



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

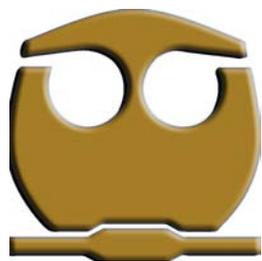
---

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio Voltamperométrico en la Extracción de Cu (II) y Ag (I) con el Líquido Iónico Bis(trifluorometano)sulfonimido de 3-n-butilpiridinio.

TESIS  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO

PRESENTA  
ROGELIO GALICIA PÉREZ



MÉXICO D.F.

2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Martha Aguilar Martínez**

**VOCAL:**                           **Profesor: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía**

**SECRETARIO:**               **Profesor: Norma Angélica Macías Ruvalcaba**

**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: Gloria García Ramírez**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Mariano Sánchez Castellanos**

**LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS:**

**LABORATORIO 4-F, ELECTROQUÍMICA MOLECULAR. EDIFICIO A,  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Martha Aguilar Martínez**

---

**SUSTENTANTE:**

**Rogelio Galicia Pérez**

---

## AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su agradecimiento a todas las personas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo:

- A Gurumayi Chidvilasananda por su amorosa compañía a lo largo de toda mi vida, por todas sus enseñanzas y su constante apoyo incondicional, por haberme elegido para amarme por siempre.
- A la Facultad de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México, que con sus numerosos apoyos y enseñanzas de alto nivel académico y humanístico me han permitido convertirme en una persona cada vez más valiosa.
- A mis amados padres y a todos mis hermanos que han permanecido constantes y fuertes a mi lado desde siempre.
- A los miembros del jurado por su valiosa participación en el perfeccionamiento de este documento: Martha Aguilar Martínez, Norma Angélica Macías Ruvalcaba y Aurora Ramos Mejía
- A mi tutora, Martha Aguilar Martínez, por su confianza, su paciencia y por todo el apoyo que me ha brindado para el desarrollo de este trabajo.
- Al Dr. Juan Manuel Reyna y a J. Carlos Reyes López por sus valiosas contribuciones en este trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo proporcionado a través del proyecto de investigación 49796-Q
- A la profesora Alejandrina Acosta Huerta por su valiosa ayuda en los experimentos de RMN
- A Victor Arturo Mora, Erick Jimenez, Marlisete Vergara, Hector Jacqobo Rios, Francisco Barrios, Guillermo Juárez, Alberto López, Marco Guarneros, Uriel Muñoz y Octavio Reyes, mis mejores amigos en la universidad
- A todos los integrantes del laboratorio 4-F, Dra. Norma Macías, Dr. Juan Manuel Reyna, Elizabeth, Gerardo, Mariana, Diana, Carlos, Elisa y Salvador.

Y todos aquellos quienes directa o indirectamente se preocuparon por mi bienestar.

*Salutaciones a Ti desde el frente y desde atrás, salutaciones a Ti por  
todos lados, oh Dios de todo.*

*Tú eres valentía infinita y poder ilimitado.*

*Lo llenas todo; por lo tanto, eres todo.*

**BHAGAVAD GÍTÁ**

## INDICE GENERAL.

<b>I. LISTA DE ILUSTRACIONES.....</b>	<b>viii</b>
<b>II. GLOSARIO DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>III. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>xii</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>13</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>17</b>
2.1. ¿Qué es un líquido iónico (LI)?.....	18
2.1.1. <i>Principales propiedades de los líquidos iónicos</i> .....	19
2.2. Líquidos iónicos próticos .....	20
2.3. Extracción de los iones metálicos Cu (II) y Ag (I).....	23
2.3.1. <i>Extracción de cobre (II)</i> .....	23
2.3.2. <i>Extracción de Ag (I)</i> .....	25
2.4. Química verde .....	25
2.4.1. <i>Los líquidos iónicos y la química verde.</i> .....	28
2.4.2. <i>Extracción de iones metálicos con líquidos iónicos dentro de los lineamientos de la química verde.</i> .....	29
2.5. Hipótesis.....	32
2.6. Objetivo general.....	33
2.7. Objetivos particulares .....	34
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
3.1. Equipo y Materiales.....	36
3.2. Reactivos .....	38
3.3. Metodología.....	39
3.3.1. <i>Síntesis del líquido iónico protico (LIP).</i> .....	39

3.3.2.	<i>Síntesis ecológica del LIP.</i>	40
3.3.3.	<i>Voltamperometría cíclica.</i>	41
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>43</b>
4.1.	Síntesis del líquido iónico de estudio.	45
4.2.	Voltamperometría cíclica de una disolución de Cu (II) en ausencia del LIP.	46
4.2.1.	<i>Comportamiento voltamperométrico del Cu (II) en KCl como electrolito soporte.</i>	46
4.2.2.	<i>Comportamiento voltamperométrico del Cu (II) en LiNTf<sub>2</sub> como electrolito soporte.</i>	49
4.3.	Influencia de la base 3-nBuPyr sobre el ion Cu (II)	51
4.4.	Voltamperometría cíclica de Cu (II) extraído vía el LIP [3-nBuPyr] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .	52
4.5.	Estudio del sistema LIP-Cu (II) obtenido posterior a la extracción con el LIP.	54
4.6.	Estudio del proceso de extracción por espectroscopia UV-vis.	57
4.6.1.	<i>Estudio de la fase LIP por Espectroscopia UV-vis.</i>	59
4.6.2.	<i>Estudio de la fase acuosa por UV-vis. Capacidad de extracción del LIP.</i>	60
4.7.	Estudio de la extracción de Ag (I) con el LIP.	61
4.7.1.	<i>Microextracción in situ del metal Ag (I) utilizando el electrodo modificado de CV.</i>	63
4.7.2.	<i>Electrodeposición del metal Ag (I) sobre el electrodo de trabajo como técnica de recuperación del metal.</i>	66
4.8.	Estudio por RMN del proceso de extracción de Ag (I) y Cu (II) a la fase del LIP.	68
4.8.1.	<i>Estudio por espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN del proceso de extracción del ion metálico Cu (II).</i>	68
4.8.2.	<i>Estudio con la espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN y <sup>19</sup>F-RMN del proceso de extracción del ion metálico Ag (I).</i>	69
4.9.	Recuperación de los metales y del LIP por tratamiento ácido.	71

<b>5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>74</b>
5.1. Conclusiones.....	75
5.2. Perspectivas.....	76
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>77</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>81</b>
7.1. Anexo I. Artículo sometido.....	82
7.2. Anexo II. Artículo por someter.....	109
7.3. Anexo III. Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica. ....	129

## I. LISTA DE ILUSTRACIONES.

**Figura 1.1:** Estructura del líquido iónico  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  empleado en este estudio.

**Figura 2.1** Representación esquemática de los principales aniones (izquierda) y cationes (derecha) que constituyen a los LI's.

**Figura 2.2** Formación de un LIP a través de la transferencia del protón de un ácido de Brønsted (HA) hacia una base de Brønsted (B), como ejemplo, la formación del NEA.

**Figura 2.3** Cationes mas representativos usados en LIP's: **a)** cationes de amonio primarios, secundarios o terciarios (donde R1, R2 y R3 pueden ser átomos de hidrógeno); **b)** catión 1-alquilimidazolio; **c)** 1,2-dialquilimidazolio; **d)** caprolactamio y **e)** 1,1,3,3- tetrametilguanidinio.

**Figura 2.4** Aniones mas representativos usados en los LIP's: **a)** carboxilatos; **b)** trifluoroacetato (TFA); **c)** bis (perfluoroetilsulfonil) imidio (BETI); **d)** bis (trifluorometánsulfonil) imidio ( $\text{NTf}_2$ ); **e)** nitrato y **f)** sulfonato.

**Figura 3.1** Arreglo típico con tres electrodos de la celda voltamperométrica no dividida.

**Figura 3.2** Representación esquemática de la interfase electrodo modificado| disolución durante la microextracción.

**Figura 3.3** Síntesis del LIP  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$

**Figura 3.4** Síntesis del LIP  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$

**Figura 4.1** Líquido iónico prótico  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$

**Figura 4.2** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  con un electrodo de carbón vítreo para una disolución  $2.0 \text{ mM Cu (II)}$  en solución acuosa de KCl **(a)**  $0.1 \text{ M}$ ; **(b)**  $1.0 \text{ M}$ . **Figura 4.3** Dependencia del potencial de reducción y oxidación del cobre con respecto a la concentración de cloruros.

**Figura 4.4** Electrolito soporte Li  $[\text{NTf}_2]$ .

**Figura 4.5** Voltamperogramas cíclicos para una disolución acuosa  $1.0 \text{ mM Cu (II)}$   $0.1 \text{ M LiNTf}_2$  sobre un electrodo de CV a una velocidad de barrido de  $0.1$

$\text{Vs}^{-1}$  a diferentes potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ): **a)** -0.1 V; **b)** -0.2 V; **c)** -0.3 V; **d)** -0.4 V; **e)** -0.6 V y **f)** -0.9 V.

**Figura 4.6** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  con un electrodo de CV para 2.0 mM Cu (II) en solución acuosa 0.1 M de KCl con adiciones consecutivas de 3-nBuPyr: **a)** 0.00 mM; **b)** 1.35 mM y **c)** 2.70 mM.

**Figura 4.7** Voltamperogramas cíclicos *in situ* obtenidos a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  durante el curso de la microextracción de Cu (II) a partir de una disolución acuosa 2.0 mM de acetato de cobre en  $\text{LiNTf}_2$  0.1 M como electrolito soporte. Utilizando un electrodo de CV modificado con una película de  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  sobre su superficie como electrodo de trabajo.

**Figura 4.8** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un electrodo de CV de la fase del LIP después de la extracción a partir de una disolución 20 mM Cu (II) con 300  $\mu\text{L}$  de  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  a una velocidad de barrido de: **a)**  $0.05 \text{ V s}^{-1}$  y **b)**  $0.01 \text{ V s}^{-1}$

**Figura 4.9** Voltamperograma cíclico obtenido con un electrodo de CV en una disolución acuosa 1.0 M KCl a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Para este voltamperograma el electrodo de CV se mantuvo en la disolución del LIP-Cu(II) a un potencial de -1.2 V por 40 minutos para garantizar la deposición de cobre.

**Figura 4.10** Espectro de absorción UV-vis en  $\text{H}_2\text{O}$  de: **a)** 0.45 mM Cu (II); **b)** 30 mM Cu (II) y **c)** 0.108 mM 3-nBuPyr.

**Figura 4.11** Espectro de absorción UV-vis de: **a)** LIP  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  y **b)** sistema LIP-Cu (II) después de la extracción de 5 mL de 20 mM Cu (II) en disolución acuosa con 300  $\mu\text{L}$  de  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$ .

**Figura 4.12** Espectros de UV-vis para: **a)** una disolución acuosa 20 mM Cu (II); **b)** la fase LIP-Cu (II) después de la extracción de la disolución acuosa a) con 300  $\mu\text{L}$  del LIP y **c)** la fase acuosa resultante después de la extracción.

**Figura 4.13** Voltamperograma cíclico de 3.5mM Ag (I) registrado a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  en disolución acuosa de  $\text{LiNTf}_2$  como electrolito soporte.

**Figura 4.14** Voltamperogramas cíclicos *in situ* obtenidos a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  durante el curso de la micro extracción de Ag (I) 2.0 en

LiNTf<sub>2</sub> 0.1 M como electrolito soporte. Se utilizó un electrodo de trabajo modificado de CV con una película de [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> adherida sobre su superficie.

**Figura 4.15** Voltamperograma cíclico desde -0.6 V hacia la dirección anódica en LiNTf<sub>2</sub> como electrolito soporte. Para este voltamperograma previamente se electrodepositó el metal a partir de la fase LI-Ag por 30 min a -0.6 V.

**Figura 4.16:** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del LIP puro saturado con agua.

**Figura 4.17:** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del complejo formado LIP-Cu (II) posterior a la extracción. Las bandas no se pueden definir debido a un efecto paramagnético del cobre.

**Figura 4.18:** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del complejo formado LIP-Ag posterior a la extracción.

**Figura 4.19:** Estructura cristalográfica reportada para la plata con el anión NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>

**Figura 4.20** Reacción de recuperación del metal y el LIP por tratamiento con ácido clorhídrico sobre el complejo formado LIP-M.

**Figura 4.21** Fotografía del LIP puro antes de la extracción de Cu (II) (derecha) y de las dos fases: acuosa y LIP posterior a la regeneración del complejo (izquierda).

**Tabla 1.** Recuperación de Cu (II) después de ser extraído de una fase acuosa a una fase orgánica de ditizona en tetracloruro de carbono.<sup>a</sup>

## II. GLOSARIO DE ABREVIATURAS.

A	Ampere.
Ag/AgCl	Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.
CFC	Clorofluorocarbonos.
COV	Compuestos orgánicos volátiles.
CV	Carbón vítreo.
E	Potencial, energía (volts)
$E_{\lambda}$	Potencial de inversión.
$^{19}\text{F}$ -RMN	Resonancia magnética nuclear de flúor 19.
H NTf <sub>2</sub>	Ácido bis(trifluorometánsulfonil)amido.
$^1\text{H}$ -RMN	Resonancia magnética nuclear de protón.
I	Intensidad de corriente.
$\lambda$	Longitud de onda.
LI	Líquido iónico.
LiNTf <sub>2</sub>	Bis(trifluorometánsulfonil)amida de litio.
LIP	Líquido iónico prótico.
M	Molaridad.
[3-nBuPy] <sup>+</sup>	Catión del LI: 3-n-butilpiridinio.
3-nBuPyr	3-n-butilpiridina.
[3-nBuPyr] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	LIP bis(trifluorometánsulfonil)amida de 3-n-butilpiridinio
NEA	Nitrato de etanolamonio.
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Anión del LI: (bistrifluorometánsulfinimidio).
pH	Potencial de hidrógeno
pKa	Menos logaritmo de la constante de disociación de un ácido
pKs	Menos logaritmo de la constante de solubilidad de un par iónico
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta- visible.
V	Unidades de potencial (voltios)
VC	Voltamperometría cíclica.

### III. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

#### *Congresos:*

- XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4Th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Presentación en cartel “*Estudio Voltamperométrico de la Extracción de Cu<sup>2+</sup> y Ag<sup>+</sup> de una Fase Acuosa con el Líquido Iónico 3-n-butilpiridinio bis(trifluorometansulfonyl) amida*”. Mayo 30 a junio 1 del 2011, Ciudad de México

#### *Artículos:*

- Juan M. Reyna González, Rogelio Galicia Pérez, Juan C. Reyes López, Martha Aguilar Martínez. “*Extraction of Copper(II) and Silver(I) from Aqueous Solutions with a Pyridinium-Based Ionic Liquid*”. Artículo sometido para su publicación en *Separation and Purification Technology*. Elsevier.
- Juan M. Reyna-González, Juan C. Reyes-López, Rogelio Galicia-Pérez, Martha Aguilar-Martínez. “*Silver and Silver-Copper Electrodeposition from a Pyridinium-Based Ionic Liquid*”. Artículo para enviarse a publicación.

# 1. INTRODUCCIÓN

*Estas en las profundidades más bajas y en los cielos más altos  
y Tú eres omnipresente.*

*Te has convertido en la fragancia y en el matiz  
fulgurante de cada flor.*

*Al mirar en el espejo,  
me hallé frente a frente contigo.  
Donde quiera que mirara te veía a Ti.*

*Pero un secreto se me ha vuelto evidente.*

*Que estoy en Ti y Tú vives en mí.*

Un **Líquido iónico** (LI) es un fluido constituido exclusivamente por iones. La mayoría de los LI's tienen una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a que hay muchos y muy conocidos cationes y aniones, el número potencial de LI's es enorme, del orden de miles de combinaciones posibles. Sintetizar un nuevo tipo de líquido iónico es relativamente fácil, pero determinar aplicaciones de estos requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Los primeros LI's se desarrollaron inicialmente para ser usados como electrolitos; sin embargo, debido a sus propiedades físicas tales como: una volatilidad prácticamente nula con una presión de vapor casi cero, inflamabilidad despreciable, alta estabilidad térmica, punto de fusión menor a 100°C, miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos, etc este tipo de materiales ha ido ganando importancia y un particular interés como un nuevo tipo no convencional de disolvente (disolvente verde), en especial por su baja volatilidad, que saca a estas sustancias de los “compuestos orgánicos volátiles” (COV).

Una de las aplicaciones de especial interés de los LI's, es su uso en la extracción de iones metálicos contenidos en fase acuosa. Los metales son de gran importancia para la sociedad de hoy en día; sin embargo la mayoría de los iones metálicos también son algunos de los principales contaminantes de aguas y suelos, lo cual representa un peligro para los seres vivos. Por esta razón, la extracción de iones metálicos de aguas industriales representa una necesidad hoy en día.

Debido a lo costosos que suelen ser los LI's, se busca que los experimentos y análisis de éstos se lleven a cabo empleando la menor cantidad posible. La extracción de iones metálicos seguida por voltamperometría cíclica (VC) es un método rápido para determinar si el LI es capaz de extraer iones metálicos de una disolución acuosa empleando una mínima cantidad de éste.

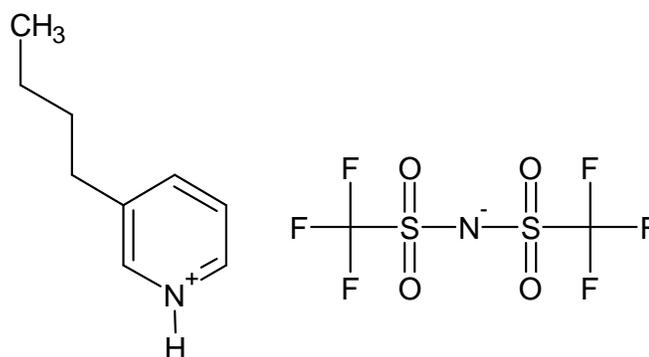
Uno de los mayores problemas que se han encontrado durante la extracción directa de un ion metálico con LI's es la pérdida del catión del LI, esto se debe a que el proceso de extracción se da mediante un intercambio catiónico. La pérdida del catión por lo general

lleva a un proceso contaminante. Para solucionar este problema se han adicionado grupos funcionales al LI que puedan interactuar con el catión metálico en estudio.

Otra solución ha sido utilizar al LI sólo como un medio en donde se lleva a cabo la extracción, pero sin participar directamente en el proceso. Para realizar este tipo de extracción se adiciona un agente complejante a la fase acuosa y modificando el pH de esta solución se puede hacer migrar el complejo metálico formado hacia la fase del LI, pero al involucrar compuestos orgánicos, el proceso se hace más caro y menos limpio conduciendo a una mayor contaminación.

Por lo tanto, es de gran importancia encontrar un LI que pueda extraer directamente un ion metálico a partir de una disolución acuosa, sin perder alguno de sus componentes en el proceso de extracción.

En el presente trabajo se presenta la extracción de Cu (II) y Ag (I) de una fase acuosa con el líquido iónico prótico (3-n-butilpiridinio bis (trifluorometánsulfonil) amida)  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  (figura 1.1) con el que se espera poder resolver los problemas arriba mencionados.



**Figura 1.1:** Estructura del líquido iónico  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  empleado en este estudio

La extracción del Cu (II) se debe al intercambio catiónico entre el protón del líquido iónico (ver figura 1.1) y el catión metálico Cu (II). Este intercambio catiónico garantiza que el catión del LI  $[3\text{-nBuPyr}]^+$  no se pierda hacia la fase acuosa durante la extracción; para evitar dicha pérdida es importante que el catión orgánico posea grupos hidrofóbicos que garanticen la separación entre ambas fases, en este caso el grupo hidrofóbico es la cadena de hidrocarburo en la posición 3 del anillo de piridina.

Por otro lado, la extracción de Ag (I) se debe a la formación de un enlace de coordinación entre el metal y el anión del LI, el  $[\text{NTf}_2]^-$ .

El análisis de la extracción de los iones Cu (II) y Ag (I) con el líquido iónico prótico (LIP)  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  se realizó por voltamperometría cíclica *in situ* a través del monitoreo de complejos formados entre el LIP y los iones. También fueron útiles las espectroscopias UV-vis y RMN. La recuperación del LIP se llevó a cabo mediante el lavado de las fases extraídas con un ácido fuerte.

## 2. ANTECEDENTES

*Por temor a los obstáculos, la gente débil de espíritu no comienza nada.*

*La gente ordinaria empieza las cosas pero se detiene cuando surgen las primeras dificultades.*

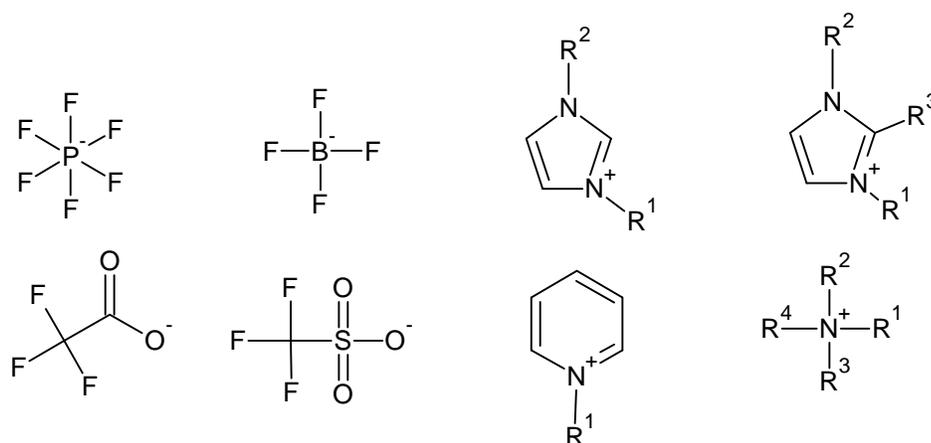
*Pero los mejores hombres, aun derribados por las adversidades, no abandonan una empresa noble.*

**-BHARTRIHARI, VALENTIA-**

## 2.1. ¿Qué es un líquido iónico (LI)?

Un líquido iónico (LI) es un fluido constituido exclusivamente por iones, considerándose como tales a las sales líquidas que presentan una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua (100 °C) y que a menudo son hidrolíticamente estables.

La composición química general de estos materiales determina las propiedades físicas de estos compuestos. La mayoría tienen una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a que hay muchos y muy conocidos cationes y aniones, el número potencial de LI's es enorme, del orden de miles de combinaciones posibles. Diseñar un nuevo tipo de líquido iónico es relativamente fácil, pero determinar sus posibles aplicaciones requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas. La figura 2.1 muestra algunos de los principales cationes y aniones que conforman a los LI's.



**Figura 2.1** Representación esquemática de los principales aniones (izquierda) y cationes (derecha) que constituyen a los LI's.

Los primeros LI's inicialmente se desarrollaron para su uso como electrolitos, aunque debido a sus propiedades, han ido ganando importancia y particular interés como un nuevo

tipo no convencional de disolvente (disolvente verde), en especial por su nula volatilidad, que permite descartar a estas sustancias como compuestos orgánicos volátiles (COV).

Un líquido iónico está formado por iones asimétricos y voluminosos, por lo que presenta fuerzas de atracción más débiles que las sales iónicas convencionales. Por lo general, poseen una estructura compuesta por un catión orgánico, que contiene un átomo de nitrógeno o fósforo, asociado a un anión mineral u orgánico de gran tamaño. Entre los cationes más comunes se destacan:  $[\text{bmin}]^+$  (1-butil-3-metil imidazolio),  $[\text{hmim}]^+$  (1-hexil-3-metil-imidazolio),  $[\text{omim}]^+$  (1-octil-3-metil-imidazolio),  $[\text{beim}]^+$  (1-butil-3-etil-imidazolio),  $[\text{emim}]^+$  (1-etil-3-metil-imidazolio).

Entre los aniones más usuales se encuentran:  $\text{PF}_6^-$  (hexafluorofosfato),  $\text{BF}_4^-$  (tetrafluoroborato),  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  (trifluoroacetato),  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (trifluorosulfonato o triflato),  $\text{SbF}_6^-$  (hexafluoro arseniato).

### *2.1.1. Principales propiedades de los líquidos iónicos*

Entre las propiedades más interesantes de los líquidos iónicos se pueden destacar:

- Bajo punto de fusión (son líquidos a temperatura ambiente).
- Presión de vapor muy baja (no son volátiles).
- Alta estabilidad térmica. En muchos casos superan los 300 °C, sin embargo por arriba de esta temperatura suelen descomponerse.
- Alto calor específico.
- Alto poder disolvente de distintas materias orgánicas, inorgánicas y poliméricas, polares y no polares.
- Elevada estabilidad química.
- Poseen acidez tipo Brønsted o Lewis y súper acidez.
- Elevada conductividad iónica.
- Buenas propiedades electroquímicas.
- Alta viscosidad entre 10-500 cP.

- Alta densidad.
- pH variable encontrándose LI's ácidos, neutros o básicos.
- Potentes catalizadores.
- Fácilmente reciclables.
- Translucidos en estado puro.

¿Por qué tienen estas características los líquidos iónicos? La explicación viene dada por la asimetría y la diferencia de tamaño entre los iones que conforman el compuesto. Debido a esto, las fuerzas de interacción iónicas no son tan fuertes como en las sales comunes del tipo cloruro de sodio, cuya disposición espacial, provocada por la simetría de los iones en forma de red cristalina, permite que sean sólidos a elevadas temperaturas. En los líquidos iónicos no ocurre este fenómeno y por lo tanto los iones tienen más libertad.

## 2.2. Líquidos iónicos próticos

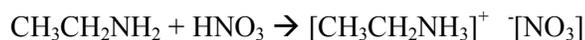
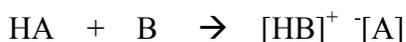
El campo de los líquidos iónicos (LI's) está creciendo a una gran velocidad a medida que se descubren más y más propiedades útiles y benéficas de estas extraordinarias sustancias. Una subcategoría de los LI's se encuentra en los denominados líquidos iónicos próticos (LIP's) los cuales son fácilmente producidos a partir de hacer reaccionar un ácido con una base de Brønsted. [20]

La propiedad principal que distingue a los LIP's de otros LI's es la capacidad que tienen de transferir un protón hacia la disolución, lo cual se traduce en un "H<sup>+</sup>" que se puede donar y un sitio en donde se puede aceptar una carga "positiva"; propiedad que puede ser empleada para construir una red de enlaces de hidrógeno. [20]

Generalmente la definición de LI se refiere a una sal líquida cuya temperatura de fusión es inferior a los 100°C. El primer LI fue sintetizado por Gabriel en 1888. [21] Este LI es el nitrato de etanolamonio (NEA) cuya temperatura de fusión se encuentra entre 52 y 55 °C y es también un LIP. [21-22] Posteriormente se reportó el nitrato de etilamonio en

1914 por Walden con una temperatura de fusión de 12.5°C. [22] Se reconoce que el primer LI descubierto fue este último mientras que al NEA no se le ha dado mucha importancia.

Como se mencionó anteriormente, los LIP's se forman a partir de la reacción entre un ácido y una base de Brønsted, de acuerdo con la figura 1.2.



**Figura 2.2** Formación de un LIP a través de la transferencia del protón de un ácido de Brønsted (HA) hacia una base de Brønsted (B), como ejemplo, la formación del NEA.

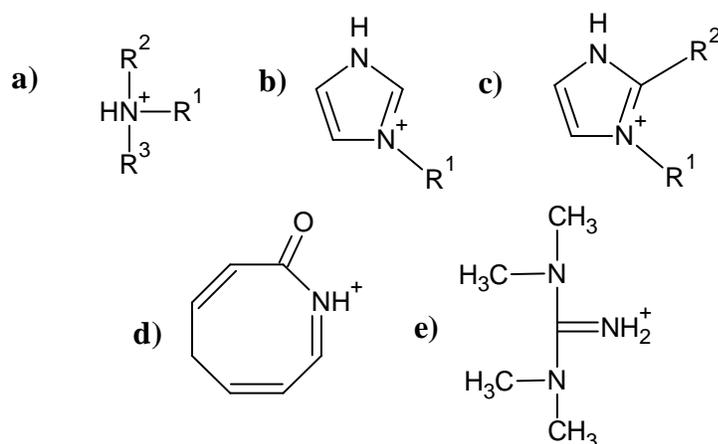
Esto conduce a que los LIP's posean características muy peculiares que los distinguen del resto de los LI's. Dado que todos los LIP's contienen un protón disponible pueden formar enlaces de hidrógeno que ayudan a que la presión de vapor de éstos sea significativa; es decir, que generalmente estos LIP's se pueden destilar dado que su temperatura de ebullición se encuentra a una temperatura menor que la temperatura de descomposición.

La transferencia del protón puede facilitarse a través del uso de un ácido fuerte con una base fuerte que como resultado conduce a una transferencia del protón del ácido hacia la base con mayor fuerza. Los valores de pKa de los ácidos y bases individuales pueden utilizarse como un indicativo de que tan fuertemente el protón va a ser transferido hacia la base; no obstante, debe tenerse en cuenta que los valores de pKa son para reacciones en fase acuosa y que no siempre es útil guiarse por estos en fases no acuosas. [20]

Los cationes mas comúnmente utilizados en la formación de los LIP's se muestran en la figura 2.3.

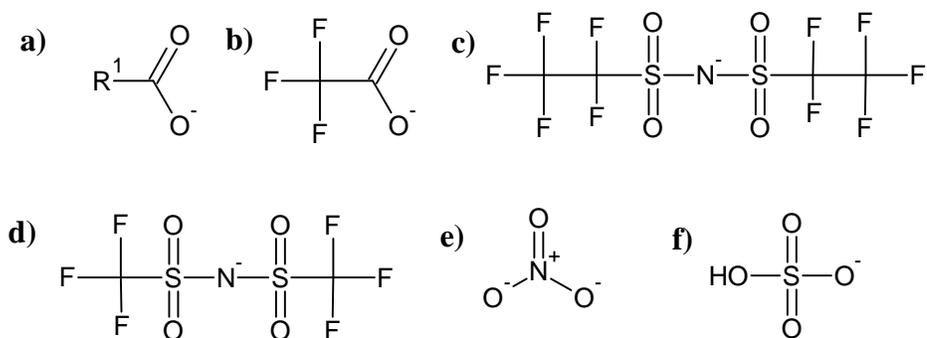
Existe una enorme variedad de cationes heterocíclicos que contienen nitrógeno en el anillo. El imidazol, así como muchos otros heterociclos pueden contener sustituyentes en

alguno de los carbonos del anillo, de manera que el nitrógeno del anillo sea el átomo hacia el cual pueda ser transferido el protón para formar la carga positiva del catión del LIP.



**Figura 2.3** Cationes más representativos usados en LIP's: **a)** cationes de amonio primarios, secundarios o terciarios (donde R1, R2 y R3 pueden ser átomos de hidrógeno); **b)** catión 1-alkylimidazolium; **c)** 1,2-dialkylimidazolium; **d)** caprolactamio y **e)** 1,1,3,3-tetrametilguanidinio.

Una extensa variedad de aniones pueden acoplarse con estos cationes. La principal característica de los aniones radica en que generalmente son asimétricos y voluminosos, principalmente provenientes de ácidos inorgánicos. En la figura 2.4 se muestran los aniones más representativos.



**Figura 2.4** Aniones mas representativos usados en los LIP's: **a)** carboxilatos; **b)** trifluoroacetato (TFA); **c)** bis (perfluoroetilsulfonil) imidio (BETI); **d)** bis (trifluorometánsulfonil) imidio (NTF<sub>2</sub>); **e)** nitrato y **f)** sulfonato.

### 2.3. Extracción de los iones metálicos Cu (II) y Ag (I)

#### 2.3.1. Extracción de cobre (II)

La manera tradicional de extraer Cu (II) cuando se encuentra disuelto en agua es por medio de un compuesto orgánico quelante llamado ditizona (difeniltiocarbazona). [23] Este método se emplea desde que se descubrió en la década de los sesentas.

El método de extracción consiste en disolver la ditizona en tetracloruro de carbono (fase orgánica); mientras que se ajusta el pH de la disolución de cobre para la fase acuosa entre 2 y 5 (valores de extracción óptima) con la ayuda de ácido sulfúrico e hidróxido de amonio.

Posterior a esto, ambas fases se mezclan, se agitan e inmediatamente el metal se extrae desde la fase acuosa hacia la fase orgánica, formándose un ditiazonato de color rojo, soluble en la fase orgánica. [23]

Posterior a la extracción se destila el tetracloruro de carbono para obtener el ditiazonato de cobre puro.

El rendimiento de la extracción es del 99.99%. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos por Howard W. Pender para la extracción del metal por este método. [23]

Otro método de extracción del metal se basa en el mismo principio que se mencionó anteriormente para la ditizona, sólo que en este caso se cambia el agente quelante ya sea por tioetiltrifluoroacetona [24] o por 4,4'-dihidroxi-2-2'biquinolina. [25]

El principal inconveniente de extraer cobre por los métodos convencionales es que en todos ellos se utilizan disolventes orgánicos. Los tres métodos mencionados anteriormente son los más utilizados y en estos siempre se usa el tetracloruro de carbono como la fase orgánica. El tetracloruro de carbono tiene una volatilidad muy alta, además de pertenecer a la familia de los halogenuros de carbono que afectan principalmente a la capa de ozono, mejor conocidos como clorofluorocarbonos (CFC). ¿No se requiere de manera urgente encontrar nuevas alternativas para la extracción de metales?

**Tabla 1.** Recuperación de Cu (II) después de ser extraído de una fase acuosa a una fase orgánica de ditizona en tetracloruro de carbono.<sup>a</sup>

pH disolución	Cu (II) agregado	Cu (II) recuperado	Error $\gamma$
1.6	5	5.1	0.1
		4.9	-0.1
1.8	5	4.8	-0.2
		4.95	-0.05
2	5	5	0
		5	0
2.3	5	4.95	-0.05
		4.9	-0.1
6.8	5	4.9	-0.1
		4.9	-0.1

<sup>a</sup> Se puede notar que el valor óptimo de pH para la extracción del metal desde la fase acuosa es pH=2.

### 2.3.2. Extracción de Ag (I)

Los métodos que actualmente existen para la extracción de plata (I) por lo general están basados en el principio de precipitación de ésta en forma de alguna sal, por ejemplo cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ), generalmente se trata la disolución de la cual se quiere extraer plata con cloruro de sodio o ácido clorhídrico. El valor de pKs para el cloruro de plata es de 9.74 por lo que la extracción generalmente tiene un rendimiento del 99.9%. [30]

Una vez teniendo al mineral en forma de cloruro, los métodos para la recuperación de la plata son amalgamación y cianuración.

La amalgamación consiste en triturar la mena, que puede ser plata nativa o cloruro de plata, ésta se agita con agua y mercurio en exceso para obtener cloruro mercurioso en una reacción de oxido- reducción en la que el mercurio pasa del estado de oxidación Hg (0) al estado Hg (I) y la plata del estado de oxidación Ag (I) al estado metálico, entonces la plata se amalgama con el exceso de mercurio, se separa del mineral cloruro mercurioso y se destila en hornos de hierro, el mercurio volátil se usa otra vez, quedando la plata pura en estado metálico. Este método ya no se utiliza tanto en la actualidad.

La cianuración se usa normalmente para menas ricas, consiste en triturar el mineral cloruro de plata, o si se tiene sulfuro de plata se tuesta con cloruro de sodio para conseguir cloruro de plata, éste se disuelve en cianuro de sodio formándose cianuro complejo de plata y sodio  $\text{AgNa}(\text{CN})_2$ . El metal se precipita de esta disolución mediante una reacción redox con zinc metálico para obtener la plata metálica más los cianuros de sodio y zinc.

## 2.4. Química verde

La química, como responsable de la mayor parte de los desechos peligrosos al medio ambiente, ha de ser también la responsable de su control. Todo esto comienza de mano de las personas responsables; los químicos que, entre otros deberes, debemos rediseñar las

rutas de obtención de productos y sustancias de modo que no se produzcan tantos residuos peligrosos que muchas veces hacen que la sociedad vuelva sus ojos hacia la comunidad científica identificándola como culpable de la alta contaminación. Ciertamente es que este proceso va a ser llevado a cabo en la mayoría de los casos por el verdadero motor de la economía; las ganancias económicas, pero hoy en día se puede decir abiertamente que, de seguir en este camino, llegará un momento en el que la seguridad del planeta será el factor más importante para tomar decisiones en cuanto a las rutas sintéticas utilizadas en la química moderna.

Los 12 principios de la química verde, publicados originalmente por Paul Anastas y John Warner.[31] Basados en este nuevo enfoque de prevención de la contaminación mediante la concientización en el diseño de productos y procesos químicos, el programa de química verde activó una iniciativa denominada *Diseño para un Programa Ambiental*.

Estos principios abarcan conceptos como: el diseño de procesos que maximicen los rendimientos de la materia prima hacia los productos deseados, el uso de sustancias ambientalmente seguras (incluyendo disolventes, cuando ello sea posible), el diseño de procesos energéticamente eficientes, la forma más eficiente de disposición de los desechos, entre otras.

Los doce principios son los siguientes:

1. Es mejor prevenir los residuos que tratarlos o limpiarlos una vez formados.
2. La ruta sintética debe ser diseñada con el objetivo de maximizar la incorporación de los materiales usados en el producto final.
3. La metodología sintética debe procurar generar el número mínimo de sustancias tóxicas para el ser humano y el medio ambiente.
4. Los productos químicos diseñados deben ser eficaces a la par que inocuos.
5. El uso de sustancias auxiliares, como por ejemplo, los disolventes, debe evitarse en lo posible.

6. Los requerimientos energéticos de la ruta sintética también deben ser tenidos en cuenta y minimizados. Las reacciones deben llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica cuando sea posible.
7. Las materias primas deben ser renovables cuando sea técnica y económicamente posible.
8. La derivatización debe ser evitada en lo posible.
9. Los reactivos catalíticos (mejor si son selectivos) serán elegidos preferentemente a los reactivos estequiométricos.
10. Los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su vida útil se descompongan en compuestos inocuos.
11. La metodología analítica debe utilizarse para poder controlar los procesos, evitando la formación de sustancias peligrosas.
12. Las sustancias y el estado físico de éstas debe elegirse con cuidado de modo que se eviten potenciales situaciones de riesgo, como explosiones o fuego.

Es evidente que este planteamiento resulta muy atractivo a la hora de ser vendido, pero no tanto a la hora de ser aplicado, ya no sólo por los problemas económicos que se plantearían en el trabajo a gran escala (resaltando la dificultad de todo el rediseño del proceso) sino por los problemas intrínsecos que se plantean en todo proceso de diseño químico, esta vez con las limitaciones que estos doce puntos sugieren. Además, la contaminación, que es principalmente lo que se trata de evitar, agrupa a una gran cantidad de aspectos a tener en cuenta, desde contaminación aérea, acuosa o terrestre a niveles de toxicidad como la toxicidad cancerígena, crónica o desconocida. También cabe considerar los distintos niveles de contaminación y la contaminación a los distintos tipos de seres vivos y tejidos que los conforman. Por lo tanto, a la hora de clasificar la toxicidad de una sustancia o proceso, se requiere una gran cantidad de información y trabajo, pero también existen, como se mencionó anteriormente, otras herramientas clave a la hora de idear un proceso por medio de la química verde; tales como:

- Uso de reactivos alternativos; como compuestos biodegradables que no provoquen residuos o reactivos que no requieran manufacturación o un exceso de energía para su obtención.
- Diseño de una ruta sintética que minimice los cambios hasta llegar al producto deseado, empezando por la elección de un reactivo de partida adecuado y siguiendo por el diseño de una ruta que sea catalítica, económica, atómicamente hablando y con la menor cantidad de residuos posible.
- Uso de reacciones que no requieran disolventes o en las cuales se pueda disponer de alternativas a los COV, como el CO<sub>2</sub> supercrítico, los líquidos iónicos (LI's), los sistemas acuosos, el uso de microondas o de ultrasonido.
- Elección cuidadosa de la molécula objetivo eliminando las partes que provocan toxicidad.
- Seguimiento analítico exhaustivo.
- Elección cuidadosa de los procesos catalíticos.

#### *2.4.1. Los líquidos iónicos y la química verde.*

¿Cómo encajan en la química verde los líquidos iónicos? La estructura atómica de estos compuestos les confiere las propiedades particulares que les permiten ajustarse a algunos de los aspectos más destacados de la química verde. A decir verdad, también cuentan con algunos aspectos negativos, pero la posibilidad de aprovechar sus ventajas en ciertos procesos no puede ser desechada de antemano sin haberlos estudiado previamente. Es por ello que la cantidad de trabajo que se publica cada año crece enormemente.

Dos son los grandes puntos de unión de los líquidos iónicos con la filosofía de la química verde: el primero es el conjunto de bajas presiones de vapor de estos compuestos, lo que constituye una ventaja fundamental con respecto a los compuestos orgánicos volátiles (COV). Estos COV, que combinan altas presiones de vapor con otras desventajas

como inflamabilidad y toxicidad, se usan todavía con mucha frecuencia en los laboratorios, debido a, básicamente, que no se les han encontrado sustitutos que puedan competir con ellos en relación calidad/precio a pesar de la gran cantidad de investigación desarrollada en este sentido. Por ello, es más fácil diseñar un laboratorio en torno al uso de sustancias tóxicas e inflamables que buscar alternativas aplicables. Los líquidos iónicos ya han demostrado ampliamente en la bibliografía que pueden ser sustitutos de los medios de reacción habituales, pero todavía queda mucho por investigar, ya que por ejemplo, frecuentemente se siguen empleando los compuestos orgánicos volátiles para extracciones. En torno a este punto cabe destacar que los LI's no son totalmente inocuos, ya que siguen siendo tóxicos, la ventaja es que no lo son por vía aérea (no volátiles). Se han llevado a cabo estudios sobre la toxicidad de los LI's, pero hacen falta muchos más para poder conocer el verdadero alcance de su toxicidad.

El otro punto de importancia, que ya ha sido mencionado, es la posibilidad de obtener ventajas de estos medios de reacción. Ya existen muchos ejemplos de reacciones, donde catalizadores, soportes sólidos y otros tipos de condiciones han sido mejoradas.

Los líquidos iónicos forman parte de una nueva ola de productos y formas de trabajar más respetuosas con el medio ambiente, como los disolventes supercríticos, la tecnología microondas o los ultrasonidos. En un tiempo en el que la filosofía del “*todo cuesta*” ya no es vigente, enfocar el sistema de vida hacia un método menos contaminante debe ser una prioridad para la industria química en especial debido a su poder contaminante.

#### *2.4.2. Extracción de iones metálicos con líquidos iónicos dentro de los lineamientos de la química verde.*

En los últimos años se ha discutido mucho acerca de las ventajas y desventajas relacionadas con el uso de LI's en lo que se refiere a química verde. La fama que se ha creado con respecto a estos *disolventes verdes* no siempre puede darse por cierta, dado que antes de generalizar que todos los LI's son disolventes verdes se debe realizar un análisis exhaustivo de todo el proceso en el cual se están utilizando tales sustancias. [26]

En primer lugar se encuentra el proceso que involucra la síntesis del LI, ser conscientes al saber a través de qué reactivos provienen y qué tipo de subproductos se producen en dicha síntesis. O dicho de otra forma, es igual de importante llegar al producto final deseado (al LI), así como ser responsables en la generación de desechos ¿Qué tipo de desechos estamos generando y qué inconvenientes pueden traernos en un futuro a nosotros y al medio ambiente?

Una vez sintetizado un LI mediante un proceso amigable se tiene que analizar éste, la mayoría de los LI's están formados por aniones que dentro de su estructura contienen enlaces carbón-halógeno; sin embargo es bien sabido que la enorme mayoría de los LI no son volátiles, por lo que la gente se despreocupa de esto. [26]

Sin embargo, a pesar de que la mayoría de los LI's no se pueden destilar (pues antes de llegar a su punto de ebullición se descomponen), algunos sí. Existen muchos que para purificarse se someten a procesos de destilación; por ejemplo la mayoría de los LIP, los cuales al tener la capacidad de formar enlaces de hidrógeno son más estables que el resto de los LI's, razón por la cual estos sí son destilables. ¿Acaso el destilar LI's que contengan enlaces carbono-halógeno no pone fuera a estas sustancias de los denominados compuestos amigables?

Para que estos compuestos estén dentro de la denominada química verde es necesario que el proceso de purificación del LI no involucre ninguna destilación, y sólo así se podrían denominar compuestos amigables con el medio ambiente. [26]

Es importante encontrar alternativas nuevas para la recuperación de metales, en esta época en la que se ha vuelto *necesario* ahorrar energía y cuidar el medio ambiente más que en ninguna otra época, empezar a crear conciencia en todas las personas acerca de la importancia, no solo de cuidar el agua, sino de ayudarnos los unos a los otros en materia de salvaguardar nuestro planeta y todos los seres que habitamos en él.

Es por ello que en el presente trabajo se plantea la posibilidad de utilizar el LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> como potencial extractor de los iones Cu (II) y Ag (I) dentro de los lineamientos de la química verde.

EL LIP de estudio tiene varias ventajas sobre muchos otros LI's; en primer lugar, es inmisible en agua, lo cual representa una ventaja a la hora de realizar el proceso de extracción bifásico dado que se evitan pérdidas de éste hacia la disolución acuosa.

En segundo lugar el LIP no es volátil, no se conoce con exactitud el punto de ebullición (si es que lo tiene, antes de descomponerse); pero al menos se sabe que es mayor a 200°C, que fue la temperatura máxima alcanzada en su proceso de purificación.

Otra ventaja que se le podría atribuir al  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  es que, al contener un protón "H<sup>+</sup>" intercambiable, se plantea la posibilidad de regenerarlo una vez terminada la extracción para su posterior reutilización. Es decir que, dado que se espera que el LIP intercambie su protón por los iones metálicos de estudio (cobre y plata), un tratamiento posterior con ácido fuerte de la fase extraída regeneraría por principio de Le'Chatelier al LIP inicial en una fase y a los iones metálicos de nuevo en la fase acuosa; sin embargo, se tratará con más detalle esta hipótesis en el capítulo 4.

## 2.5. Hipótesis.

Debido a la falta de alternativas “*verdes*” en la recuperación de iones metálicos en medio acuoso, se pensaría que una alternativa sería la utilización de un proceso en el cual se sustituyeran los disolventes orgánicos tóxicos por métodos más eficientes y menos contaminantes. Por lo que se propone el uso del nuevo líquido iónico prótico, [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (LIP) para la recuperación de iones Cu (II) y Ag (I). La síntesis del LIP, así como el proceso de extracción de los iones no involucran disolventes orgánicos. El LIP es capaz de intercambiar protones por iones metálicos, es poco volátil y fácilmente recuperable.

## 2.6. Objetivo general.

Utilizar el líquido iónico prótico  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  para la recuperación de iones Cu (II) y Ag (I) y estudiar mediante voltamperometría cíclica, RMN y UV-vis el proceso de extracción en fase acuosa como una potencial alternativa al uso de disolventes volátiles.

## 2.7. Objetivos particulares

1. Sintetizar el LIP  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  mediante la implementación de técnicas más amigables con el medio ambiente que los métodos de síntesis convencionales.
2. Utilizar el LIP en la extracción de los iones metálicos Cu (II) y Ag (I) y estudiar el proceso de extracción de los metales por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica *in situ*, UV- vis y  $^1\text{H}$ -RMN.
3. Cuantificar por UV- vis la capacidad de extracción del LIP sobre el Cu (II) e investigar un posible proceso para la determinación del ion Ag (I) una vez extraído.
4. Estudiar vías alternas para la recuperación del LIP una vez realizada la extracción ecológicamente aceptables.

### 3.DESARROLLO EXPERIMENTAL

*Que el viento nos sople alegría.*

*Que el sol brille alegría sobre nosotros.*

*Que nuestros días pasen en alegría.*

*¡Que la noche sea un don de alegre paz!*

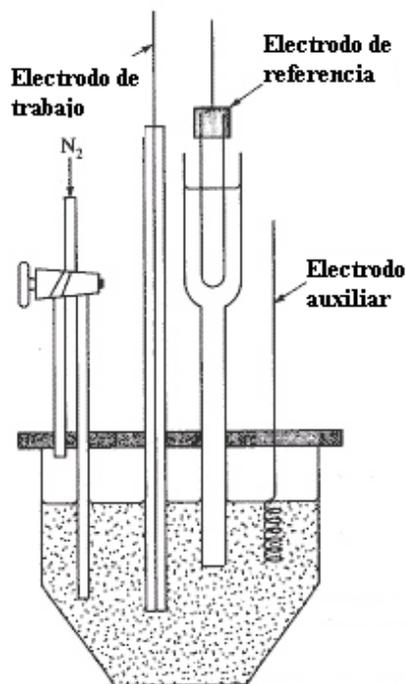
*¡Que el alba nos traiga alegría con su llegada!*

**-ATHARVA VEDA-**

### 3.1. Equipo y Materiales.

Todos los experimentos de voltamperometría cíclica realizados en este trabajo experimental se llevaron a cabo usando un potenciostato BAS 100B/W (Bioanalytical Systems, Inc., EE.UU) conectado a un equipo de cómputo marca DELL que permitió el almacenamiento y tratamiento de los datos obtenidos. Se utilizó una celda electroquímica convencional no dividida para tres electrodos (figura 3.1).

Como electrodo de trabajo se empleó carbón vítreo (CV, área efectiva  $7.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ), como contraelectrodo se uso un alambre enrollado de Pt, como electrodo de referencia se empleó Ag/AgCl 3M para la fase acuosa y Ag/AgOTf 10 mM para el LI y para los experimentos en presencia de Ag (I). Para cada determinación realizada, previamente se burbujeó por 10 minutos la disolución con flujo de  $\text{N}_2$  para eliminar gases disueltos como el oxígeno. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.



**Figura 3.1** Arreglo típico con tres electrodos de la celda voltamperométrica no dividida.

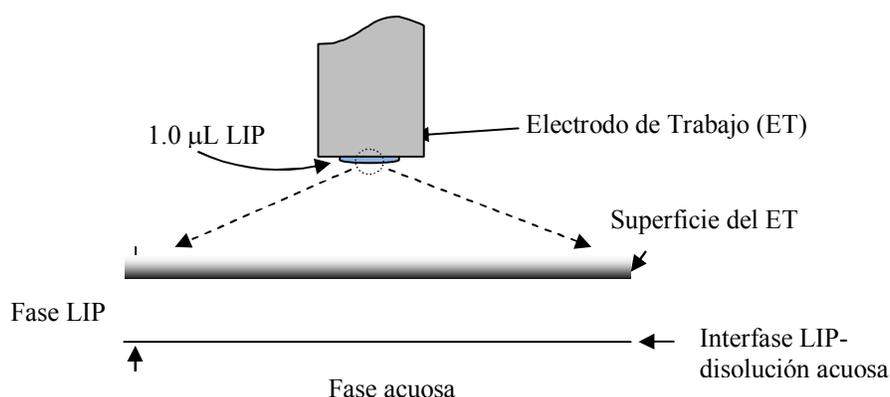
Antes de cada determinación los electrodos de trabajo se pulieron con alúmina de 0,05 micras (LECO) sobre un paño hecho para tal propósito. Después cada electrodo se lavó con agua destilada y acetona; y posteriormente se secó con papel de tejido libre de pelusa.

Una vez que se estableció contacto entre la disolución acuosa de Cu (II) y la *fase* del LI el color del LI cambió de marrón a azul-violeta. Para separar las dos *fases* (acuosa y LI) no fue necesario utilizar una centrífuga, dado que ambas son poco miscibles. Tanto la fase del LI como la acuosa se utilizaron inmediatamente después de la extracción para las lecturas y mediciones de UV-vis y RMN.

Los espectros UV-vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-vis. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{19}\text{F}$ -RMN se registraron con un espectrómetro Varian 300 MHz VNMRS. La referencia externa en  $^1\text{H}$ -RMN fue agua deuterada por lo que el desplazamiento químico se informa con respecto a esta referencia.

Debido a que durante el proceso de extracción la acidez de la fase acuosa aumenta a causa del intercambio catiónico metal-protón, las mediciones de pH de la disolución acuosa se determinaron con la ayuda de un potenciómetro Conductronic pH 20.

En algunos experimentos se utilizó un *electrodo modificado* para realizar las determinaciones “*in situ*” (figura 3.2).



**Figura 3.2** Representación esquemática de la interfase electrodo modificado|disolución durante la microextracción.

El *electrodo modificado* para los experimentos “*in situ*” se hizo colocando 1.0  $\mu\text{L}$  del LIP  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  sobre la superficie del electrodo de trabajo a manera de película delgada. Con la ayuda de este electrodo se pensó sería posible analizar con más precisión el proceso de extracción del catión metálico hacia la fase del LIP, dado que se puede observar el procedimiento por el cual el catión entra a la fase del LIP. La figura 3.2 muestra un esquema del electrodo de trabajo modificado. Como se puede apreciar el *electrodo modificado* consiste en una delgada película del LI depositada sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

### 3.2. Reactivos

Los reactivos utilizados que se emplearon para sintetizar el LI de estudio fueron

- 3-n-Butilpiridina (3-nBuPyr, Aldrich, catión del LI)
- Bis (trifluorometán) sulfonamida (Fluka, anión del LI)
- Acetonitrilo grado analítico, como disolvente.

Los reactivos utilizados para la preparación de las disoluciones de Cu (II), Ag (I) empleadas en la extracción fueron:

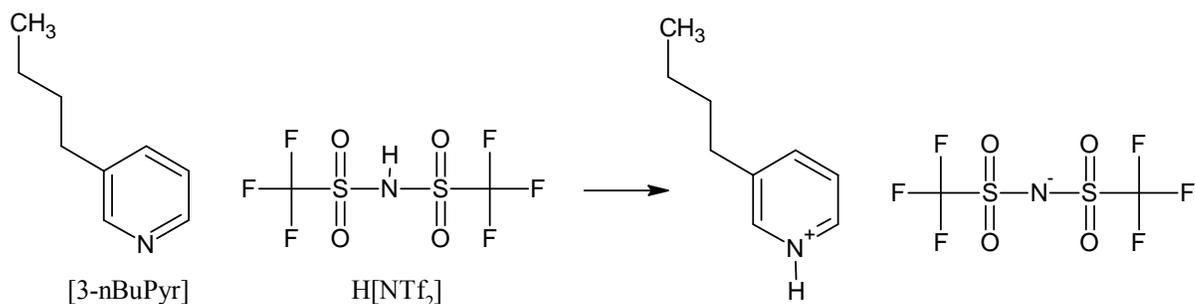
- Acetato de cobre mono hidratado (Baker).
- Agua desionizada purificada por Milli-Q-MilliRho (resistividad, 18  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ )
- Acetona grado analítico
- Acido acético / acetato
- KCl (electrolito soporte)
- Bis(trifluorometánsulfonil)amida de litio ( $\text{LiNTf}_2$ , Aldrich) como electrolito soporte.
- Acido clorhídrico (para la purificación del LI)
- Trifluorometánsulfonato de plata ( $\text{AgOTf}$ , Aldrich).

### 3.3. Metodología

#### 3.3.1. Síntesis del líquido iónico protico (LIP).

La síntesis del líquido iónico protico  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  se llevó a cabo usando el mismo procedimiento que se utiliza normalmente en la síntesis de LI's; [32] en la sección 3.3.2 se incluye un método alternativo de síntesis mas ecológico.

A un matraz de 3 bocas que contenía 44.4 mmol de 3-nBuPyr disueltos en 10 mL de cloroformo seco y con agitación se le adicionó lentamente 44.4 mmol del acido bis (trifluorometán) sulfonamida previamente disuelto en 20 mL de cloroformo seco. Mediante una reacción ácido base el acido bis(trifluorometano)sulfonamido fue neutralizado por la base 3-nBuPyr como se muestra en la figura 3.3. La mezcla de reacción se agitó en un baño de hielo para mantener una temperatura entre 0-5°C.



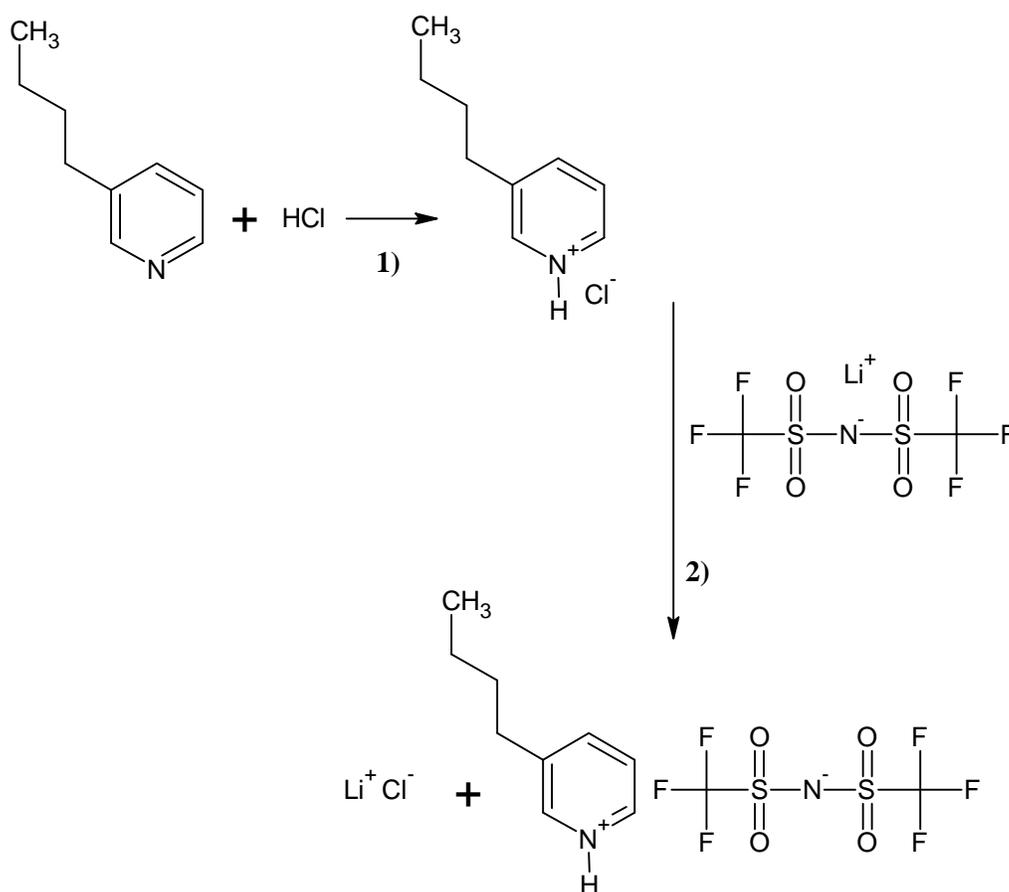
**Figura 3.3** Síntesis del LIP  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$

Terminada la adición la mezcla de reacción se agitó por cuatro horas más, a una temperatura máxima de 50°C. Pasado este tiempo se lavó con cloroformo y se destiló el compuesto obtenido a presión reducida a una temperatura de 80°C.

El producto fue un *aceite* marrón- amarillento translúcido.

### 3.3.2. Síntesis ecológica del LIP.

Para poder clasificarse como un proceso “verde”, el cloroformo no es un disolvente ecológicamente aceptable, por lo que se propuso otro método mas ecológico con respecto al reportado en la literatura que además resultó ser mas económico, la síntesis en medio acuoso.



**Figura 3.4** Síntesis del LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Este segundo método de síntesis (figura 3.4); consistió en tratar con ácido clorhídrico concentrado (figura 3.4-1) a la base 3-nBuPyr para formar el correspondiente cloruro de 3-n-butilpiridinio, el cual al reaccionar con una sal de litio del anión del líquido iónico

(Li[NTf<sub>2</sub>]) (figura 3.4-2) forma el LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> mas cloruro de litio (que automáticamente se disuelve en la fase acuosa).

Una vez terminada la síntesis por este segundo método se separaron ambas fases por decantación (el LI es mas denso que el agua). La fase del LIP se lavó con agua destilada y desionizada para eliminar el cloruro de litio remanente; posteriormente, se destiló a presión reducida para eliminar el exceso de agua y obtener el producto puro.

Por cualquiera de los dos métodos de síntesis se obtiene el mismo producto, el cual es inmisible en agua; un LIP de color café-rojizo translucido.

### 3.3.3. Voltamperometría cíclica

Para cada determinación se prepararon 10 mL de los medios electrolíticos. Cada medio electrolítico se componía de la disolución salina a estudiar (Cu (II), Ag (I)) que variaba entre 2 mM y 25 mM; en todos los casos se empleó el electrolito soporte KCl 0.1 M o LiNTf<sub>2</sub> 0.1 M. En los experimentos en los cuales se trabajaba con el catión de plata se utilizó LiNTf<sub>2</sub> como electrolito soporte y no KCl para evitar la formación de AgCl (precipitado insoluble).

Todos los experimentos se llevaron a cabo en agua como disolvente, o bien en el medio del LIP como disolvente (ya que el LIP es inmisible en agua); antes de cada determinación se burbujeó N<sub>2</sub> durante 10 minutos para expulsar el oxígeno disuelto.

Cada medio se colocó, por separado, en la celda electrolítica para tres electrodos con sus respectivos electrodos. En algunas determinaciones con el LIP y en presencia de la disolución de Ag (I) el electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M se sustituyó por el de Ag/AgOTf 10 mM.

En los experimentos de voltamperometría cíclica *in situ* se utilizó la misma celda convencional para 3 electrodos con la única diferencia de que al electrodo de trabajo se le depositó una película del LIP sobre la superficie, de tal manera que fuera posible estudiar la forma en la cual ocurre el proceso de extracción del metal desde la fase acuosa hacia la fase del LIP. En la sección 3.1 se explica la preparación del electrodo modificado

Inicialmente se determinó la ventana de electroactividad para cada medio electrolítico. Para los experimentos en los cuales el medio electrolítico consistía de la fase del LIP (inmiscible en agua) la ventana de trabajo resultó ser bastante amplia, lo cual permitió llevar a cabo varias determinaciones en esta fase. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos por esta técnica.

## 4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Trabaja tan desinteresadamente como las nubes  
que hacen caer la lluvia.*

*Lleno de concentración, contento y disciplina,  
con gran alegría y soltura  
desempeña tu trabajo diario.*

*Aquieta tu mente, no tengas temor.*

*Libre de temor de día y de noche.*

*Libre de temor de amigo o enemigo.*

*¡Que todo el mundo sea tu amigo!*

*Nunca invites a la ira.*

*Realiza tus tareas asignadas para complacer al Ser.*

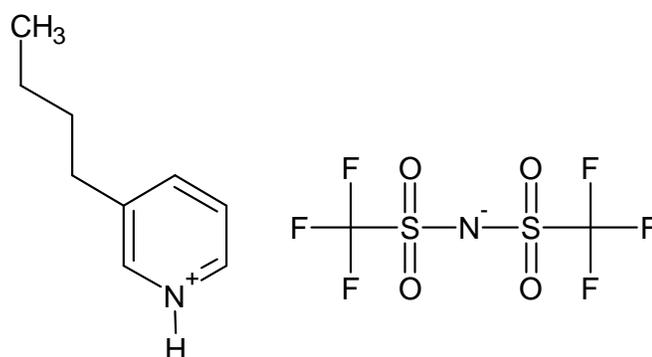
*Si sirves a tu Ser con gran alegría,  
sirves entonces al mundo entero.*

**-BABA MUKTANANDA-**

A menudo los LI's que hasta el momento se han diseñado para la extracción de iones metálicos poseen la desventaja de que su catión es transferido hacia la fase acuosa a cambio de que el ion metálico pueda entrar a la fase del LI. [1-7] Esto representa una desventaja enorme dado que el LI se descompone y el agua queda contaminada, ya no con el metal, pero sí con el catión orgánico del LI.

Para resolver este tipo de problemas se han propuesto dos soluciones, la primera consiste en adicionar *agentes complejantes externos* que puedan coordinar al metal y que a su vez posean cierta “preferencia” hacia la fase del LI; sin embargo esto vuelve al proceso mas costoso pues un aditivo mas, como lo es el *agente complejante externo*, incrementa los costos de la extracción. La segunda solución consiste en la síntesis de un LI que dentro de su estructura posea los grupos funcionales específicos que puedan coordinar al metal de interés. [8-17]

Teniendo en mente lo anterior, en este trabajo se diseñó la síntesis de un LIP (figura 4.1) con grupos funcionales específicos tal que fuera capaz de extraer, por enlaces de coordinación, al ion metálico Cu (II) sin perder su catión. Para lograr esto se desarrolló un LIP capaz de intercambiar protones por iones metálicos en disolución y que además fuera altamente hidrofóbico para evitar pérdidas de sus componentes hacia el medio acuoso. Por tal motivo se sintetizó el bis(trifluorometánsulfonil)amida de 3-n-butilpiridinio [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.



**Figura 4.1** Líquido iónico prótico [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

Las principales características de este LIP es que es altamente hidrofóbico dado que posee como sustituyente una cadena de *n-butilo* que garantiza la ausencia de pérdidas de sus componentes hacia la disolución acuosa. Además el catión orgánico del LIP también posee la ventaja de contener un protón  $H^+$  que puede ser intercambiado hacia la disolución acuosa por el ion metálico de interés. El sitio del cual se libera el protón en el LIP es del átomo de nitrógeno del anillo de la piridina, este átomo puede coordinar al ion metálico una vez liberado el protón. [18-19]

Para estudiar el proceso de extracción y el comportamiento del LIP se utilizaron varias técnicas entre las que destacan voltamperometría cíclica *in situ*, UV-vis y  $^1H$ -RMN.

#### 4.1. Síntesis del líquido iónico de estudio.

La síntesis del LIP inicialmente se llevó a cabo en cloroformo pues ha sido la manera convencional de sintetizar LI's que se reporta en la literatura; [32] sin embargo, para poder clasificarse como un proceso "verde", el cloroformo no es un disolvente ecológicamente aceptable, por lo que se propuso otro método, la síntesis en medio acuoso. La principal ventaja de este método de síntesis es que no se emplean disolventes volátiles, además de que es mucho mas económica que la síntesis convencional para LI's, pues los reactivos de partida son mucho mas estables y por ende mas económicos.

En la sección 3.3.1 y 3.3.2 se detallan tanto el método convencional como el propuesto.

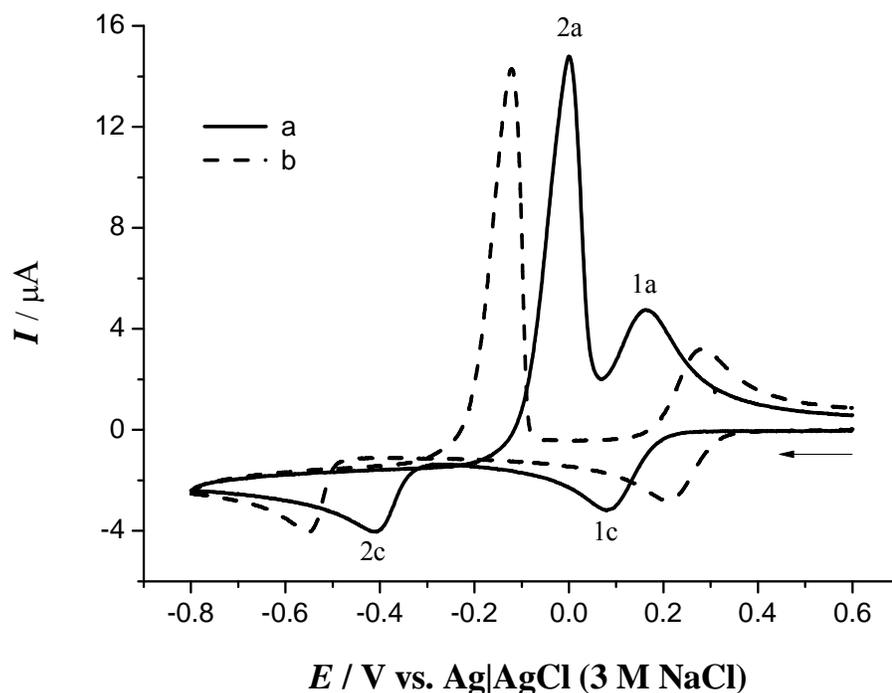
En la siguientes secciones de este capítulo se detallan los pasos mediante los cuales se llevo a cabo la extracción de ambos iones metálicos Cu (II) y Ag (I).

Para poder comparar e interpretar los resultados posteriores a la extracción del metal, es necesario conocer el voltamperograma del Cu (II) antes de llevar a cabo la extracción con el LIP,

## 4.2. Voltamperometría cíclica de una disolución de Cu (II) en ausencia del LIP.

### 4.2.1. Comportamiento voltamperométrico del Cu (II) en KCl como electrolito soporte.

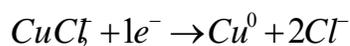
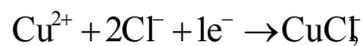
En la figura 4.2 se muestra el voltamperograma de una disolución de Cu (II) 2.0 mM analizada a dos diferentes concentraciones de KCl 0.1 M y 1 M en medio acuoso como electrolito soporte. [33-36]



**Figura 4.2** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  con un electrodo de carbón vítreo para una disolución 2.0 mM Cu (II) en solución acuosa de KCl (a) 0.1 M; (b) 1.0 M.

Los picos en 1c y 2c del barrido catódico corresponden a la reducción de Cu (II)  $\rightarrow$  Cu (I) y de Cu (I)  $\rightarrow$  Cu (0) respectivamente; mientras que los picos 2a y 1a del barrido anódico se asignan a la oxidación de Cu (0)  $\rightarrow$  Cu (I) y de Cu (I)  $\rightarrow$  Cu (II), respectivamente.

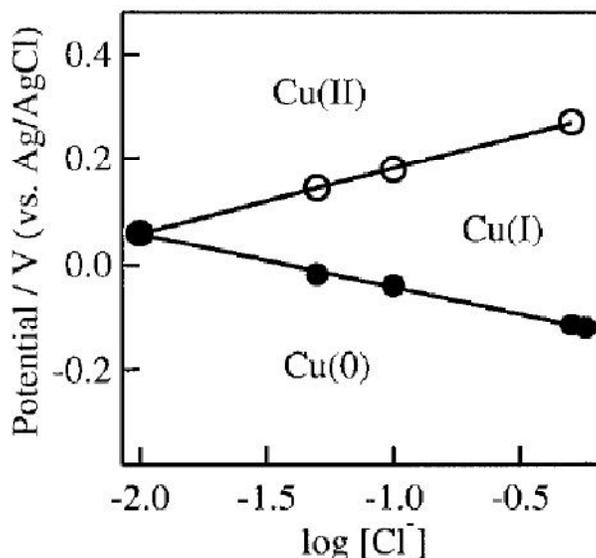
Como se puede apreciar, a medida que se aumenta la concentración del electrolito soporte KCl, las señales de oxidación y de reducción se separan; esto se atribuye a que el incremento en la concentración de cloruros estabiliza algunas especies de cobre. Este comportamiento ya había sido observado por Ogata *et al.* [27] cuando estudiaron la dependencia del potencial de reducción de Cu (II) con la concentración de cloruros estableciendo las siguientes reacciones:



En ese artículo se argumenta que el metal en estado de oxidación (I) es altamente estabilizado por los cloruros al formarse la especie  $\text{CuCl}_2^-$  la cual es más estable tanto mayor es la concentración del anión y por ende representa mayor dificultad para oxidarla o reducirla.

De acuerdo a Ogata *et al.* la figura 4.3 muestra cómo es que la especie Cu (I) estabilizada por cloruros se hace más resistente a medida que la concentración de este anión aumenta.

Se observa que a medida que aumenta la concentración de cloruros (eje horizontal,  $\log [\text{Cl}^-]$ ) la estabilidad energética el ion Cu (I) también aumenta y se ve reflejado en un mayor intervalo de predominio de esta especie en el eje de potencial; es decir, que a mayor concentración de cloruros mayor cantidad de la especie Cu (I) está presente.



**Figura 4.3** Dependencia del potencial de reducción y oxidación del cobre con respecto a la concentración de cloruros.

De igual manera, de acuerdo con Shao *et al.* [28] la influencia de los iones cloruro influyen de dos maneras sobre la deposición del cobre: a baja concentración de  $\text{Cl}^-$  los aniones casi no polarizan el proceso de reducción de Cu, mientras que a altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  se induce la formación de complejos de cobre con cloruros y se provoca una polarización catódica del proceso de deposición (tal y como se observa en las figuras 4.2 y 4.3).

Las figuras 4.2 a) y b) muestran también otro fenómeno interesante. Es fácil reconocer por las formas de las curvas, que se está llevando a cabo una electrodeposición del metal alrededor de -0.4 V. Esta electrodeposición correspondería al paso de la especie cargada Cu (I) a la especie metálica Cu (0). Esta reacción causa que haya un entrecruzamiento (-0.3 V) al invertir el barrido catódico hacia la dirección anódica seguido de una señal con una corriente de oxidación muy alta a 0.0 V.

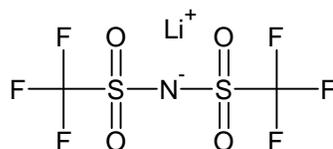
Esta señal de oxidación a 0.0 V es muy intensa comparada con las otras que son mas o menos equivalentes, lo cual indica que hay un cambio de corriente muy alto en ese momento del proceso. Este incremento drástico en la corriente se atribuye a la salida del cobre depositado en estado metálico desde la superficie del electrodo hacia la disolución.

El que haya una electrodeposición del metal sobre el electrodo puede resultar muy ventajoso, pues una forma de recuperar al metal después de la extracción podría ser justamente la deposición del metal sobre electrodos mas grandes.

#### 4.2.2. Comportamiento voltamperométrico del Cu (II) en $\text{LiNTf}_2$ como electrolito soporte.

Así como se estudió el comportamiento del ion Cu (II) por voltamperometría cíclica en KCl como electrolito soporte, se consideró conveniente utilizar como electrolito soporte una sal derivada del anión del LIP en estudio.

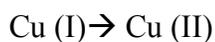
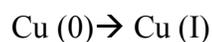
Por esta razón se decidió utilizar para su estudio una sal del litio derivada del anión del LIP: el  $\text{LiNTf}_2$  (figura 4.4).



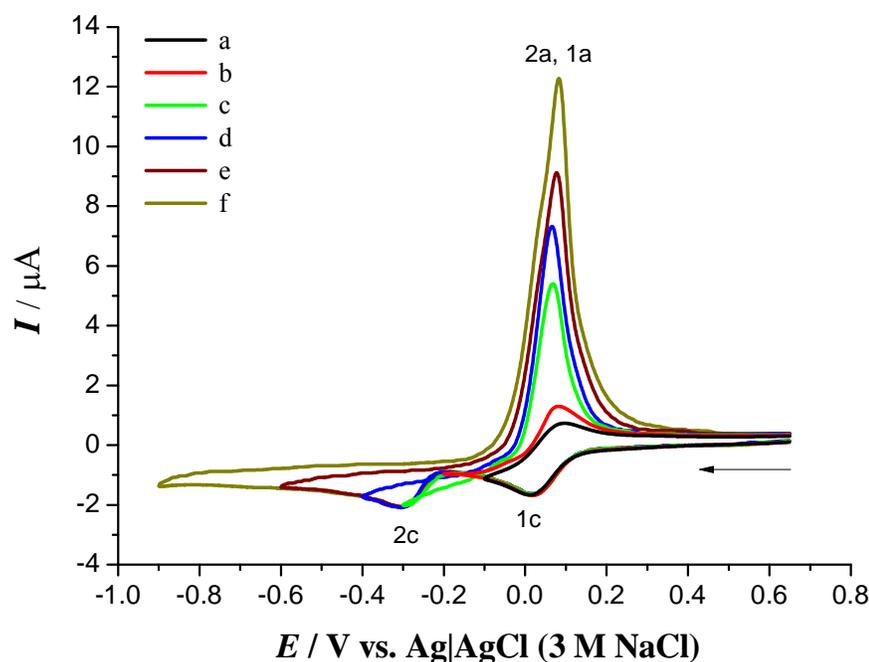
**Figura 4.4** Electrolito soporte Li  $[\text{NTf}_2]$ .

En la figura 4.5 se muestra el voltamperograma cíclico para el ion Cu (II) en presencia de  $\text{LiNTf}_2$  como electrolito soporte a diferentes potenciales de inversión.

El voltamperograma resultó ser similar en la zona catódica al mostrado en la figura 4.2 obtenido en KCl. Sin embargo, hay diferencias notables principalmente en las dos señales de oxidación del metal:



Estas señales emergen en un sólo pico de oxidación muy intenso situado alrededor de 0.1 V, mientras que, las señales en el barrido catódico 1c y 2c permanecen separadas.



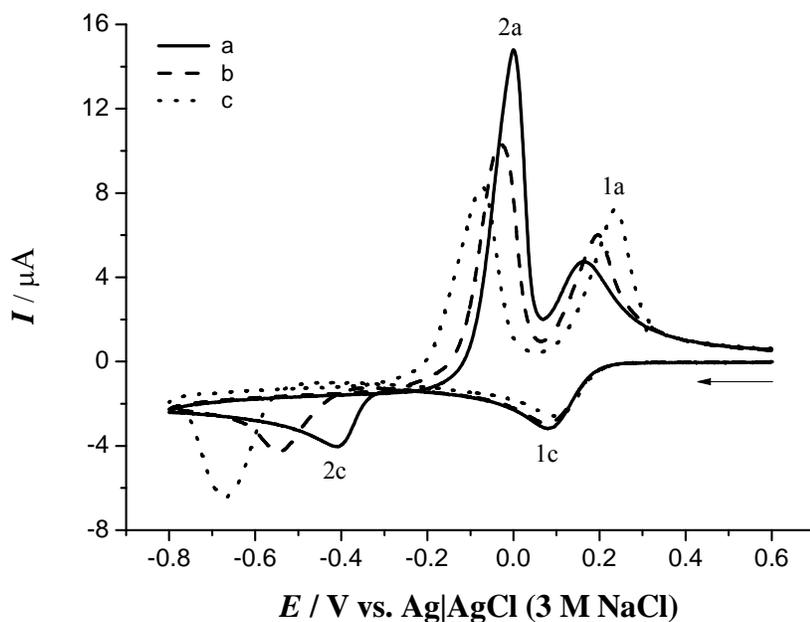
**Figura 4.5** Voltamperogramas cíclicos para una disolución acuosa 1.0 mM Cu (II) 0.1 M LiNTf<sub>2</sub> sobre un electrodo de CV a una velocidad de barrido de 0.1 Vs<sup>-1</sup> a diferentes potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ): **a**) -0.1 V; **b**) -0.2 V; **c**) -0.3 V; **d**) -0.4 V; **e**) -0.6 V y **f**) -0.9 V.

También se observa que en este medio la electrodeposición continua ocurriendo ya que el pico de reducción del paso de Cu (I)  $\rightarrow$  Cu (0) tiene una corriente más grande que cuando ocurre el proceso inverso (el paso de Cu (0)  $\rightarrow$  Cu (I)) y además se hizo evidente la electrodeposición por la presencia de una delgada película del metal sobre el electrodo de CV.

El resultado muestra que es mejor usar KCl en los estudios del ion Cu (II) dado que todos los procesos de oxidación y reducción son perfectamente observables.

### 4.3. Influencia de la base 3-nBuPyr sobre el ion Cu (II)

Como se ha mencionado, uno de los principales objetivos del trabajo fue sintetizar un LIP que tuviera la capacidad de coordinar al ion metálico en disolución y de esta forma desplazarlo hacia la fase del LIP; por esta razón se decidió que el LIP sintetizado contuviera un catión orgánico con un grupo o átomo capaz de coordinar al Cu (II) y a la Ag (I). [37-41] En este contexto se decidió estudiar la capacidad coordinante de la base 3-nBuPyr frente al Cu (II).



**Figura 4.6** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  con un electrodo de CV para  $2.0 \text{ mM Cu (II)}$  en solución acuosa  $0.1 \text{ M}$  de KCl con adiciones consecutivas de 3-nBuPyr: **a)**  $0.00 \text{ mM}$ ; **b)**  $1.35 \text{ mM}$  y **c)**  $2.70 \text{ mM}$ .

La influencia de la base 3-nBuPyr sobre el comportamiento electroquímico de los iones Cu (II) se estudió en disolución acuosa de KCl (fig. 4.6).

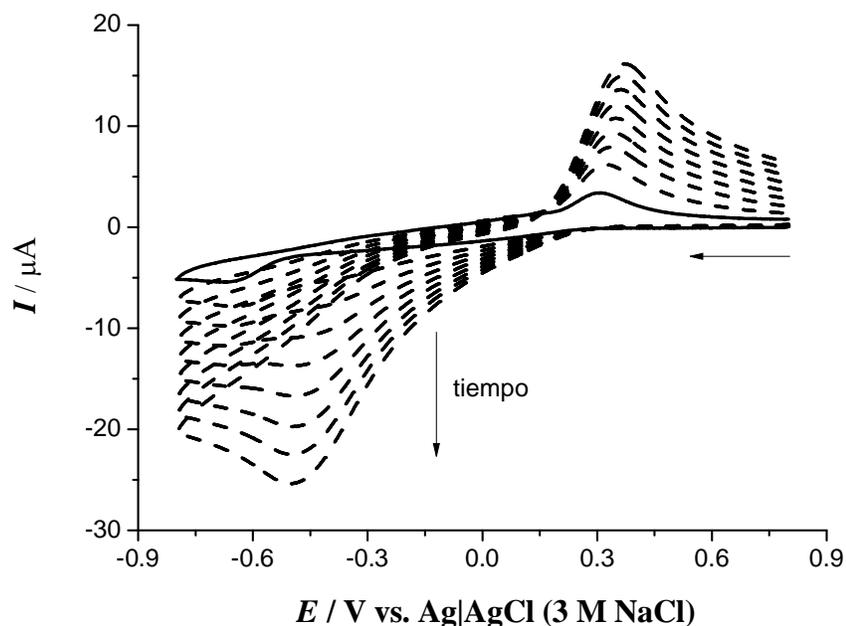
La adición gradual de 3-nBuPyr a una disolución de Cu (II) en KCl acuoso condujo a un cambio progresivo del potencial de deposición **2c** y su correspondiente proceso de oxidación **2a** a potenciales más negativos. Por el contrario los picos **1c** y **1a** fueron ligeramente desplazados hacia la dirección anódica. Este comportamiento es muy similar al que exhibe el cobre en función de la concentración de Cl<sup>-</sup> (figuras 4.2 y 4.3). Este resultado implica que el LIP posee la capacidad de coordinar al metal por medio de la base 3-nBuPyr. Posteriormente se comprobó por <sup>1</sup>H-RMN como es que efectivamente se lleva a cabo un intercambio catiónico entre el ion Cu (II) y este protón para así permitir la coordinación del metal con el LIP.

#### 4.4. Voltamperometría cíclica de Cu (II) extraído vía el LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Una vez que se conoció el comportamiento del Cu (II) en disolución por medio de sus voltamperogramas en presencia de dos electrolitos soportes distintos (KCl y LiNTf<sub>2</sub>) fue posible comenzar a experimentar con el LIP y a interpretar el proceso en que éste extrae al metal.

En la figura 4.7 se presenta un esquema de los voltamperogramas obtenidos *in situ* durante el proceso de extracción de Cu (II). Un voltamperograma *in situ* consiste en aplicar varios barridos de potencial a diferentes tiempos al momento en que la reacción o el proceso de extracción se está llevando a cabo en la celda electrolítica. Para lograr monitorear esto se utilizó un electrodo modificado de carbón vítreo.

La preparación del electrodo modificado consistió en depositar sobre la superficie del electrodo de trabajo una gota del LIP a manera de película. Esta película de LIP sirve como una barrera entre la disolución acuosa y el carbón vítreo, pues está en contacto con ambas fases impidiendo que éstas se toquen. De esta forma los resultados que se obtienen son los cambios de potencial que se llevan a cabo en el LIP a medida que el Cu (II) es intercambiado hacia el interior de la película conforme el tiempo transcurre.



**Figura 4.7** Voltamperogramas cíclicos *in situ* obtenidos a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  durante el curso de la microextracción de Cu (II) a partir de una disolución acuosa 2.0 mM de acetato de cobre en  $\text{LiNTf}_2$  0.1 M como electrolito soporte. Utilizando un electrodo de CV modificado con una película de  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  sobre su superficie como electrodo de trabajo.

En el primer barrido catódico de potencial (línea continua, flecha horizontal, figura 4.7); cuando la mayoría del Cu (II) se encuentra principalmente en la fase acuosa se observa un amplio hombro seguido de un pico bien definido alrededor de  $-0.667 \text{ V vs Ag | AgCl (3 M NaCl)}$ ; mientras que a mayor tiempo, en los barridos posteriores (flecha vertical) sólo se observa una señal ancha de reducción alrededor de  $-0.5 \text{ V}$ . Por otro lado, para el caso del barrido en dirección anódica sólo se observa un pico en  $0.372 \text{ V}$  desde el inicio de la extracción. Esta es la forma típica que se observa a lo largo de esta investigación, en los voltamperogramas de acetato de cobre (II) en presencia del LIP  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$ .

El aumento en la corriente de los picos en función del tiempo se atribuye a la transferencia de los iones cobre de la fase acuosa hacia la película del líquido iónico del electrodo de trabajo modificado. Por lo tanto, la microextracción analizada por voltamperometría cíclica *in situ* confirma que el LIP es capaz de extraer a los iones Cu (II) de medios acuosos, sin embargo la electrodeposición de cobre, aparentemente parecería que no ocurre a diferencia de como se observó en la figura 4.5 en el mismo medio electrolítico.

En la figura 4.7, a diferencia del de la figura 4.5, los potenciales de los dos procesos de reducción se combinan en un solo valor de potencial alrededor de -0.5 V, además la corriente de los procesos que se están llevando a cabo en la sección anódica ya no es mayor a la corriente de los procesos catódicos, como se había observado en la figura 4.5. Hasta este punto los resultados indican que es probable que la electrodeposición del metal sobre el electrodo ya no esta ocurriendo; no obstante, en experimentos posteriores se encontró que sí ocurre la electrodeposición del Cu (0). (Ver sección 4.5).

La importancia de estudiar si el metal se ha electrodepositado o no en presencia del LIP, estriba en que por este proceso se pueden recuperar tanto al metal como al LIP. Para ello se procedió a estudiar la fase extraída, el sistema LIP-Cu (II).

#### **4.5. Estudio del sistema LIP-Cu (II) obtenido posterior a la extracción con el LIP.**

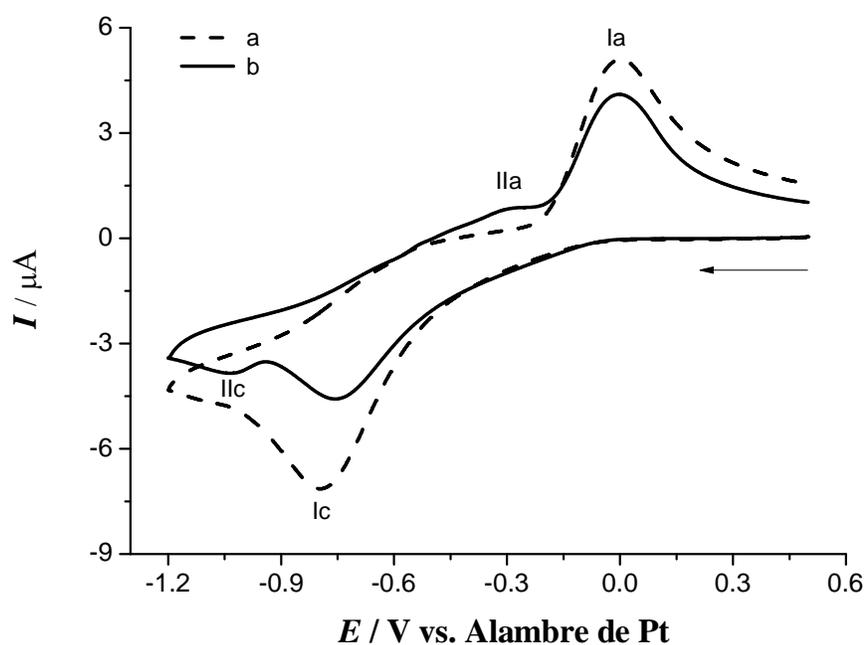
Para estudiar el Cu (II) extraído del sistema LIP-Cu (II) por voltamperometría cíclica, 4.0 mL de una disolución 20 mM de Cu (II) fueron extraídos con un exceso de LIP (300 $\mu$ L). El color del LIP cambia drásticamente cuando extrae al metal Cu (II) pasando a un intenso color azul- violeta también translúcido.

La acidez de la fase acuosa aumentó notablemente durante la extracción debido a que el metal Cu (II) entra a la fase del LIP tras intercambiarse por protones. La única fuente de protones es el catión del LIP (ver figura 4.1), que puede ser puesto en libertad por algunas moléculas de agua para formar iones  $H_3O^+$  en la fase acuosa; por lo que este fenómeno

corroborar la hipótesis de que el protón del catión del LIP, el  $[3\text{-nBuPyr}]^+$ , se intercambia por los iones  $\text{Cu (II)}$  de la disolución acuosa.

Debido a que se trabajó con diferentes concentraciones de cobre y las variaciones en el pH no cambiaron de manera constante, se decidió utilizar un medio amortiguador, el sistema ácido acético/acetato de sodio a pH 4 para realizar todos los experimentos.

Posterior a la extracción y a la separación de las fases, la fase extraída de LIP-Cu (II) se estudió por voltamperometría cíclica (figura 4.8).

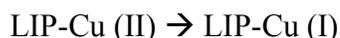


**Figura 4.8** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un electrodo de CV de la fase del LIP después de la extracción a partir de una disolución 20 mM  $\text{Cu (II)}$  con 300  $\mu\text{L}$  de  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  a una velocidad de barrido de: **a)**  $0.05 \text{ V s}^{-1}$  y **b)**  $0.01 \text{ V s}^{-1}$

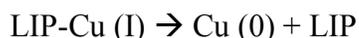
Como puede observarse el voltamperograma registrado a  $0.05 \text{ V s}^{-1}$  (Figura 4.8-a) muestra dos picos ( $I_c$  y  $I_a$ ) para el barrido completo; mientras que el voltamperograma realizado a una velocidad menor de  $0.01 \text{ V s}^{-1}$  (Figura 4.8-b) muestra dos picos bien

definidos en el barrido de reducción (Ic y IIc) y un hombro pequeño en el barrido de oxidación (IIa), seguido por la oxidación en el pico Ia.

El pico de reducción en -0.793 V (Ic) se asigna a la reducción monoelectrónica del complejo formado entre el Cu (II) y el [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>:



El pico de la segunda reducción (IIc) se atribuye a la electrodeposición:

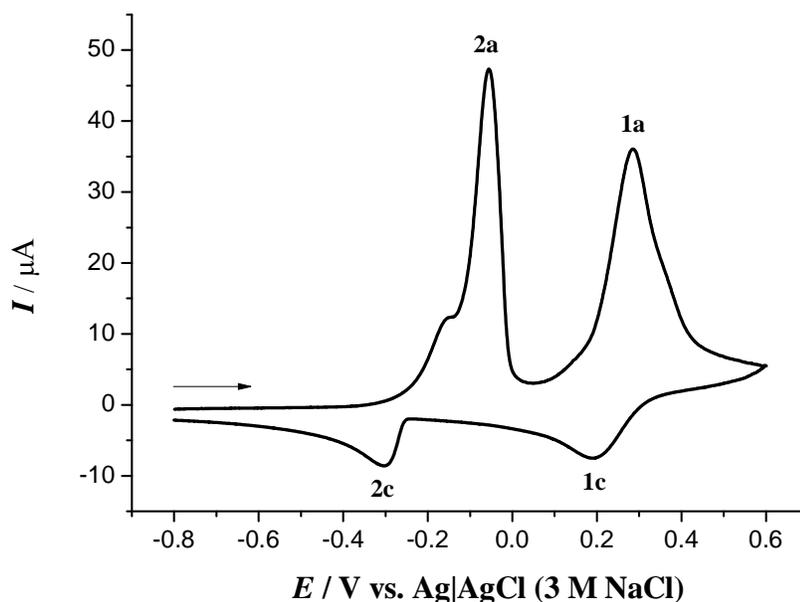


El hombro de oxidación IIa en -0.3 V se debe probablemente a la redisolución del cobre metálico depositado hacia Cu (I), y finalmente el pico de oxidación (Ia) alrededor de 0.0 V corresponde a la oxidación:



Para corroborar si la electrodeposición del cobre sobre el electrodo de trabajo se estaba llevando a cabo o no, se mantuvo un potencial constante de -1.2 V durante 40 minutos sobre esta misma *fase* analizada. Después el electrodo fue removido, se enjuagó con agua y acetona para realizar el voltamperograma en un nuevo medio electrolítico 1M de KCl.

El potencial inicial fue -0.8 V con un barrido hacia potenciales positivos con la finalidad de oxidar al Cu (0) depositado sobre la superficie del electrodo de trabajo (fig. 4.9). Justo como se esperaba y ya se había observado en la disolución de KCl 1 M de la figura 4.2, los potenciales de oxidación y reducción del metal permanecen sin cambios. Esto indica dos aspectos importantes del proceso. El primero es que el metal se deposita en forma de cobre metálico, puesto que las señales mostradas en la figura 4.9 corresponden a las señales que se encontraron para el acetato de cobre puro en una disolución de KCl 1M (figura 4.2). El segundo indica que una forma de recuperar el metal una vez extraído con el LIP es la electrodeposición en forma de cobre metálico, la cual permite tanto recuperar al LIP como recuperar el metal. El LIP por ende, puede reutilizarse.



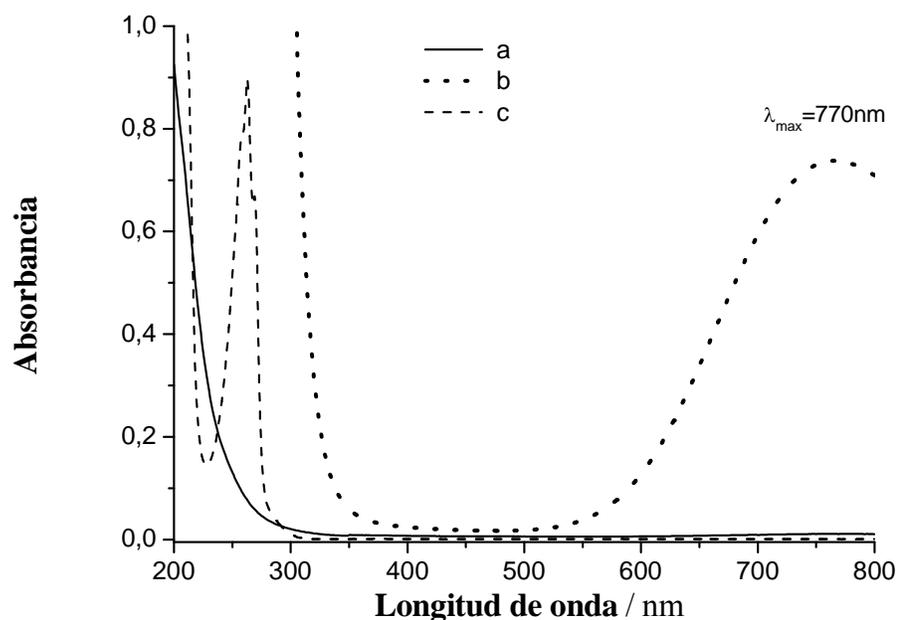
**Figura 4.9** Voltamperograma cíclico obtenido con un electrodo de CV en una disolución acuosa 1.0 M KCl a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Para este voltamperograma el electrodo de CV se mantuvo en la disolución del LIP-Cu(II) a un potencial de -1.2 V por 40 minutos para garantizar la deposición de cobre.

Para determinar la capacidad de extracción del Cu (II) vía el  $[3\text{-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  se procedió a estudiar la fase extraída y las especies individuales por espectroscopia UV- vis.

#### 4.6. Estudio del proceso de extracción por espectroscopia UV-vis.

Con el propósito de utilizar esta técnica para la evaluación del proceso de extracción del Cu (II) se realizó primero la caracterización espectroscópica del acetato de cobre (II) y la 3-nBuPyr en medio acuoso. En la figura 4.10 se muestran los espectros de absorción de la especie acetato de cobre (II) a dos diferentes concentraciones y de la base 3-nBuPyr.

La figura 4.10-a muestra el espectro de absorción del acetato de cobre (II) 0.45 mM en el cual aparentemente no aparecen bandas de absorción; mientras que, a alta concentración de Cu (II) (30 mM, Figura 4.10-b) aparece una banda intensa alrededor de 770 nm, la cual se atribuye a transiciones electrónicas d-d del ligante al metal (es importante resaltar que el ligante en este caso es el acetato y el agua en la esfera de coordinación del cobre y no la base 3-nBupyr, la cual no está presente).



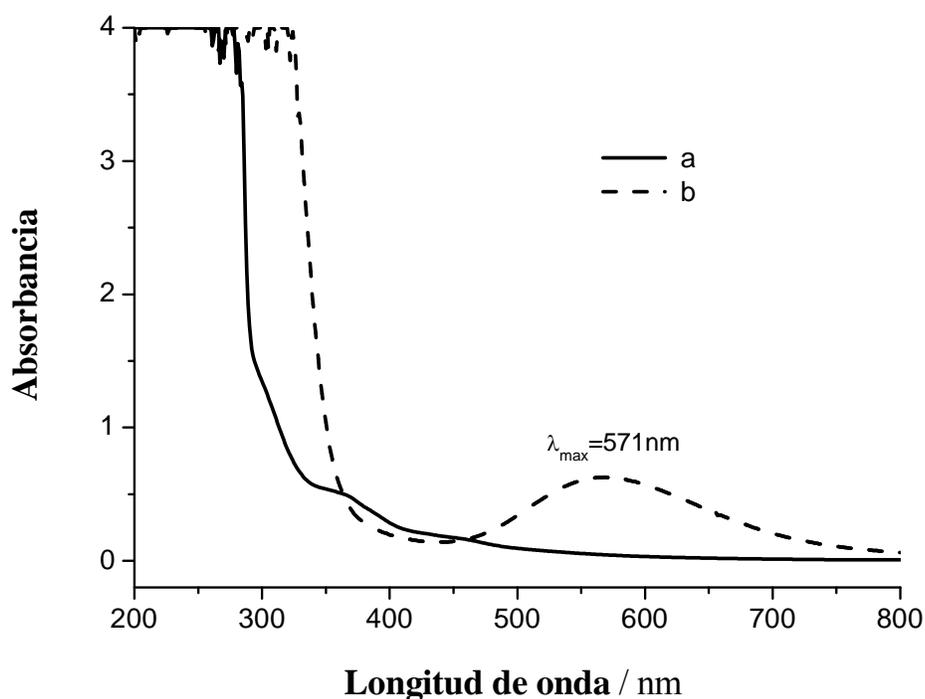
**Figura 4.10** Espectro de absorción UV-vis en H<sub>2</sub>O de: **a)** 0.45 mM Cu (II); **b)** 30 mM Cu (II) y **c)** 0.108 mM 3-nBuPyr.

Por otro lado, la base 3-nBuPyr en disolución acuosa presenta sus bandas de absorción típicas alrededor de  $\lambda = 200$  nm y  $\lambda = 270$  nm (Figura 4.10-c).

Estos resultados indican que las bandas de absorción del metal en 770 nm no se superponen con las bandas de absorción de la piridina, por lo que esta técnica de análisis resultará de gran utilidad para la cuantificación de la capacidad de extracción del LIP sobre el metal Cu (II).

#### 4.6.1. Estudio de la fase LIP por Espectroscopia UV-vis.

En la figura 4.11-a se muestra el espectro de absorción UV-vis del LIP puro, el cual no presenta bandas de absorción en la región en la que absorbe el Cu (II) (770 nm), pues el anión ni el catión son activos en esta región del espectro.



**Figura 4.11** Espectro de absorción UV-vis de: **a)** LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y **b)** sistema LIP-Cu (II) después de la extracción de 5 mL de 20 mM Cu (II) en disolución acuosa con 300 μL de [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

En la figura 4.11-b se muestra el espectro de absorción del sistema formado LIP-Cu (II) posterior a la extracción. Para realizar este análisis, 5 mL de una disolución 20 mM de Cu (II) fueron extraídos con un exceso de 300 μL del LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Durante el proceso de extracción el color del LIP cambió de color café-rojizo a violeta intenso.

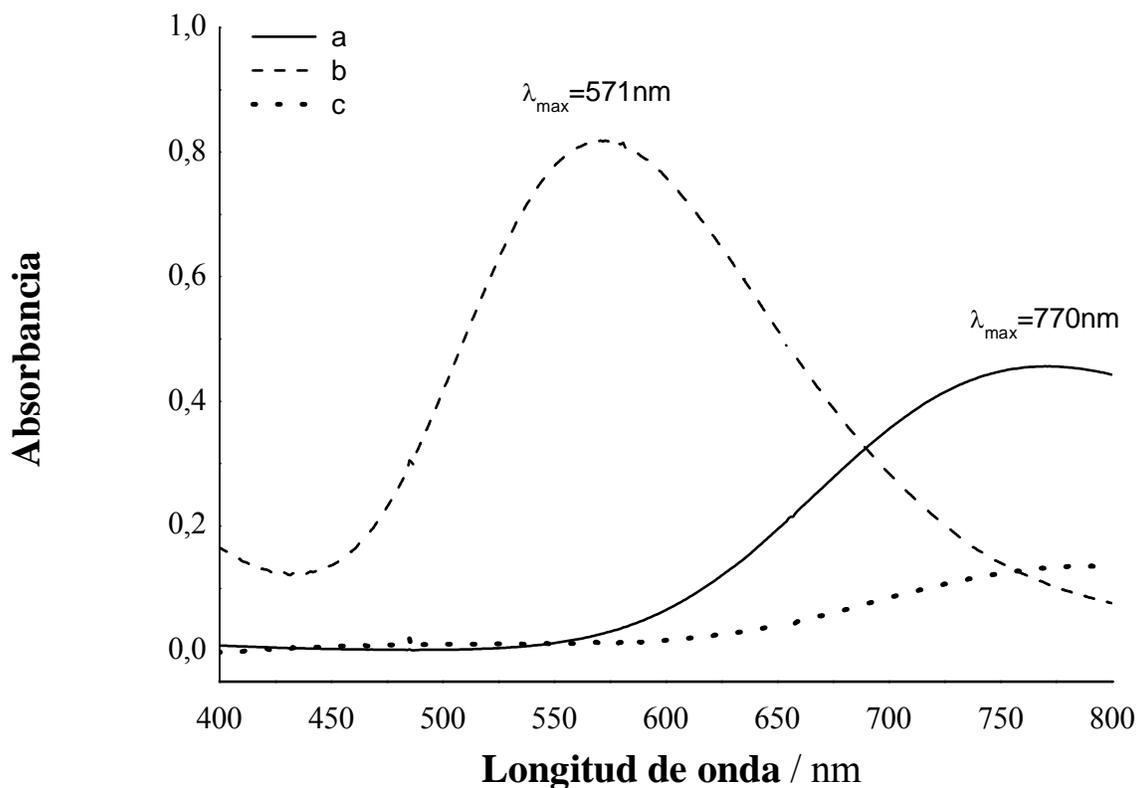
Después de que ambas fases se separaron se tomó la fase del complejo formado LIP-Cu (II) y se realizó el espectro UV-vis, en el cual se puede observar un desplazamiento de la banda de absorción característica del acetato de cobre (II) de 770 nm a 571 nm para el complejo LIP-Cu (II). Este corrimiento de las bandas de absorción del metal, además del cambio de color en el LIP, indica que el LIP se está coordinando al metal, presumiblemente a través del enlace con el par libre de electrones sobre el nitrógeno de la piridina.

#### 4.6.2. Estudio de la fase acuosa por UV-vis. Capacidad de extracción del LIP

En la figura 4.12-a se muestra el espectro de absorción de una disolución de Cu (II) 20 mM antes de ser extraída con un exceso de 300  $\mu$ L del LIP, mientras que en la figura 4.12-b se muestra el espectro de absorción de la fase resultante LIP-Cu (II) posterior a la extracción. La figura 4.12-b muestra, una vez más, que la posición de la banda característica de absorción de Cu (II)  $\lambda_{\text{max}} = 770$  nm se recorre a menor longitud de onda (571 nm) cuando el Cu (II) se extrae hacia la fase del LIP como resultado de la formación del complejo LIP-Cu (II). El experimento se realizó en un medio tamponado acético-acetato de pH=4.

La figura 4.12-c muestra el espectro de absorción de la fase acuosa resultante para la misma disolución de Cu (II) 20 mM después de ser extraída. Usando acetato de cobre como estándar y mediante la Ley de Beer se estimó que un exceso (300  $\mu$ L) del LIP [3-nBuPyr]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> puede extraer alrededor de 14.6 mM de 4 mL de una disolución 20 mM de Cu (II).

Debido a que, un exceso de LIP tiene la capacidad de extraer el 68% del metal contenido en la fase acuosa a pH= 4, se piensa que la capacidad de extracción podría mejorarse variando el pH. Sin embargo, este estudio está fuera de los objetivos de esta tesis.



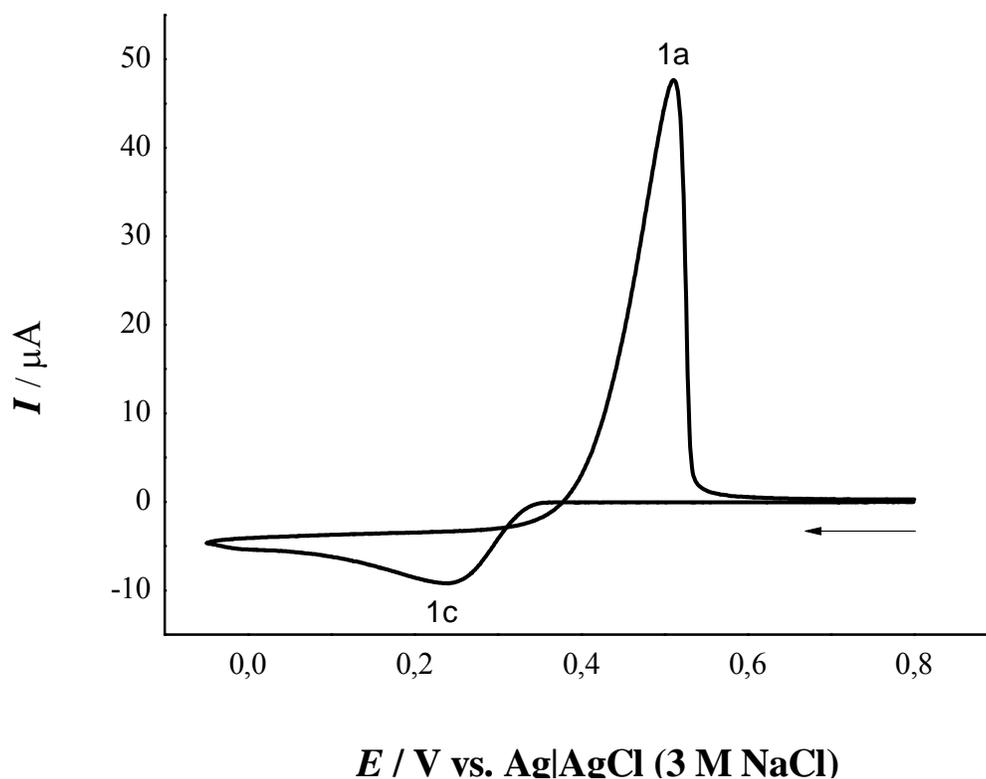
**Figura 4.12** Espectros de UV-vis para: **a)** una disolución acuosa 20 mM Cu (II); **b)** la fase LIP-Cu (II) después de la extracción de la disolución acuosa a) con 300  $\mu$ L del LIP y **c)** la fase acuosa resultante después de la extracción.

#### 4.7. Estudio de la extracción de Ag (I) con el LIP.

De la misma manera que se estudió el comportamiento del Cu (II) y la forma en la que se extrajo con el LIP, también se estudió la extracción del metal Ag (I).

En la figura 4.13 se muestra un voltamperograma típico de Ag (I) en presencia del electrolito soporte LiNTf<sub>2</sub>. Como puede apreciarse, se observa un solo pico de reducción 1c, alrededor de 0.2 V, en el barrido catódico y su correspondiente proceso de oxidación 1a

en el barrido anódico en 0.48 V que correspondería a las reacciones  $\text{Ag (I)} \rightarrow \text{Ag (0)}$  y  $\text{Ag (0)} \rightarrow \text{Ag (I)}$ .



**Figura 4.13** Voltamperograma cíclico de 3.5mM Ag (I) registrado a una velocidad de  $0.1\text{Vs}^{-1}$  en disolución acuosa de  $\text{LiNTf}_2$  como electrolito soporte.

La forma da la curva muestra que en el barrido catódico hay una electrodeposición del metal sobre la superficie del electrodo que corresponde al paso 1a de:



Es evidente que hay un electrodeposito puesto que se aprecia el entrecruzamiento de la curva al rededor 0.35 V, característico de este tipo de procesos. Además la intensidad de corriente del proceso anódico comparado con el catódico es mucho mayor. Así mismo

mediante experimentos con el microscopio electrónico fue posible observar la formación de diferentes clases de depósitos de plata.

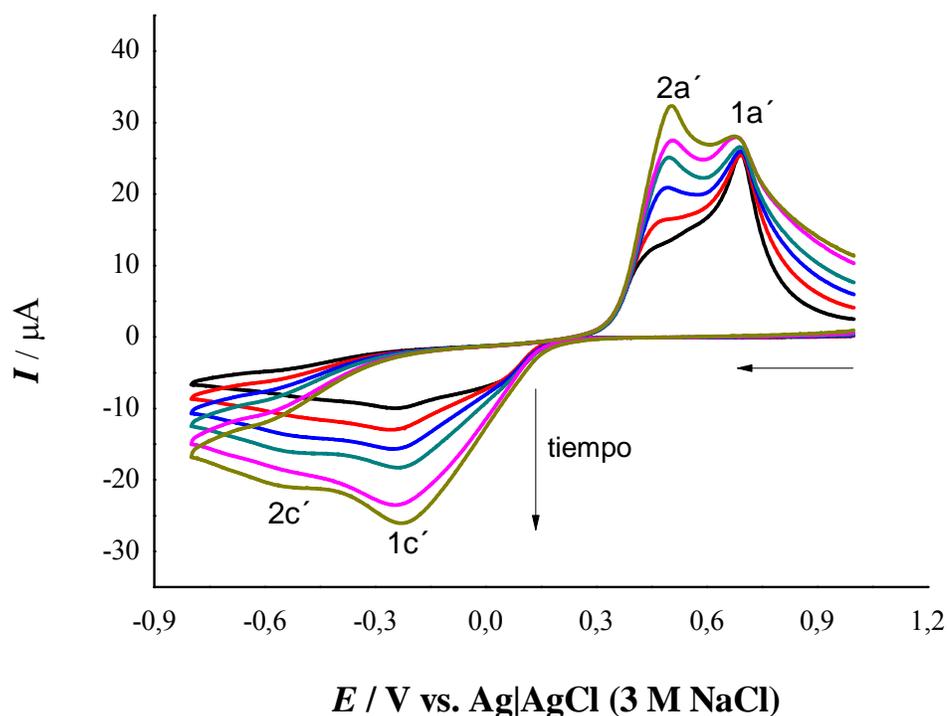
Una vez conocido el voltamperograma típico de una disolución de Ag (I) bajo las condiciones ideales de trabajo se procedió a experimentar el proceso de extracción del metal con el LIP.

#### *4.7.1. Microextracción in situ del metal Ag (I) utilizando el electrodo modificado de CV*

Al igual que como en un principio se hizo con Cu (II), se analizó por voltamperometría cíclica *in situ* el proceso de extracción del metal Ag (I) en función del tiempo. La figura 4.14 muestra el voltamperograma obtenido para este experimento, para el cual se preparó una disolución 2 mM de Ag (I) en LiNTf<sub>2</sub> 0.1 M como electrolito soporte y se analizó utilizando un electrodo modificado de CV. El electrodo modificado, al igual que en los experimentos con cobre, consistía en el electrodo de CV con una película de LIP adherida sobre su superficie.

Como puede apreciarse a medida que aumenta el tiempo, la corriente también aumenta, lo cual indica que hay una entrada efectiva del ion Ag (I) hacia la película del LIP. Este experimento muestra que el ion Ag (I) inicialmente en la fase acuosa se extrae gradualmente hacia la fase del LIP.

Además, contrario a lo que se esperaría, se observan dos picos de reducción en el barrido catódico así como dos picos de oxidación en el barrido anódico, los cuales fueron inesperados dado que se trata de Ag (I) y no se esperaría este comportamiento para una especie que *intercambia sólo un electrón*.



**Figura 4.14** Voltamperogramas cíclicos *in situ* obtenidos a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  durante el curso de la micro extracción de Ag (I) 2.0 en  $\text{LiNTf}_2$  0.1 M como electrolito soporte. Se utilizó un electrodo de trabajo modificado de CV con una película de  $[\text{3-nBuPyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$  adherida sobre su superficie.

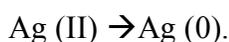
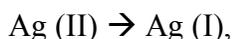
Sin embargo, se ha informado en la literatura [29] algunos casos respecto a la existencia del ion Ag (II) que se forma en presencia del anión  $[\text{NTf}_2]^-$  como resultado de que el ion Ag (I) reacciona consigo mismo dando lugar a una reacción de dismutación produciendo plata metálica y plata en estado de oxidación II:



No es claro cómo es que el anión  $[\text{NTf}_2]^-$  estabiliza o deforma la *nube electrónica* del metal dado que el proceso se lleva a cabo en disolución. Sin embargo, *ocurre* y en el laboratorio fue fácil comprobarlo realizando un sencillo experimento para el cual, se preparó una disolución de Ag (I) 0.1 M en  $\text{LiNTf}_2$  1 M como electrolito soporte. Esta

disolución se cubrió con papel aluminio de tal manera que se impidiera el paso de luz y se dejó por una semana en reposo. Al dejar la disolución de plata en presencia del anión  $[\text{NTf}_2]^-$ , al cabo de unos días se formó un tenue espejo de plata en las paredes del recipiente. Este espejo de plata se debe a la formación de pequeñísimas partículas de  $\text{Ag} (0)$  con lo que se corroboraría la hipótesis de la dismutación de  $\text{Ag} (I)$  y la presencia de  $\text{Ag} (II)$  en disolución.

Entonces bien, los dos picos de reducción  $1c'$  y  $2c'$  en la figura 3.15 podrían atribuirse al paso de:

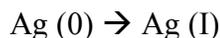


Debido a que el proceso es irreversible es difícil saberlo; pero es claro que hay dos procesos que se están llevando a cabo en presencia del electrolito soporte y que se intensifican notablemente en presencia del LIP.

La pregunta ahora es: ¿Por qué en el experimento de la figura 4.13, donde había el mismo electrolito soporte y por ende el mismo anión, la dismutación no ocurrió? La respuesta más lógica es pensar que sea debido a factores cinéticos, pues en el caso del experimento de la figura 4.13 el anión proviene de la sal  $\text{Li NTf}_2$ ; mientras que en este caso el  $\text{NTf}_2^-$  no solo está presente en forma del electrolito soporte, sino también en el LIP. Quizás la geometría que toma el anión  $\text{NTf}_2^-$  en el LIP sea tal que permita que dicha dismutación se acelere.

Lo que es claro es que tanto con el LIP como con el electrolito soporte puro la dismutación ocurre, solo que es mucho más rápida, y por fortuna observable, en presencia del LIP; mientras que solo se hace evidente después de unas semanas con el electrolito soporte puro.

En el caso de los picos de oxidación 1a' y 2a' y dado que se continuó el estudio en presencia del electrolito soporte  $\text{LiNTf}_2$ , es posible que sean debidos a los procesos inversos a los ocurridos en el barrido catódico.



Por otro lado, en algunos artículos [29] se ha encontrado que en agua y en presencia del mismo anión  $[\text{NTf}_2]^-$  también se favorece la formación de algunos óxidos de plata, los cuales poseen un potencial redox distinto al del metal puro y presentan formas de las curvas muy similares a las observadas en la figura 4.14.

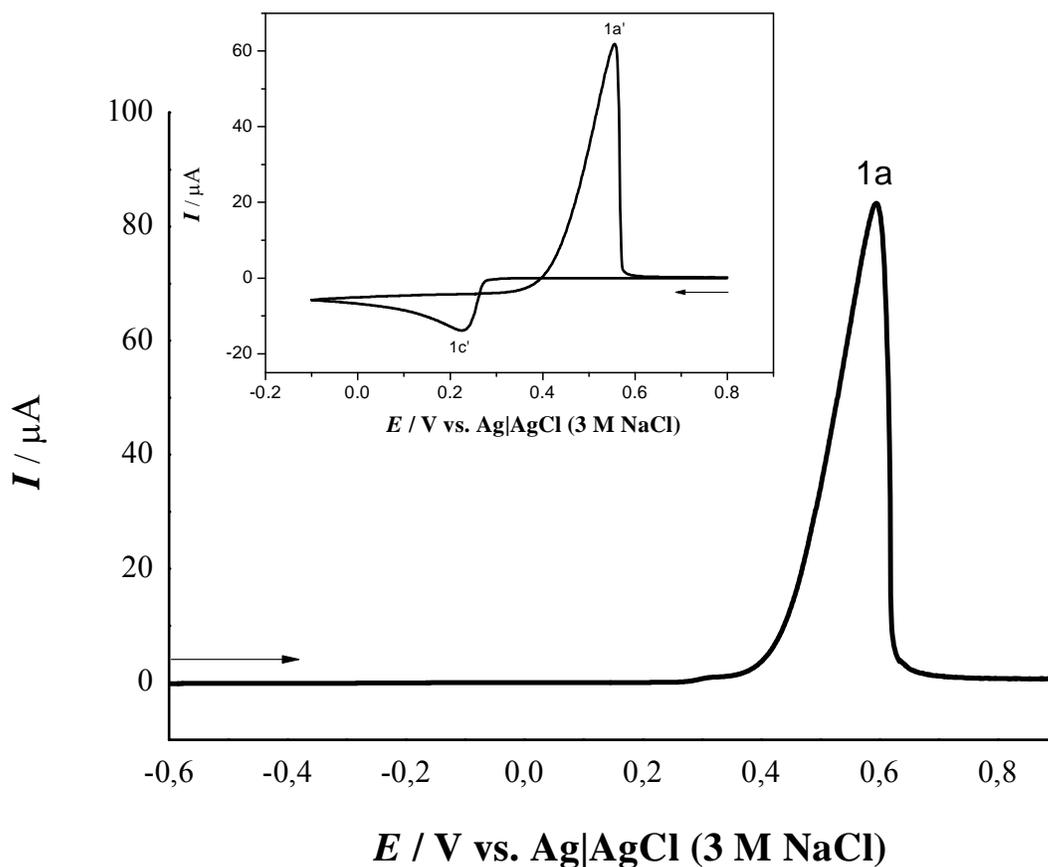
#### *4.7.2. Electrodeposición del metal Ag (I) sobre el electrodo de trabajo como técnica de recuperación del metal.*

Otro de los fenómenos que podemos observar tras analizar la forma de las curvas en la figura 4.14 es que éstas muestran la posibilidad de que *no* se esté llevando a cabo la electrodeposición del metal Ag (0). Parece ser que el entrecruzamiento característico de las electrodeposiciones en 0.35 V el cual se observa en la figura 4.13, no aparece en este caso. Además la corriente del proceso anódico es menor a la observada en la figura 4.13.

Para corroborar si había o no electrodeposición del metal Ag en presencia del LIP, se mantuvo el electrodo de trabajo dentro de la fase LIP-Ag por 30 minutos a un potencial de -0.6 V. Posterior a esto se retiró el electrodo de trabajo del medio, se enjuagó con agua destilada y acetona y se sumergió en una celda que contenía una disolución acuosa del electrolito soporte  $\text{LiNTf}_2$ . 0.1 M. Dentro de esta celda se registró el voltamperograma que se muestra en la figura 4.15, cuyo potencial de inicio fue -0.6 V hacia potenciales positivos.

Como puede observarse la señal 1a corresponde a la redisolución de  $\text{Ag (0)} \rightarrow \text{Ag (I)}$  como se había observado antes, para el caso de la plata bajo estas mismas condiciones (figura 4.13); por lo que puede decirse que el metal se deposita en forma de plata metálica y

que, al igual que el cobre, una forma de recuperar al metal es por electrodeposición. Debido a que el potencial aplicado para la electrodeposición no es tan alto como para electrolizar al LIP, también permite la recuperación de éste para su posterior reutilización.

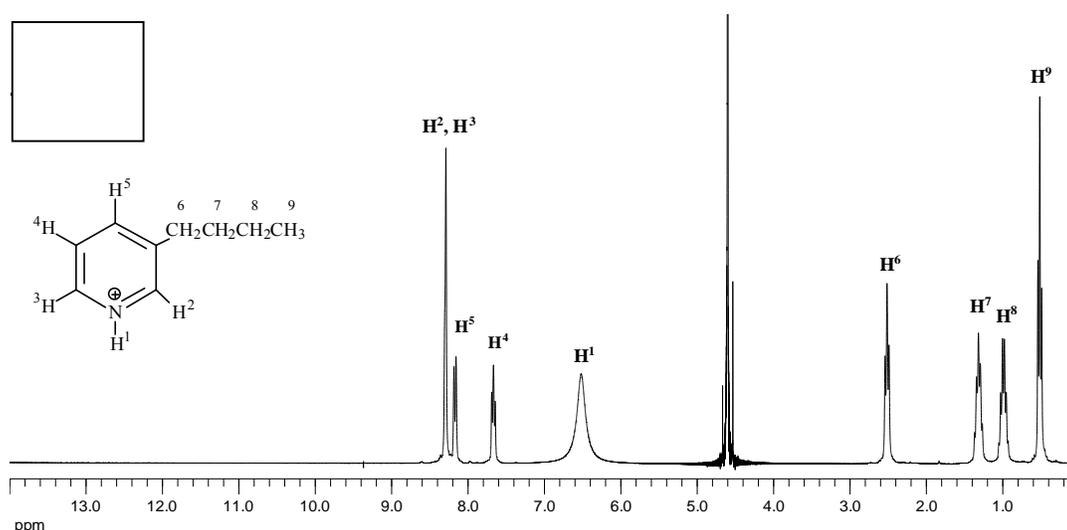


**Figura 4.15** Voltamperograma cíclico desde -0.6 V hacia la dirección anódica en  $\text{LiNTf}_2$  como electrolito soporte. Para este voltamperograma previamente se electrodepositó el metal a partir de la fase LI-Ag por 30 min a -0.6 V.

#### 4.8. Estudio por RMN del proceso de extracción de Ag (I) y Cu (II) a la fase del LIP.

##### 4.8.1. Estudio por espectroscopia $^1\text{H}$ -RMN del proceso de extracción del ion metálico Cu (II)

En un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, el protón del grupo  $^+\text{NH}$  en el LIP puro se localiza en 13.2 ppm. Cuando este LIP puro se satura con agua el protón se recorre hasta 6.5 ppm (figura 4.16) esto sugiere que posiblemente exista alguna interacción entre estos protones y algunas moléculas de agua. Sin embargo, el LIP no se solubiliza en gran medida en agua, por lo que deben ser muy pocas las moléculas que entren en esta fase.

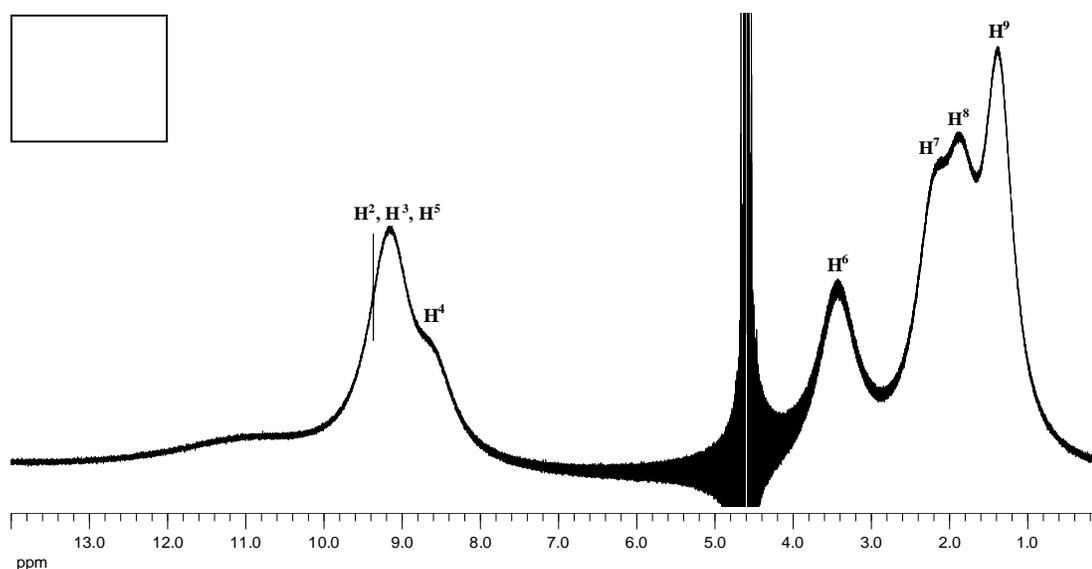


**Figura 4.16:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del LIP puro saturado con agua.

Como se puede apreciar en la figura 4.16 todas las señales que presentan protón en el LIP se encuentran señaladas en su correspondiente desplazamiento químico. En la figura 4.1 se muestra que el anión del LIP no contiene protones, por lo que en la figura 4.16 solo se ilustra al catión  $[3\text{-nBupyr}]^+$ .

La figura 4.17 muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la fase del complejo formado LIP-Cu (II) posterior a la extracción. Comparando el espectro de la figura 4.17 con el del LIP

puro (figura 4.16) se observa que el espectro del LIP-Cu (II) cambia considerablemente debido al efecto paramagnético del cobre. Además, la mayoría de las señales se desplazan a menor campo y la señal del protón  $^+NH$  desaparece. En realidad ambos espectros son muy similares, la única diferencia clara es la desaparición de la señal del protón en 6.5 ppm. La desaparición de la señal del protón  $^+NH$  nuevamente da evidencia acerca del mecanismo de reacción durante la extracción. Mecanismo en el que está implicado un intercambio catiónico entre el protón y el cobre. Esto corrobora que hay un enlace de coordinación entre el metal y el nitrógeno de la piridina en el LIP.

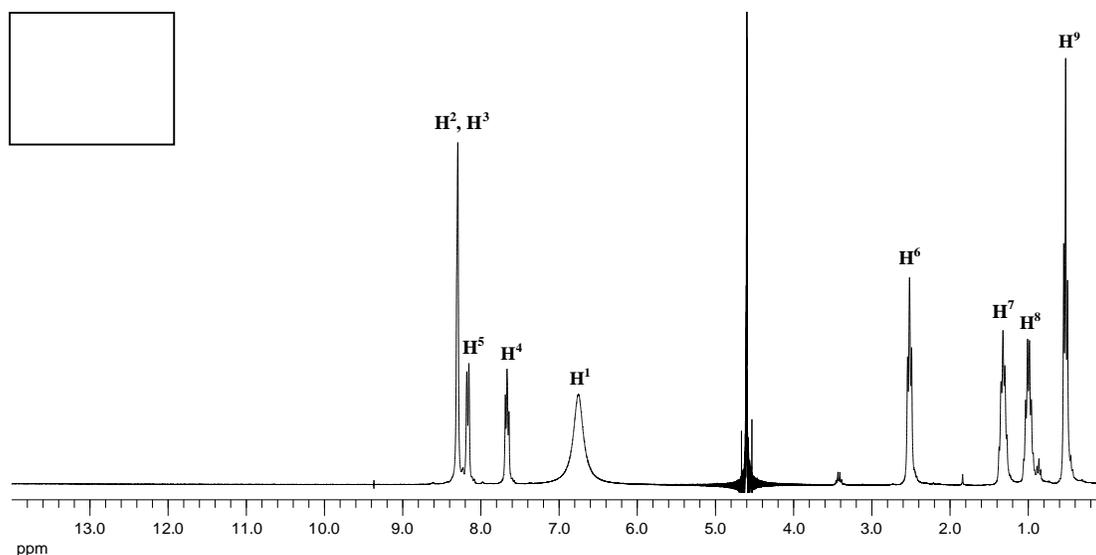


**Figura 4.17:** Espectro de  $^1H$ -RMN del complejo formado LIP-Cu (II) posterior a la extracción. Las bandas no se pueden definir debido a un efecto paramagnético del cobre.

#### 4.8.2. Estudio con la espectroscopia $^1H$ -RMN y $^{19}F$ -RMN del proceso de extracción del ion metálico Ag (I)

En la figura 4.18 se muestra el espectro de  $^1H$ -RMN del complejo formado LIP-Ag posterior a la extracción. Para este caso, el espectro indica claramente que la señal del protón  $NH^+$  no desaparece una vez realizada la extracción. Esto indica que la plata no entra

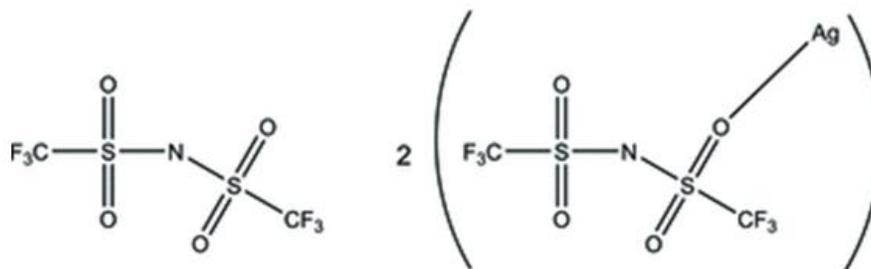
en el LIP por intercambio catiónico entre el metal y el protón, sino por la formación de un enlace de coordinación entre el anión  $\text{NTf}_2^-$  en el LIP y la plata (como se había observado antes por voltamperometría cíclica). Además el color del LIP no cambia como resultado de la formación del complejo LIP-Ag como en el caso de cobre, en el cual hubo una clara transformación al color violeta.



**Figura 4.18:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo formado LIP-Ag posterior a la extracción.

Para corroborar la hipótesis de que el causante de la extracción de la plata es el anión  $[\text{NTf}_2]^-$ , se realizaron los espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN del LIP puro y de la especie LIP-Ag posterior a la extracción; sin embargo se encontró que ambos espectros del flúor permanecen iguales antes y después de la extracción. ¿Cómo es que la plata se coordina al anión del LIP?

En 2010 se reportó la existencia de cristales de plata con el anión del LIP (figura 4.19), [42] por lo que con la evidencia recabada se puede concluir que la plata es extraída debido a la formación de enlaces de coordinación con el anión del LIP



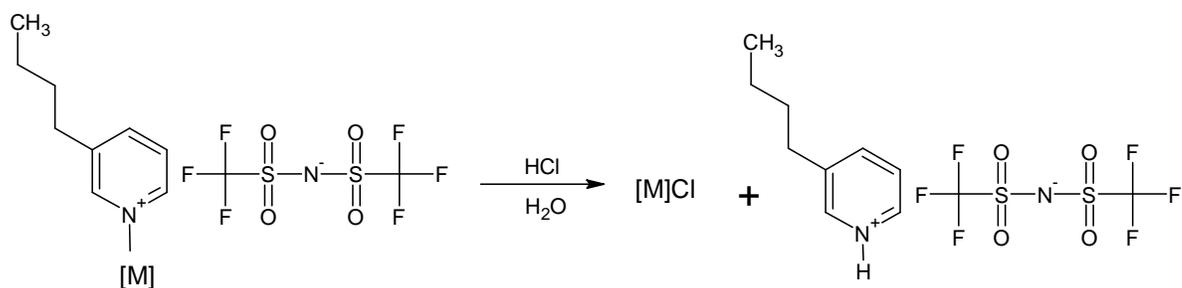
**Figura 4.19:** Estructura cristalográfica reportada para la plata con el anión  $\text{NTf}_2^-$

#### 4.9. Recuperación de los metales y del LIP por tratamiento ácido.

Hasta el momento se ha visto que para ambos metales estudiados, Ag (I) y Cu (II), una forma de recuperarlos es por la técnica de electrodeposición. Esta técnica de recuperación consiste en *introducir* una placa de algún material conductor en la fase del LIP y aplicar un potencial lo suficientemente negativo como para lograr la reducción del metal al estado de oxidación cero.

Como pudo notarse en la sección 4.5 el potencial utilizado para depositar cobre fue de -1.2 V y el empleado para depositar plata fue de -0.6 V. Se observó que es más fácil depositar plata bajo estas condiciones. Sin embargo, esta técnica suele ser costosa y poco conveniente, por lo que a continuación se plantea otra técnica de recuperación del metal que consiste en un simple tratamiento con ácido fuerte sobre el complejo formado.

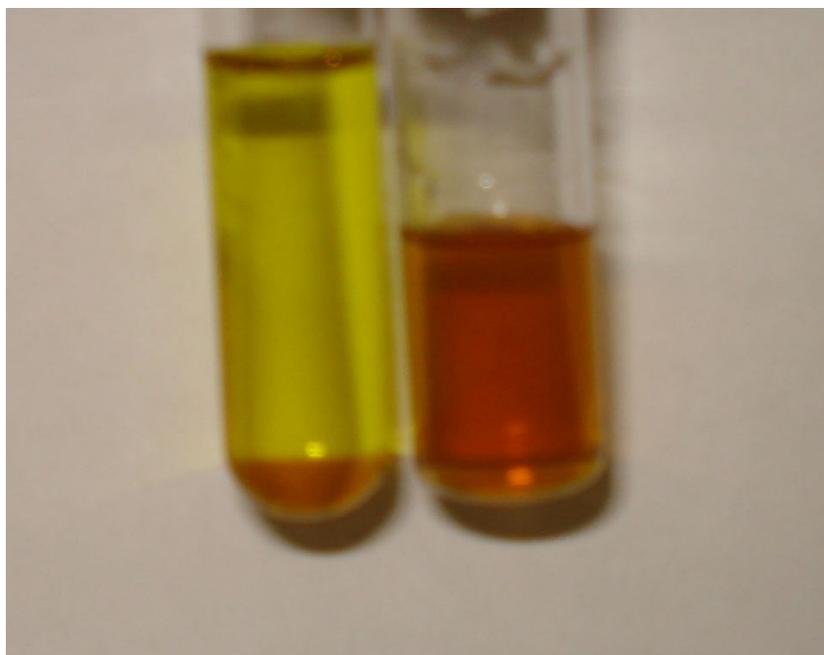
Dado que en el caso de cobre la reacción de extracción se lleva a cabo vía un intercambio catiónico entre el metal de la fase acuosa y los protones de la fase del LIP, se decidió someter al LIP a un tratamiento con ácido fuerte para regenerarlo de acuerdo al principio de Le'Chatelier como se muestra en la figura 4.20.



**Figura 4.20** Reacción de recuperación del metal y el LIP por tratamiento con ácido clorhídrico sobre el complejo formado LIP-M.

Debido a que un exceso de protones lleva el equilibrio de intercambio hacia la derecha, un exceso de HCl y/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrados sobre el complejo LIP-M regenera a ambas especies en sus estados puros; es decir, tanto al metal como al LIP. Obviamente, el metal regresará a la fase acuosa ácida, en tanto que el LIP queda protonado y listo para volver a utilizarse.

Tras exponer al complejo LIP-Cu (II) a un tratamiento con HCl concentrado, los productos de regeneración son cloruro de cobre y el LIP (café-rojizo). Esta reacción es inmediata; el color violeta del complejo desaparece rápidamente para formar de nuevo las dos fases, el LIP (inmiscible y más denso que el agua) y la fase acuosa de cloruro de cobre (color amarillo) (figura 4.21).



**Figura 4.21** Fotografía del LIP puro antes de la extracción de Cu (II) (derecha) y de las dos fases: acuosa y LIP posterior a la regeneración del complejo (izquierda).

También pudo lograrse la recuperación del ion Ag en forma de sus precipitados cloruro o sulfato, después del tratamiento ácido del complejo LIP-Ag. Como este complejo no es posible cuantificarlo por UV-vis (la plata no se observa en esa región del espectro) como se hizo para el ion cobre, la capacidad de extracción del LIP sobre este metal, pudo hacerse vía la formación del precipitado insoluble (ej. AgCl) posterior a la recuperación del LIP. Por lo que por la técnica de gravimetría (cuantificación del precipitado AgCl), se encontró que el LIP tiene una capacidad de extracción del 74% para el ion Ag.

Finalmente, puede decirse que el método más económico de recuperación de cualquiera de los dos iones estudiados así como del LIP es por tratamiento ácido sobre el complejo LIP-M. Este método de recuperación es amigable con el medio ambiente siempre y cuando se tengan las precauciones adecuadas.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

*La vida es apenas un día.*

*La muerte se cierra contando los minutos.*

*Piensa en la jornada de tu vida.*

*Deja la presunción.*

*Explora el sendero de la paz.*

**-SWAMI MUKTANANDA-**

### 5.1. Conclusiones.

La síntesis alternativa del LIP se llevó a cabo exitosamente en medio acuoso en sustitución del cloroformo, la síntesis alternativa, además de ser amigable con el medio ambiente, resulto ser más económica que la síntesis convencional.

Por la técnica de voltamperometría cíclica *in situ* se pudieron estudiar los procesos involucrados en la extracción de los iones metálicos Cu (II) y Ag (I) hacia la fase del LIP. En el caso del Cu (II), se encontró que éste se coordina al nitrógeno del anillo de piridina del LIP, tal y como lo hace con la base 3-nBuPyr. Para el caso de la plata, ésta se coordina al anión del LIP, el  $\text{NTf}_2^-$ . Durante la microextracción de Ag (I) en presencia del anión  $[\text{NTf}_2^-]$ , parece ser que se forma Ag (II) por una reacción de dismutación. En donde el ion Ag (I) reacciona consigo mismo para formar las especies Ag (0) y Ag (II).

También por voltamperometría cíclica *in situ* fue posible notar que, para ambos iones, un método de recuperación después de ser extraídos es la electrodeposición, a -1.2 V para el Cu (II) y -0.6 V para Ag (I). Otra forma de recuperar al metal y al LIP para su posterior reutilización es debido al principio de Le'Chatelier, y consiste en someter a cualquiera de los dos complejos formados LIP-M a un tratamiento con ácido clorhídrico concentrado y/o sulfúrico para recuperar la especie protonada del LIP en su propia fase y por otro lado la formación de  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{AgCl}$  en fase acuosa.

Se comprobó por las técnicas de UV-vis y RMN que se extrajo cobre de la fase acuosa mediante un intercambio catiónico entre el metal y el protón del LIP. Por  $^1\text{H}$ -RMN se observó la desaparición del protón al formarse el complejo LIP-Cu (II). Por UV-vis, el corrimiento de la banda de absorción del metal de 770 nm a 571 nm mostró la existencia del complejo de coordinación entre el Cu (II) y el LIP. Además se notó un cambio de color del LIP de café-rojizo a violeta.

Se pudo comprobar que con el LIP la capacidad de extracción de Cu (II) y Ag (I) es del 68% y del 74% respectivamente. La capacidad de extracción del LIP sobre el catión Cu (II) se calculó por una curva de calibración en UV-vis, mientras que la capacidad de

extracción del LIP sobre el catión Ag (I) se llevó a cabo por gravimetría precipitando AgCl con HCl concentrado a partir del complejo formado LIP-Ag.

## 5.2. Perspectivas

Los rendimientos de extracción no fueron tan altos como los que existen en la actualidad para la extracción de ambos metales, por lo que se propone mejorar la capacidad de extracción del LIP sobre los metales estudiados. Esto podría ser introduciendo un nuevo grupo funcional al LIP o investigando la capacidad de extracción del LIP en función del pH.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

*Todo corazón resplandece con luz divina.  
Todo corazón tiembla de amor divino,  
así si alguien ignora su propio anhelo,  
todo ser humano siempre se empeña  
en la búsqueda de la felicidad perdurable,  
de la paz profunda y el amor sin condiciones.*

**-GURUMAYI-**

- [1] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3737.
- [2] M.L. Dietz, J. Dzielawa, *J. Chem. Commun.* (2001) 2124.
- [3] A. Visser, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Chem. Commun.* (2001) 2484.
- [4] A. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3596.
- [5] A. Visser, R.D. Rogers, *J. Sol. St. Chem.* 171 (2003) 109.
- [6] V.A. Cocalia, J.D. Holbrey, K.E. Gutowski, N.J. Bridges, R.D. Rogers, *Tsinghua Sci. Technol.* 11 (2006) 188.
- [7] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, *Talanta* 69 (2006) 527.
- [8] G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183.
- [9] X.Q. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, D. Li, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 61.
- [10] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, *Talanta* 74 (2008) 1071.
- [11] K. Shimojo, M. Goto, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039.
- [12] M. Baghdadi, F. Shemirani, *Anal. Chim. Acta* 613 (2008) 56.
- [13] M. Baghdadi, F. Shemirani, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 186.
- [14] S.C.N Hsu, C.J. Su, F.L. Yu, W.J. Chen, D.X. Zhuang, M.J. Deng, I.W. Sun, P.Y. Chen, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1744.
- [15] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773.
- [16] A. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523.
- [17] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M.V. Stosch, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5080.

- [18] J. Reyna-González, A. Torriero, A. Siriwardana, I. Burgar, A. Bond, *Anal. Chem.* 82, 7691, (2010).
- [19] A. Siriwardana, A. Torriero, J. Reyna-González, I. Burgar, N. Dunlop, A. Bond, G. Deacon, D. Macfarlane, *J. Org. Chem.* 75, 8376, (2010).
- [20] Tamar L. Greaves and Calum J. Drummond. *Chem. Rev.* 108, (2008), 206-237.
- [21] Gabriel, S. *Ber. Dtsch. Chem* (1888), 21, 2669.
- [22] Walden, P. *Bull. Acad. Imp. Sci.* (1914), 1800.
- [23] W. Pender, Howard. *Anal. Chem.* 30 (1958) 1915.
- [24] V. M Shinde, S. M Khopkar. *Anal. Chem.* 41, (1969), 342
- [25] Alfred A. Schilt, William C. Hoyle. *Department of Chemistry, Northern Illinois University, Dekalb, Ill. 60115.*
- [26] John D. Holbrey, Robin D. Rogers. *Am. Chem. Soc. ACS Symposium Series*, (2002).
- [27] Y. H. Ogata et al. *Phys. Stat. Sol.* 182 (2000) 71.
- [28] Wenbo Shao, Giovanni Zangari. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 10097–10102.
- [29] Andrew Basile, Anand Bhattb, Anthony P. O’Mullanea, Suresh K. Bhargavaa. *Electrochem. Acta.* 56 (2011) 2895.
- [30] Harris, Daniel C. (2007). «Apéndice F - Productos de solubilidad». *Análisis químico cuantitativo* (tercera edición). Reverté. pp. AP10-AP11.
- [31] Anastas Paul, Warner John. *Green Chemistry: Theory and Practice (Oxford University Press, Nueva York, 1998.*
- [32] B. Kozlevčar, A. Murn, K. Podlipnik, N. Lah, I. Leban, P. Šegedin, *Croat. Chem. Acta* 77 (2004) 613.
- [33] Heinze Jürgen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831-847.
- [34] Mabbott, G.A. *J. Chem, Edu.* 60(9) (1983) 697-701.

- [35] Kissinger P.T., Heineman W. R. *J. Chem, Edu.* 60(9) (1983) 702-706.
- [36] Evans D. H., O'Connell K. M., Petersen R. A., Kelly M. J. *J. Chem, Edu.* 60(4) (1983) 290-292.
- [37] S. Bhattacharya, K. Snehalatha, S.K. George, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 27.
- [38] D.M. Corsi, N.N. Murthy, V.G. Young, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 848.
- [39] W. Evans, J.H. Hain, R. Broomhall-Dillard, J.W. Ziller, *J. Coord. Chem.* 47 (1999) 199.
- [40] S. Winter, W. Seichter, E.Z. Weber, *Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 434.
- [41] H. Tsukube, S. Shinoda, J. Uenishi, T. Hiraoka, T. Imakoga, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem* 63, (1998), 3884.
- [42] M. Pazický, F. Rominger and M. Limbach. *Acta Cryst.* (2010). E66, m724 - m725.  
[doi:10.1107/S160053681001994X]

## 7. ANEXOS

*El Señor bendito habló:*

*La valentía, la pureza de ser, la firmeza en el yoga y en el conocimiento, la caridad, el autocontrol y el sacrificio, el estudio de los textos sagrados, la austeridad y la rectitud, la no violencia, la verdad, estar libres de ira, la renuncia, la serenidad, la ausencia de calumnia, la compasión por todos los seres, estar libres de deseo, la gentileza, la modestia, el vigor, el perdón, la fortaleza, la limpieza de cuerpo y mente, estar libres de malicia, de orgullo: esta es la dotación de aquellos nacidos para un destino divino, Arjuna.*

*La hipocresía, la arrogancia, el orgullo, la ira, la insolencia y la ignorancia son la dotación de aquellos nacidos para un destino demoniaco, Arjuna.*

*El destino divino lleva a la liberación; el demoniaco a la esclavitud. ¡Pero no te aflijas! Tú has nacido para un destino divino, oh Arjuna.*

**-BHAGAVAD GITA-**

**7.1. Anexo I. Artículo sometido.**

**“Extraction of Copper(II) from Aqueous Solutions with the Ionic Liquid 3-  
butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide”**

Juan M. Reyna-González, Rogelio Galicia-Pérez, Juan C. Reyes-López, Martha Aguilar-Martínez\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,  
04510 D.F. México, México

\*Corresponding author. Email: [martha.aguilarmartinez@gmail.com](mailto:martha.aguilarmartinez@gmail.com); Phone: +52 55 56223758. Fax: +52 55 56223758. Edificio A, Laboratorio 4F, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 D.F. México, México

**Abstract**

The new room temperature ionic liquid 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], was used for the extraction of copper(II) ions from aqueous solutions. During the extraction process the hydrogen atom attached to the N atom of the pyridine ring is released by water to form H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions in the aqueous phase. This N atom can be re-protonated by others molecules of water or interact with copper(II) to form a labile complex system. The solubility of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] in the aqueous phase does not increase during extraction and it can be recovered from the formed complex by washing it with a strong acid. The extracted phase was characterized by cyclic voltammetry (CV) as well as UV-vis and NMR spectroscopies. Copper can be electrodeposited from the formed complex on glassy carbon (GC) or platinum (Pt) electrodes at room temperature. The resultant electrodeposits were characterized by CV and energy dispersive X-ray (EDX) analysis.

**Keywords:** extraction; ionic liquid; copper; electrodeposition;

## 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) have been attracting increasing attention for their potential use as green solvents and possible replacements for traditional volatile organic solvents for a variety of applications, as a result of their unique chemical and physical properties. In contrast to high temperature melts that are commonly referred to as molten salts, ionic liquids are generally defined as those fused salts with a melting point less than 100 °C. Over the last few years, ILs have been used for metal extraction from aqueous solutions; however, their applications have been limited by the loss of their components in the aqueous phase during the extraction [1-4]. Several options have been tested in order to overcome this problem, including the addition of organic ligands in biphasic solutions and the synthesis of task-specific ionic liquids [5-12]. In a previous work, the methimazole-based ionic liquid 2-butylthiolonium

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [mimSBu][NTf<sub>2</sub>], was used to extract copper(II) from aqueous solutions [13]. It was shown that the extraction process does not require the addition of a complexing agent and the IL does not lose its components during extraction [13].

In this paper, we report the extraction of copper(II) from an aqueous solution using the new protic ionic liquid (PIL) 3-butylpyridinium

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (Scheme 1). PILs are a

subset of ILs and they are formed through the transfer of a proton from a Brønsted acid to a Brønsted base. An important aspect of protic ionic liquids is that the properties of the ionic liquid formed on proton transfer depend very strongly on the relative strengths of the acid and base between which the proton is transferred [14,15]. The proton-transfer process can be improved through the use of stronger acids and/or stronger bases, hence leading to a greater driving force for the proton transfer [16]. The PIL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] was used instead a methimazole-based ionic liquid because its synthesis and purification are easier. 3-butylpyridine was chosen due to its asymmetric properties and because the capacity of pyridine derivatives to form complex with copper(II) is well known [17-21]. The extracted phase, named here Cu<sup>2+</sup>-IL-H<sub>2</sub>O, was characterized by CV, UV-vis and NMR spectroscopies. Copper was electrodeposited on GC and Pt electrodes and the deposits were characterized by CV and EDX analysis. [Scheme 1].

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Copper(II) acetate monohydrate (Baker), bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiNTf<sub>2</sub>, Aldrich), silver trifluoromethanesulfonate (AgOTf, Aldrich), 3-butylpyridine ([3-BuPyr], Aldrich), bis(trifluoromethane)sulfonimide (HNTf<sub>2</sub>, Fluka), cobalt(II) acetate (Sigma-Aldrich), nickel chloride (May&Baker

Ltd), potassium chloride (Sigma), anhydrous sodium acetate (Baker), acetic acid glacial (Sigma), and chloroform spectrophotometric grade (Sigma-Aldrich) were used as received from the manufacturer. Deionized water from a Milli-Q-MilliRho purification system (resistivity, 18 M $\Omega$  cm) was used to prepare all aqueous solutions.

### 2.2. Synthesis of 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]

The synthesis was made using a similar procedure described elsewhere [22,23]. 3-butylpyridine (44.4 mmol) and 10 ml dried CHCl<sub>3</sub> were charged in a three-necked flask, which was equipped with a magnetic stirring and condenser. Then bis(trifluoromethane)sulfonylimide (44.4 mmol) in 20 ml dried CHCl<sub>3</sub> was added slowly over a period of 60 min while stirring and cooling to maintain the temperature at 0–5 °C. Then, the reaction mixture was stirred for an additional period of 4 h at 50 °C. After the solvent was removed by distillation under reduced pressure, the product was dried under vacuum at 80 °C for 2 h to give it a light brown oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O as external reference)  $\delta_H$  (ppm): 0.47–0.52 (t, 3H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.95–1.02 (m, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27–1.34 (m, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.51–2.56 (t, 2H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.69–7.74 (t, 1H, –CH=), 8.21–8.29 (m, 3H, –CH=), 13.20 (s, br, 1H, <sup>+</sup>NH). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Dioxane-d<sub>6</sub>–D<sub>2</sub>O as external reference)  $\delta_C$  (ppm): 147.7, 143.9, 140.3, 138.6, 127.3 (aromatic); 125.9, 121.7, 117.5,

113.2 (CF<sub>3</sub>); 31.9, 31.8, 21.5, 12.7 (aliphatic). ATR-FTIR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3257 (N–H, aromatic stretch), 3194, 3142, 3095 (C–H, aromatic stretch), 2964, 2937, 2877 (C–H, aliphatic stretch), 1632, 1612 (C=C, stretch), 1553 (C=N, stretch), 1471 (C–H, bending), 1347, 1131 (S=O, stretch), 1178, 1053 (C–F, stretch).

### 2.3. Methods

300  $\mu$ L or 400  $\mu$ L of IL was used to extract copper(II) from aqueous solutions. After contact was made between the aqueous and IL phases, the extraction was facilitated by N<sub>2</sub> bubbling for 10 minutes. The color of the ionic liquid phase becomes blue-violet as copper ions are extracted from the aqueous phase. Centrifugation was not required to enhance the separation of the two phases. The IL phase, after separation from the aqueous phase, was used directly for the UV-vis and NMR experiments. The loss of the IL cation during extraction was investigated by UV-vis spectroscopy. After extraction, 1.0 mL of the aqueous phase was diluted by adding 33 mL deionized water. UV-vis spectra were obtained with an Agilent 8453 UV-vis spectrophotometer.

ATR-FTIR spectra of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O was obtained using Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR spectrometer equipped with an ATR accessory. Density value was obtained by measuring the weight of the sample in a 1 mL volumetric flask at room temperature. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a Mettler Toledo TGA/SDTA 3510 instrument (from 20 to 300°C) with a heating rate of 10 °C/min,

and  $T_5$  (5% weight loss temperature) was determined.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra were recorded with a Varian 300 MHz VNMRs spectrometer.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  chemical shifts (ppm) are reported relative to an external deuterated water ( $\text{D}_2\text{O}$ ), dioxane- $\text{d}_6$ - $\text{D}_2\text{O}$  standard, and  $\text{CF}_3\text{COOH}$ - $\text{D}_2\text{O}$ , respectively. The pH of the aqueous solutions was determined by use of a pHmeter Conductronic pH 20 with a glass pH electrode. Energy dispersive X-ray (EDX) analysis was obtained in a JEOL JSM 5900 LV microscope. The viscosity was obtained at  $25^\circ\text{C}$  on a TA Instruments AR-2000 controlled stress rheometer using a cone and plate configuration (diameter = 60 mm, cone angle  $1^\circ$ ).

Voltammetric measurements were undertaken at room temperature with a BAS 100B/W (Bioanalytical Systems, Inc., USA) electrochemical workstation. Electrochemical studies were made in a typical three-electrode cell. As working electrodes glassy carbon and platinum (CH Instruments, Inc.) with areas of  $0.73\text{ mm}^2$  and  $2.69\text{ mm}^2$ , respectively, were used. A Pt wire was used as the counter electrode. For measurements in aqueous solutions or during microextraction experiments, an  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  (3M KCl) reference electrode was used. A  $\text{Ag}|10\text{ mM AgOTf}$  reference electrode containing the IL of interest in a separate compartment was used for voltammetric studies in the ionic liquid phase after extraction of copper(II). Prior to each experiment, the working electrodes were polished with 0.05 micron alumina (LECO) on a clean polishing cloth

(Buehler), sequentially rinsed with distilled water and acetone, and then dried with lint free tissue paper. The *in situ* voltammetric experiments were made as described in a previous work [13].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Cyclic voltammetry of $\text{Cu}^{2+}$ in aqueous solution containing [3-BuPyr].

To investigate the interaction between copper(II) and [3-BuPyr] in aqueous media, voltammetric experiments were undertaken using KCl as the electrolyte. Then, [3-BuPyr] ( $\text{pK}_a=5.7$ ) was added to the aqueous solution. The pyridine ring can interact with copper(II) to form a complex or it can be protonated by water to form  $[\text{3-BuPyr}]^+$ . The interaction in a mixture pyridine-water is predominantly electrostatic due to the moderately strong hydrogen bond between the N atom of pyridine and the OH group of water, although the  $\pi$ -electrons of pyridine ring and OH interactions are also considerable [24-27]. Figure 1A displays voltammograms obtained for reduction of copper(II) in aqueous solutions as a function of chloride ions concentration. For the  $\text{Cu}^{2+}$ -0.1M KCl aqueous system (Figure 1A-a) two well defined processes (1c and 2c) are detected in the cathodic scan at about 0.079 V and -0.412 V vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  (3M NaCl), respectively. In the reverse scan, an oxidation peak at 0.0 V (2a) followed by another peak at about 0.164 V (1a) are detected. The increase of concentration of  $\text{Cl}^-$  ions from 0.1 M (Figure 1A-a) to 1.0 M (Figure 1A-b) shifts these cathodic and anodic peak potentials to opposite directions. The first one shifts to the anodic direction and the

second one to the cathodic. This behavior is a result of strong interactions between copper ions and chloride ions. The influence of  $\text{Cl}^-$  ions on the copper electrodeposition has been extensively studied and different mechanisms have been proposed [28-30]. According to those mechanisms copper(I) is stable in chloride aqueous solutions [28-30]. Therefore, the first reduction peak (1c) (Figure 1A), is attributed to one-electron reduction of Cu(II) to Cu(I). The second cathodic peak, 2c, corresponds to the further reduction of Cu(I) to Cu(0). In the anodic scan, the process 2a is due to the oxidation of metallic copper to Cu(II), which can react with the residual copper to form Cu(I) [31]. As the potential becomes more positive, Cu(I) and any residual copper is oxidized to Cu(II), giving peak 1a [31]. Figure 1B shows the influence of [3-BuPyr] on the electrochemical behavior of copper(II) in 0.1M KCl aqueous solutions. The continuous addition of [3-BuPyr] leads to a progressive shift of the deposition potential (2c) and its corresponding oxidation process (2a) to more negative potentials. In contrast, peaks 1c and 1a are shifted to the anodic direction. This behavior is quite similar to that exhibited by Cu(II) when the  $\text{Cl}^-$  concentration is increased (Figure 1A). This result suggests that [3-BuPyr] interacts with copper ions in the aqueous solution since it is unlikely that Cu(II) can interact with  $[\text{3-BuPyr}]^+$  in aqueous solution. [Figure 1].

### 3.2. *In situ* cyclic voltammetry of microextraction of $\text{Cu}^{2+}$ into the IL

The microextraction followed by *in situ* cyclic voltammetry is a technique which provides a fast method to ascertain whether an ionic liquid is able to extract electroactive species from an aqueous solution [13]. The ionic liquid [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], whose some physical properties and the electrochemical potential window are displayed in Table 1, was tested for copper(II) extraction. Figure 2A provides an example of the *in situ* voltammograms obtained when copper(II) microextraction is achieved using a modified electrode where 1.0  $\mu\text{L}$  of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] was adhered to a GC electrode surface and placed in contact with 1.5 mL of a 2.0 mM  $\text{Cu}^{2+}$ -LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution. The color of the ionic liquid thick film adhered to the GC electrode was blue-violet at the end of the experiment. At the commencement of the extraction, in the forward scan two reduction peaks (Ic and IIc, Inset of Figure 2A) are detected at about -0.46 V and -0.67 V vs. Ag|AgCl (3M NaCl), respectively. At longer times, these two peaks become one broad reduction peak. In the reverse scan only one broad oxidation peak (Ia) can be appreciated. The peak currents increase with time because copper ions are transferred from the aqueous phase into the ionic liquid film. Therefore, the microextraction monitored by *in situ* cyclic voltammetry confirms that the ionic liquid [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] is able to extract  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous media. Others transition-metal dications, as  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , are not extracted from an aqueous phase by this ionic liquid. [Figure 2]

### 3.3. Study of the Extraction Process

#### 3.3.1. FTIR of the $\text{Cu}^{2+}$ -IL system

In a set of experiments 4.0 mL of a 20 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution was extracted with 300  $\mu\text{L}$  IL. The acidity of the aqueous phase increases notably during extraction. At the end of copper(II) extraction, a pH value of 2.3 was measured for the aqueous phase. The only source of  $\text{H}^+$  is the hydrogen attached to the nitrogen atom of the cation of the IL (A, Scheme 2), which can be released by some molecules of water to form  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions in the aqueous phase (B, Scheme 2). Then, the N atom of the pyridine ring can be re-protonated by others molecules of water (C, Scheme 2) as it occurs in the pyridine-water mixture [24-27]. To corroborate the re-protonation of the cation of the IL by water (C, Scheme 2), 300  $\mu\text{L}$  [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] was mixed with 4.0 mL of water. Then, FTIR spectra of the organic phase, [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (C, Scheme 2), and net [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] were recorded (Figure 3). For [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (Figure 3A), a band at 3257  $\text{cm}^{-1}$ , ascribed to the =N-H stretching vibrations of the pyridinium ring [32-34] followed by a series of bands at 3194, 3142 and 3095  $\text{cm}^{-1}$  attributed to =C-H stretching vibrations of the aromatic ring were observed. In addition, a series of bands at 2964, 2937 and 2877  $\text{cm}^{-1}$  due to the aliphatic -C-H was observed. The bands observed at 1632 and 1612  $\text{cm}^{-1}$  followed by the band at 1553  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to C=C and C=N stretching vibrations of the pyridinium ring, respectively [32-34]. The bands at 1347

and 1131  $\text{cm}^{-1}$  and the bands at 1178 and 1053  $\text{cm}^{-1}$  are due to S=O and C-F stretching vibrations of the anion NTf<sub>2</sub>, respectively [35]. The small band at 3557  $\text{cm}^{-1}$  is due to the uptake of atmospheric water in the IL. It can be appreciated that this band increases notably after water addition into the IL and shifts from 3557  $\text{cm}^{-1}$  to 3565  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3B). It can also be observed that the band at 3257  $\text{cm}^{-1}$  (-N-H) does not disappear and it is slightly shifted by 1.0  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3B). As the pH value of the aqueous phase decreases to 1.9 after mixing, which indicates that [3-BuPyr]<sup>+</sup> is losing the hydrogen attached to the N atom, it is reasonable to assume that [3-BuPyr] is re-protonated by water. Therefore, during extraction it is probable that  $\text{Cu}^{2+}$  ions can interact directly (D, Scheme 2) and/or indirectly through water (E, Scheme 2) with the N atom of the pyridine ring. However, copper(II) acetate is insoluble in net [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O, which means that copper(II) needs to interact directly with the N atom of the cation of the IL to be extracted (D, Scheme 2). The real structure of the copper(II)-IL-H<sub>2</sub>O system is not easy to determine since the formed complex is not a crystal and clusters can be formed.

In order to study the acidity effect of the aqueous phase on the copper(II) extraction, known amounts of cupric acetate were dissolved in acetate-acetic acid buffer (pH=4) and concentrated sulfuric acid solutions. [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] was able to extract copper(II) from the buffer solution but not from the sulfuric acid solution. Copper(II) is not extracted from the sulfuric acid media because the

excess of protons  $H^+$  shifts the equilibrium of the reaction  $A \rightarrow B$  (Scheme 2) to the left side. Therefore, a pH control of the aqueous phase is not necessary during copper(II) extraction since the acidity of the aqueous phase does not increase enough to avoid the extraction.

[Scheme 2]

[Figure 3]

### 3.3.2. NMR of the $Cu^{2+}$ -IL system

The  $^1H$  NMR resonance associated with the  $^+NH$  of the neat ionic liquid at  $\delta_H=13.20$  ppm (Figure 4A) is shifted to 6.5 ppm when the IL is saturated with water, and it has an intensity three times larger than expected (Figure 4B). This behavior was also observed for the IL [mimSbu][NTf<sub>2</sub>] saturated with water [13]. This result implies that as hydrogen atoms of the IL cation molecules ( $^+NH$ ) are released by water to form  $H_3O^+$ , they are rapidly replaced by hydrogen atoms from other water molecules (Scheme 2, C), which explain the large intensity observed during the integration for the  $^+NH$  group. The addition of copper ions by extraction into [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] affects the  $^1H$  NMR resonances due to the paramagnetic property of copper(II) (Figure 4C). All protons are shifted to lower field by about 1 ppm, except the hydrogen attached to the N atom ( $^+NH$ ), which is not detected. The  $^{13}C$  and  $^{19}F$  NMR resonances for the  $CF_3$  carbons and fluorines of the IL [NTf<sub>2</sub>] anion are not affected by the presence of  $Cu^{2+}$  (data not shown). These results imply that in the  $Cu^{2+}$ -IL- $H_2O$  complex there is a strong

interaction between  $Cu^{2+}$  and the N atom of the pyridine ring (Scheme 2, D), which are in agreement to the results obtained by FTIR spectroscopy (Figure 3).

[Figure 4]

### 3.3.3. [3-BuPyr]<sup>+</sup> loss

The absorption spectrum of [3-BuPyr]<sup>+</sup> in the aqueous phase when 300  $\mu$ L IL and 4.0 mL  $H_2O$  are mixed exhibits the typical pyridine absorption bands at  $\lambda=263$  nm and  $\lambda=269$  nm (Data not shown). On addition and then extraction of  $Cu^{2+}$  into the IL phase, the IL cation absorption bands decrease slightly as [3-BuPyr]<sup>+</sup> is lost from aqueous phase. To quantify the [3-BuPyr]<sup>+</sup> concentration change in the aqueous phase, a calibration plot was prepared using the absorption band at  $\lambda_{max}=263$  nm exhibited by [3-BuPyr] aqueous solutions. Initially, the concentration of IL cation in the aqueous phase was 4.1 mM. After 20 mM  $Cu^{2+}$  was added to the water phase and extracted with 300  $\mu$ L IL, the concentration of the IL cation in the aqueous phase decreased to 3.5 mM. Thus, the solubility of the IL cation in the aqueous phase does not increase as a result of copper(II) extraction.

### 3.3.4. Extraction capacity of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]

The UV-vis absorption spectra of 50 mM  $Cu^{2+}$ , in the aqueous phase containing an acetate-acetic acid buffer, before and after addition of 400  $\mu$ L [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] are shown in Figure 5A. It can be appreciated that the characteristic absorption band for high concentration of  $Cu^{2+}$  ( $\lambda_{max}=769$  nm), attributed to  $Cu^{2+}$  d-d transition [11],

decreases as  $\text{Cu}^{2+}$  is extracted into the IL phase. Using copper acetate as a standard and via use of Beer's Law, it was estimated that 400  $\mu\text{L}$  of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] can extract about 33.7 mM from 50 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solutions. This extraction capacity is higher than that obtained with the ionic liquid [mimSBu][NTf<sub>2</sub>] [13].

### 3.3.5. UV-vis of the $\text{Cu}^{2+}$ -IL system

In order to study the interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and [3-BuPyr] by UV-vis spectroscopy, a solution of 2.5 mM  $\text{Cu}^{2+}$  in net [3-BuPyr] was prepared. Since the UV-vis absorption bands of  $\text{Cu}^{2+}$  and pyridine ring are overlapped in the 200 nm to 400 nm wavelength range, the interactions between  $\text{Cu}^{2+}$  and [3-BuPyr] were investigated in the range from 450 nm to 800 nm (Figure 5B). The UV-vis spectrum obtained for 2.5 mM  $\text{Cu}^{2+}$  in net [3-BuPyr] is shown in Figure 5B-a. The color of the formed complex,  $\text{Cu}^{2+}$ -[3-BuPyr], is royal blue and it exhibits an absorption band at  $\lambda_{\text{max}}=663$  nm. The effect on the UV-vis absorption spectrum of 20 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution (Figure 5B-b) of the consecutive addition of [3-BuPyr], which can be protonated by water, is shown in Figures 5B-c,d. The characteristic blue color of  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution becomes royal blue when [3-BuPyr] is added. It can be appreciated that the characteristic absorption band at  $\lambda_{\text{max}}=769$  nm exhibited by copper(II) is blue shifted, indicating a strong interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and [3-BuPyr] in aqueous solution. Figure 6A shows the absorption spectrum obtained for the  $\text{Cu}^{2+}$ -IL- $\text{H}_2\text{O}$  system. Since NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> does not affect the UV-vis absorption spectrum

of  $\text{Cu}^{2+}$  [13], and according to the results obtained in aqueous solutions (Figure 5B), the shift of the characteristic absorption band of  $\text{Cu}^{2+}$  from 769 nm to 571 nm is attributed to the interaction of  $\text{Cu}^{2+}$  ions with the cation of the ionic liquid (D, Scheme 2). This result shows a good concordance with the results obtained by FTIR and NMR spectroscopies, Figures 3 and 4, respectively.

[Figure 5]

### 3.3.6. Recovery of IL

The ionic liquid can be recovered from the copper(II)-IL- $\text{H}_2\text{O}$  complex by washing it with a strong acid, as sulfuric or hydrochloric acid. To study the copper(II) extraction from the complex with HCl, 300  $\mu\text{L}$  of the blue-violet extracted phase was washed with concentrated HCl. The colorless aqueous phase became yellow and the IL recovered its original light brown color. Then, the aqueous phase was separated from the IL phase and a UV-vis absorption spectrum was recorded (Figure 6B-a). Two absorption bands were detected at  $\lambda=435$  nm and  $\lambda=900$  nm, respectively. The first absorption band,  $\lambda=435$  nm, is attributed to the formation of  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  ions in aqueous solutions [36-38], and the second band can be attributed to the  $\text{Cu}^{2+}$  d-d transition. This absorption spectrum is very similar to that exhibited by the yellow  $\text{Cu}^{2+}$ -HCl solution (Figure 6B-b), which confirms the extraction of copper(II) from the IL.

[Figure 6]

### 3.4. Cyclic Voltammetry of $\text{Cu}^{2+}$ in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]

In order to study the copper(II)-IL-H<sub>2</sub>O complex by cyclic voltammetry, 20 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution was extracted with 300  $\mu\text{L}$  IL. Figure 7A shows cyclic voltammograms obtained for the IL phase after copper(II) extraction in a potential window where [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] is not electroactive (See Table 1). In contrast to the voltammogram recorded at  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$  (Figure 7A-a), where only one well defined reduction process (Ic) can be appreciated at about  $-0.793 \text{ V}$  vs. Ag|10 mM AgOTf, the voltammogram recorded at  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$  (Figure 7A-b) shows two well defined reduction peaks (Ic and IIc). The first reduction peak (Ic) can be assigned to the one electron reduction of the complex formed between  $\text{Cu}^{2+}$  and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>],  $\text{Cu}^{2+}\text{-IL-H}_2\text{O}$  to  $\text{Cu}^+\text{-IL-H}_2\text{O}$ . The second reduction peak (IIc) is probably due to the copper electrodeposition from  $\text{Cu}^+\text{-IL-H}_2\text{O}$ . When the potential sweep direction is switched to the positive potential scan direction one broad peak (Ia) at about  $0.0 \text{ V}$  is detected. This peak is probably due to both processes the redissolution of deposited metallic copper and the subsequent oxidation of  $\text{Cu}^+\text{-IL-H}_2\text{O}$  back to  $\text{Cu}^{2+}\text{-IL-H}_2\text{O}$ . A similar behavior was obtained on a Pt electrode. In order to corroborate the copper deposition, the potential was held at different potentials ( $-0.8 \text{ V}$  and  $-1.2 \text{ V}$ ) for 40 minutes in the extracted phase, then, the modified GC or Pt electrode was removed from this phase, washed with acetone and dried with  $\text{N}_2$  prior to recording a cyclic

voltammogram in  $1.0 \text{ M}$  KCl aqueous solution. The voltammogram obtained at  $-0.8 \text{ V}$  did not show any electrochemical process. On the contrary, when the potential was held at  $-1.2 \text{ V}$ , the same four well defined peaks shown in Figure 1 were detected in the voltammogram (Figure 7B). This result, supported by the EDX analysis of the modified Pt electrode (Figure 7C), confirms the copper electrodeposition from the extracted phase. Therefore, the assignation of peaks Ic and IIc in Figure 7A was validated.

[Figure 7]

## 4. Conclusions

It was established by the *in situ* cyclic voltammetry technique that the new room temperature ionic liquid [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] is able to extract readily copper(II) from aqueous solutions. This ionic liquid does not extract others transition-metal dications as cobalt(II) and nickel(II). In the extraction process the water assists the release of the hydrogen atom attached to the N atom of the pyridine ring leading to an increase of the acidity in the aqueous phase. This N atom can be re-protonated by others molecules of water and/or interact with  $\text{Cu}^{2+}$  during extraction to form a labile complex. It was found that there is a strong interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and the N atom of the IL cation in the formed complex. Metallic copper can be electrodeposited on GC or Pt electrodes from the extracted phase at room temperature. The IL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] can be recovered from the  $\text{Cu}^{2+}\text{-IL-H}_2\text{O}$  system, and reused, after

washing it with hydrochloric acid and further purification.

### Acknowledgements

J.M. Reyna-González is grateful to CONACyT Mexico for a postdoctoral

fellowship. We thank Q. Alejandrina Acosta and Dr. Luis Medina Torres for their assistance with NMR spectroscopy and viscosity measurement, respectively. We also thank CONACYT (Project 49796-Q) for its financial support.

### References

- [1] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3737-3741.
- [2] A. Visser, R.D. Rogers, Room-temperature ionic liquids: new solvents for *f*-element separations and associated solution chemistry, *J. Sol. St. Chem.* 171 (2003) 109-113.
- [3] V.A. Cocalia, J.D. Holbrey, K.E. Gutowski, N.J. Bridges, R.D. Rogers, Separations of metal ions using ionic liquids: The challenges of multiple mechanisms, *Tsinghua Sci. Tech.* 11 (2006) 188-193.
- [4] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers, *Talanta* 69 (2006) 527-531.
- [5] G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions, *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183-192.
- [6] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, Solvent extraction of Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773-2779.
- [7] k. Shimojo, M. Goto, Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039-5044.
- [8] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent, *Talanta* 74 (2008) 1071-1074.

- [9] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M.V. Stosch, J.M. Prausnitz, Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5080-5086.
- [10] M. Baghdadi, F. Shemirani, In situ solvent formation microextraction based on ionic liquids: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species in saline solutions, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 186-191.
- [11] S.C.N Hsu, C.J. Su, F.L. Yu, W.J. Chen, D.X. Zhuang, M.J. Deng, I.W. Sun, P.Y. Chen, Extracting Cu(II) from aqueous solutions with hydrophobic room-temperature ionic liquid in the presence of a pyridine-based ionophore to attempt Cu recovery: A laboratory study, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1744-1751.
- [12] R. Lertlapwasin, N. Bhawawet, A. Imyim, S. Fuangswasdi, Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants, *Sep. and Purif. Technol.* 72 (2010) 70-76.
- [13] J.M. Reyna-González, A.A.J. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, Extraction of copper(II) ions from aqueous solutions with a methimazole-based ionic liquid, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7691-7698.
- [14] M. Yoshizawa, W. Wu, C.A. Angell, Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of  $\Delta pK_a$  from aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411-15419.
- [15] C.A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical Chemistry and Applications, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1228-1236.
- [16] T.L. Greaves, C.J. Drummond, Protic Ionic Liquids: properties and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206-237.
- [17] S. Bhattacharya, K. Snehalatha, S.K. George, Synthesis of some copper(II)-chelating (dialkylamino)pyridine amphiphiles and evaluation of their esterolytic capacities in cationic micellar media, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 27-35.
- [18] D.M. Corsi, N.N. Murthy, V.G. Young, K.D. Karlin, Synthesis, structure, and solution NMR studies of cyanide-copper(II) and cyanide-bridged iron(III)-copper(II) complexes, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 848-858.

- [19] W. Evans, J.H. Hain, R. Broomhall-Dillard, J.W. Ziller, Structural studies of the copper(II) acetate complexes  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{pyridine})_3$  and  $\text{Cu}_6(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\mu_4\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-OCMe}_3)_6$ , *J. Coord. Chem.* 47 (1999) 199-209.
- [20] S. Winter, W. Seichter, E.Z. Weber, Complexes of 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridine with different copper(II) salts involving the anions chloride, perchlorate, nitrate and acetate. Synthesis and crystal structures of the complexes, *Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 434-442.
- [21] B. Kozlevčar, A. Murn, K. Podlipnik, N. Lah, I. Leban, P. Šegedin, Two types of pyridine ligands in mononuclear and dinuclear copper(II) carboxylates, *Croat. Chem. Acta* 77 (2004) 613-618.
- [22] Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250 (2006) 163-168.
- [23] L. Mayrand-Provencher, S. Lin, D. Lazzerini, D. Rochefort, Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for  $\text{RuO}_2$  electrochemical capacitors, *J. Power Sources* 195 (2010) 5114-5121.
- [24] K. Aidias, A. Maršalka, L. Kimtys, V. Urba, V. Balevičius, Magnetic shielding properties of water in various molecular and molecular-ionic structures, *Lithuanian J. Phys.* 46 (2006) 169-175.
- [25] A.L. Lopes-Sinoti, J.R. Santos-Politi, L.C. Gomide-Freitas, Monte Carlo simulation of water-pyridine mixtures, *J. Braz. Chem. Soc.* 7 (1996) 133-141.
- [26] M.C. Sicilia, A. Niño, C. Muñoz-Caro, Mechanism of pyridine protonation in water clusters of increasing size, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8341-8347.
- [27] S. Çakir, E. Coşkun, P. Naumov, E. Biçer, İ. Bulut, H. İçbudak, O. Çakir, Synthesis, spectroscopic and thermal studies of the copper(II) aspartame chloride complex, *J. Mol. Struc.* 608 (2002) 101-107.
- [28] Y.H. Ogata, J. Sasano, J. Jorne, I. Tsuboi, F.A. Harraz, T. Sakka, Immersion plating of copper on porous silicon in various solutions, *Phys. Stat. Sol. A.* 182 (2000) 71-77.
- [29] W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, Influence of chloride anions on the mechanism of copper electrodeposition from acidic sulfate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) d201-d207.

- [30] W. Shao, G. Zangari, Dendritic growth and morphology selection in copper electrodeposition from acidic sulfate solutions containing chlorides, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10097-10102.
- [31] A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González, Influence of chloride and nitrate anions on copper electrodeposition in ammonia Media, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C315-C321.
- [32] S. Lutta, N. Chernova, P. Zavalij, M. Whittingham, Solvothermal synthesis and characterization of a layered pyridinium vanadate,  $(C_5H_6N)V_3O_7$ , *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1424-1428.
- [33] Q.-G. Zhang, N.-N. Wang, Z.-W. Yu, The hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 4747-4754.
- [34] N.-N. Wang, Q.-G. Zhang, F.-G. Wu, Q.-Z. Li, Z.-W. Yu, Hydrogen bonding interactions between a representative pyridinium-based ionic liquid [BuPy][BF<sub>4</sub>] and water/dimethyl sulfoxide, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 8689-8700.
- [35] L. Yuan, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, G. Wei, Radiation effects on hydrophobic ionic liquid [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] during extraction of strontium ions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 8948-8952.
- [36] E.N. Golubeva, A.V. Lobanov, V.I. Pergushov, N.A. Chumakova, A.I. Kokorin, Copper(II) organic compounds as intermediates of photochemical transformations of quaternary ammonium tetrachlorocuprates, *Doklady Chem.* 421 part 2 (2008) 171-174.
- [37] E.N. Golubeva, D.N. Kharitonov, D.I. Kochubey, V.N. Ikorskii, V. Kriventsov, A.I. Kokorin, J. Stoetsner, D.W. Bahnemann, Formation of active catalysts in the system: Chlorocuprates-CCl<sub>4</sub>-*n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10219-10223.
- [38] G. Li, D.M. Camaioni, J.E. Amonette, Z.C. Zhang, T.J. Johnson, J.L. Fulton, [CuCln]<sup>2-</sup> ion-pair species in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid-water mixtures: Ultraviolet-visible, X-ray absorption fine structure, and density functional theory characterization, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 12614-12622.

### List of Figure captions

**Scheme 1.** Structure and nomenclature of the IL employed in this study.

**Scheme 2.** Schematic representation of the principal processes that occur during extraction of copper(II) with [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. (M = Cu<sup>2+</sup>).

**Table 1.** Physical properties and Electrochemical window of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]

**Fig. 1.** Cyclic voltammograms obtained at a scan rate of 0.1 Vs<sup>-1</sup> with a GC electrode for 2.0 mM Cu<sup>2+</sup> in KCl aqueous solutions: **A**) (a) 0.1 M KCl, (b) 1.0 M KCl; **B**) 0.1M KCl with consecutive addition of [3-BuPyr] (a) 0.0 mM, (b) 1.35 mM, and (c) 2.70 mM.

**Fig. 2.** *In situ* cyclic voltammograms obtained at a scan rate of 0.1 Vs<sup>-1</sup> during the course of microextraction of 2.0 mM Cu<sup>2+</sup>-0.1 M LiNTf<sub>2</sub> aqueous solutions into 1.0 μL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] adhered onto a GC electrode.

**Fig. 3.** FTIR spectra of **A**) [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]; **B**) [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O.

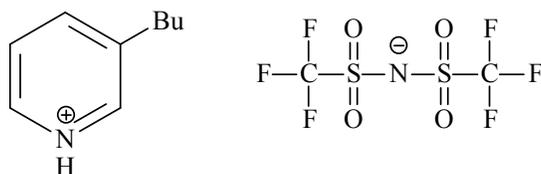
**Fig. 4.** <sup>1</sup>H NMR spectra of **A**) [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]; **B**) [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O; **C**) Cu<sup>2+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O.

**Fig. 5.** UV-vis absorption spectra of: **A**) (a) 50 mM Cu<sup>2+</sup> (pH=4.0); (b) Aqueous phase after the extraction of 50 mM Cu<sup>2+</sup> with 400 μL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (pH=4.0); **B**) (a) 2.5 mM Cu<sup>2+</sup> in [3-BuPyr]. (b-d) 20 mM Cu<sup>2+</sup> aqueous solution with consecutive addition of [3-BuPyr] (b) 0.0 mM, (c) 22.45 mM, and (d) 44.90 mM.

**Fig. 6.** UV-vis absorption spectra of: **A**) 16 mM Cu<sup>2+</sup>-IL-H<sub>2</sub>O; **B**) (a) 7.0 mM Cu<sup>2+</sup> in HCl; (b) Aqueous phase after mixing 4.0 mL HCl with 16 mM Cu<sup>2+</sup>-IL-H<sub>2</sub>O.

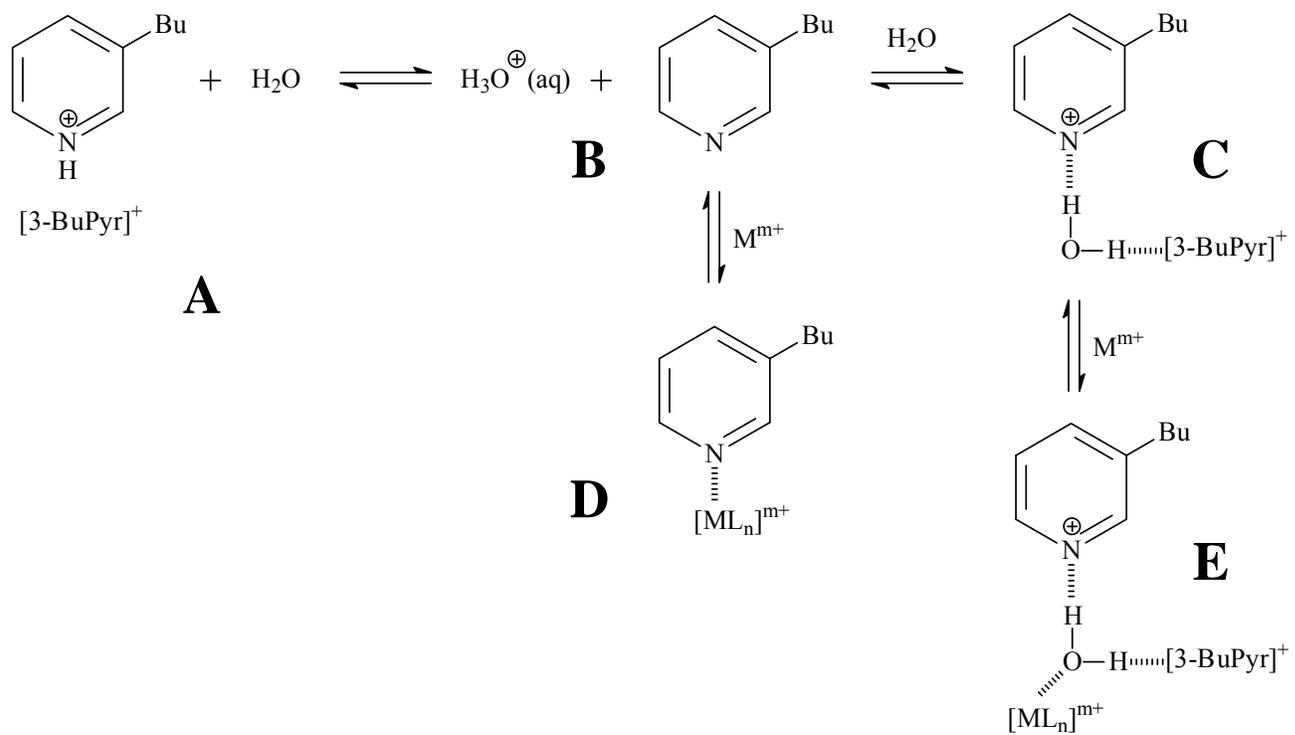
**Fig. 7.** Cyclic voltammograms obtained on a GC electrode in **A**) 16 mM Cu<sup>2+</sup>-IL-H<sub>2</sub>O at a scan rate of (a) 0.05 V s<sup>-1</sup>, (b) 0.01 V s<sup>-1</sup>; **B**) 1.0 M KCl aqueous solution at 0.1 Vs<sup>-1</sup>; prior

to recording the voltammogram the potential was held at -1.2 V for 40 minutes in 16 mM  $\text{Cu}^{2+}$ -IL- $\text{H}_2\text{O}$ . C) EDX analysis of the layer deposited on a Pt electrode by holding the potential at -1.2 V for 40 minutes in 16 mM  $\text{Cu}^{2+}$ -IL- $\text{H}_2\text{O}$ .



[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]

### Scheme 1



Scheme 2

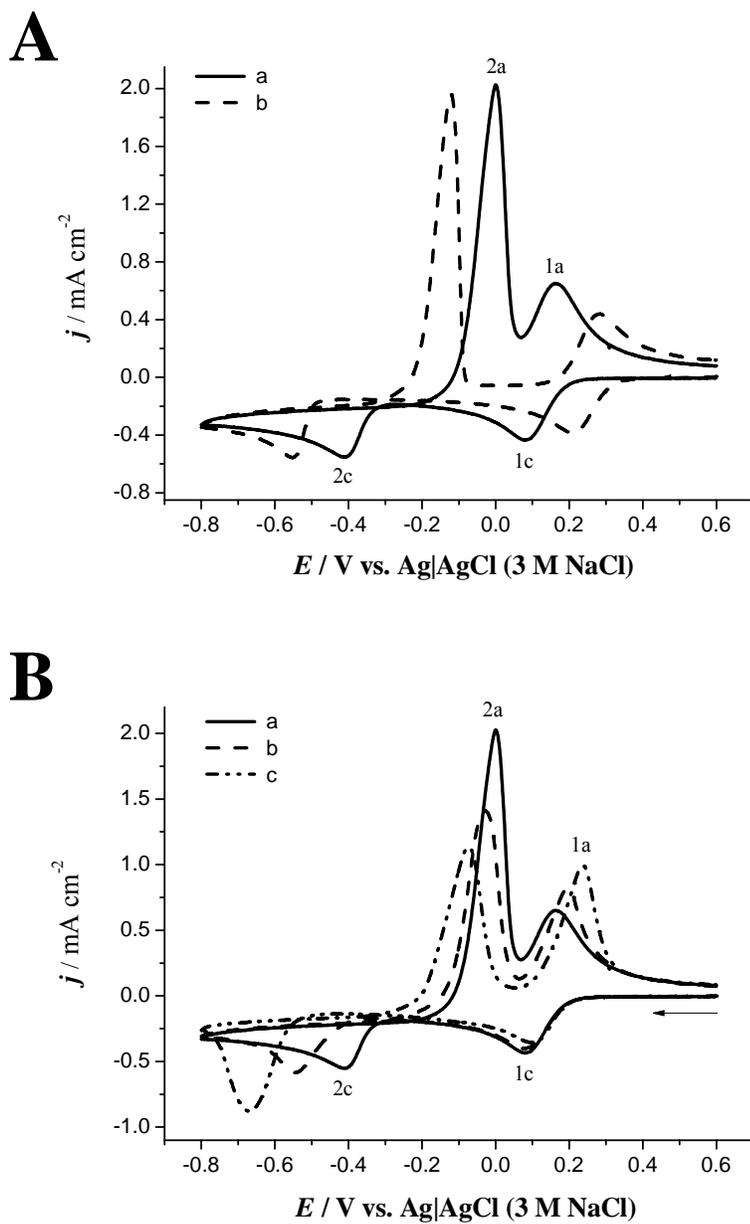


Figure 1

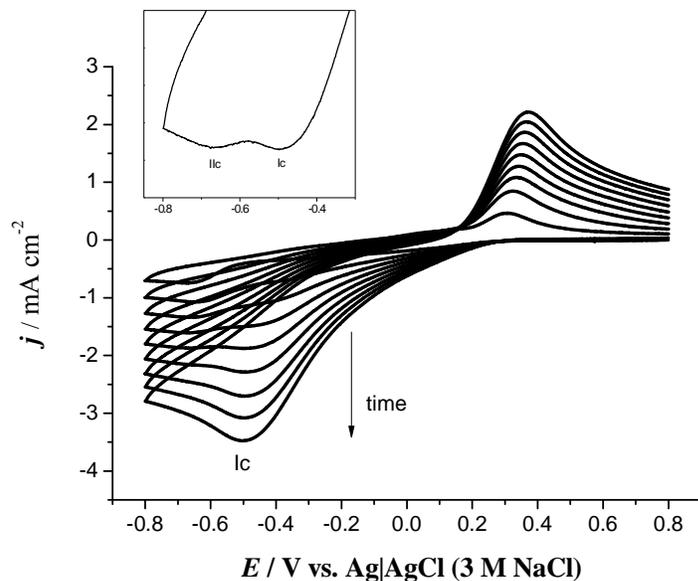


Figure 2

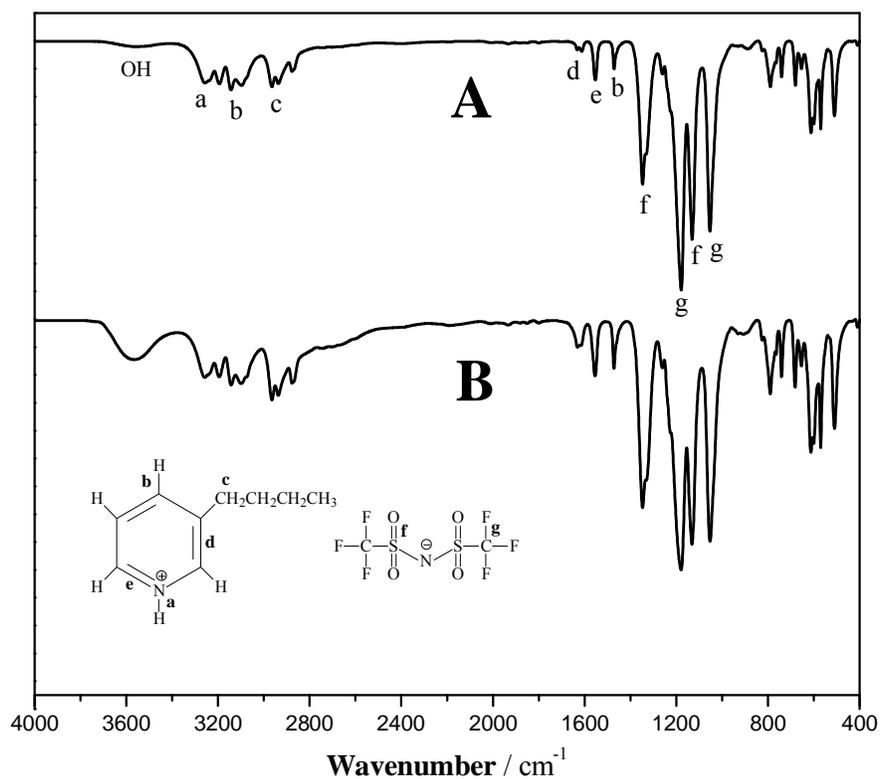
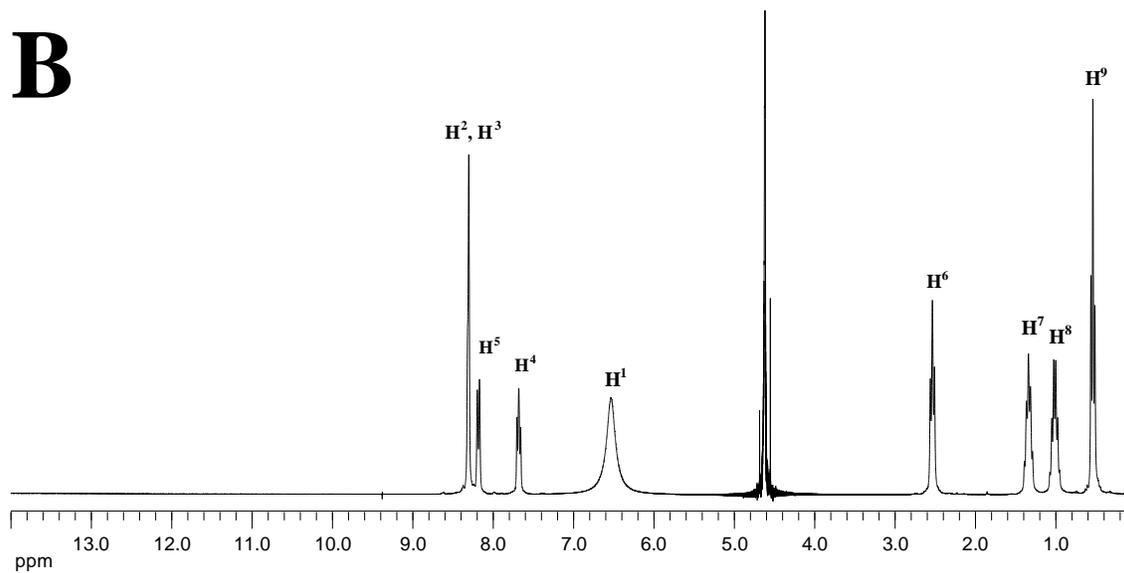
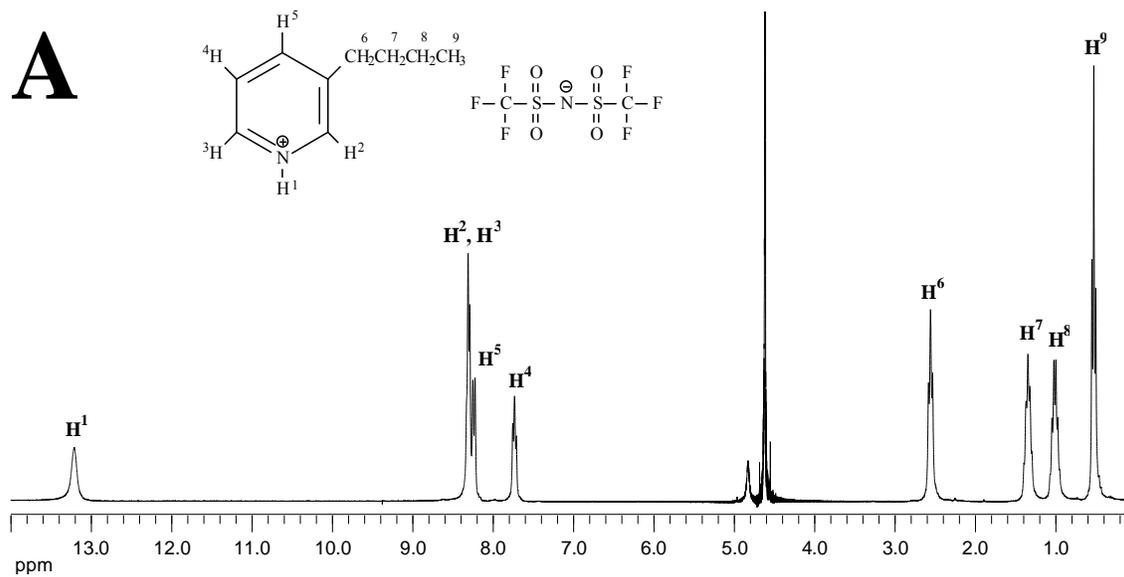


Figure 3



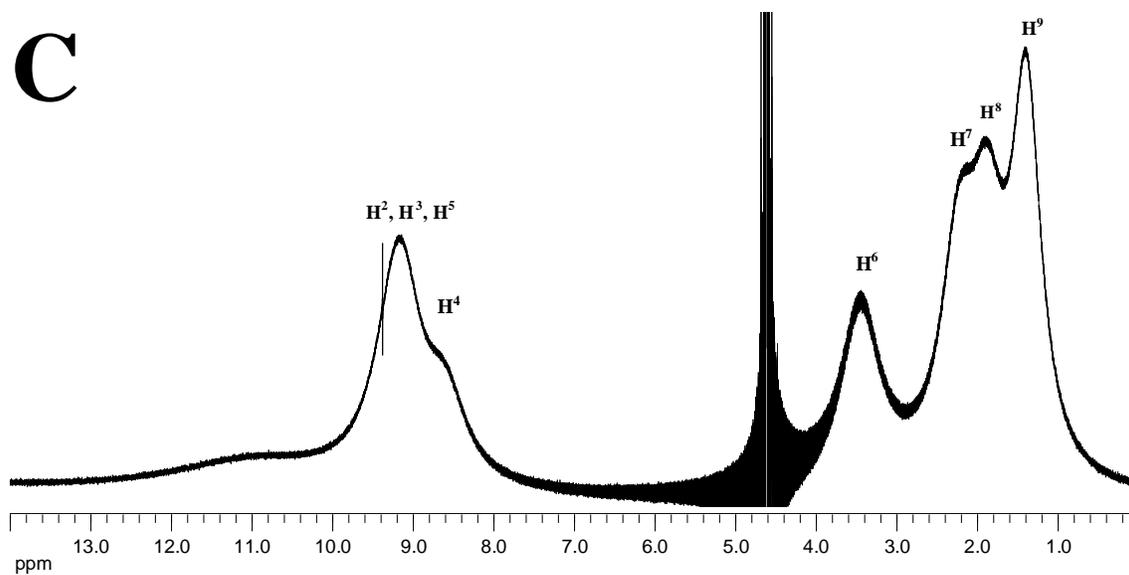
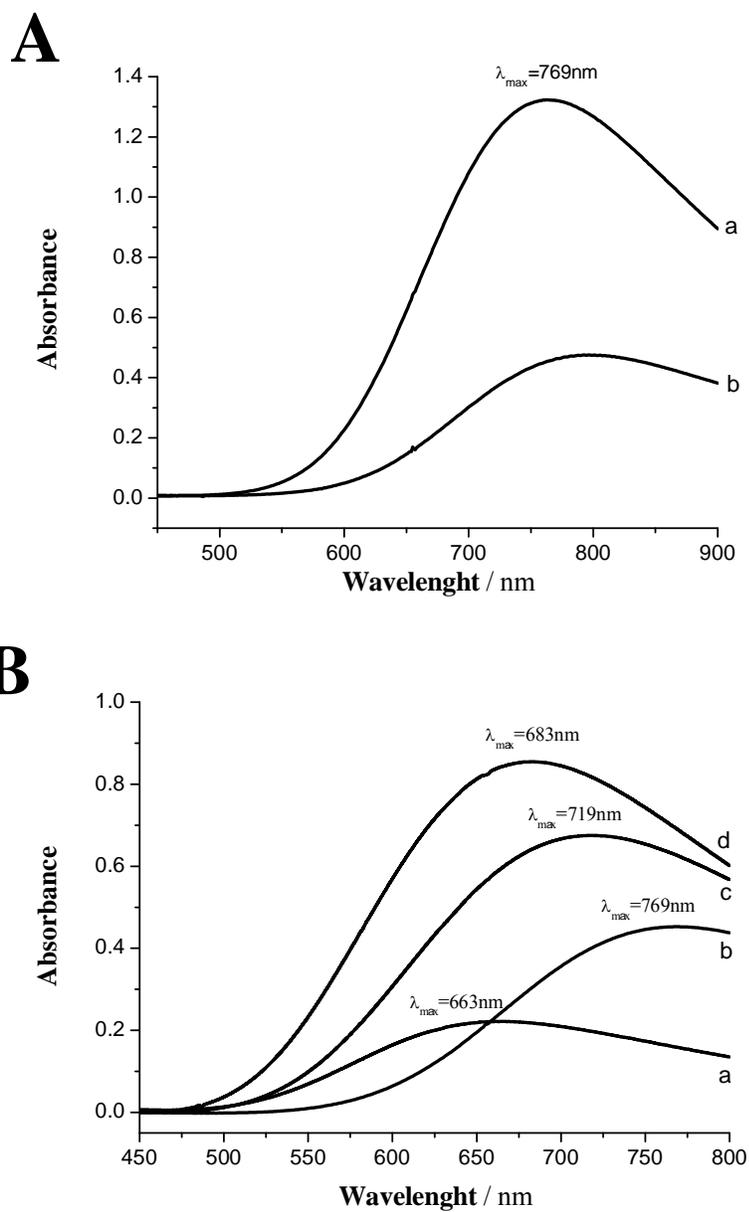
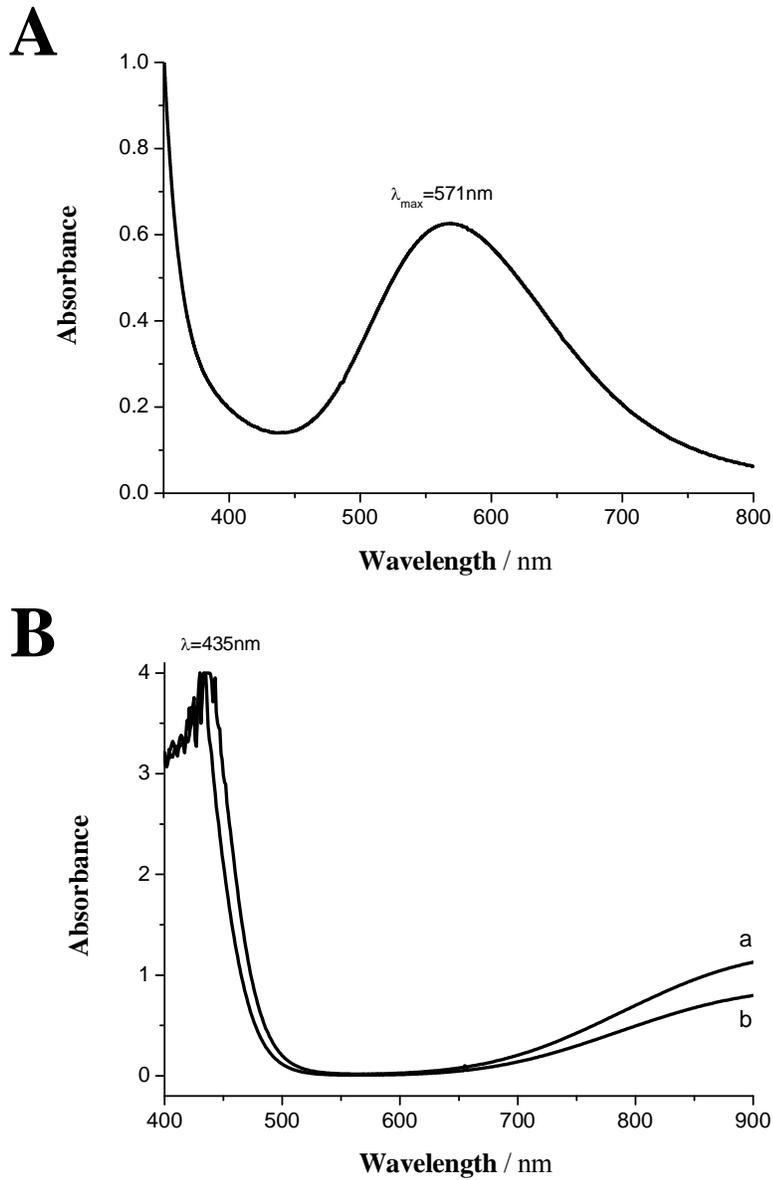


Figure 4



**Figure 5**



**Figure 6**

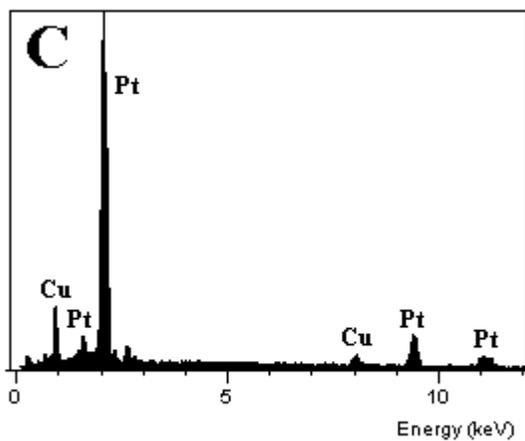
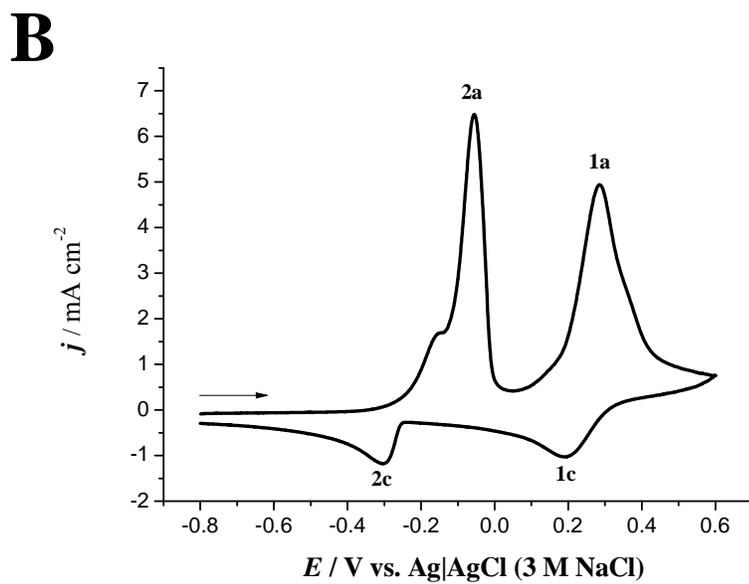
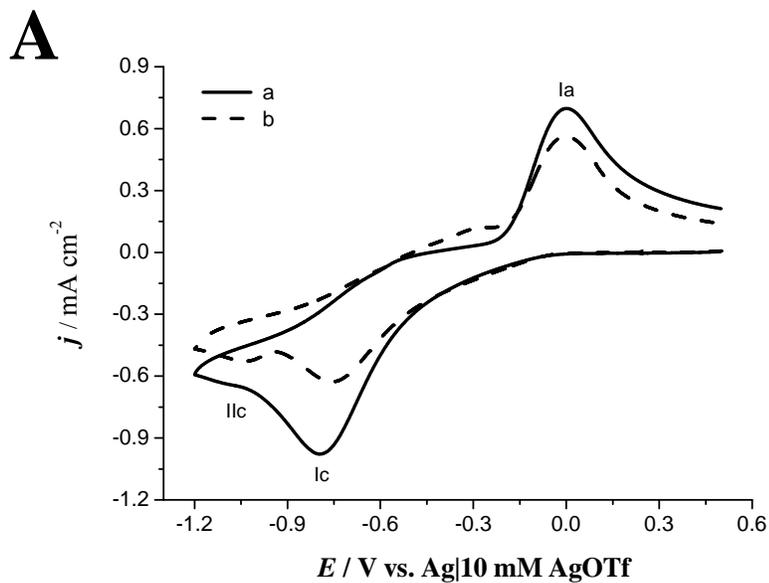
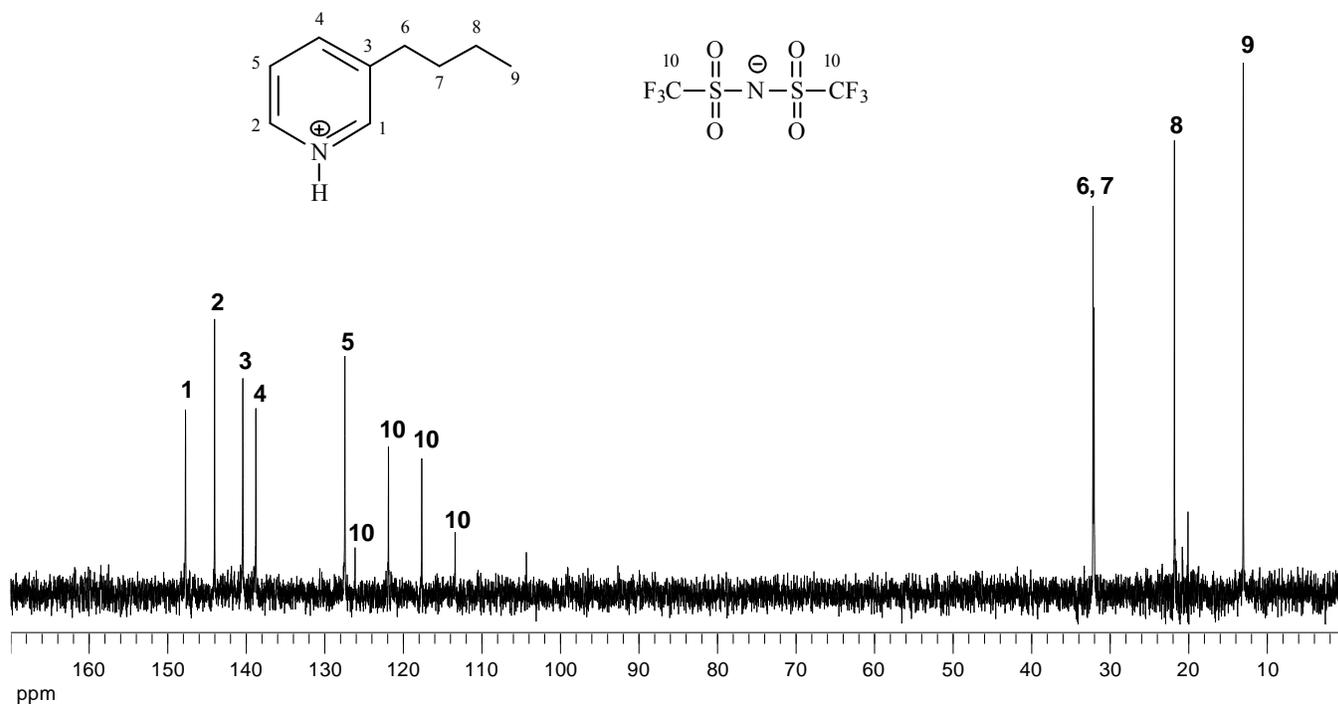
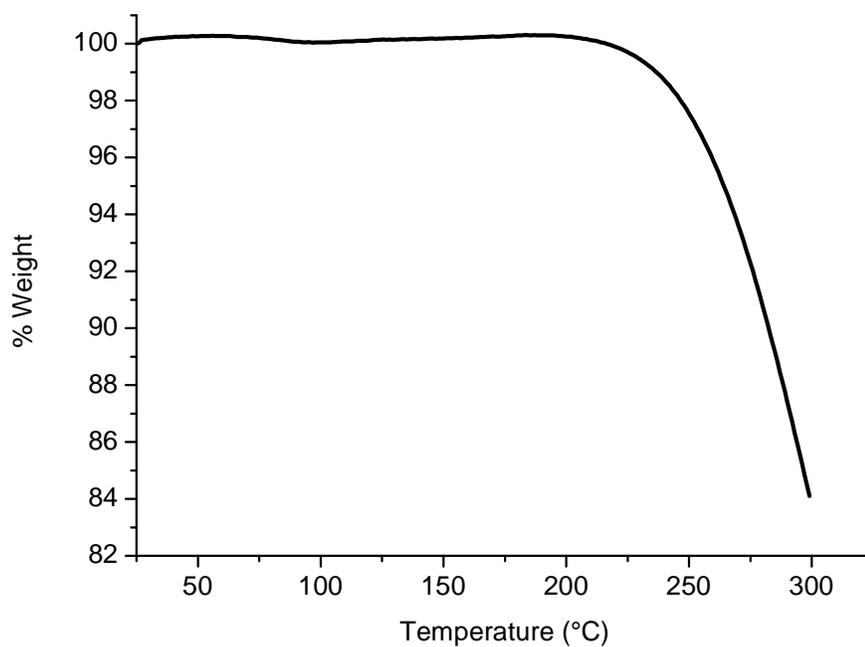


Figure 7

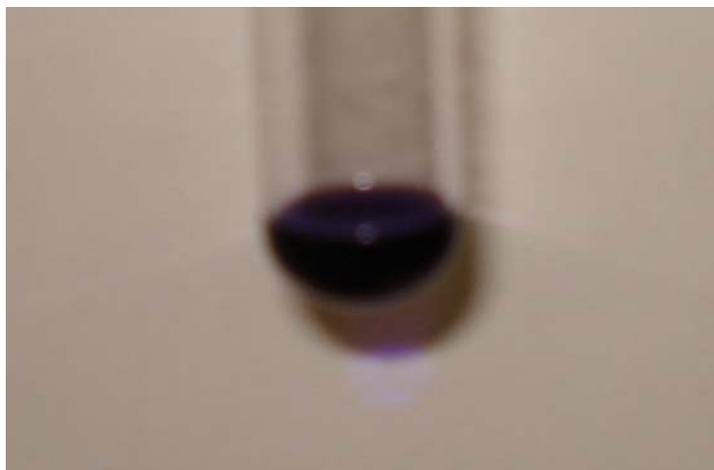
**Table 1**

Ionic liquid	$\delta$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$\eta$ (mPa s)	$T_5$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Electrochemical window (V vs. Ag 10 mM AgOTf)	
				On GC	On Pt
				[3-BuPyr][NTf <sub>2</sub> ]	1.44

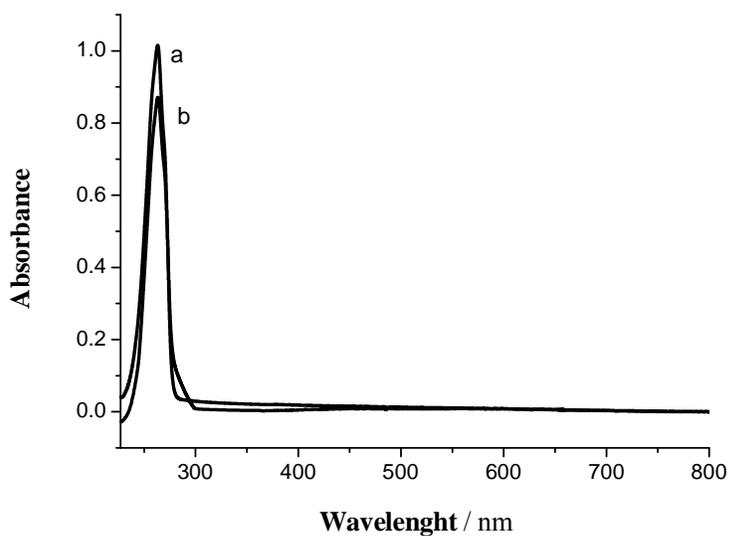
**Figure S1.** <sup>13</sup>C NMR spectra of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]



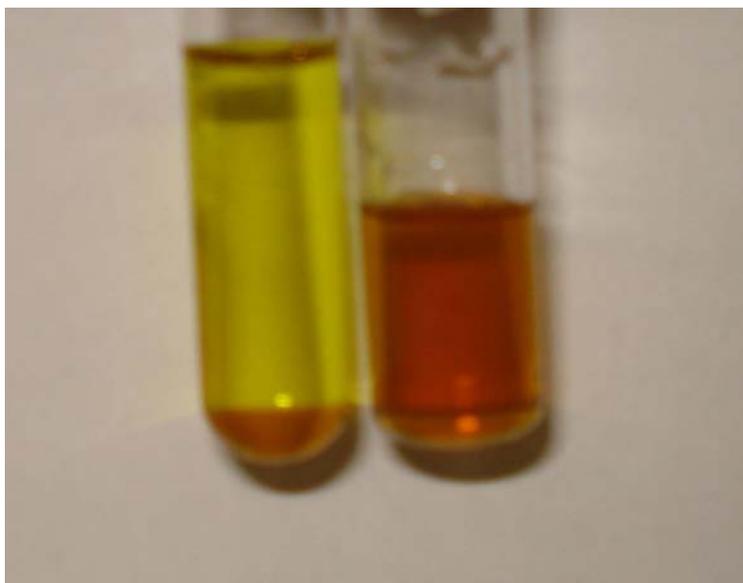
**Figure S2.** TGA curve obtained for [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. Heating rate is 10 °C/min.



**Figure S3.** Photograph of the IL phase after extraction of 20mM Cu<sup>2+</sup> aqueous solution with 300 μL of [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>].



**Figure S4.** UV-vis absorption spectra of 1.0 mL, diluted with 33 mL H<sub>2</sub>O, of the aqueous phase after: **a)** mixing 300 μL [BuPyr][NTf<sub>2</sub>] and 4.0 mL H<sub>2</sub>O (pH=4.); **b)** extraction of 4.0 mL 20 mM Cu<sup>2+</sup> aqueous solution with 300 μL [BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (pH=4.0).



**Figure S5.** Photograph of net IL (right) and the HCl/IL (left) system after washing the extracted phase Cu<sup>2+</sup>-IL with concentrated HCl.

## 7.2. Anexo II. Artículo por someter.

Manuscript submitted for publication as an article in [*Electrochimica Acta*]

### **“Silver and Silver-Copper Electrodeposition from a Pyridinium-Based Ionic Liquid”**

Juan M. Reyna-González, Juan C. Reyes-López, Rogelio Galicia-Pérez, Martha Aguilar-Martínez\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,  
04510 D.F. México, México

—

\*Corresponding author. Email: [martha.aguilarmartinez@gmail.com](mailto:martha.aguilarmartinez@gmail.com); Phone: +52 55 56223758. Fax: +52 55 56223758. Edificio A, Laboratorio 4F, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 D.F. México, México

**Abstract**

Silver(I) was extracted from aqueous solutions with the ionic liquid (IL) butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]). During the extraction process the hydrogen atom attached to the N atom of the pyridine ring is released by water to form H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions in the aqueous phase. This N atom can be re-protonated by others molecules of water or interact with silver(I) to form a labile complex system. The electrochemical deposition of silver onto glassy carbon (GC) electrodes was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry in three different systems: [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], the IL phase after silver(I) extraction, and LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution. Analysis of chronoamperometric data of silver electrodeposition from the last two systems indicated that the growth-nucleation mechanism changes with the applied potential. This behavior in the extracted phase can be attributed to both the increase of water content and its interaction with Ag<sup>+</sup> and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] in the formed complex. [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] is not selective to silver(I) when copper(II) is present in the aqueous solution. An electrochemical co-deposit of Cu–Ag was obtained from the IL phase after extraction of a Ag<sup>+</sup>–Cu<sup>2+</sup> mixture into [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. The resultant electrodeposits were characterized by linear voltammetry, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray analysis.

**Keywords:** silver; copper; extraction; ionic liquid; electrodeposition;

## 1. Introduction

Nowadays, the electrodeposition of metals from ionic liquids (IL's) has received extensive attention because IL's exhibit widely accepted generic properties as chemical and thermal stability, low toxicity, low vapor pressure, high ionic conductivity, and a wide electrochemical window [1]. As IL's are environmentally friendly, they are considered as a good alternative to replace the poisonous electroplating baths currently used, especially for silver electroplating [2,3]. Silver has been intensively used for thin coatings because it shows excellent physiochemical and antibacterial properties, good corrosion resistance and excellent features for decorative purposes [2]. Due to the potential applications of silver, the electrochemical deposition of silver in different ionic liquids has been studied [2-14]. It was found that some parameters such as viscosity and water content of IL's would influence the electrodeposition behavior of silver [3,4,12]. The electrochemical deposition could be improved by using pure ionic liquids under inert atmosphere and by heating them as at about 100°C; however, the costs would increase significantly. Basile and co-workers [12] investigated the influence of atmospheric water uptake in N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [bmPyr][NTf<sub>2</sub>], on the silver electrodeposition process. They found that the nucleation-growth mechanism for silver in dry [bmPyr][NTf<sub>2</sub>] changes from instantaneous to progressive when this ionic liquid is wet [12]. The differences in the growth mechanism impact

significantly on the morphology of the resultant electrodeposit [12].

In previous papers, the IL's 2-(cyanomethyl) thiolonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([mimSCH<sub>2</sub>CN][NTf<sub>2</sub>]), 2-(2-cyanoethyl) thiolonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([mimSCH(CH<sub>3</sub>)CN][NTf<sub>2</sub>]), 2-butylthiolonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([mimSBu][NTf<sub>2</sub>]), and 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]), were used to extract Ag<sup>+</sup> [11, 13] and/or Cu<sup>2+</sup> [13-15] from aqueous solutions. It was shown that copper, silver or copper-silver can be electrodeposited onto glassy carbon (GC) and platinum (Pt) electrodes from the extracted phases [13-15], however, the nucleation-growth mechanism was not studied systematically. In this paper we report the extraction of silver(I) from aqueous solutions, in the absence and presence of copper(II), with the IL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. We also report the electrochemical deposition of silver onto a GC electrode at room temperature from LiNTf<sub>2</sub> aqueous solutions, the IL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], and the IL phase after extraction of silver(I) into [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) were used to elucidate the deposition mechanism, and the electrodeposits were characterized by linear voltammetry, scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray (EDX) analysis.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Copper(II) acetate monohydrate (Sigma-Aldrich), silver trifluoromethanesulfonate (AgOTf, Aldrich) and bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiNTf<sub>2</sub>, Aldrich) were used as received from the manufacturer. The synthesis and characterization of 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] was as reported in the literature [14]. Deionized water from a Milli-Q-MilliRho purification system was used to prepare all aqueous solutions.

### 2.2. Apparatus and Procedures

400  $\mu$ L of IL was used to extract silver(I) and copper(II) from aqueous solutions. After contact was made between the aqueous and IL phases, the extraction was facilitated by N<sub>2</sub> bubbling for 10 minutes. Centrifugation was not required to enhance the separation of the two phases. The IL phase, after separation from the aqueous phase, was used directly for the NMR experiments. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR spectra were recorded with a Varian 300 MHz VNMRs spectrometer. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F chemical shifts (ppm) are reported relative to an external deuterated water (D<sub>2</sub>O), dioxane-d<sub>6</sub>-D<sub>2</sub>O standard, and CF<sub>3</sub>COOH-D<sub>2</sub>O, respectively. The pH of the aqueous solutions was determined by use of a pHmeter Conductronic pH 20 with a glass pH electrode. Scanning electron microscopy (SEM) images and energy dispersive X-ray (EDX) analysis were obtained in a JEOL JSM 5900 LV microscope. The viscosity was obtained at 25°C on a TA Instruments AR-2000

controlled stress rheometer using a cone and plate configuration (diameter = 60 mm, cone angle 1°).

All electrochemical measurements were undertaken at room temperature with a BAS 100B/W (Bioanalytical Systems, Inc., USA) electrochemical workstation. Electrochemical studies were made in a typical three-electrode cell. GC (CH Instruments, Inc.) with an area of 0.73 mm<sup>2</sup> was used as working electrode. A Pt wire was used as the counter electrode. For measurements in aqueous solutions an Ag|AgCl (3M KCl) reference electrode was used. A Ag|10 mM AgOTf reference electrode containing the IL of interest in a separate compartment was used for voltammetric studies in the ionic liquid phase after extraction of silver(I) and copper(II). Prior to each experiment, the working electrode was polished with 0.05 micron alumina (LECO) on a clean polishing cloth (Buehler), sequentially rinsed with distilled water and acetone, and then dried with lint free tissue paper. All experiments were made with an initial oxygen purge using a N<sub>2</sub> current and N<sub>2</sub> bubbling was maintained during the whole experiment. As the experiments were not performed in a dry box, the IL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] was saturated by the atmospheric water.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Extraction of Ag<sup>+</sup> into the IL

The extraction process of a metal ion with [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] has been described in a previous work [14]. Briefly, 50 mM AgOTf aqueous solutions was extracted with 400  $\mu$ L [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. The pH value of the aqueous phase decreases during extraction because the hydrogen

attached to the nitrogen atom of the pyridinium ring is released by some molecules of water to form  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions in the aqueous phase [14]. A pH value of 1.9 was measured for the aqueous phase at the end of the extraction. Then, the N atom of the pyridine ring can interact directly with  $\text{Ag}^+$  [14] (Scheme 1, A) and/or it can be re-protonated by others molecules of water [14, 16-18].  $\text{Ag}^+$  can also interact indirectly through water with the cation of the IL [14] (Scheme 1, B). The silver(I) concentration in the formed complex was estimated in 20.8 mM by cyclic voltammetry. This value leads to an extraction efficiency of 41.6%, which is lower to that obtained for the extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  with this IL (63-67%) [14]. This extraction efficiency value for  $\text{Ag}^+$  is also lower than those obtained for  $\text{Ag}^+$  with the IL's [mimSCH<sub>2</sub>CN][NTf<sub>2</sub>] [11], [mimSCH(CH<sub>3</sub>)CN][NTf<sub>2</sub>] [11], and [mimSBu][NTf<sub>2</sub>] [13]. The higher extraction efficiency of these IL's to  $\text{Ag}^+$  is due to the presence of the S atom and CN group, which interact directly with silver(I) ions.

It was also reported that the <sup>1</sup>H NMR resonance associated with the <sup>+</sup>NH of the neat ionic liquid at  $\delta_{\text{H}}=13.20$  ppm shifts to 6.5 ppm when the IL is saturated with water and it has an intensity three times larger than expected [14]. This behavior was attributed to the rapidly replace of the released hydrogen atoms by water to form  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions, by hydrogen atoms from other water molecules [14]. The addition of silver ions by extraction into [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] affects slightly the resonance of the hydrogen attached to the N atom (<sup>+</sup>NH) of the pyridinium ring

(data not shown). The presence of this band suggests that silver ions interact mainly through water with the N atom of the cation of the IL (Scheme 1, B). In contrast, this band was not detected after addition of copper(II) [14]. The <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR resonances for the CF<sub>3</sub> carbons and fluorines of the IL [NTf<sub>2</sub>] anion are not affected by the presence of  $\text{Ag}^+$  (data not shown). These results imply that in the formed complex, named here  $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ , the interaction between  $\text{Ag}^+$  and the cation of the IL is mainly through water. The IL [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] can be recovered from the formed complex by washing the extracted phase several times with dilute sulfuric acid solutions.

### 3.2. Electrochemical reduction of $\text{Ag}^+$ .

#### 3.2.1 Voltammetric Study

The electrochemical behavior of silver(I) was studied onto a GC electrode at a scan rate of 0.1  $\text{Vs}^{-1}$  from the systems AgOTf in LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution, AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], and  $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ . Figure 1A shows successive voltammograms obtained for the reduction of 5.0 mM AgOTf in aqueous solution containing 0.1 M LiNTf<sub>2</sub> as the supporting electrolyte. The voltammograms were scanned from 0.9 V to -0.8 V prior to switching of the scan direction. The broad reduction peak (1c) detected in the first scan at about 0.225 V vs. Ag|AgCl (3M NaCl) is due to the electrochemical deposition of silver. In the reverse scan, the sharp oxidation peak (1a) detected at 0.555 V corresponds to the re-dissolution or "stripping" of the deposited silver. Figures 1B and 1C show

the successive voltammograms obtained for the electrochemical systems 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] and 20.8 mM Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O, respectively. The voltammograms showed the presence of reduction and oxidation peaks, I<sub>c</sub> and I<sub>a</sub>, respectively, associated with the deposition and dissolution of silver, resembling the redox behavior of AgOTf in LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution (Figure 1A).

For all cases, a crossover loop was observed in the cyclic voltammograms, indicating a nucleation-growth mechanism. It was also observed that the reduction peak potential (I<sub>c</sub> or I<sub>c</sub>) shifts to more positive values on the second cycle, which indicates that the removal of silver from a GC surface is not a fully chemically reversible process. This means that the new process, 2c/2a or II<sub>c</sub>/II<sub>a</sub>, can be attributed to the deposition and reduction of Ag<sup>+</sup> onto Ag deposited on the GC surface on the preceding scan.

The influence of water content in IL's on the electrochemical deposition of silver has been reported in literature [7,12]. It was found that the  $E_{red}$  and  $E_{ox}$  potentials are a function of water content [7,12]. The reduction process shifts to more negative potentials at low content of water [7,12], but then shifts to more positive values as the water content increases [7]. In the system Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (Figure 1C) the reduction peak potential for silver is less negative than that observed for the system AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (Figure 1B). This result could be attributed to the water content effect, but the interaction in the formed complex could be an

important factor since water is the bridge between Ag<sup>+</sup> and the IL (Scheme 1).

### 3.2.2 Chronoamperometric Study

In order to study the nucleation and growth process for the electrochemical deposition of silver, chronoamperometric measurements based on the current transient recording were performed at a glassy carbon electrode. The potential was stepped from an initial value where no deposition occurs to those potentials sufficiently negative to induce the reduction process. Figure 2 shows a family of experimental current transients at different step potentials for the deposition process of silver onto a GC electrode obtained from the systems AgOTf in LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution, AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], and Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O. In all current transient curves, the first sudden change of current is attributed to the double layer charge, and then, the typical response of nucleation and growth takes place. For the systems AgOTf in LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution (Figure 2A) and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (Figure 2B), the current increases with time and reaches a maximum value,  $I_m$ , at the time  $t_m$ , and then decreases slowly, indicating a diffusion controlled process, and ends in a constant state. On the other hand, the curves for the system Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (Figure 2C), also show a maximum current, followed by a decrease toward different currents in accordance with the potentials applied. All these curves presented a typical response of three-dimensional (3-D) nucleation diffusion-limited growth [19].

The diffusion coefficient for  $\text{Ag}^+$  in  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution and  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  was estimated by using the Cottrell equation (Eq. 1) and analyzing the part after the maximum of current transients. The Cottrell equation is given by:

$$j(t) = nFD^{1/2}C / (\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (1)$$

where  $j(t)$  is the current density,  $n$  is the number of electrons involved,  $F$  is the Faraday constant,  $D$  is the diffusion coefficient,  $C$  is the concentration of species in the bulk, and  $t$  is time. The  $D$  value obtained for  $\text{AgOTf}$  in  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution was  $2.9 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , which is in the range reported for silver(I) in  $\text{KNO}_3$  aqueous solution [4,12,20]. The  $D$  value for  $\text{AgOTf}$  in  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  was found to be  $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . The lower value of  $D$  obtained in  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  can be attributed to the high viscosity of the ionic liquid ( $\eta=92.92 \text{ mPa s}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

A number of models have been developed to describe nucleation and growth mechanisms. The most commonly reported model for electrochemical deposition of metal is 3D nucleation and growth process controlled by diffusion of electroactive species. There are two limiting cases whereby 3D nucleation can occur. One is by instantaneous nucleation where all the nuclei are immediately created and their number remains constant during the growth process. Alternatively, progressive rather than uniform nucleation can occur on an infinite number of nucleation sites, where new nuclei are continuously formed

during the whole deposition process. In this study, the theoretical model of Scharifker and Hills [19] for the 3D diffusion-controlled nucleation and growth process was used for the analysis. The dimensionless experimental current-time transients obtained experimentally were compared with the dimensionless theoretical transients obtained with the equations for instantaneous (Eq. 2) and progressive nucleation (Eq. 3):

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

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_m)} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2}\right)\right]^2 \quad (3)$$

where  $I$  is current at time  $t$  and  $I_m$  is the maximum current obtained at time  $t_m$ .

Figure 3 shows the dimensionless current transients obtained for silver deposition from the systems  $\text{AgOTf}$  in  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution,  $\text{AgOTf}$  in  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ , and  $\text{Ag}^+[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]-\text{H}_2\text{O}$ , together with the theoretical curves for instantaneous and progressive nucleation predicted by Eqs. (2) and (3). For silver deposition in  $0.1\text{M}$   $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution (Figure 3A), it can be observed that the dimensionless experimental transients range within the interval delimited by instantaneous and progressive nucleation up to  $t_{\text{max}}$ . After the current maximum, the experimental curves at low potentials seem to fit with the theoretical curves for instantaneous nucleation, then, the nature of the mechanism seems to change to progressive nucleation as the potential is

stepped towards more negative values. In the case of dimensionless plots of silver deposition in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] (Figure 3B), at potentials from -0.54 to -0.62 V, the curves fitting under different overpotentials are best fitted with the theoretical curves for instantaneous nucleation with diffusion-controlled growth. The current transients at potentials in the range -0.66 to -0.78 V follow the theoretical curve for instantaneous nucleation up to  $t_{\max}$  but exhibit a higher current at longer times; the deviation is due to partial kinetic control [4,21].

For the system Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (Figure 3C), where water plays an important role in the formed complex, the nature of the mechanism is dependent on the deposition voltage. Before  $t_{\max}$ , the dimensionless experimental transients are best fitted by the theoretical curves for progressive nucleation at low potentials. However, as the deposition potential is stepped towards more negative values, the nucleation-growth mechanism tends towards instantaneous. After  $t_{\max}$  and at high potentials, the curves exhibit a similar behavior to that showed by Ag<sup>+</sup> in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], the experimental curves go beyond the domain of 3-D growth at high potentials (Figure 3B). Therefore, the presence of water in the formed complex is able to change the nature of the nucleation-growth mechanism of silver.

As some experimental data fall within the range delimited by instantaneous and progressive nucleation and the evaluation of kinetic parameters for silver deposition based on the nondimensional  $[(I/I_m)^2$  vs

$t/t_m]$  plots cannot be used when the nucleation mechanism changes with the applied overpotential [22,23], the Scharifker's general equation [24] (Eq. 4) for time evolution of the current density via the 3-D nucleation with growth limited by diffusion was used as an alternative. This equation is valid for both instantaneous and progressive nucleation and does not require the classification of the nucleation mechanism prior to its use.

$$I(t) = \left( \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left[ 1 - \exp \left( -N_0 \pi k D \left( t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right) \right] \quad (4)$$

where  $N_0$  is the number density of active sites,  $A$  is the nucleation rate constant, and  $k$  is defined by the following equation:

$$k = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5)$$

where  $M = 107.8 \text{ g mol}^{-1}$  and  $\rho = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$  are the atomic weight and the density of Ag, respectively.

The experimental data were adjusted by a nonlinear fitting of Eq 4. using the procedure proposed by Mostany and Scharifker [24]. From this procedure,  $N_0$ ,  $D$ , and  $A$  values were obtained for the silver electrodeposition as function of applied potential from AgOTf in LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution, AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], and Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (Table 1). In the case where the deposition is made in LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>],  $N_0$  and  $A$  tend to increase as the potential becomes more negative, thus complying

with the theory of 3-D nucleation growth diffusion-control [24,25]. The values of diffusion coefficient for silver(I) in  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution and  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  in their respective potential range are very close to those values obtained from Cottrell equation ( $2.9 \pm 0.2 \times 10^{-5}$  and  $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectively). On the other hand, for the case in which the deposition is made from  $\text{Ag}^+[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$ ,  $N_o$  and  $A$  vary chaotically with the application of the negative electrode potential. The diffusion coefficient for this case is affected by the viscosity, which decreases from 92.98 to 52.0 mPa s, and the interaction in the formed complex.

### 3.3. Electrochemical co-deposition of Ag-Cu.

The IL  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  does not extract selectively silver(I) or copper(II) when both are present in the aqueous solution. To prepare the  $\text{Ag}^+\text{-Cu}^{2+}\text{-}[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$  system, 300  $\mu\text{L}$   $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  was used to extract  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from an equimolar mixture (20 mM) in aqueous solution, following the same extraction procedure described above. Then, the IL phase was separated from the aqueous phase and its electrochemical behavior was investigated by cyclic voltammetry (Figure 4A). From this Figure it can be appreciated two broad reduction peaks (Ic and Iic) and two oxidation peaks (Ia and Iia). The assignment of peak Ic is not simple since the process where silver is electrodeposited (Figure 1C) is overlapped with the reduction process of  $\text{Cu}^{2+}\text{-IL-H}_2\text{O}$  to  $\text{Cu}^+\text{-IL-H}_2\text{O}$  [14]. For this reason the silver(I) concentration in

the extracted phase could not be estimated by CV. As silver is electrodeposited in this process, the following reduction process (Iic) can be attributed to the simultaneous electrochemical deposition of copper and silver onto the GC electrode and/or onto Ag deposited on the GC surface. At high overpotentials, it is possible the formation of a bimetallic structure resulting from the co-deposition of silver(I) and copper(II) onto the working electrode surface rather the pure silver and copper metals [13, 26-27].

In order to verify the co-deposition process from the  $\text{Ag}^+\text{-Cu}^{2+}\text{-}[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$  system, the technique of deposit/stripping, described elsewhere [28], was employed. This technique allows determining the potential range where a silver-copper co-deposit is formed [28]. First, a constant potential of  $-0.3 \text{ V}$  was applied for 30 seconds in order to concentrate the deposited species, then, a linear voltammetry was performed to oxidize the deposit and analyze the charge associated to the corresponding oxidation peak. This procedure was carried out at different deposit potentials on a GC electrode and a plot of the oxidation charge with respect to the deposit potentials was obtained (Figure 4B). Two well defined zones can be appreciated in the plot and a simple linear regression of data can be applied in each zone. The first zone (slope= $m=1.0 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$ ) can be associated with the silver deposit. The second one, with a higher slope ( $m=4.0 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$ ) can be related to the Ag-Cu co-deposit formation, since the increase in the slope

is a clear indication that a larger number of electrons is being transferred during the reduction [28,29].

### 3.4. SEM and EDX analysis of silver electrodeposits.

Since chronoamperometry analysis suggests a change in the 3D nucleation and growth mechanism as a function of applied potential for the system  $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ , two deposition potentials were chosen for and scanning electron microscopy (SEM) images were recorded to investigate the impact of the deposition mechanism on the deposition morphology. Figures 5A and 5B show SEM images of silver electrodeposited from 20.8 mM  $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$  at  $-0.35$  V and  $-0.55$  V, respectively, for 30 minutes. The morphology of the silver layer deposited at  $-0.35$  V (Figure 5A) shows a dendritic growth, which is in agreement with a progressive nucleation-growth mechanism. In contrast, the substrate is completely covered by smooth silver with some small globular crystallites when the layer is deposited at  $-0.51$  V (Figure 5B). This deposition morphology suggests that the silver nucleation and growth mechanism is instantaneous. These results are in good agreement with the hypotheses based on the chronoamperometric studies. On the other hand, the silver-copper electrodeposit obtained from  $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$  at  $-1.25$  V for 30 minutes was composed of dendrites (Figure 5C), similarly to the silver electrodeposit shown in Figure 1A. This morphology is typical of silver-copper [30] or silver-palladium [31]

electrodeposits when the deposits contain mainly Ag. EDX analysis of the silver-copper deposit (Figure 5D) showed that the silver content in the deposit was about 77.5 wt%.

## 4. Conclusions

It was established that the IL  $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  is able to extract silver(I) from aqueous solutions. In the extraction process the water assists the release of the hydrogen atom attached to the N atom of the pyridine ring leading to an increase of the acidity in the aqueous phase. This N atom can be re-protonated by others molecules of water and/or interact with  $\text{Ag}^+$  during extraction to form a labile complex. It was found that the interaction between  $\text{Ag}^+$  and the IL cation in the formed complex,  $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ , is mainly through water. The IL  $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$  can be recovered from the extracted phase, and reused, after washing it with dilute sulfuric acid solutions and further purification. This ionic liquid is not selective to silver(I) over copper(II) when both are present in the aqueous solution, and an electrochemical co-deposit of Cu-Ag is obtained at high overpotentials from the extracted phase  $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ .

The electrochemical deposition of silver onto glassy carbon electrodes was investigated in three different systems: the IL phase after silver(I) extraction,  $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ , and  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution. The voltammetric data obtained showed for all three systems that electrodeposition of Ag proceeds via a nucleation and growth type mechanism. The analysis of chronoamperometry data

for the system AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] showed that the electrodeposition proceeded through an instantaneous nucleation–growth mechanism. For the case of Ag<sup>+</sup>–[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]–H<sub>2</sub>O, it was found that the electrodeposition mechanism changes from progressive to instantaneous nucleation and growth as the applied potential was increased to more negative potentials. This behavior, confirmed by SEM imaging, can be attributed to both the increase of water content and its interaction with Ag<sup>+</sup> and [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] in the formed complex. As it was found for the system Ag<sup>+</sup>–[3-

BuPyr][NTf<sub>2</sub>]–H<sub>2</sub>O, the electrodeposition mechanism in the aqueous solution changes with the applied potential, but in opposite way.

#### Acknowledgements

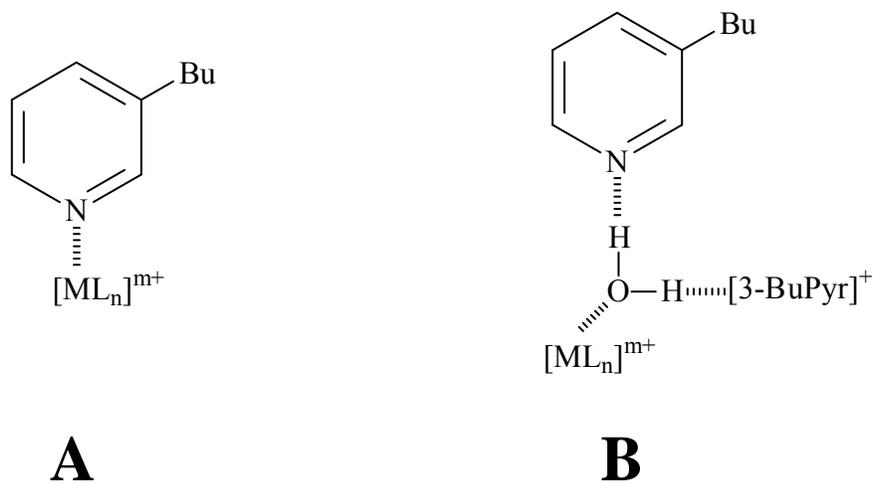
J.M. Reyna-González is grateful to CONACyT Mexico for a postdoctoral fellowship. We also thank Ivan Puente Lee, Q. Alejandrina Acosta, and Dr. Luis Medina Torres for their assistance with SEM spectroscopy, NMR spectroscopy, and viscosity measurement, respectively. We thank CONACyT Mexico (Project 49796-Q) for its financial support.

#### References

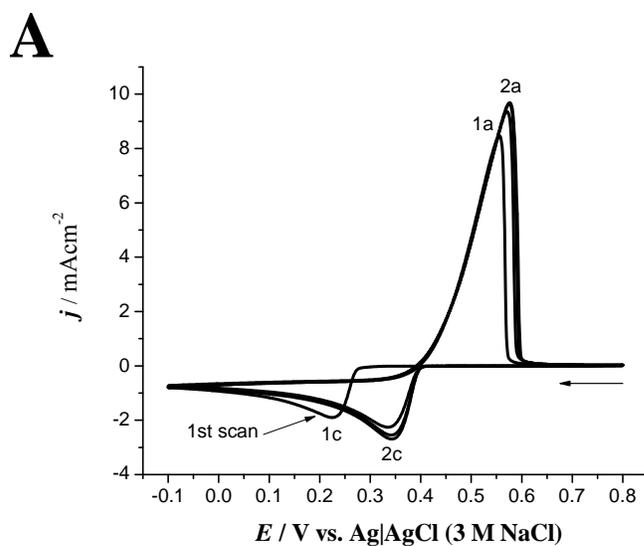
- [1] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A: General* 373 (2010) 1.
- [2] R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi, *Surface & Coatings Tech.* 201 (2007) 9485.
- [3] S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5673.
- [4] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Langmuir* 20 (2004) 10260.
- [5] E.I. Rogers, D.S. Silvester, S.E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A.J. Russell, S.G. Davies, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13957.
- [6] A.P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3735.
- [7] A.I. Bhatt, A.M. Bond, *J. Electroanalytical Chem.* 619-620 (2008) 1.
- [8] C. Fu, H. Zhou, W. Peng, J. Chen, Y. Kuang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 806.
- [9] T.-H. Tsai, S. Thiagarajan, S.-M. Chen, *Electroanalysis* 22 (2010) 680.
- [10] M.-C. Tsai, D.-X. Zhuang, P.-Y. Chen, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1019.
- [11] A.I. Siriwardana, A.A. Torriero, J.M. Reyna-González, I.M. Burgar, N.F. Dunlop, A.M. Bond, G.B. Deacon, D.R. MacFarlane, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8376.
- [12] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.K. Bhargava, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2895.

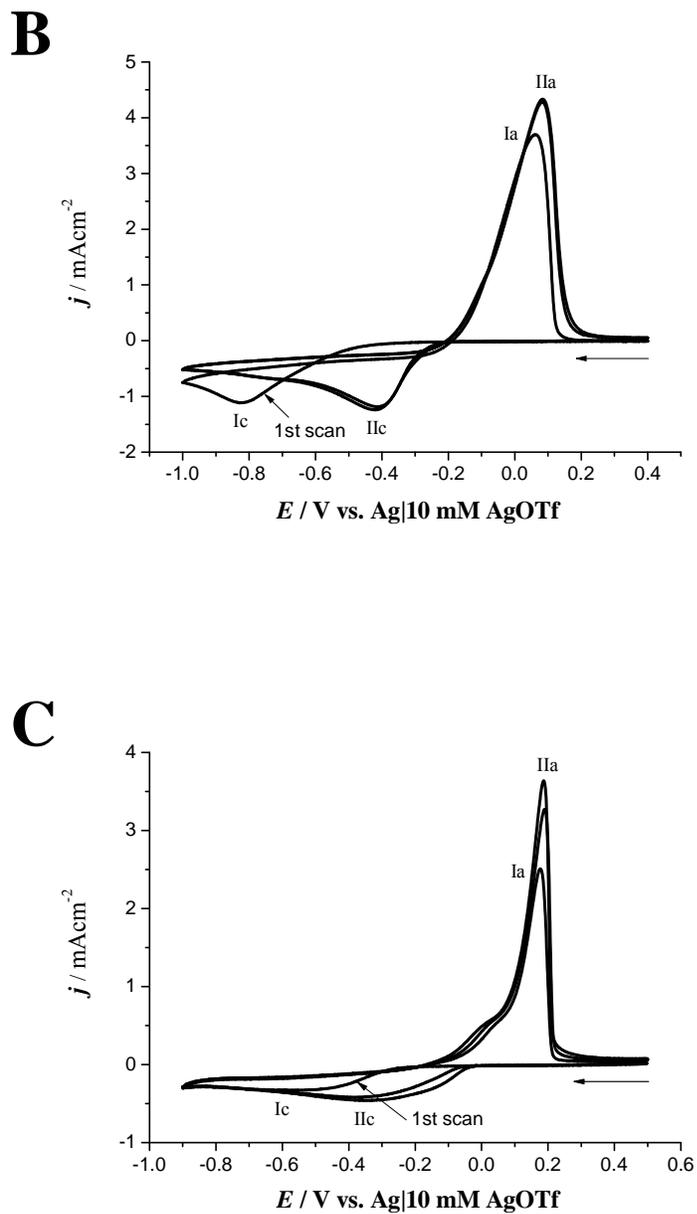
- [13] J.M. Reyna-González, A.A. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, *Analyst* 136 (2011) 3314-3322.
- [14] J.M. Reyna-González, J.C. Reyes-López, R. Galicia-Pérez, M. Aguilar-Martínez, (\*\*\*\*\*)
- [15] J.M. Reyna-González, A.A. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7691.
- [16] K. Aidas, A. Maršalka, L. Kimtys, V. Urba, V. Balevičius, *Lithuanian J. Phys.* 46 (2006) 169-175.
- [17] A.L. Lopes-Sinoti, J.R. Santos-Politi, L.C. Gomide-Freitas, *J. Braz. Chem. Soc.* 7 (1996) 133-141.
- [18] M.C. Sicilia, A. Niño, C. Muñoz-Caro, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8341-8347.
- [19] B.R. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [20] M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, I. González, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 81.
- [21] G. Oskam, P. Vereecken, P. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1436.
- [22] M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez, I. González, A. Serruya, B.R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1551.
- [23] M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4214.
- [24] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [25] A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C-315.
- [26] H. Kwok, R.M. Penner, *J. Electroanal. Chem.* 522 (2002) 86.
- [27] J. Zhang, M. An, L. Chang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2883.
- [28] A. Alonso, G. Lapidus, I. González, *Hydrometallurgy* 85 (2007) 144.
- [29] V. Reyes, C. Ponce-de-Leon, I. González, M.T. Oropeza, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 187.
- [30] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1217.
- [31] C.-C. Tai, F.-Y Su, I.-W. Sun, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5504.

Figures.

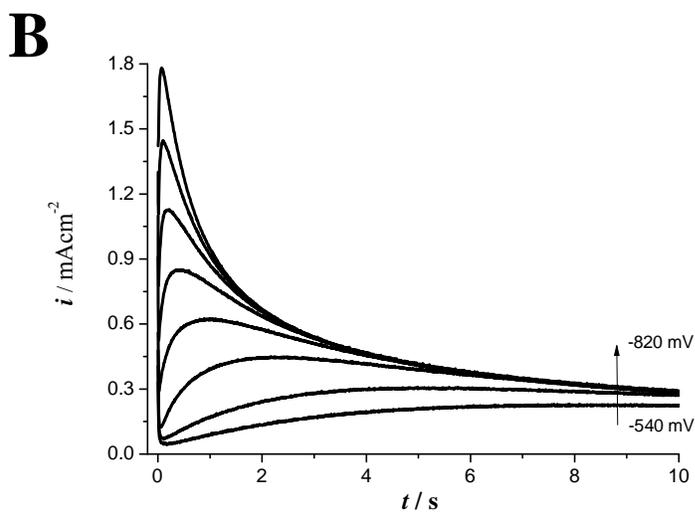
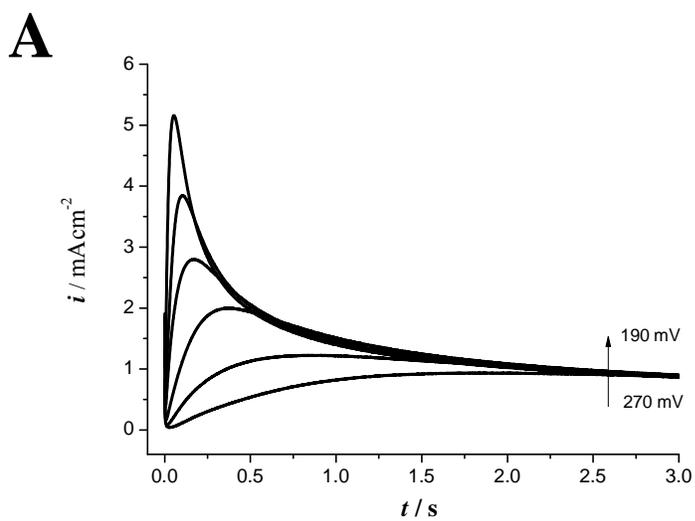


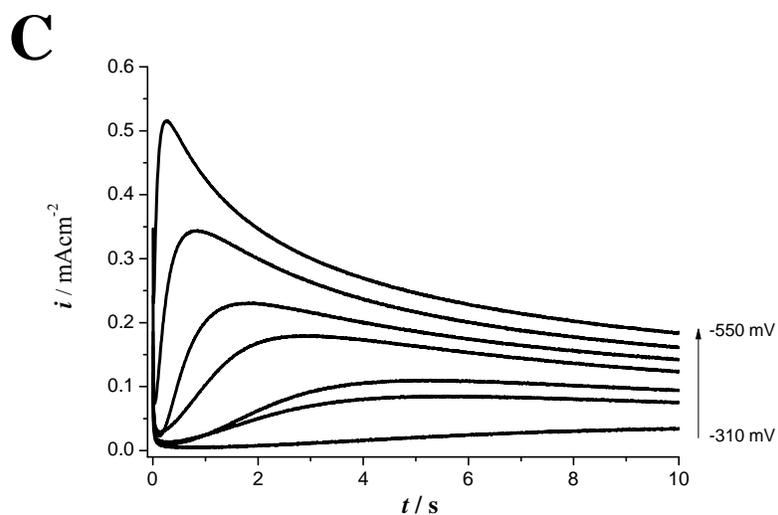
**Scheme 1.** Schematic representation of the possible interactions between metal ions and the cation of the IL. (M = Ag<sup>+</sup> or Cu<sup>2+</sup>).



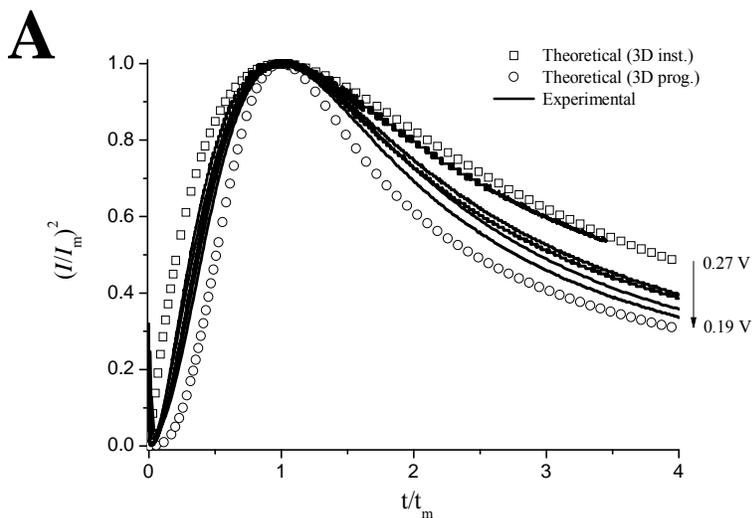


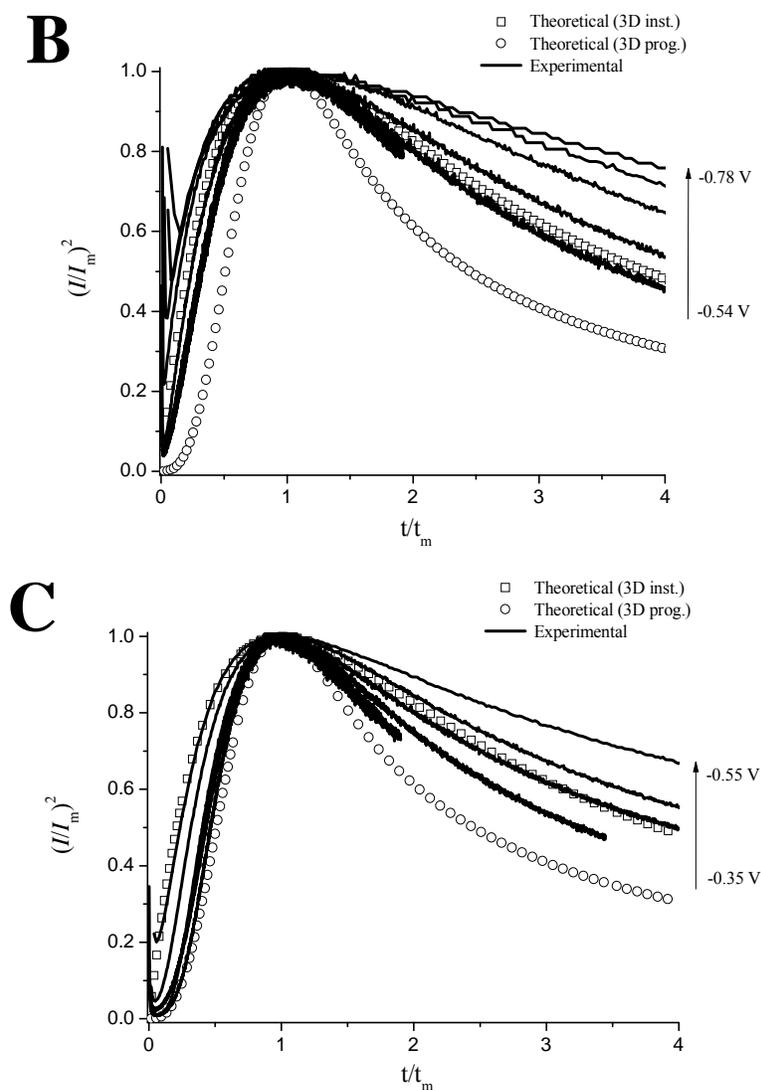
**Figure 1.** Cyclic voltammograms obtained on a GC electrode at  $\nu=0.1 \text{ Vs}^{-1}$  for **A)** 5.0 mM AgOTf in 0.1M  $\text{LiNTf}_2$  aqueous solution; **B)** 51.8 mM AgOTf in  $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ ; **C)** 20.8 mM  $\text{Ag}^+ - [\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ .



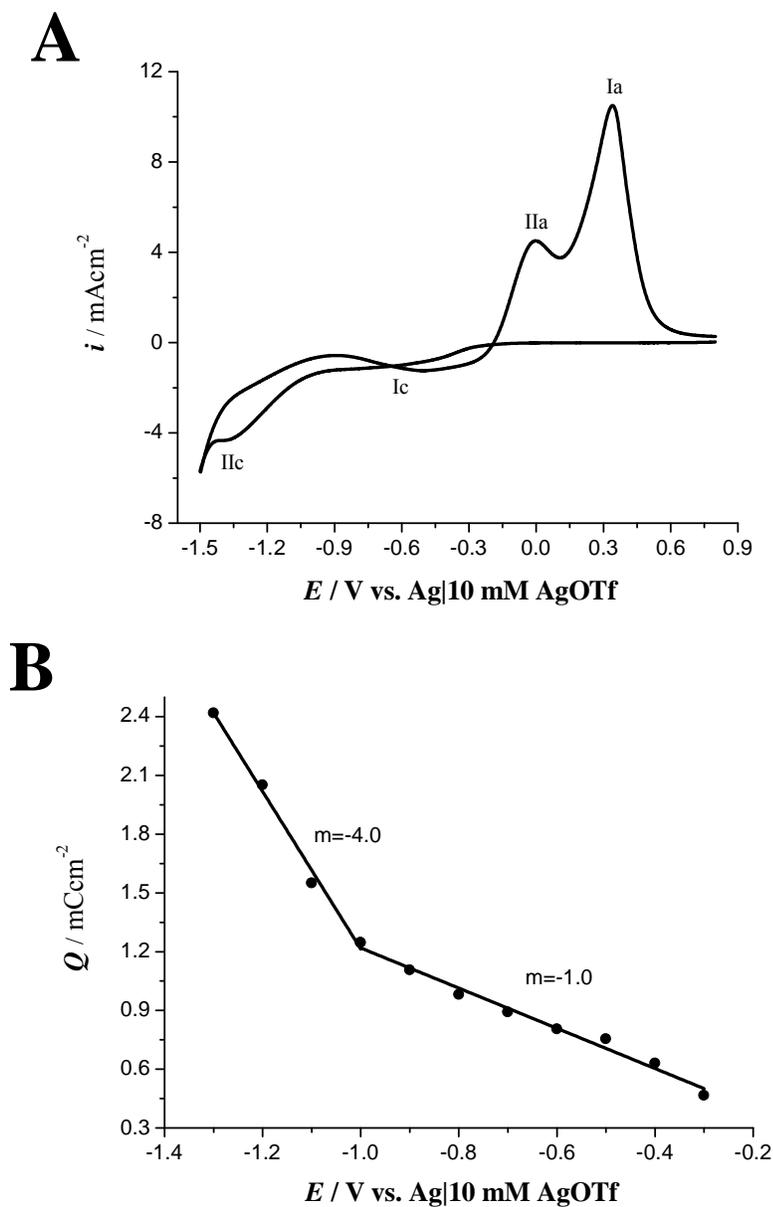


**Figure 2.** Typical family of potentiostatic current density transients for the nucleation of silver on a GC electrode obtained in: **A)** 5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution; **B)** 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]; **C)** 20.8 mM Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O.

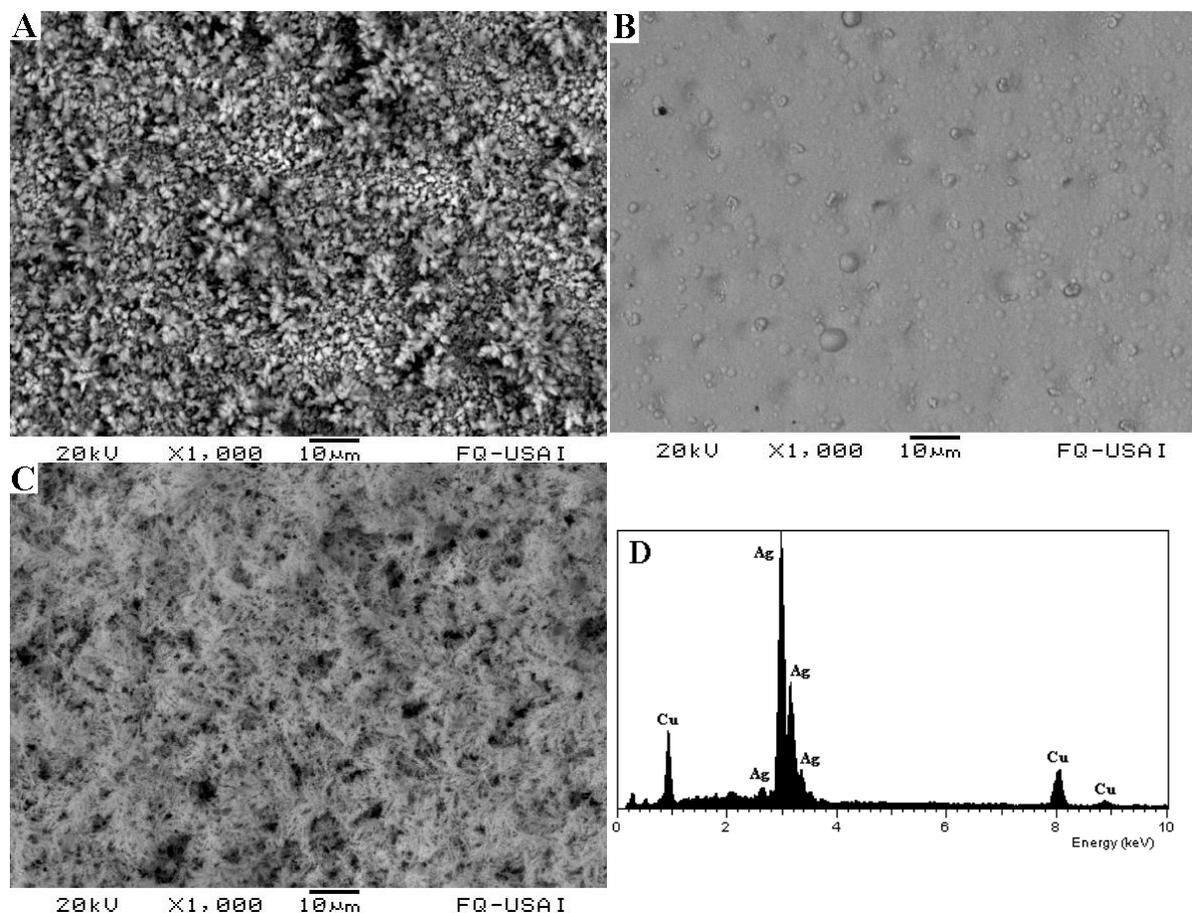




**Figure 3.** Comparison of theoretical dimensionless plots  $(I/I_m)^2$  vs.  $t/t_m$  for instantaneous ( $\square$ ) and progressive ( $\circ$ ) nucleation calculated with Eqs. (2) and (3) with experimental data corresponding to Figure 4. **A)** 5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf<sub>2</sub> aqueous solution; **B)** 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]; **C)** 20.8 mM Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O.



**Figure 4.** **A)** Cyclic voltammograms obtained on a GC electrode for the IL phase after the extraction of 20 mM  $\text{Ag}^+$ –20 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution with 300  $\mu\text{L}$  [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>] at a scan rate of 0.1  $\text{Vs}^{-1}$ . **B)** Change in the associated oxidation charge with respect to the deposition potential from the IL phase after the extraction of 20 mM  $\text{Ag}^+$ –20 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution with 300  $\mu\text{L}$  [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>], performed on a GC electrode.



**Figure 5.** SEM images of Ag and Ag–Cu layers electrodeposited on a GC electrode. The layer was obtained by holding the potential at: **A)**  $-0.35$  V vs. Ag|10 mM AgOTf for 30 min in 20.8 mM  $\text{Ag}^+$ -[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O; **B)**  $-0.51$  V vs. Ag|10 mM AgOTf for 30 min in 20.8 mM  $\text{Ag}^+$ -[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O; **C)**  $-1.25$  V for 30 min in the IL phase after extraction of 20 mM  $\text{Ag}^+$ -20 mM  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solution with 300  $\mu\text{L}$  [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]. **D)** EDX analysis of the Ag–Cu layer deposited in **(C)**.

**Table 1.** Characteristics of “current–time” transients for different silver deposition potentials ( $E_{\text{dep}}$ ) on glassy carbon substrates and calculated values of coefficient diffusion ( $D$ ), number density of active sites ( $N_0$ ), and nucleation rate ( $A$ ) for 3D nucleation.

$E_{\text{dep}}$ (mV)	$t_m$ (s)	$j_m$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$D$ (cm <sup>2</sup> s)	$N_0$ (cm <sup>-2</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )
-----------------------	-----------	------------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------

5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf<sub>2</sub>

270	1.89	0.93	$3.5 \times 10^{-5}$	$0.1 \times 10^6$	4.0
255	0.87	1.22	$3.1 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^6$	16.8
240	0.37	1.99	$3.2 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^6$	16.4
225	0.17	2.79	$3.0 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^6$	48.7
210	0.10	3.84	$2.9 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^6$	23.6
190	0.05	5.15	$2.9 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^6$	80.3

51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]

-540	8.37	0.22	$9.1 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^6$	1.8
-680	5.20	0.30	$1.1 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^6$	5.1
-620	2.30	0.44	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^7$	11.9

20.8 mM Ag<sup>+</sup>-[3-BuPyr][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O

-350	5.75	0.08	$0.57 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^7$	2.5
-370	5.26	0.10	$0.69 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^7$	0.26
-430	2.94	0.17	$1.1 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^7$	1.2
-470	1.85	0.23	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^7$	3.5

7.3. Anexo III. Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica.

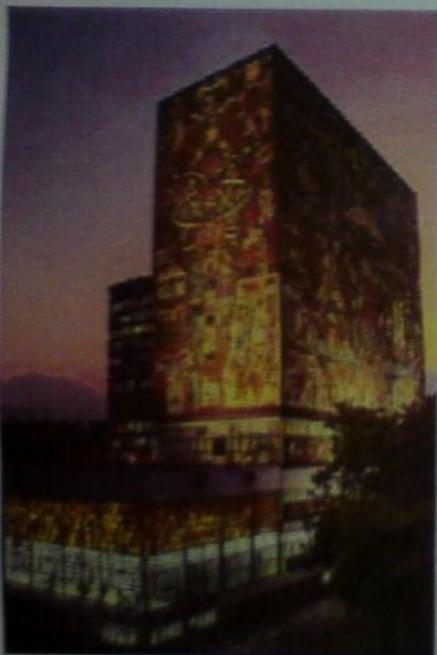


30 de mayo al 03 de junio de 2011  
Ciudad de México

La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente constancia a:

R. Galicia Pérez, M. Aguilar Martínez, J.C. Reyes López, J.M.  
Reyna González



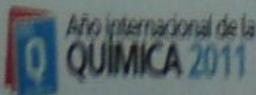
Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society

Con el trabajo titulado

*Estudio Voltamperométrico de la Extracción de Cu<sup>2+</sup> y Ag<sup>+</sup> de una Fase Acuosa con el Líquido Iónico 3-butilpiridinio bis(trifluorometansulfonil)amida*

Dr. Manuel Palomar Pardavé  
Presidente SMEQ

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez  
Presidente del Comité organizador

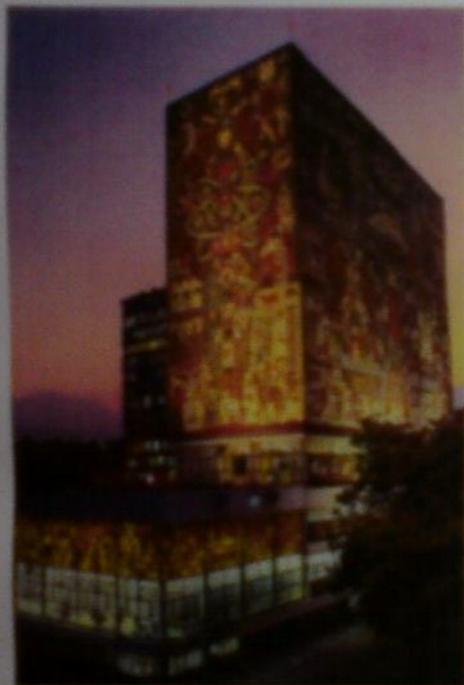




30 de mayo al 03 de junio de 2011  
Ciudad de México

*La Sociedad Mexicana de Electroquímica*  
*Otorga la presente constancia a:*

*J. C. Reyes López, J. M. Reyna González, R. Galicia Pérez, M. Aguilar Martínez*



Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of The Electrochemical Society

Con el trabajo titulado

*Estudio del depósito electroquímico de plata en ausencia y presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en un líquido iónico derivado de la piridina*

Dr. Manuel Palomar Pardavé  
Presidente SMEQ

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez  
Presidente del comité organizador

