

Comportamiento electroquímico del ión Cu(I) sobre electrodo de Platino en el DES (“Deep Eutectic Solvent”) Cloruro de colina- Urea 1:2

Enrique Barrado¹, Evelin Gutiérrez², José Antonio Rodríguez², Yolanda Castrillejo¹

¹UIC090/Dpto. de Química Analítica. F. Ciencias. U. Valladolid. SPAIN

²Area Académica de Química, UAEH. Pachuca, Hidalgo, México.

1.-INTRODUCCIÓN

El término DES (Deep Eutectic Solvents) fue introducido por primera vez en 2003 por Abbott et al. [1] y hace referencia a una mezcla de dos o más componentes que forman un eutéctico caracterizado por un punto de fusión mucho menor que el de cada uno de sus elementos por separado [2]. Normalmente estos disolventes están constituidos por una sal de un haluro, generalmente cloruro de colina (ChCl), y un donador de enlaces de hidrógeno como la urea, etilenglicol, ácido malónico, etc. (Fig.1).

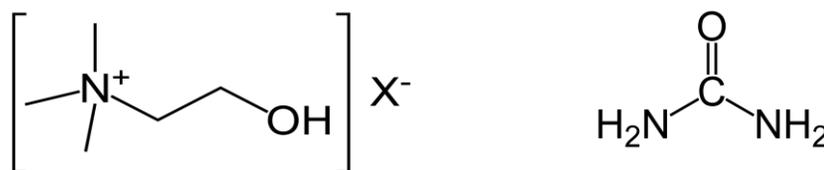


Figura 1: Haluro de N,N,N, trimetiletanolamonio (X = Cl) y Urea

La formación de este líquido homogéneo se debe a la capacidad de la urea para formar enlaces de hidrógeno con los aniones cloruro de la colina (Fig.2), produciendo un enorme descenso del punto de fusión (Fig.3).

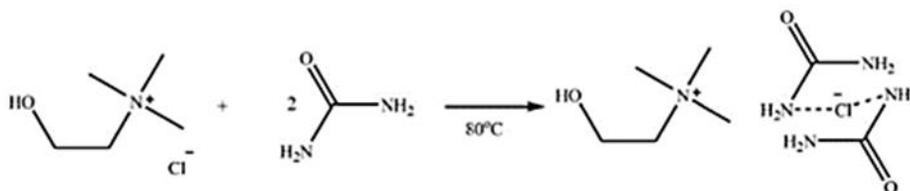


Figura 2. Deep Eutectic Solvents mediante interacción con enlaces de hidrógeno.

El creciente desarrollo de los DES en las últimas décadas ha permitido aumentar su campo de aplicación y desplazar a los disolventes orgánicos tradicionales debido a la necesidad de crear alternativas ecológicas y respetuosas con el medio ambiente, minimizando así los efectos contaminantes y perjudiciales para la salud que conllevan determinados procesos químicos [3]. Además los DES derivados del ChCl [3], se consideran dentro del novedoso concepto de NADES (Natural Deep Eutectic Solvents), que hace referencia a aquellos eutécticos sintetizados a partir de sustancias tales como aminoácidos, azúcares, componentes celulares, ácidos orgánicos y derivados de colina, principalmente [4].

En esta comunicación se presenta el estudio de algunas propiedades del DES Cloruro de colina-Urea 1:2 a 333,15 K y el comportamiento electroquímico del Cu(I) sobre electrodo de Pt en este medio.

2.-RESULTADOS

La Figura 3 muestra cómo varía el punto de fusión de la mezcla cloruro de colina (ChCl) y urea, a partir de 302°C y 133°C, respectivamente, que son los de los compuestos puros, comprobando que para una proporción 1:2 de los mismos, se obtenía el eutéctico correspondiente cuyo punto de fusión es 12°C. En las Figuras 4 y 5 puede observarse cómo lo hacen la densidad y la viscosidad.

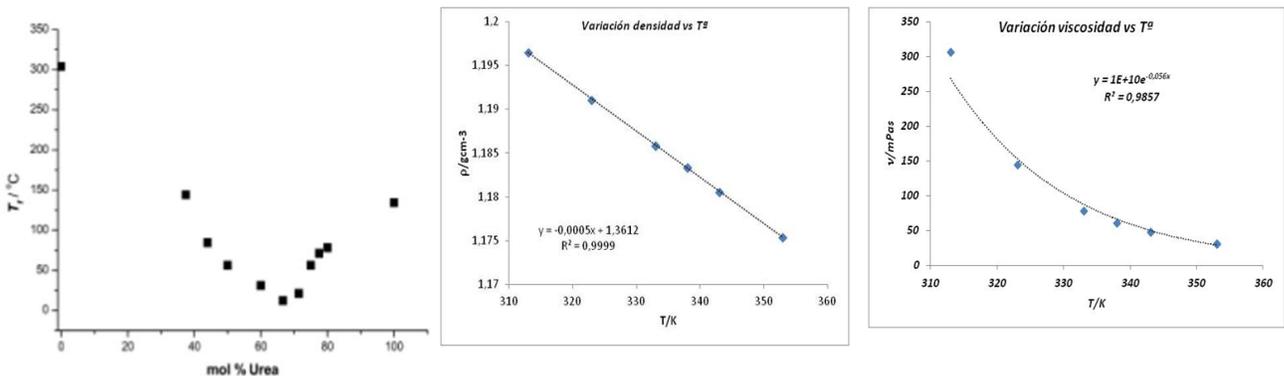


Figura 3 (izquierda).-Variación del punto de fusión de la mezcla cloruro de colina-urea

Figura 4 (centro).-Variación de la densidad con la temperatura

Figura 5 (derecha).-Variación de la viscosidad con la temperatura

La Figura 6 muestra el campo de electroactividad del disolvente a 333 K así como las señales obtenidas cuando se disuelve Cu(I) en el mismo.

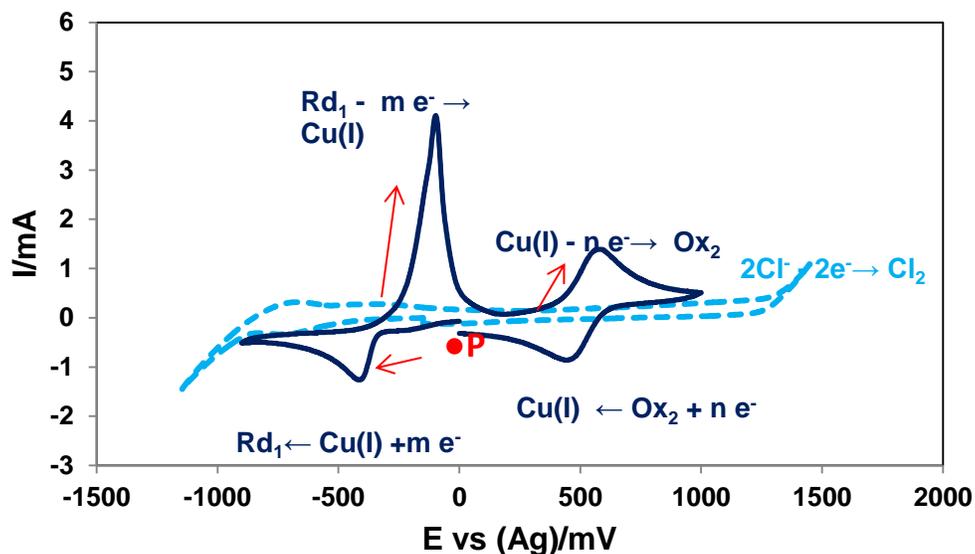
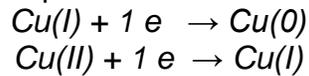


Figura 6.-Campo de electroactividad y señales del Cu(I).

Mediante voltamperometría de onda cuadrada se ha determinado que $m=n=1$, y además se ha depositado $\text{Cu}(0)$ sobre el electrodo de Pt, por lo que puede asegurarse que los sistemas observados corresponden a:



Como aspectos a destacar más importantes del estudio puede indicarse que:

- Aplicando los criterios de reversibilidad establecidos, se ha determinado que el sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ se comporta de manera cuasi-reversible a velocidades de barrido pequeñas variando su comportamiento a irreversible cuando se trabaja por encima de los 200 mV/s. El intercambio electrónico se produce entre especies en disolución, sin que existan reacciones químicas acopladas a la etapa de transferencia de carga, ni fenómenos de adsorción, siendo los coeficientes de difusión de las especies Cu(I) y Cu(II) comparables

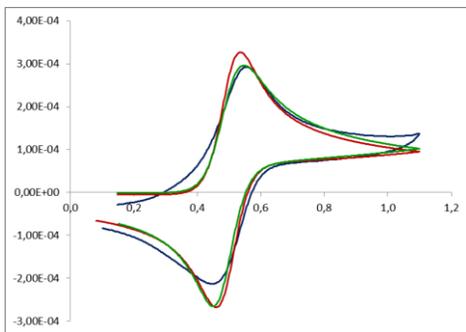


Figura 7.-Comparación de CV simulados y experimental

- Se han determinado los parámetros cinéticos α y K^0 del sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ mediante comparación de los CV experimentales con los simulados usando el software COOL KINETICS, corroborando la cuasi-reversibilidad del sistema (Figura 7).

- Mediante análisis semi-integral de las CV se han obtenido las correspondientes curvas convolucionadas o “neopolarogramas”. A partir de las mismas se han podido determinar el coeficiente de difusión del ion Cu(I) , el de transferencia de carga (α), y la velocidad standard de intercambio de electrones, (K^0) del sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ a diferentes temperaturas.
- Se ha encontrado una dependencia lineal del coeficiente de difusión del Cu(I) con la temperatura, según la ecuación $\ln D = 14,55 - 9720 / T$.

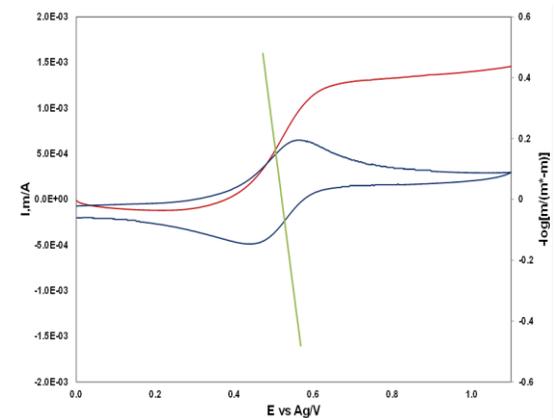


Fig. 8.-Voltamperograma, neopolarograma y análisis según un modelo reversible

- Se ha comprobado que para el sistema $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ la reversibilidad del proceso oxidativo es mayor que la del de reducción al obtenerse un α de 0,30.

- Al aplicar la ecuación de Arrhenius linealizada se ha podido obtener el valor de la energía de activación (80,80 kJ mol⁻¹) del proceso Cu(I)/Cu(II) a partir de los coeficientes de difusión asociados a las diferentes temperaturas de trabajo.
- Se ha determinado también el coeficiente de difusión del Cu(I) mediante cronoamperometría (CA) aplicando la ecuación de Cottrell y por cronopotenciometría (CP) a partir de la ecuación de Sand. El valor encontrado (a una temperatura de 60°C) es comparable con el obtenido por el resto de técnicas.

En la tabla que sigue se resumen los datos obtenidos en este estudio, pudiendo concluir que se han determinado, por primera vez en este medio, los valores de la constante de velocidad intrínseca de transferencia de carga k^0 y del coeficiente de transferencia de carga α , mediante simulación de los voltamperogramas cíclicos, análisis logarítmico de las curvas convolucionadas y aplicación del método de Gauss-Newton. Asimismo se ha determinado el coeficiente de difusión (D) mediante CV, CP y CA

| D .10⁷ para el Cu(I) | | | | | |
|---|------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| | <i>T/K</i> | <i>CV</i> | <i>CPSV</i> | <i>CA</i> | <i>CP</i> |
| Coeficiente de difusión <i>D/ cm².s⁻¹</i> | 323 | 0.85±0.02 (0.82) | 1.6±0.1 | | |
| | 333 | 3.1±0.13 (2.8) | 4.0±0.3 | 3.3± 0.3 | 2.9± 0.4 |
| | 343 | 9.0±0.8 (10.0) | 15.1±1.1 | | |
| | 353 | 14.7±3.9 (13.6) | 26.0±1.7 | | |
| | 363 | 30±5 (38) | 38.6±6.5 | | |
| Parámetros cinéticos del sistema Cu(I)/Cu(II) | | | | | |
| α | 333 | 0.47 | 0.30±0.01 | | |
| $K^0 . 10^4/cm.s^{-1}$ | 333 | 5.90±1.1 | 6.65±0.3 | | |
| $E_a /kJ.mol^{-1}$ | 333 | 80.80 | | | |

Agradecimientos: La autores agradecen a la Junta de Castilla y León (proyecto VA171U14) la financiación prestada.

3.- REFERENCIAS

1. A.P. Abbot, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Chem. Commun. (2003) 70-71.
2. A. Abo-Hamad, M. Hayyan, M.A. Al Saadi, M.A. Hassim, Chem. Eng. J. 273 (2015) 551-567.
3. S. Khandelwal, Y.K. Tailor, M. Kumar, J. Mol. Liquids 215 (2016) 345–386.
4. M. Espino, M.A. Fernández, F.J.V. Gómez, M.F.Silva, TRAC 76 (2016) 126-136.