

Comportamiento electroquímico del Yb en el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIMCl) sobre Carbono vitrificado.

Enrique Barrado¹, 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

En los últimos años se ha incrementado significativamente el uso de los metales de tierras raras (TR) y sus aleaciones por sus aplicaciones en diversos campos tecnológicos. Pero, debido a su escasez y desigual distribución es necesario desarrollar nuevos procesos de recuperación y/o separación basados en tecnología verde. En este sentido los líquidos iónicos (ILs) han atraído la atención por sus interesantes propiedades, convirtiéndose en prometedores candidatos para reemplazar los disolventes orgánicos tradicionales [1-6].

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación cuyo objetivo es la separación electroquímica de metales (especialmente de TR) o, al menos, proporcionar datos sobre el comportamiento de sus iones en líquidos iónicos, por lo que nos hemos planteado como objetivo “establecer y explicar el comportamiento electroquímico del Yterbio (III) en Cloruro de 1-Butil-3-Metil-Imidazolio (BMIMCl) sobre electrodo de Carbono vitrificado (Glassy Carbon,GC), en un rango de temperaturas comprendidas entre los 343-363 K”.

Para ello seguiremos los siguientes pasos:

Caracterizar el BMIMCl

- Propiedades físico-químicas (densidad y viscosidad)
- Análisis por Espectroscopía (Fluorescencia, FT-IR, Raman) y RMN
- Definir la ventana electroquímica del GC en BMIMCl

Establecer las variables cinéticas y termodinámicas de la reducción del Yb(III)

- ✓ Número de electrones
- ✓ Coeficiente de difusión (D) y dependencia con la Temperatura
- ✓ Coeficiente de transferencia de carga (α)
- ✓ Constante de intercambio de electrones (k^0)
- ✓ Potencial de semionda ($E_{1/2}$)
- ✓ Energía de activación (E_A)

2. EQUIPO Y REACTIVOS

El montaje experimental, preparación y manejo del líquido iónico, así como los electrodos y equipos utilizados han sido descritos previamente [7].

3. RESULTADOS

El BMIMCl es sólido amarillo a temperatura ambiente, soluble en agua con una masa molecular de $174,67 \text{ g mol}^{-1}$, un punto de fusión de 70°C y un punto de ebullición de 192°C . Su densidad y viscosidad varían según se observa en la Figura 1.

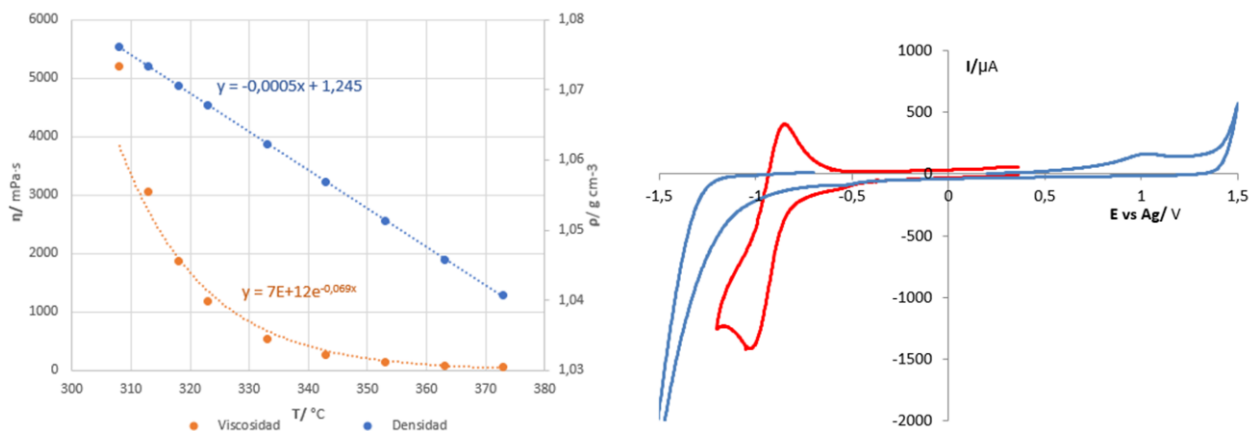
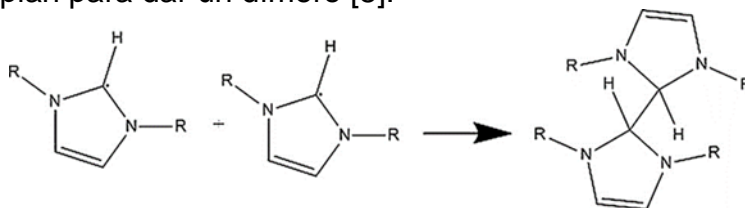


Figura 1 (izquierda).-Variación de la densidad y viscosidad del BMIMCL con la temperatura.
Figura 2 (derecha).-Campo de electroactividad del BMIMCl y señales del sistema del Yb.

Cuando se utiliza GC como electrodo de trabajo, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 2. En ella puede observarse que aparece una barrera de oxidación a partir de $1,5 \text{ V}$ (vs. Ag) que corresponde a la oxidación de cloruro a cloro: $2 \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con el electrodo de Pt no se observa la reducción de cloro en el barrido catódico. Posteriormente aparece una barrera de reducción a partir de $-1,5 \text{ V}$, que corresponde a la reducción del BMIM, según un mecanismo que probablemente corresponde a un proceso en el que dos radicales de imidazolio se acoplan para dar un dímero [8].



Y posterior evolución con generación de hidrógeno gaseoso.

La electro-reducción del Yb(III) tiene lugar via una etapa Yb(III)/Yb(II), sin que pueda observarse el sistema Yb(II)/Yb(0) dentro de la ventana electroquímica, debido a que previamente se produce la reducción del catión imidazol del disolvente, que inhibe la electroextracción del Yb sobre el sustrato de carbono vitrificado.

Mediante voltamperometría cíclica (Figura 3) se concluye que:

$$|I_{pa}/I_{pc}| \sim 1$$

I_{pc} se incrementa con la velocidad de barrido

$|E_{pc}|$, $|E_{pa}|$, $|\Delta E|$, $|E_{pc}-E_{pc}/2|$ aumentan con v

El coeficiente de difusión, D , obtenido mediante

$$I_{pc} = -0,4965 \alpha^{1/2} (nF)^{3/2} S C D^{1/2} v^{1/2} (RT)^{-1/2}$$

es del orden de $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

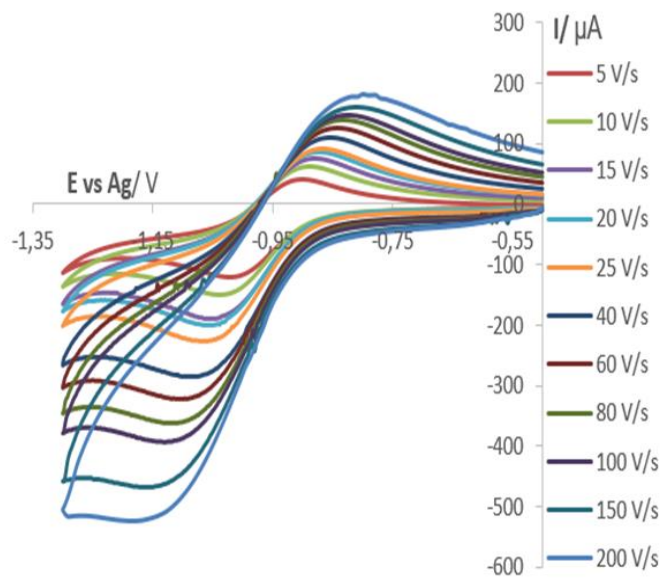


Figura 3: CV a diferentes v .

Mediante simulación utilizando el software COOL Kinetics se llega a la conclusión de que el sistema se comporta de modo cuasireversible, con:

- Potencial de semionda, $E_{1/2} = -0,95 \text{ V}$ y disminuye con la T^a
- Coeficiente de transferencia de carga, $\alpha < 0,5$ y aumenta con la T^a .
- Constante de intercambio de electrones, k^0 , del orden de $10^{-5} \text{ cm} \text{ s}^{-1}$.

Estos mismos resultados han sido obtenidos mediante convolución de los voltamperogramas (CPSV). Las cronoamperometrías y cronopotenciometrías confirman estos valores.

En las Tablas siguientes se resumen los resultados numéricos obtenidos por las diferentes técnicas, pudiendo observarse en las gráficas su variación con la temperatura.

Tabla 1.- Valores del coeficiente de difusión

Coeficiente de difusión, $10^8 \cdot D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$			
T/ K	343	353	363
Técnica			
CV	3,51	6,33	9,80
CPSV	4,95	8,12	13,2
CA	3,83	7,04	12,5
CP	3,65	6,78	9,54
Promedio	3,98	7,07	11,2
s	0,66	0,76	1,8

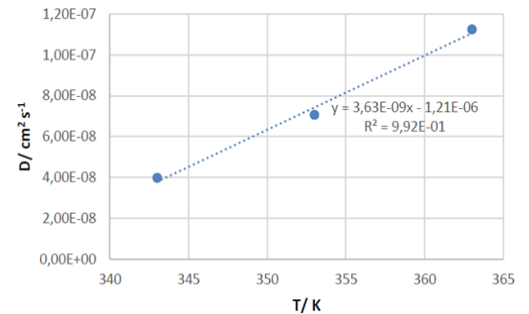


Figura 4.-Variación del D con la temperatura

Tabla 2.-Valores del coeficiente de transferencia de carga

Coeficiente de transferencia de carga, α			
T/ K	343	353	363
Técnica			
COOL KINETICS	0,4336	0,4761	0,4812
CPSV	0,3197	0,3207	0,3494
Promedio	0,38	0,40	0,42
s	0,08	0,11	0,09

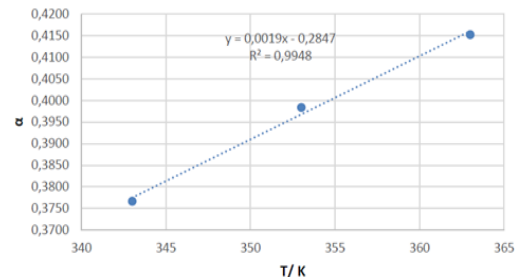


Figura 5.-Variación de α con la temperatura

Tabla 3-. Valores de k^0

Constante de velocidad de intercambio de electrones, $k^0/\text{cm s}^{-1}$			
T/K	343	353	363
Técnica			
COOL KINETICS	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$6,61 \cdot 10^{-5}$	$9,39 \cdot 10^{-5}$
CPSV	$8,78 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$
Promedio	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$9,59 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
s	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-5}$	$8,27 \cdot 10^{-5}$

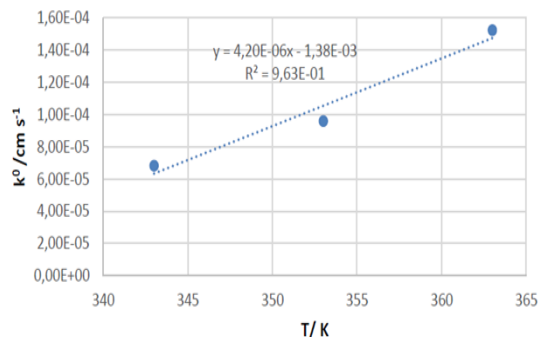
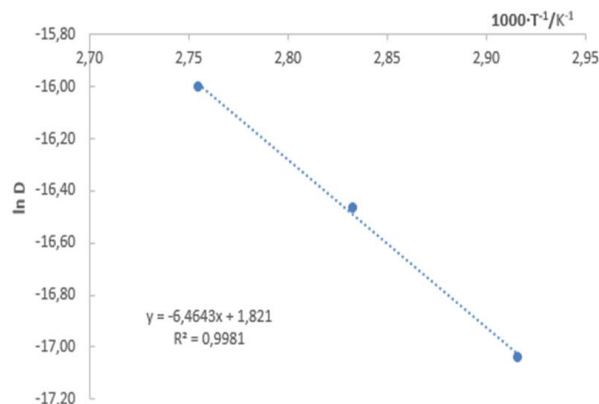


Figura 6.- Variación del k^0 con la temperatura



Teniendo en cuenta todos los valores del coeficiente de difusión, utilizando la ley de Arrhenius: $D = D_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$, se calculó la energía de activación del sistema, obteniendo el valor de $E_A = 53,75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Figura 7.- Variación de $\ln D$ con la T

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

4. REFERENCIAS

- [1] P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 405 (1914) 1800-1805
- [2] F.H. Hurley, U.S. Patent 2- 446-331,1948
- [3] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Electrochim. Acta 51 (2006) 5567–5580
- [4] P. Hapiot, C. Lagros, Chem. Rev. 108 (2008) 2238–22647
- [5] T.D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, J. L. Anderson, Anal. Chem. 86(2014) 262-285
- [6] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, ChemPhysChem 5(2004) 1106-1135
- [7] E. Barrado, R.A.S. Couto, M.B. Quinaz, J.L.F.C. Lima, Y. Castrillejo, J. Electroanal. Chem., 139 (2014) 720-721
- [8] G. H. Lane. Electrochim. Acta 83 (2012) 513-528