actividades han sido calendarizadas a lo largo de doce semanas, ya que la realización de este proyecto será de un trimestre.

1100119. Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica

Actividad	Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisión bibliográfica													
Elaboración del disolvente eutéctico profundo, cloruro de colina:urea 1:2 molar													
Preparar disoluciones 80.0 mM de Cloruro de lantano en el DES cloruro de colina:urea													
Electrodeposición usando voltamperometría cíclica (VC) a 50, 60 y 70 °C													
Electrodeposición usando Cronoamperometría (CA) a 50, 60 y 70 °C													
Evaluación de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente													
Caracterización de electrodeósitos mediante SEM y EDX													
Análisis de resultados													
Redacción del proyecto de integración													
Presentación de resultados													

8. Análisis de costos:

Concepto	Costo unitario	Cantidad	Costo total
Asesorías			
Dr. Mario Alberto Romero Romo	\$250.00/sesión	10 sesiones	\$2,500.00
Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha	\$250.00/sesión	10 sesiones	\$2,500.00
Equipo utilizado			
Potenciostato-galvanostato Solartron Analytical modelo ModuLab	\$150.00	20 horas	\$3,000.00
Microscopio electrónico de barrido (SEM) SUPRA 55 PV	\$1,700.00	3 sesiones	\$5,100.00
Material utilizado			
Cloruro de lantano $\geq 99.99\%$. Bote de 5 gr Sigma Aldrich	\$2,388.00	5 gr	\$2,388.00
Cloruro de colina $\geq 98\%$. Bote de 1Kg Sigma Aldrich	\$2,477.00	150 gr	\$372.00
Urea. Bote de 5kg Sigma Aldrich	\$6,777.00	150 gr	\$1,017.00
Óxido de plata (I) 99.0%. Bote de 50gr Sigma Aldrich	\$5,134.00	0.177 gr	\$18.50
Electrodo de alambre de platino de alta pureza	\$6,224.00	1 pza.	\$6,224.00
Electrodo de alambre de plata	\$1,139.00	1 pza.	\$1,139.00
Electrodo de carbón vítreo	\$3,547.00	1 pza.	\$3,547.00
Agitador Magnético, barra Agitadora 2mm X 8mm	\$117.00	1 pza.	\$117.00
Agitador Magnético, barra Agitadora 51mm X 10mm	\$175.00	1 pza.	\$175.00
Espátula de acero inoxidable para laboratorio	\$60.50	1 pza.	\$60.50
Caimán	\$6.00	3 pza.	\$18.00
Termómetro de mercurio para laboratorio	\$215.00	1 pza.	\$215.00
Matraz aforado de 50 ml	\$290.00	1 pza.	\$290.00
Vaso de precipitado 500ml	\$71.00	1 pza.	\$71.00
Celda de vidrio 100ml de 3 electrodos	\$1,847.00	1 pza.	\$1,847.00
Parrilla de calentamiento con agitación	\$15.00/hora	25 horas	\$375.00
Total			\$30,974.00

9. Entregables:

Al concluir con el proyecto, se entregará un escrito detallado en formato PDF, en un CD del Proyecto de Integración en Ingeniería Metalúrgica.

10. Referencias:

- [1] London, G. S. (2011). Rare Earth Elements
- [2] Moore, Ryan J., Lanthanum : Compounds, Production, and Applications, Nueva York, Nova Science Publishers, Inc., 2010.
- [3] Villagran, P. A. (2014). *Estudio de separación de las tierras en medio sulfato mediante SX desde concentrados producidos por Minera BioLantánidos.*
- [4] Prashant Bagri, H. L. (2018). Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements. *Electrochemistry Communications*
- [5] Ryan J. Moore. (2010). LANTHANUM. Compounds, Productions and Applications.. New York: Nova Science Publishers, Inc..
- [6] Sophie Legeai, Sébastien Diliberto, Nicolas Stein, Clotilde Boulanger, Julien Estager, Nicolas Papiconomou, Micheline Draye.. (2008). Room-Temperature Ionic Liquid For Lanthanum Electrodeposition. Elsevier, 10, 1661-1664.
- [7]. Z. Mahidashti, B. Ramezanzadeh, Influence of lanthanum as additive and post-treatment on the corrosion protection properties and surface morphology of mild steel chemically treated by a cerium conversion coating, ELSEVIER, 36 1112-1120, 2018.
- [8] Luis Felipe Chazaro Ruiz. (30 de Julio, 2019). LANTANO. Revista Ciencia y Cultura, 2, 5.
- [9] E. Durand, J. Lecomte and P. Villeneuve. (2013). Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. Eur. J. Lipid Sci. Technol, 115, 379-385.
- [10] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott and Karl s. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. *Chem. Rev.*, 114 (21), pp 11060–11082, October 10, 2014.
- [11] Degam, G. (2017). *Deep Eutectic Solvents Synthesis, Characterization And Applications In Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass.* Doctor of Philosophy. South Dakota State University.
- [12] Diego A. Alonso, Alejandro Baeza, Rafael Chinchilla, Cecilia Gómez, Gabriela Guillena, Xavier Marset, Isidro M. Pastor, Diego J. Ramón, Diego Ros Níguez y Beatriz Saavedra. (2014). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de Química*, 2, 79-87.
- [13] Milan Paunovic, Mordechay Schelesinger. (2006). *Fundamentals Of Electrochemical Deposition.* New Jersey: John Wiley & Sons.